

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 تهينة الساحل

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



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

Option : Environnement

**Thème :**

***Rétention du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute algérienne.***

***Etude comparative avec un charbon actif en grain***

Présenté par :

- M<sup>elle</sup> BERRACHED Chabha
- M<sup>elle</sup> DAHMOUNE Bouchra

Soutenu le 24/07/2012 devant le jury suivant :

M <sup>r</sup>	BELAHRECHE A.	Maître Assistant (A)	ENSSMAL	Président
M <sup>me</sup>	BACHARI F.	Maître de Conférences (A)	ENSSMAL	Examinatrice
M <sup>r</sup>	BOULAHIDID M.	Professeur	ENSSMAL	Examineur
M <sup>me</sup>	BENTCHIKOU L.	Maître Assistante (A)	ENSSMAL	Promotrice
M <sup>r</sup>	MELLAH A.	Directeur de Recherche	CRNA	Invité

Promotion : (2011/2012)

## *Remerciements :*

Tout d'abord, on voudrait témoigner notre plus grande gratitude à notre promotrice Madame BENTCHIKOU d'avoir proposé ce thème, et d'avoir accepté de diriger ce travail qu'elle trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour sa disponibilité ainsi que pour les précieux conseils qu'elle nous a prodigués. Elle n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour le bon déroulement de ce travail. Encore merci pour votre soutien attentif et bienveillant.

Nous tenons à remercier Monsieur BELAHRECHE 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.

Nous tenons par ailleurs, à exprimer notre haute considération et sincères remerciements à Monsieur MELLAH pour toute l'aide qu'il nous a procuré en nous permettant de réaliser nos analyses de la SAA au Centre de Recherche Nucléaire de Bérine (CRNB). Nous sommes très honorées par sa présence au sein de notre jury.

Nos plus tendres remerciements et reconnaissance s'adressent à nos chers parents, eux qui ont toujours été là pour nous guider avec leurs conseils. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Merci de nous comprendre même dans les moments les plus difficiles, sans vous on ne serait pas ce qu'on est aujourd'hui.

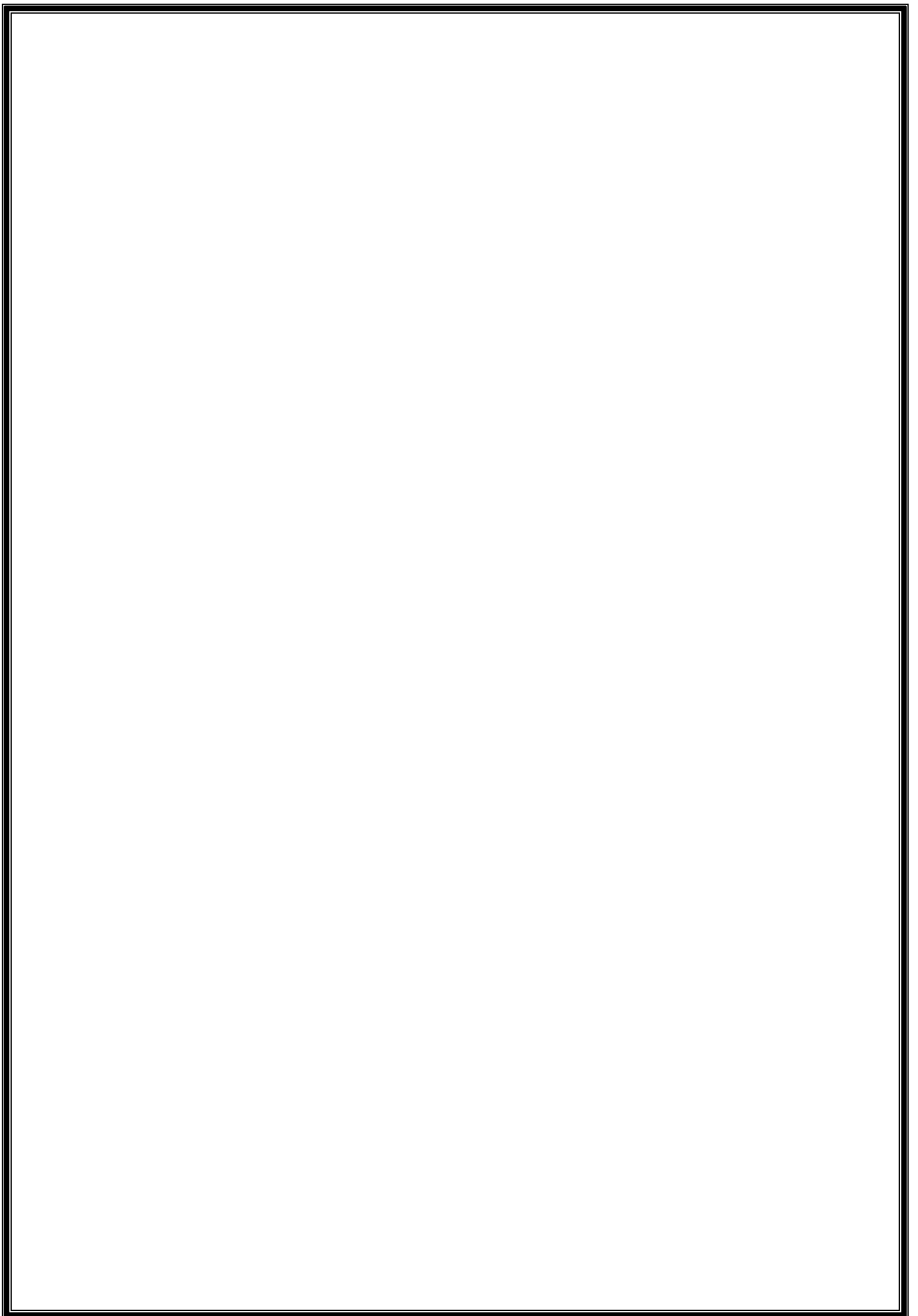
Que soit également remerciées toutes les personnes qui nous ont aidés pour réaliser ce mémoire

D'abord, tous les enseignants de l'ENSSMAL qui nous ont assuré un enseignement de qualité durant ces cinq années. Qu'ils trouvent ici nos respects les plus sincères.

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 qu'à toute l'équipe du laboratoire de Sidi Fredj et les bibliothécaires de l'ENSSMAL surtout Mr Cherif.

Mr BOUZIDI responsable du département de Chimie des Réacteurs du CRNB et son collègue Mr SALHI ainsi que toute l'équipe du laboratoire de chimie des réacteurs de nous avoir aidés lors de la réalisation de la SAA.

Pour finir, nous prions Allah d'éclairer nos lanternes et de nous guider dans le droit chemin pour nos travaux futurs.



## Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des formules

Liste des symboles

Liste des acronymes

Introduction ..... 1

## Chapitre I : Synthèse documentaire

I. les argiles et le charbon actif ..... 3

I.1. les argiles ..... 3

I.1.1. Définition.....3

I.1.2. Minéralogie et cristalochimie des argiles.....4

I.1.3. Types structuraux et classification des argiles .....4

I.1.4. Familles des argiles.....7

I.1.4.1. La kaolinite .....7

I.1.4.2. La smectite .....7

I.1.4.3. Løllite .....7

I.1.5. Propriétés des argiles .....8

I.1.5.1. Capacité de gonflement en présence d'eau .....8

I.1.5.2. Capacité d'échange cationique.....8

I.1.5.3. Surface spécifique .....9

I.2. Le charbon actif ..... 10

II. Les métaux lourds..... 12

II.1. Le Cadmium ..... 12

II.1.1. Généralités.....12

II.1.2. Utilisation du Cadmium.....13

II.1.3. Propriétés physiques et spéciation chimique.....13

II.1.4. Sources de pollution par le Cadmium.....14

II.1.5. Toxicité du Cadmium .....14

III. Adsorption.....	16
III.1. Définition .....	16
III.2. Type d'adsorption.....	16
III.3. Principe générale et étapes d'adsorption .....	18
III.4. Les facteurs influençant l'adsorption .....	19
III.5. Approche quantitative de l'adsorption .....	21
III.5.1. la cinétique d'adsorption .....	21
A. La modélisation de la cinétique d'adsorption .....	21
A.1. Modèles basés sur la composition des milieux .....	22
A.1. Modèles basés sur la diffusion .....	23
III.5.2. Equilibre d'adsorption et les isothermes d'adsorption.....	23
A. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption .....	24
B. Type des isothermes d'adsorption .....	24
C. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	26
C.1. Modèle à deux paramètres.....	26
C.1.1. Modèle de Freundlich.....	26
C.1.2 . Modèle de Langmuir .....	27
C.1.3. Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich.....	28
C.2. Modèle à trois paramètres .....	28
C.2.1. Modèle de Realich-Peterson et Koble-Corrigan.....	28
Chapitre II. Matériel et Méthodes	
VI. Matériel utilisé .....	29
VI.1. Verreries .....	29
IV.2. Appareils et systèmes de mesure .....	29
VI.3. Produits chimiques .....	30
V. Méthodes .....	31
V .1. Caractérisation de l'argile .....	31
A. Caractérisation physico-chimique.....	31
A.1. Humidité .....	31
A.2. La matière organique.....	31
A.3. pH d'équilibre .....	31
A.4. Le gonflement .....	32

B .Caractérisation physique.....	32
B.1.Densité et volume poreux .....	32
B.2. Porosité .....	33
B.3. Analyse par diffraction aux rayons X.....	33
V.2. Etude de l'adsorption du Cadmium sur l'argile.....	34
V.2.1. Essai en batch.....	34
V.2.1.1. Préparation de la solution métallique .....	34
V.2.1.2. Mode opératoire des essais en batch.....	34
V.2.1.3. Protocoles expérimentaux.....	35
A. Etude de l'effet du temps de contact sur la fixation du Cadmium.....	35
B. isothermes d'adsorption et influence de la température sur la rétention du cadmium.....	36
C. Influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium.....	36
D. Influence du pH sur la rétention du cadmium.....	37
V.2.2. Méthode de quantification des métaux lourds .....	38
V.2.2.1. Spectrométrie d'absorption atomique SAA .....	38
V.2.3. Validation des modèles de la cinétique d'adsorption.....	39
V.2.4 .Validation des modèles d'isothermes d'adsorption.....	39
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
IV. Résultats et discussions .....	41
IV.1. Caractérisation de l'argile.....	41
A. caractérisation physico-chimique.....	41
A.1. Humidité, teneur en cendres et en matière organique .....	41
A.2. Le pH d'équilibre .....	41
A.3. Le gonflement : .....	42
B. Caractérisation physique.....	42
B.1. Densité et porosité.....	42
B.2. Diffraction aux rayons X (DRX).....	42
IV.2. Caractérisation du charbon actif.....	43
A. pH.....	43
B. La densité et le volume poreux total.....	43
V. Etude de l'adsorption du cadmium .....	44
V.1. Cinétique d'adsorption.....	44
Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	46

V.2. Etude des Isothermes d'adsorption.....	48
Modélisation des isothermes d'adsorption.....	51
V.3. Influence de la concentration initiale sur la rétention du Cadmium.....	54
V.3. Influence de la quantité de l'adsorbant sur la rétention du cadmium.....	54
V.4. Etude de l'effet de la variation du pH initial .....	56
Conclusion générale .....	59
Bibliographie	
Glossaire	
Annexe	
Résumé	

Liste des tableaux

<b>Tableau 01 :</b> Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile .....	1
<b>Tableau 02 :</b> Classification des argiles. ....	6
<b>Tableau 03 :</b> Principales caractéristiques du charbon activé.....	10
<b>Tableau 04 :</b> Types des pores. ....	11
<b>Tableau 05 :</b> Quelques propriétés physiques du cadmium.....	13
<b>Tableau 06 :</b> Distribution selon la taille de quelques espèces chimiques du cadmium dans les eaux naturelles. ....	14
<b>Tableau 07 :</b> Différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.....	17
<b>Tableau 08 :</b> Les facteurs influençant l'adsorption .....	20
<b>Tableau 09 :</b> Modèles cinétiques basés sur la composition des milieux.....	22
<b>Tableau 10 :</b> Modèles cinétique basés sur la diffusion.....	22
<b>Tableau 11 :</b> Modèle de Freundlich.....	25
<b>Tableau 12 :</b> Modèle de Langmuir .....	26
<b>Tableau 13 :</b> Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich .....	27
<b>Tableau 14 :</b> Modèle d'isotherme d'adsorption à trois paramètres .....	27
<b>Tableau 15 :</b> verrerie utilisée au laboratoire.....	29
<b>Tableau 16 :</b> produits utilisés au laboratoire.....	30
<b>Tableau 17 :</b> Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption .	35
<b>Tableau 18 :</b> Condition expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'influence de la température .....	36
<b>Tableau 19 :</b> Condition expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'influence de la température .....	37
<b>Tableau 20 :</b> Conditions expérimentales concernant l'influence de la variation du pH.....	37
<b>Tableau 21 :</b> Avantage et inconvénients de la SAA.....	39
<b>Tableau 22 :</b> Teneur en eau et en matière minérale obtenues pour l'argile .....	41
<b>Tableau 23 :</b> Comparaison entre les pH de différentes argiles .....	41
<b>Tableau 24 :</b> Résultats de mesure de la densité et de la porosité de l'argile .....	42
<b>Tableau 25 :</b> Résultats de la mesure de la densité de CAG.....	43
<b>Tableau 26 :</b> Notice de charbon actif commercial.....	44
<b>Tableau 27 :</b> Temps d'équilibre de différents adsorbants et adsorbats .....	46
<b>Tableau 28 :</b> Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation et des équations linéaires pour le modèle de pseudo second ordre de type 1 ....	48

<b>Tableau 29</b> : Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second ordre de type 1 .....	48
<b>Tableau 30</b> : les équations linéaires et les coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption de l'argile et de CAG .....	51
<b>Tableau 31</b> : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats (argile) .....	52
<b>Tableau 32</b> : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats (CAG) .....	52
<b>Tableau 33</b> : Comparaison entre les paramètres du modèle de Freundlich utilisés pour l'adsorption du Cd sur différentes matrices .....	53

Listes des figures :

<b>Figure 01 :</b> Structure tétraédrique d'après Grim(1968).....	4
<b>Figure 02 :</b> Structure octaédrique d'après Grim (1968).....	4
<b>Figure 03:</b> Structure cristalline: <b>(a)</b> Graphite ; <b>(b)</b> Charbon actif. (De Laat, 1988).....	11
<b>Figure 04 :</b> Schéma montrant les 04 étapes d'adsorption.....	18
<b>Figure 05 :</b> Diffractogramme de l'échantillon, de l'argile brute . í í í í í í í í í í ..	42
<b>Figure 06 :</b> Cinétique d'adsorption de $Cd^{+2}$ sur l'argile verte ; $T=20^{\circ}C$ ; $10g/l$ d'argile ; $PH=5\pm 0,5$ ; temps de contact= 6h ; $C_0=36,5mg/l$ .....	44
<b>Figure 07 :</b> Cinétique d'adsorption du Cd sur le CAG, $T=20^{\circ}C$ ; $10g/l$ de CAG ; $PH=5\pm 0,5$ ; temps de contact= 6h ; $C_0=36,5mg/l$ .....	47
<b>Figure 08 :</b> Représentation graphique du modèle de pseudo- Second ordre de type 01. Modélisation de la cinétique d'adsorption d'argile. ....	48
<b>Figure 9 :</b> Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type 1. Modélisation de la cinétique d'adsorption de charbon.....	48
<b>Figure 10 :</b> Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile ( $m=0,5g$ , $PH=5\pm 0,5$ , $t=6h$ ).....	49
<b>Figure 11 :</b> Isotherme d'adsorption du Cd sur le CAG ( $m= 0,5g$ , $PH=4\pm 0,5$ , $t=6h$ ) .....	49
<b>Figure 12 :</b> courbe présentant les isothermes d'adsorption du $Cd^{+2}$ à $40^{\circ}C$ et $50^{\circ}C$ sur le CAG. ....	50
<b>Figure 13 :</b> Evaluation des quantités adsorbé du $Cd^{+2}$ sur l'argile (A) et sur le CAG(B) en fonction de la concentration métallique initiale í í í í í í í í í í í í í í í í í ...	54
<b>Figure 14 :</b> Evolution de la quantité adsorbée du $Cd^{+2}$ en fonction de la variation de la quantité de la masse. (A : argile) ; (B : CAG). ( $C_0=36,5mg/L$ , $T=20^{\circ}C$ , $PH_{Arg}=5\pm 0,5$ , $PH_{CAG}=4\pm 0,5$ , $t=6h$ ) .....	55
<b>Figure 15:</b> l'évolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité de l'adsorbant. <b>A</b> : argile. <b>B</b> : CAG.....	56
<b>Figure 16 :</b> évaluation de la capacité d'adsorption du $Cd^{+2}$ sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisées (( $C_0=36,5mg/L$ , $T=20^{\circ}C$ , $m=500mg$ , $t=6h$ ) .....	56
<b>Figure 17:</b> évaluation de la capacité d'adsorption du $Cd^{+2}$ sur le CAG en fonction du pH des solutions utilisées (( $C_0=36,5mg/L$ , $T=20^{\circ}C$ , $m=500mg$ , $t=6h$ ) .....	57





## Liste des symboles

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>	<b>Dimension</b>
1/n	Exposante de Freundlich	-
$A_m$	Encombrement d'une molécule de vapeur adsorbée sur un solide	$^{\circ}A^2$
$A_{R-P}$	Redlich-peterson	L/mg
$B_{K-C}$	Redlich-Corrigan	$(L/mg)^p$
$B_{R-P}$	Redlich-Peterson	$(L/mg)^g$
C	Concentration de la substance	Mol/L
$C_0$	Concentration initiale de l'adsorbant	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	$g/cm^3$
$D_r$	Densité réelle	$g/cm^3$
F	Rendement	%
Gonf	Gonflement	%
$H_r$	Humidité résiduelle	%
K	Constante de pouvoir fractionnel	$mg/g \cdot min^{-1}$
$K_0$	Constante de la cinétique d'ordre zéro	$mg/g \cdot min^{-1}$
$K_1$	Constante de la cinétique de premier ordre	$mg/g \cdot min^{-1}$
$K_{1P}$	Constante de la cinétique de pseudo second ordre	$mg/g \cdot min^{-1}$
$K_2$	Constante de la cinétique de second ordre	$mg/g \cdot min^{-1}$
$K_{2P}$	Constante cinétique de pseudo seconds ordre	$mg \cdot min^{-1}$
$K_d$	Coefficient de distribution distribution	L/g
$K_f$	Constante de freundlich	Mg/g
$K_L$	Constante de langmiur	L/mol
$K_P$	Coefficient de partage	$Mg/g \cdot min^{-1}$
$K_T$	Constante de Temkin	L/mg
$m_{pyc v}$	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
$MO_t$	Matière organique totale	
$M_{P 24h}$	Masse de pycnomètre avec l'argile/charbon après 14h	g
$M_{p B}$	Masse de pycnomètre avec le, benzène et l'argile/charbon	g
$m_{pyc rem}$	Masse du pycnomètre rempli	g
$M_{pyc vide}$	Masse du pycnomètre vide	g
m	Masse de l'adsorbant	g
$m_b$	Quantité de benzène ajoutée après 24h	g
$MO_t$	Matière organique totale	%
$M_{sèche}$	Masse sèche	g
$M_{calcinée}$	Masse 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
$q_{ei}^{cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des modèles	mg/g
$Q_{ei}^{exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$Q_m$	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
$Q_t$	Quantité adsorbée 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	$^{\circ}\text{C}$ ou K
t	Le temps de contact	min
$t_{\text{ref}}$	La plus grande durée basée sur les expériences de la cinétique	min
V.P.T	Volume poreux total	$\text{cm}^3/\text{g}$
$V_p$	Volume du pycnomètre vide	ml
$V_{\text{ech hydraté}}$	Volume occupé par l'échantillon hydraté	ml
$V_{\text{ech sec}}$	Volume occupé par l'échantillon hydraté	ml
	Coefficient d'élovich	$\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$
	Constante d'élovich	$\text{g}/\text{mg}$
b	Masse volumique du benzène	$\text{g}/\text{cm}^3$
m	Masse volumique du méthanol	$\text{g}/\text{cm}^3$
	Porosité	%

## Liste des acronymes

Symbole	Définition.
AIPEA	Association Internationale Pour l'Étude des Argiles.
ARE	Average Relative Error.
Ca	Calcium.
CAG	Charbon actif en grains.
Cd <sup>+2</sup>	Cadmium.
Cr	Chrome.
CRNB	Centre de Recherche Nucléaire Bérine.
Cu	Cuivre.
DGAL	Direction Générale de la Santé.
D <sub>p</sub>	Coefficient de la diffusion poreuse.
D <sub>s</sub>	Coefficient de la diffusion superficielle.
Fe	Fer.
Fig	Figure.
HYBRID	Hybrid Error Fonction.
g	Gramme.
OMS	Organisation Mondiale de la santé.
PDF-ICDD	Power Diffraction File- International Center for Diffraction Data.
pH	Potentiel Hydrogène.
Mn	Manganèse.
Mo	Molybdate.
Ni	Nickel.
NSD	Normalisation Standard Deviation (Déviation Standard Normalisée).
RIR	Reference intensity Ration.
TO	Tétraèdre - Octaèdre .
TOI	Tétraèdre ó octaèdre ó Interstratifié.
TOT	Tétraèdre ó Octaèdre ó Tétraèdre.
TOTI	Tétraèdre ó Octaèdre ó Tétraèdre-Interstratifié.
Se	Etain.
Sn	Sélénium.
SAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique.



# *Introduction*

# Introduction

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 autre celles à l'état brut.

Plusieurs auteurs 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 comme adsorbant d'un ion métallique " le cadmium" qui a des incidences plus ou moins graves sur les différentes matrices qui constituent les mers et les océans et qui même à des quantités infinitésimales peut être très toxique voire mortel.

Une étude comparative avec un charbon actif commercial en grain sera effectuée lors de notre travail pour pouvoir essayer de mieux valoriser notre matériau. En effet, le charbon actif en grain est l'un des matériaux les plus utilisés depuis la seconde guerre mondiale pour ces propriétés absorbantes (Christman et Minear, 1971) et il est l'adsorbant le plus étudié par les scientifiques à travers le monde (Christman et Minear, 1971 ; Hazourli et *al.* 2007 ; Cagnon et *al.*, 2002 ; Sekirifa et Hadj-Mohammed, 2005)

Il est à noter que Achour et Youcef (2003) ont eux aussi entrepris cette démarche en étudiant la rétention du cadmium sur deux argiles algériennes ; la bentonite sodique de Maghnia et la bentonite calcique de Mostaganem et qui ont abouti à de très bons rendements d'élimination pour les deux matrices. Ce qui nous encourage à étudier cette matrice et à espérer des résultats satisfaisants.

Ce travail fait ressortir deux apparences ; économique et environnementale. D'une part l'utilisation d'un produit naturel, abondant et bon marché peut constituer un procédé succédané fiable et viable pour un pays en voie de développement comme le nôtre. D'autre

part, l'incorporation de l'utilisation de produits d'origine naturelle pour traiter des eaux chargées en effluents métalliques contribuera à la protection de notre environnement.

Afin de répondre à notre problématique nous avons examiné par des méthodes expérimentales menées au laboratoire de l'ENSSMAL, le pouvoir de rétention de l'argile brute et du charbon actif en grain vis-à-vis du cadmium en vue de son élimination.

Ce travail est articulé autour de 03 chapitres principaux :

Le premier chapitre présente Les différentes caractéristiques minéralogiques, chimiques et physiques des argiles, traite les métaux lourds et le Cadmium ainsi que leurs effets néfastes sur l'environnement et les organismes vivants (flore, faune et l'homme), l'étude détaillée du phénomène de l'adsorption qui fera l'objet d'une approche qualitative et quantitative, ainsi que la description des principaux facteurs influençant la rétention du cadmium par les argiles.

Le second chapitre décrit le matériel utilisé au laboratoire, les différentes méthodes d'adsorption et procédures expérimentales concernant la caractérisation de notre matériau, les essais en batch et leurs conditions opératoires, ainsi que les techniques d'analyses adaptées.

Le troisième chapitre rassemble d'une part les résultats expérimentaux de la caractérisation de notre adsorbant et d'une part les résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques des réactions et les isothermes d'adsorption rendant facile la compréhension des phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité de ce matériau (Cases, 2000). L'influence de d'autres paramètres sur l'adsorption a été également étudiée tels que : la variation de la masse de l'argile et du charbon, le pH initial de la solution etc...

Puis, une conclusion générale ainsi que des perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

# *Chapitre 1*

## *Synthèse documentaire*

## I. Les argiles et le charbon actif

### I.1. Les argiles

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre (Wakim, 2007). Elles représentent 82% des roches sédimentaires, provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs.

L'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires ont poussé de nombreux laboratoires à donner un grand intérêt à leur étude.

Les argiles constituent un des minéraux industriels les plus importants employés dans une grande variété d'applications : géologie, fabrication des boues de forage, travaux publics, industrie du pétrole et notamment dans le traitement des eaux des effluents industriels et domestiques.

#### I.1.1. Définition

Le mot argile est récent, il vient du grec Argilos dérivé d'Argos qui veut dire blanc (Errais, 2011).

Il n'existe pas de définition unique de ce terme. Le mot 'argile' englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée :

**Par convention;** les minéraux argileux sont étudiés principalement dans les fractions granulométriques inférieures à 2 micromètres (Chamley, 2000; Marot, 1998).

Alors qu'**en sédimentologie;** les argiles regroupent l'ensemble des minéraux dont la taille n'excède pas 4 µm de diamètre équivalent selon les normes AFNOR (Lahmar, 2010).

**En minéralogie ;** les argiles correspondent à des minéraux spécifiques que l'on ne rencontre jamais en particules plus grosses. Ces minéraux sont des silicates hydratés feuilletés cristallisés et finement divisés restreints à des phyllites gonflantes (Fripiat et Gatineau, 1984) auxquelles s'ajoutent divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes (Scrano, 1997; Perrat, 2001 in Bouziane, 2007), de formule générale  $n\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3m\text{H}_2\text{O}$ , ajoutés à cela d'autres ions métalliques. L'argile contient en moyenne les éléments présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 01:** Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile (Marot, 1998).

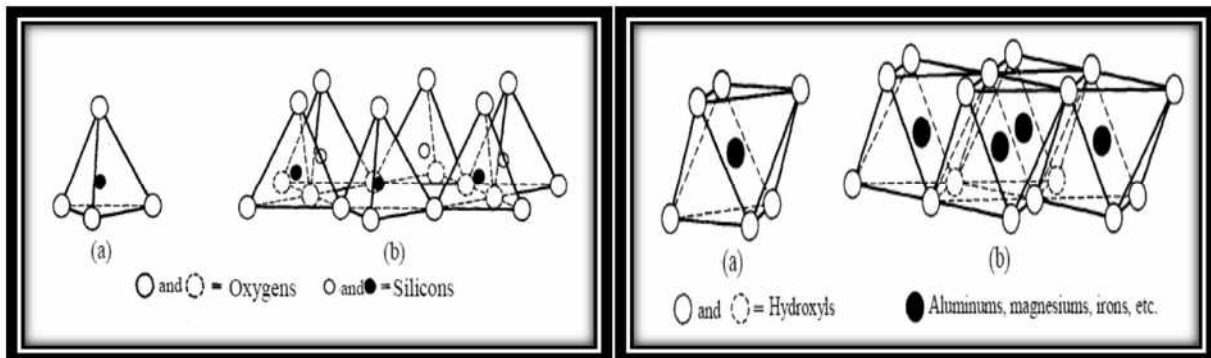
Éléments	Silice	Alumine	Fer	Calcium	Potassium	Magnésium	Autres sels minéraux
Pourcentage	40-60	15-48	0.5-4	0.15-5	0.85-4	0.05-2	4-15

### I.1.2. Minéralogie et cristallographie des argiles

Dans les minéraux argileux on distingue deux corps minéraux (la silice tétraédrique et l'hydroxyde d'aluminium octaédrique) qui constituent les 2 structures de base à partir desquelles sont construites toutes les argiles (Marot, 1998) :

- **Les tétraèdres**: sont formés de quatre atomes d'oxygène équidistants munis au centre d'un atome de silicium ou d'aluminium.
- **les octaèdres** sont formés de six atomes d'oxygène ou d'hydrogène munis au centre d'un atome d'aluminium ou de magnésium.

Donc, Ils sont fondamentalement constitués de Silicium, d'Aluminium, d'Oxygène et d'ions hydroxydes (Chamley, 2000) assemblés dans des structures cristallines en feuillets séparés par des espaces interfoliaires qui résultent de l'accolement des couches tétraédriques et octaédriques selon des plans par mise en commun des ions Oxygènes ou hydroxyles constituant les sommets des polyèdres.



**Figure 01 : Structure tétraédrique**  
d'après Grim (1968).

**Figure 02 : Structure octaédrique**  
d'après Grim (1968).

### I.1.3. Types structuraux et classification des argiles

Il existe deux classifications :

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

- La charge globale du feuillet ;
- le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique.

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

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

En effet, la classification classique distingue 04 groupes :

- Minéraux à  $7 A^0$  : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T.O (tétra-octaédrique) ou de type 1:1.
- Minéraux à  $10A^0$  : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique il est qualifié de T.O.T (tétra-octa-tétraédrique) ou 2:1.
- Minéraux à  $14 A^0$  : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet de T.O.T et de couches octaédriques inter foliaires.
- Minéraux inter stratifiés : l'épaisseur du feuillet est variable, ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Nous avons synthétisé les deux classifications dans le tableau qui suit :

Tableau 02: Classification des argiles.

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

x : est la charge interfoliaire par formule unitaire.

### I.1.4. Familles des argiles

Suivant la nature du feuillet et la valeur de la charge on distingue trois principaux groupes d'argile (Gaboriau 1997; Coussy 2002 *in* Barral, 2008) .

#### I.1.4.1. La kaolinite

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires micro cristallisés) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

La kaolinite est un minéral à  $7\text{\AA}$  constitué par une couche tétraédrique  $\text{SiO}_4$  reliée dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique. Elle se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de nombreux feuillets (100 à 150) fortement liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes et des forces de Van der Waals.

Les kaolinites sont dites argiles non-gonflantes car elles ont de faibles propriétés d'hydratation; les espaces interfoliaires ne sont notamment pas hydratables. La kaolinite est de couleur blanche neigée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

#### I.1.4.2. La smectite

Les smectites sont constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Le terme smectite regroupe minéralogiquement plusieurs espèces dont les plus importants sont: la montmorillonite, la bedellite, l'hectorite et la saponite. La charge négative élevée de ces argiles est compensée par les cations placés entre les feuillets. A l'inverse de la kaolinite, l'espace interfoliaire des smectites est hydratable. La pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire peut atteindre quatre couches d'eau et induit ainsi un écartement des feuillets. Ce groupe de minéraux qui possède des propriétés remarquables d'hydratation et de gonflement est donc souvent désigné sous le terme d'argiles gonflantes (Barral, 2008).

#### I.1.4.3. L'illite

L'illite est un minéral argileux de type 2:1. Cela signifie qu'un feuillet élémentaire d'illite est formé de trois couches (tétraédrique, octaédrique, tétraédrique: TOT), sa structure est voisine de celle de la smectite mais avec un peu plus de silicium, de magnésium, et de fer. Cependant le déficit de charge est compensé par des ions potassium qui créent des liaisons fortes entre les feuillets.

La capacité d'échange cationique de l'illite est plus petite que celle de la smectite mais supérieure à celle de la kaolinite donc l'illite est une argile peu gonflante.

### I.1.5. Propriétés des argiles

#### I.1.5.1. Capacité de gonflement en présence d'eau

C'est la variation de la teneur en eau qui est le facteur déclenchant des variations de volume. Une augmentation de la teneur en eau entraîne le phénomène de gonflement tandis que sa diminution induit le phénomène de retrait.

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leurs structures des molécules d'eau. Cette eau est retenue dans l'espace interfoliaire et sur les surfaces internes (Abdssalam et Chibi, 2005) ce qui modifie la dimension des feuillets et la microstructure de l'argile en provoquant leur gonflement. Une telle capacité de gonflement est réversible ou non selon les argiles (Lahmar, 2010).

Cette capacité est due aux forces électrostatiques de type Van Der Waals existantes entre les feuillets, qui sont vaincues lors de la pénétration de l'eau (Bourras, 1992 *in* Marot, 1998) et dépend de la température de la pression de vapeur. Elle est influencée par les arrangements et la composition minéralogique des feuillets (Lahmar, 2010), ainsi les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses comme l'illite qui est partiellement gonflante et la kaolinite qui est peu gonflante (Lahmar, 2010). (Fig. 1 et Fig. 2 en Annexe 1).

#### I.1.5.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g) (Assassi, 2010).

Les charges négatives à la surface des minéraux argileux (smectites, kaolinites, illites...) sont neutralisées par des cations compensateurs ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+2}$  et  $\text{K}^{+}$ ) (Marot, 1998) situés dans l'espace interfoliaire et qui sont susceptibles d'être remplacés par d'autres cations issus du liquide d'hydratation de la solution environnante, cela se développe à un pH fort ( $>7$ ) où les  $\text{OH}^-$  se lient davantage que les  $\text{H}^+$ .

Le degré d'échange dépend de la valence, de l'abondance et de la taille des cations. En général les cations de plus grande valence et de plus petite taille remplacent ceux de valence plus faible et de taille plus grande (Barral, 2008).

Ce phénomène est décrit sous le nom de substitution isomorphe car les dimensions des feuillets restent quasi inchangées, il explique en grande partie les affinités qui existent entre les argiles et certains polluants organiques ou inorganiques (métaux lourds) (Lahmar, 2010). Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électro-négativité est une caractéristique intrinsèque des matériaux argileux.

#### I.1.5.3. Surface spécifique

Les argiles se présentent sous formes hexagonales, Leur surface spécifique est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. (Assassi, 2010).

Leur fine taille leur confère une surface importante par rapport au volume des particules allant de 5 jusqu'à  $800\text{m}^2/\text{g}$  et une forte réactivité chimique et physique. Cette particularité conditionne un bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique telle que la capacité de sorption due à la présence de sites SiOH et AlOH à la surface et en bordure des feuillets (Lahmar, 2010).

Les principales caractéristiques des trois types d'argiles sont résumées dans le tableau (Tab. 01 en Annexe 01).

## I.2. Le charbon actif

Le charbon actif est utilisé depuis longtemps pour ses propriétés épuratoires dans le traitement de l'eau ou des gaz. Il est obtenu sous deux formes, le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grain (CAG) à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation).

Le CAG est la plus part du temps employé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et des eaux résiduaires industrielles. Sa capacité à retenir des molécules à faible concentration convenait parfaitement grâce à ces propriétés adsorbantes qui découlent de ces différentes caractéristiques notamment sa surface spécifique élevée (700-1500 m<sup>2</sup>/g) et sa porosité également très élevée. (Voir Tab. 03)

**Tableau 03:** Principales caractéristiques du charbon actif (Benfield *et coll.*, 1982).

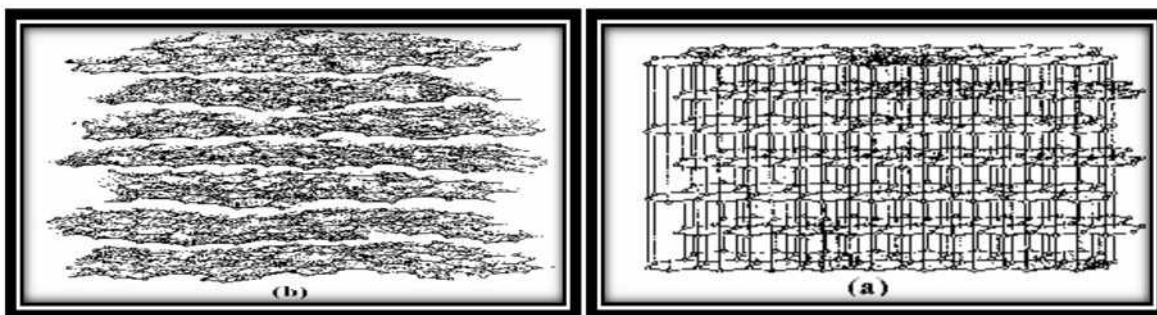
Caractéristiques	Description
Diamètre effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminuent.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m <sup>2</sup> /g. Plus cette surface est grande plus le charbon actif est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon actif d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume du charbon actif utilisé.

La structure cristalline du charbon consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques, une telle structure est comparable à celle du graphite mais avec quelques différences (De Laat, 1988 et Cookson, 1978) (fig. 03) :

- la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné ;
- la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (Oxygène, métaux, Hydrogène) dans le réseau cristallin ;

Ces modifications de structure pourront engendrer des :

- Des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) ;
- Des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant (Matson, 1971).



**Figure03** : Structure cristalline: (a) Graphite ; (b) Charbon actif. (De Laat, 1988).

La surface spécifique et la porosité sont deux paramètres de la texture du charbon qui conditionnent la capacité et la cinétique d'adsorption. Trois types de pore peuvent être distingués : les macropores, les mésopores et les micropores (tab. 04).

**Tableau 04:** Types des pores.

Caractéristiques	Macropores	Mésopores	Micropores
Le rayon moyen	entre 500 et 1000 $\text{A}^{\circ}$ et peut atteindre jusqu'à 20000 $\text{A}^{\circ}$ .	entre 18-20 $\text{A}^{\circ}$ et 500-1000 $\text{A}^{\circ}$ .	Leur rayon est inférieur à 18-20 $\text{A}^{\circ}$ .
La surface spécifique	0,5 à 2 $\text{m}^2/\text{g}$ , influence faiblement la capacité d'adsorption.	25 à 75 $\text{m}^2/\text{g}$ , montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption.	95% de la surface spécifique. Leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

## II. Les métaux lourds

Les métaux lourds présents le plus souvent dans l'environnement, sous forme de traces, regroupent selon plusieurs auteurs les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$  (densité : 3,5 à  $6 \text{ g/cm}^3$ ), bien que d'autres définissent ces éléments en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique. Selon Duffus (2002), c'est un terme qui n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Dans les conditions normales, se sont des polluants peu solubles dans l'eau, le plus souvent à faible concentration (Tijani, 2008) mais qui impliquent une notion de toxicité.

Les premiers biochimistes ont distingué trois métaux (le mercure, le plomb et le cadmium) en raison de leur affinité avec le soufre qui permettait d'identifier les protéines « qui précipitent lourdement » ou donnent facilement des sels (sels de Mercure, sels de Plomb...). Ces trois métaux ont aussi quelques caractéristiques physico-chimiques communes :

- Ils se transportent, changent de forme chimique, mais ne se détruisent pas.
- Ils ont une conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries.
- Mais surtout, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves.

Tandis que tous les autres ont une utilité dans le processus biologique, certains métaux (les oligo-éléments) sont même indispensables à la vie (le fer, le cuivre, le nickel, le chrome...). La présence de ces métaux (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se et Sn) à forte concentration peut aboutir à des phénomènes de toxicité, alors que d'autres ne produisent que des effets néfastes (Cu, Zn, Ni, ... ) (Bonnet, 2000).

Deux caractéristiques accentuent la nuisibilité des polluants métalliques. D'une part, ils ne sont pas biodégradables, par opposition à la plus part des composés organiques polluants. D'autre part-ils s'accumulent dans les sédiments par des processus majeurs : adsorption sur les particules majeures fine, précipitation de composés métalliques, co-précipitation sur des oxydes de fer et de manganèse, complexation avec des composés organiques, diffusion dans les réseaux cristallins tel que les carbonates (Tidjani, 2008).

### II.1. Le Cadmium

#### II.1.1. Généralités

Le cadmium est un élément métallique naturellement présent dans la croûte terrestre, relativement rare  $0.15 \text{ g/t}$ , soit environ  $0,000015 \%$ , c'est un métal trace, sa concentration dans le milieu est inférieure à  $100 \text{ ppm}$ . (Denhez, 2005). Sa découverte remonte à 1817 et sa production industrielle à 1829. Il est lié géochimiquement au zinc dans les minéraux dans un apport qui se situe entre  $1/100$  et  $1/1000$  (Cossa et Lassus, 1989).

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



## B. Spéciation chimique dans les eaux naturelles

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

Le passage d'une forme à l'autre est contrôlée par les différents facteurs physico-chimiques et biologiques : le pH (voir Fig. 03 en annexe 03), le potentiel redox, la salinité, la concentration dans l'eau de divers agents complexant, les caractéristiques du sédiment logiques et la nature du bassin versant (Chiffolleau et *al*, 1999). Le tableau 06 montre le passage d'une forme à l'autre et ce selon la taille.

**Tableau06** : distribution selon la taille de quelques espèces chimiques du cadmium dans les eaux naturelles.

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

Source: Simpson, 1981. *in* Cossa, 1989.

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

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

### II.1.5. Toxicité du cadmium

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

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

### Chez l'homme

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

Les deux sources d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme. Dans l'alimentation certains aliments semblent accumuler davantage le cadmium : la salade, les champignons, les épinards, le foie, les rognons, les moules, les huîtres, les coquilles st-jacques et les clams. La cigarette contient un microgramme (1µg) de cadmium et sa fumée est la source la plus importante pour la toxicité qui semble d'abord affecter les poumons.

Le phénomène de toxicité aiguë du cadmium est connu depuis 1950 sous le nom de « syndrome d'Itai- Itai » qui désigne une insuffisance rénale avec ostéoporose et ostéomalacie (Martin-Garin ; Simon, 2004). Il est aussi à l'origine de pneumopathies cadmiques, troubles dyspnéiques, anémies et atteintes hépatorénales (Ramade, 2000).

Donc, un tel métal cause 02 types d'intoxications (*Tab. 05* en Annexe 02)

- Une intoxication aiguë.
- Une intoxication chronique.

### Chez la faune et la flore

Aux concentrations rencontrées en milieu naturel, la toxicité du cadmium chez les plantes s'observe par l'apparition de retard dans le développement des jeunes pousses, de la chlorose et de perturbations de la photosynthèse, à de fortes concentrations (1,5 à 10 mg.l<sup>-1</sup>) pendant 24 heures, l'accumulation du cadmium conduit à des dommages physiologiques et génétiques (Martin-Garin et Simon, 2004).

Les espèces marines peuvent être classées suivant leur sensibilité au cadmium comme suit : Crustacés > Mollusques- Annélides > Poissons, Sachant que ce métal est bio concentré mais pas bio magnifié (OMS, 1972)

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, comme l'apparition d'anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire chez les mollusques, les crustacés et les échinodermes (Chiffolleau et al, 1999). On remarque aussi des effets sur la production d'œuf, le taux de capture et le développement ovarien chez les copépodes<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Hook et Fisher, 2001 in Rossi, 2008.

### III. Adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande variété de composés toxiques dans notre environnement. Elle a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles et du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou le dessalement d'eau, ainsi que dans le domaine de la filtration des gaz, de l'affinage des eaux potables et dans les cycles de réfrigération.

#### III.1. Définition

Qualitativement l'adsorption est un phénomène de surface spontané qui se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelés « adsorbats », viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé « adsorbant » d'une manière plus ou moins réversible. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé, et le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation)

Ce procédé provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées plus ou moins intenses, qui sont de nature physique ou chimique. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption (Gharbi, 2008). Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: **la chimisorption** et **la physisorption**.

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température (Gharbi, 2008).

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

#### III.2. Type d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption qui diffèrent par leur nature de fixation et par les énergies mises en jeu.

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

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

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

**La physisorption** où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible souvent inférieure à 20 kcal/mol (Doliveira; Al-Sayyed; Pichat, 1990 et Bahnemann, 2004 in Bouziane, 2007). Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Elle résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (Errias, 2011).

Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (liées aux liaisons de Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption :

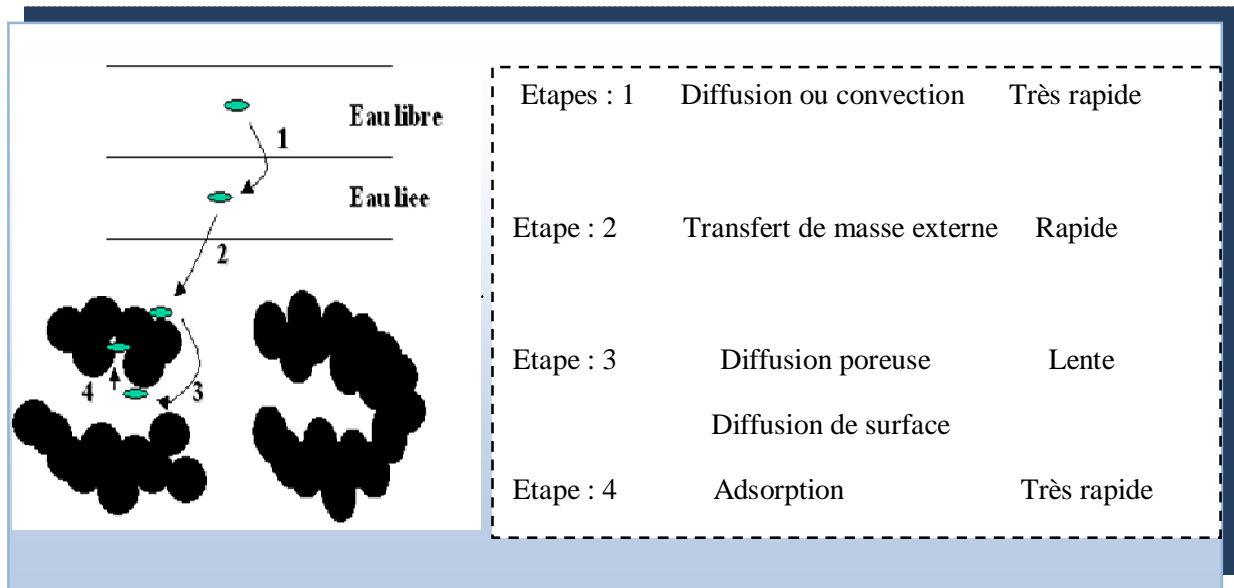
**Tableau07** : Différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

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

### III.3. Principe générale 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. Il y a adsorption.

L'adsorption se produit principalement en 04 étapes (Fig. 04) :



**Figure04:** Schéma montrant les étapes d'adsorption.

Plusieurs auteurs, dont Weber et Smith (1987), Kast et Otten (1987), ont décrit les 04 différentes phases de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un milieu microporeux (Everett, 1973; 1976 in Benahla, 2006).

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

1. Transfert du soluté de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de l'adsorbant. Le transfert se fait par diffusion et /ou par convection.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains). cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert de masse globale externe  $K_f$ .
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
  - soit à l'état libre dans le liquide intra particulaire. le coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  caractérise cette migration.
  - Soit à l'état lié d'un site d'adsorption à un site adjacent. cette étape est caractérisée par le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$ .
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

La plus lente de ces étapes impose sa loi cinétique, en effet c'est le transfert de masse et la diffusion (superficielle et/ou poreuse) qui régissent la cinétique d'adsorption (Everett, 1973 et 1976 in Benahla, 2006).

Au cours de l'adsorption, le solide conserve son intégrité physique et son architecture cristallographique, en particulier il n'y a pas de gonflement du solide.

Il met en jeu deux types d'interactions :

- Les interactions adsorbant/adsorbé (entre le solide et les molécules adsorbées).
- Les interactions adsorbé/adsorbé (entre les différentes molécules adsorbées).

#### III.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support (Perrat, 2007 et Mekaoui, 2001 *in* Bouziane, 2007). Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- La nature de la liaison adsorbé-adsorbant : c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction  $G$  entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

Le tableau 08 résume les facteurs influençant l'adsorption. (Voir Fig. 04 en Annexe03).

Tableau 08: les facteurs influençant l'adsorption.

Facteurs		Effets
La structure de l'adsorbant	la surface spécifique	L'adsorption lui est proportionnelle (Edeline, 1998 in Errias, 2011).
	La porosité	La porosité est liée à la répartition de la taille des pores elle reflète la structure interne des adsorbant microporeux (Ubago-Perer et al, 2006 in A). Selon Masschelen, 1996 la surface spécifique s'accroît lorsque le support est poreux.
Les caractéristiques De l'adsorbat.	la taille de la molécule.	Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.
	La solubilité	D'après la règle de LUNDENIUS (Tchbanoglous et al., 2002 in A) : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.
	La polarité	Une solution polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.
	L'orientation de la molécule	il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, il dépend des interactions entre la surface et la molécule adsorbée.
La température		Comme l'adsorption est un phénomène exothermique une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Manole Creanga, 2007 in Lahmer, 2010), influence la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption.
Le pH		Effet sur l'adsorbat (effet directe) : influence la mobilité des métaux Effet sur l'adsorbant et sur le milieu liquide (effet non direct) : il détermine la charge de surface des particules solides
Les conditions d'oxydoréduction		Influence la solubilité des métaux et leur mobilité. Influence le pH.

A : Errais, 2011.

### III.5. Approche quantitative de l'adsorption

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbées (Gharbi, 2008).

#### III.5.1. la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps. Elle permet l'estimation du temps de contact nécessaire entre le sorbant et le polluant et la description de l'évolution du

Une telle étude Fournit des informations relatives aux mécanismes et au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

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

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

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

#### La modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être modélisée à l'instar des équilibres d'adsorption. En effet la littérature rapporte 03 systèmes modèles de la cinétique d'adsorption dépendant de la nature et de la complexité de matériaux adsorbant (Voir Tab. 06 et Fig. 05 en Annexe03).

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

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

Les tableaux 9, 10 présentent quelques modèles de la cinétique d'adsorption.

**A.1. Modèles basés sur la composition des milieux :** Ces modèles sont représentés dans le tableau 09.

**Tableau09 :** Modèles cinétiques basés sur la composition des milieux.

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

**A.1. Modèles basés sur la diffusion :** Ces modèles sont représentés dans le tableau 10.

**Tableau10 :** Modèles cinétique basés sur la diffusion.

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

**III.5.2. Equilibre d'adsorption et les isothermes d'adsorption**

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

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

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

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

Suivant l'allure de la courbe deux types de classifications ont été proposés :

- Pour les gaz et Selon Brunauer *et al* en 1940 : La grande majorité des isothermes peuvent être classées en six types et qui se sont avérés efficaces pour les systèmes d'adsorption liquides solides.
- Dans le cas des liquides pour les solutions à faible concentration Giles *et al* en 1974 ont classé les isothermes d'adsorption en 04 types : type -C, type -L, type-H, type-S.

D'autres isothermes peuvent être obtenues à partir des quatre types précédents.

(Voir Fig. 06 et Fig. 07 en Annexe 03).

- **L'isotherme de type S :**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, donc le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide.

L'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'exemple typique est les composés organiques non polaires qui ont une faible affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées facilement (Limousin, 2007).

- **L'isotherme de type L :**

La courbe est concave, on distingue généralement deux sous groupes avec ou sans plateau strict de saturation. Celle de Langmuir est la plus fréquente.

Il est obtenu 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 saturation progressive du solide rend l'adsorption difficile.

- **L'isotherme de type H :** ou l'isotherme à haute affinité. Représente un cas extrême du type L, où la pente d'origine est trop élevée, (car le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie semble thermodynamiquement impossible.) (Hinz, 2001 in Limousin, 2007).

Elle est obtenue dans le cas où :

- le soluté subit une adsorption chimique.
  - dans certains cas d'échanges d'ions.
  - dans l'adsorption des macromolécules.
  - lorsque les molécules s'agglomèrent en micelles ioniques.
- **L'isotherme de type C :** la courbe est une droite passant par l'origine, caractérisée par un partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide.

Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et subsistant dans la solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé (coefficient de distribution) ou (coefficient de partage) :  $K_d$  ou  $K_p$  ( $L \cdot kg^{-1}$ ) (Limousin, 2007).

### C.1. Modèle à deux paramètres

#### C.1.1. Modèle de Freundlich

Les hypothèses du modèle de Freundlich, l'équation linéaire et les différents paramètres sont résumés dans le tableau 11.

**Tableau 11** : Modèle de Freundlich.

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

#### C.1.2. Modèle de Langmuir

Les hypothèses du modèle de Langmuir, les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Modèle de Langmuir.

<i>Le modèle moléculaire de Langmuir</i>			
Hypothèses du modèle	Equation/ équation linéaire	Paramètres	
<p>-Sites de sorption énergétiquement homogènes ;</p> <p>-Une seule molécule fixée par site ;</p> <p>-Adsorption en monocouche ;</p> <p>- Interactions adsorbat-adsorbat négligées ;</p> <p>-Taux de désorption indépendant de l'occupation des sites avoisinants ;</p> <p>-S'applique bien à l'adsorption chimique ainsi qu'à l'adsorption physique lorsque le système est proche de l'équilibre.</p> <p>A partir de ces hypothèses on considère la réaction suivante : Site libre+soluté <math>\leftrightarrow</math> complexe de surface.</p>	$Q_e = (K_L * Q_m * C_e) / (1 + K_L * C_e)$	<p><math>Q_m</math> (mg/g) : capacité maximale d'adsorption.</p>	
	<p>La linéarisation donne 04 types :</p>	<p><b>Type 01 :</b></p> $C_e / Q_e = (1/K_L * Q_m) + (C_e/Q_m)$	<p><math>K_L</math> (L /mol) : constante de langmuir.</p>
	<p><b>Type 02 :</b></p> $1/Q_e = (1/K_L * Q_m) * (1/C_e) + 1/Q_m$	<p><b>Note :</b></p> <p>Langmuir définit l'équilibre comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celle quittant la surface.</p>	
	<p><b>Type03 :</b></p> $Q_e = Q_m \left( \frac{1}{1 + K_L * C_e} \right)$	<p>Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie. C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. (Barka, 2004).</p>	
	<p><b>Type 04 :</b></p> $Q_e/C_e = K_L * Q_m \left( \frac{1}{1 + K_L * Q_e} \right)$		
<p><b>Référence bibliographique :</b></p> <p>Barka, 2004.</p>			

### C.1.3. Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich

Les hypothèses des modèles, les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau 13.

**Tableau 13 :** Modèle de Temkin et Dubinin-Radushkevich.

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

## C.2. Modèle à trois paramètres

### C.2.1. Modèle de Realich-Peterson et Koble-Corrigan

Les hypothèses des modèles, les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau 14.

**Tableau 14 :** Modèle d'isotherme d'adsorption à trois paramètres.

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

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

En raison de la non maîtrise de ces méthodes, les modèles ne seront pas appliqués par la suite sur les isothermes dans la partie résultats et discussions.

## *Chapitre 2*

### *Matériel et méthodes*

## VI. Matériel utilisé

### VI.1. Verreries

Les manipulations au laboratoire dans le cadre de notre étude ont nécessité la verrerie suivante :

**Tableau 15:** verrerie utilisée au laboratoire.

Matériel	Contenance	Erreurs	Fabriquant
Béchers	25	-	SILAX
	50	-	SILAX
	100	-	SCHOTT DURAN
	250	-	RIVIERA
Cristallisoirs	300	-	RIVIERA
Fioles	50	$\pm 0,12$	RIVIERA
		$\pm 0,06$	MBL England
	1000	$\pm 0,4$	RIVIERA
		$\pm 0,6$	DURAN
Erlenmeyers	100	-	SIMAX
Pipettes	2	$\pm 0,02$	QUALICOLOR
	5	$\pm 0,05$	QUALICOLOR
	10	$\pm 0,1$	RIVIERA
Eprouvettes	10	$\pm 0,2$	RIVIERA
	100	$\pm 1$	RIVIERA

La verrerie est lavée avant chaque utilisation avec du détergent, rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée, et avec de l'acide chlorhydrique HCl 10%, puis rincée soigneusement encore une fois avec de l'eau distillée et séchée à l'œtuve.

### IV.2. Appareils et systèmes de mesure

#### A. Petit matériel de laboratoire

- Balance électronique à précision, à trois chiffres (KERN EW220-3NM) ;
- pH-mètre HANNA-instruments, pH 211, Microprocessor pH-meter ;
- Des micropipettes allant de 40 à 200  $\mu\text{m}$  et de 100 à 1000  $\mu\text{m}$  Transferpette, Allemagne ;
- Un agitateur magnétique avec plaque chauffante (STUART heat-stir CB 162).

#### B. Gros matériel de laboratoire

- Bain thermostaté (Memmert WNB 22) muni d'un agitateur mécanique MEMMERT type WNB22. F.-Nr : L508.0191 ; 230v ; DIN 12876-3-K1 : 1 Nenntemp: 95°C; SCHUTZART DIN EN 60529-IP20 ;
- centrifugeuse (SIGMA 2-16) ;
- four à moufle (WISETHERM), Digital PID Control, Digital Timer Function; DENVER-Instrument M-220D  $\pm 10^{-4}$ g ;

- Etuve Memmert 600 D 06062 ;
- Diffractomètre à rayon X, (XoPert pro MPD (Multipurpose Powder diffraction)) de marque Panalytical. ;
- Spectromètre d'absorption atomique SAA (AA40). (Voir Fig. 06 et Fig.07 Annexe 04).

### VI.3. Produits chimiques

**Tableau16** : produits utilisés au laboratoire.

Formule	Dénomination	Fabriquant	Pureté	M <sub>r</sub> (g/mol)
<b>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	Nitrates de Cadmium	Pro analysis MERCK	99%	308,47
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Acide Nitrique	Panreac	69%	63,01
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique	Panreac	27%	36,46
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium	MERCK	98%	-
<b>PH=7,01</b>	Solution étalon	HANNA instruments	±0,01 (25°C)	-
<b>PH= 4,01</b>	Solution étalon	HANNA instruments	±0,01 (25°C)	-
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	Méthanol	Riedel-de Haen	99,7%	32,04

## V. Méthodes

### V.1. Caractérisation de l'argile

#### A. Caractérisation physico-chimique

##### A.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 :

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

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

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

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

##### A.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 103°C pendant 24h) ayant une masse de 2g à 600°C pendant 2 heures 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 :

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

##### A.3. pH d'équilibre

Le pH de l'argile et celui du charbon 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 même pour le charbon), 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.

#### A.4. Le gonflement

Le gonflement est défini comme étant le rapport entre le volume occupé par une masse connue de matériau dans une éprouvette remplie d'eau et le volume qu'occupait ce même matériau à l'état sec.

La capacité de gonflement est déterminée en mettant dans une éprouvette de 100mL, un certain volume de l'argile (10mL) et en complétant à 100mL avec de l'eau distillée, le tout est mélangé jusqu'à homogénéisation et laissé au repos pendant 24 heures à température ambiante, jusqu'à ce que le volume final devienne constant.

Le gonflement est donné par :

$$\text{Gonf (\%)} = [V_{\text{ech hydraté}} / V_{\text{ech sec}}] \times 100 \quad (05)$$

### B .Caractérisation physique

#### B.1.Densité et volume poreux

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/ charbon consiste à remplir un pycnomètre de 25mL à  $m_{\text{picv}}$  avec une certaine quantité  $M$  de notre matériau et de procéder à une pesée ( $m_{\text{pic rem}}$ ). Pour minimiser les erreurs, il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter les vides.

$$D_{\text{app}} (\text{g/cm}^3) = (m_{\text{pyc rem}} - m_{\text{pyc vid}}) / (V_{\text{p}} \times \rho_{\text{fluid}}) \quad (06)$$

##### ➤ 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/charbon, remplir jusqu'au débordement avec du benzène, et peser. Après 24h, le niveau de benzène dans le pycnomètre baissera.

Les pesées à effectuer sont respectivement :

- la masse du pycnomètre vide ; ( $m_{\text{pyc vid}}$ ) en g ;
- la masse du pycnomètre rempli d'argile/charbon ; ( $m_{\text{pyc rem}}$ ) en g ;
- la masse du pycnomètre avec l'argile/charbon et le benzène ; ( $m_{\text{pb}}$ ) en g ;
- la masse du pycnomètre avec l'argile/charbon et le benzène après 24h ; ( $m_{\text{p24}}$ ) en g ;

La densité réelle est donnée par l'expression suivante :

$$D_r = V_P \left[ \frac{(m_{\text{pic vid}} + m_{\text{arg}} + m_b) \left( \frac{1}{D_{\text{app}}} \right) + m}{m} \right] \quad (07)$$

m : La masse de benzène perdue (g)

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

A partir de ces deux paramètres, on a pu déduire le **volume poreux total** par la relation :

$$V.P.T. (\text{cm}^3/\text{g}) = \left[ \left( \frac{1}{D_{\text{app}}} \right) \left( \frac{1}{D_r} \right) \right] \times (1/ \quad ) \quad (08)$$

## B.2. Porosité

La porosité d'un solide qui correspond par définition au rapport entre le volume du vide  $V_1$  et le volume total  $V_T$  est mesurée selon le protocole de Hamdi et *al.* (1998), en remplissant une éprouvette de 10mL d'argile jusqu'à un certain volume  $V$  correspondant à une masse  $M_1$  puis en ajoutant du méthanol (à masse volumique  $m = 0,792 \text{ g/cm}^3$ ) jusqu'à un volume  $V_2$  correspondant à une masse  $M_2$ . La porosité est calculée par :

$$(\%) = V_1/V_T = \left[ \left( \frac{M_2 - M_1}{m} \right) \left( \frac{1}{V_2} \right) \right] \times 100 \quad (09)$$

## B.3. Analyse par diffraction aux rayons X

Pour identifier les phases cristallines contenues dans notre argile, la caractérisation aux rayons X a été utilisée.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre de type (X'Pert pro MPD (Multipurpose Powder diffraction)) du laboratoire de chimie des réacteurs (Centre de Recherche Nucléaire de Berrin, Djelfa).

Les échantillons finement broyés, sont montés sur des portes échantillons adéquats sont soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines. En effet on remarque l'existence d'une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg. Celle-ci peut être déduite des conditions de Laue, mais également être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans inter-réticulaires désignés par les indices de Miller ( $h, k, l$ ).

Par simple trigonométrie, on a les relations :

$$AB + CB = 2 d \sin$$

Et :  $AB + CB = n$

Avec  $d$  : distance inter réticulaire séparant deux plans de même famille ( $h, k, l$ ),

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement diffracté,

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier)

D'où la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin$$

Les diffractogrammes sont enregistrés entre 20° et 80° en 2 $\theta$  avec un pas de comptage de 0,03° et un temps de comptage par pas de 1 seconde. Les fentes avant et arrière sont de 1mm. Les positions et les intensités de pics observés sont comparés aux fichiers de référence "PDF-ICDD" (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de "RIR" (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel "HighScore Plus" du fichier PDF-ICDD pour l'estimation semi quantitative des phases correspondantes quand celle-ci est requise et/ou possible.

Les informations obtenues par diffractométrie ne permettent pas la mise en évidence des métaux lourds en raison de leur concentration en dessous du seuil de détection de cet appareil (Ramaroson, 2008).

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

### V.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 (température, pH etc.) qui contrôlent leur fixation (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 recours à un coût d'investissement élevé font que les essais en batch est l'une des principales méthodes pour l'étude de l'adsorption mais cela n'empêche que l'hydraulique de ce système ne reflète pas les conditions réelles rencontrées dans le milieu naturel.

#### V.2.1.1. Préparation de la solution métallique

Deux solutions de 100 mg/L et de 1g/l ont été préparées 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 (dé ionisée et ultra-pure) avec des concentrations en Cadmium pur de 36,5mg/L et de 365 mg/L respectivement pour les deux solutions. A partir de la solution mère de 1g/L d'autres solutions filles sont préparées selon les besoins des expériences avec des concentrations allant de 30 à 500 mg/L.

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

Durant les études en batch, une série d'erenmeyers en verre de 100mL est utilisé, et dans lesquels une masse (m) d'argile/charbon est introduite à laquelle est ajoutée 50mL de la solution

polluante 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, fixé à 164 coups par minutes (cps/min) avec un bain thermostaté rempli préalablement avec de l'eau distillée afin d'éviter toute corrosion et programmé à l'avance à une température ( $^{\circ}\text{C}$ ) voulue, ceci pendant un temps de contact précis.

A la fin de l'agitation, un certain volume de l'échantillon 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'absorption atomique (SAA) et dont les résultats obtenus sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre ( $C_e$ ).

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 celle du charbon et la variation du pH de la solution métallique. Tous les essais ont été dupliqués pour une meilleure fiabilité des résultats.

### V.2.1.3. Protocoles expérimentaux

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

Les études de la cinétique sont menées afin de déterminer les quantités fixées de l'adsorbant depuis sa mise en contact jusqu'à un temps précis d'agitation.

Pour une série de 16 erlenmeyers, les masses de l'adsorbant ainsi que les concentrations initiales du micropolluant métallique sont toutes identiques. Un erlenmeyer sans adsorbant a servi de témoin pour cette étude, chaque échantillon a été prélevé à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions sur une période totale de 6 heures. Les essais en été dupliqués pour une meilleure précision.

Les différents temps d'essais sont : 10min, 20min, 30min, 40min, 50min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, 4h30, 5h, 5h30, et 6h, dans les conditions expérimentales suivantes ( Voir Tab. 17 ).

**Tableau 17:** Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption.

Condition expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile/charbon (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/L)	100
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	$5 \pm 0,5$
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	$20 \pm 0,2$

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

Pour obtenir les isothermes d'adsorption du cadmium sur l'argile verte, la fixation de la molécule étudiée est réalisée pendant un temps de contact maximum afin d'éviter toute erreur faite 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. La gamme de  $C_0$  utilisée est de : 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 (mg/L). Et ce dans les conditions expérimentales suivantes (voir Tab. 18) :

**Tableau18** : condition expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'influence de la température

Condition expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile/charbon (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/L)	30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	5±0,5
Température (°C)	20, 30, 40, 50 ±0,2
Temps de contact (heures)	6

### D. 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 11 erlenmeyers, les concentrations initiales de la solution sont identiques, tandis que la gamme des masses de l'argile utilisée est de : 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 (mg) pour 50mL de la solution contaminée, et ce dans les conditions expérimentales suivantes (Voir Tab. 19)

Pour les solutions contenant des masses supérieures à 500mg sont centrifugée pendant 40min, car une centrifugation de 25min ne suffit pas à rendre les solutions limpides sous l'effet des grandes quantités d'argile.

**Tableau 19:** condition expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'influence de la température

Condition expérimentales	
Ratio liquide/solide	1, 1/ 2, 1/ 4, 1/6, 1/8, 1/10, 1/12, 1/14,1/16, 1/18, 1/20
Masse de l'argile/charbon (mg)	50, 100, 200, 300, 400, 500,600, 700, 800, 900, 1000
Concentration métallique initiale (mg/L)	100
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	5±0,5
Température (°C)	20 ±0,2
Temps de contact (heures)	6

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

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

Pour une série de 7 erlenmeyer, la concentration initiale du cadmium est identique pour chacun ainsi que le ratio liquide/solide, tandis que le pH est différent pour chaque échantillon. La gamme utilisée est de : 2, 3, 4, 5, 7, 8. Cette gamme de pH est choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes à différents pH, mais il est à noter qu'au-delà de 8 (Aytas et al, 2009), les métaux précipitent.

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

**Tableau 20:** conditions expérimentales concernant l'influence de la variation du pH.

Condition expérimentales	
Ratio liquide/solide	1/10
Masse de l'argile/charbon (mg)	500
Concentration métallique initiale (mg/L)	100
Volume de la solution (mL)	50
Type d'agitation	horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH solution	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8±0,5
Température (°C)	20±0,2

## V.2.2. Méthode de quantification des métaux lourds

### V.2.2.1. Spectrométrie d'absorption atomique SAA

**La spectrométrie d'absorption atomique** est une méthode d'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques. Elle est très répandue dans les sciences agronomiques et environnementales pour le dosage des éléments **majeurs** et **traces** dans différents types d'échantillons à savoir : les sols, les sédiments ainsi que pour le contrôle de la qualité des aliments etc...

**Le principe** de la technique réside dans le fait qu'un élément est dosé en mesurant son absorption lorsqu'il est excité par une source lumineuse de longueur d'onde spécifique, à travers un ensemble d'atome de plus faible énergie. L'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse ou à décharge. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique à l'élément recherché et passe à un état d'excitation.

Dans cette dernière, la flamme est générée par la combustion d'acétylène en présence de l'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré par le biais d'un capillaire et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers le faisceau de la lampe à cathode creuse. Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption.

Cette absorption répond à la loi de Beer Lambert, s'exprime sous la forme :

$$A = \log (I_0/ I) = k.l.c \quad (10)$$

Avec:

- I<sub>0</sub>**: intensité de la radiation incidente ;
- I** : intensité de la radiation après absorption par les atomes ;
- l** : longueur du chemin optique ;
- k** : coefficient d'absorption molaire ;
- c** : concentration de l'élément considéré dans la solution.

### Etapas d'analyse

- Introduction de l'échantillon ;
- Atomisation : l'élément doit être préalablement mis sous forme gazeux par chauffage au moyen du four ou de la flamme ;
- Absorption : le rayonnement provenant d'une lampe traverse la flamme ou le four, les atomes libres gazeux absorbent la lumière ;
- Détection : le détecteur optique détecte la lumière non absorbé après passage par un monochromateur qui permet de sélectionner les longueurs d'ondes ;

Les avantages et les inconvénients de la méthode sont résumés le tableau suivant :

**Tableau 21 :** Avantage et inconvénients de la SAA.

Les avantages	Les inconvénients
Simple et robuste ; Très rapide jusqu'à 20 spectres par seconde ; Auto surveillance de l'analyseur ; Invalidation des résultats erronés.	Les interférences non spectrales qui sont dues à la formation des atomes ; Les interférences de la matrice qui ont lieu à l'étape de la nébulisation ; Les interférences chimiques qui ont lieu à l'étape d'atomisation ; Les interférences d'ionisation.

### V.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 :

$$NSD = 100 \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \sum_{i=1}^N [(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})/q_e^{\text{exp}}]_i^2} \quad (11)$$

$$ARE = 100/N \sum_{i=1}^N [(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})/q_e^{\text{exp}}]_i \quad (12)$$

$q_e^{\text{exp}}$  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 Behnamfar, 2009)

### V.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 :

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{(N - P_m)} \sum_{i=1}^N [(q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}})/q_{ei}^{\text{exp}}]^2} \quad (13)$$

$$HYBRID = 100/(N - P_m) \sum_{i=1}^N [(q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}})^2 / q_{ei}^{\text{exp}}]_i \quad (14)$$

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

N : Le nombre de mesures effectuées ;

$P_m$  : 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)

## *Chapitre 3*

### *Résultats et discussions*

### IV. Résultats et discussions

#### IV.1. Caractérisation de l'argile

##### A. caractérisation physico-chimique

##### A.1. Humidité, teneur en cendres et en matière organique

Les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont citées dans le tableau suivant :

**Tableau 22** : teneur en eau et en matière minérale obtenues pour l'argile.

	Humidité (%)	Matière sèche (%)	cendres (%)	Matière organique (%)
<b>Moyenne</b>	1,298	98.701	94.45	5.55
<b>Ecart type</b>	0.007	0.007	0.2	0.2

Le taux d'humidité obtenu est de l'ordre de 1,298%, cette valeur s'explique par la présence de matière organique et d'une fraction fine qui est connue pour ces propriétés hydrophiles.

Néanmoins cette valeur reste faible. En effet, l'humidité résiduelle est proportionnelle au taux de matière organique (Baize, 1988 in Chatain, 2004) qui est de l'ordre de 5,55% dans notre matériau. Les argiles présentent généralement des taux d'humidité relativement faibles.

Les argiles sont en grande partie constituées de minéraux silicatés cela expliquera la teneur en cendres (matière minérale) présente dans notre matériau et qui est estimée à 94,45%. Notant que la teneur en cendres peut influencer le rendement d'un précurseur en charbon actif, c'est-à-dire que plus la teneur en cendres est élevée, plus le rendement en charbon actif sera élevé (Allouche et al, 2011 in Keraghel et Khelfani, 2011).

##### A.2. Le pH d'équilibre

La valeur moyenne du pH d'équilibre obtenue pour l'argile est basique de l'ordre de 8,673. 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.

**Tableau 23** : Comparaison entre les pH de différentes argiles

Adsorbant	PH	Références
<b>Argile verte</b>	<b>8,67</b>	<b>Présente étude</b>
Bentonite calcique	9,1	Achour ; Youcef, 2003
Bentonite (Mostaganem)	9,0	Bougdah, 2007
Zéolite	6,1	Sprynskyy, 2009
Bentonite Sodique	6,2	Achour ; Youcef, 2003



Le diffractogramme de notre échantillon "argile" indique une présence prédominante du quartz comme impureté, du fait qu'il s'agit d'une argile brute non traitée, et ce à un angle  $2\theta$  :

20,89° (Unuaboah et al, 2008 ; Yang et al, 2009) à 26,69° (Gharbel-Abid et al, 2010 ; Unuaboah et al, 2008 ; Thuc et al, 2010) à 36,04° ; 36,58° ; 39,46° ; 42,45° ; 45,82° ; 50,14° (Yang et al, 2009), 59,91° ; 67,71° et 68,31°.

Aussi bien que la calcite dans notre argile en est riche, ce qui reflète l'existence de carbonate de calcium (résultats constatés lors du test de présence de carbonate en utilisant du HCl dilué, donnant une réaction positive).

Cette impureté est constaté par plusieurs pics marqués 23,10° ; 29,53° ; 30,79° ; 36,04° ; 39,48° ; 43,26° ; 47,54° ; 48,54 et 57,41.

La montmorillonite apparaît à un pic de 6,21° (Vieira et al.,2010 ; Moraes et al., 2010; Yang et al.,2009), ainsi qu'à 19,86° (Vieira et al.,2010; Bhattacharyya et Sen Gupta 2007; Moraes et al.,2010; Yang et al., 2009) et à 34,83° (Yang et al.,2009).

La kaolinite s'annonce à  $2\theta$  : 12,35° ( Unuaboah et al., 2008 ; Sen Gupta et al.,2008; Sen et Gomez., 2011), à 25,29° (Unuaboah et al.,2008,Ghorbel-Abid et al.,2010) et à 34,83° ;64,92° et 68,20° ( Sen Gupta et Gomez.,2011).

Une probabilité de présence de goethite à estimer à  $2\theta$  : 20,89° (Gupta., 2008) ; aussi à 34,83° et 36,04 (Unuaboah et al.,2008).

### IV.2. Cratérisation du charbon actif

Le charbon actif en grain utilisé lors de notre étude est un charbon commercial. Les différentes caractéristiques de ce matériau sont déterminées au préalable par le fabricant par des procédés physiques et physico-chimiques, certains de ces paramètres ont été étudiés au laboratoire en raison de la non disponibilité de la notice du fabricant.

#### A. pH

La valeur moyenne du pH obtenue est de 6,9. Ce pH est proche de la neutralité, les procédés de fabrication créent à la surface des groupements fonctionnels de nature acides. Les groupements de nature basique sont mal connus. Ces groupements permettent la fixation des molécules polaires. Le PH obtenu par le fabricant est de 6,8. Par comparaison à une étude antérieure, un charbon actif en grain commercial a déjà été utilisé pour l'élimination du phénol, son pH a été trouvé de l'ordre de 6,8 (Qadeer et Rehan, 1998).

#### B. La densité et le volume poreux total

**Tableau 25** : résultats de mesure de la densité du CAG

	Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	V.P.T (cm <sup>3</sup> /g)
Moyenne	1.712	0.121	8.758
Ecart type	0.106	0.004	-

## Résultats et discussions

La densité apparente et la densité réelle ont été estimées respectivement à  $0,121\text{g/cm}^3$  et  $1,712\text{g/cm}^3$ . Cette dernière est supérieure à celle de l'eau ce qui se traduit par une précipitation du charbon. Le volume poreux total de notre matériau est de  $8,75\text{cm}^3/\text{g}$  il est nettement supérieur à celui du charbon actif utilisé par Qadeer et Rehan et qui est de  $1,5\text{cm}^3/\text{g}$  ce qui laisse à penser que notre matériau développe une porosité plus élevée, donc une plus grande capacité de rétention est probable.

Les résultats obtenus sont comparé à un autre charbon actif commerciale les résultats sont présenté dans le tableau ci- dessous :

**Tableau 26** : notice du charbon actif commercial

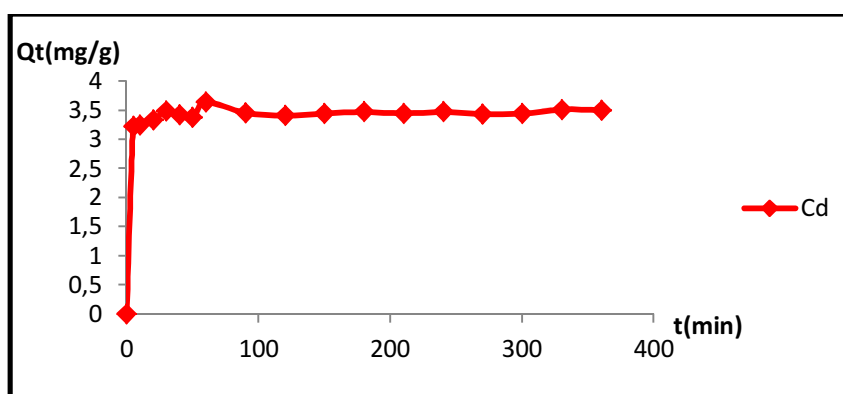
Paramètre	Techniques utilisées	Valeurs
pH	pH mètre	6,8
Contenu en carbone	analyseur de Carbone	87,60%
Surface spécifique (BET)	adsorption du $\text{N}_2$	$750\text{m}^2/\text{g}$
Porosité	intrusion du Mercure	60,30%
Volume des pores	adsorption du $\text{N}_2$	$1,50\text{cm}^3/\text{g}$
Densité apparente	Pycnomètre	$0,46\text{g/cm}^3$
Densité réelle	pycnomètre	$0,99\text{g/cm}^3$
Taille des particules	Tamissage	$5\mu$

**Source** : Qadeer et Rehan, 1998.

## V. Etude de l'adsorption du cadmium

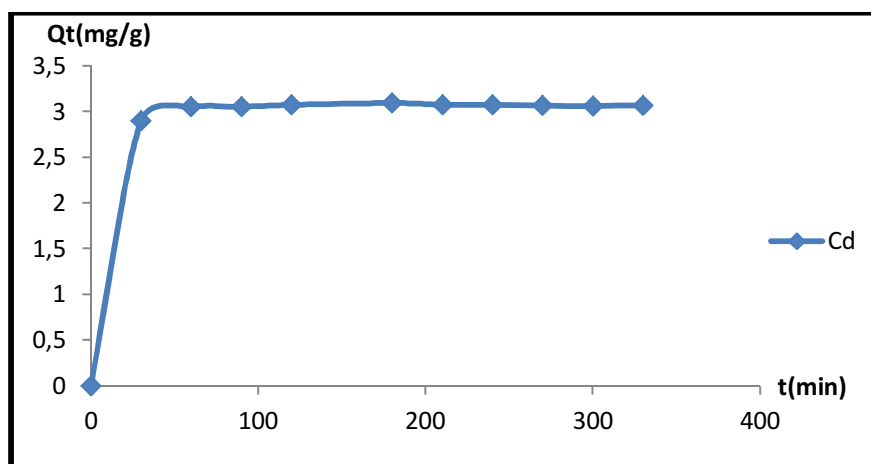
### V.1. Cinétique d'adsorption

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 06**: Cinétique d'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$  sur l'argile verte ;  $T=20^\circ\text{C}$  ;  $10\text{g/L}$  d'argile ;  $\text{pH}=5\pm 0,5$  ; temps de contact= 6h ;  $C_0=36,5\text{mg/L}$ .

## Résultats et discussions



**Figure 07** : Cinétique d'adsorption du Cd sur le CAG, T=20°C ; 10g/L de CAG ; pH=5±0,5 ; temps de contact= 6h ; C<sub>0</sub>=36,5mg/L.

Les figures 06 et 07 représentent respectivement les cinétiques d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur l'argile verte et sur le charbon actif en grain à 20 °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 et solution/ charbon, pour atteindre un palier pratiquement horizontal. Ce plateau représente la deuxième phase (phase longue) où l'adsorption du soluté est maximale. Elle correspond à l'établissement d'un équilibre physico-chimique entre la phase liquide et la phase solide (Gourdon, 1991).

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

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

- un temps de contact et des rendements différents.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, est d'environ 30 minutes pour l'argile et de 60 minutes pour le charbon actif en grain, correspondant à une élimination quasi totale du Cadmium, avec des rendements de fixation de l'ordre de 95,559% pour l'argile et de 83,64% pour le CAG. Ce temps de contact a également été obtenue lors d'autres études faites sur des sédiments qui contiennent une forte fraction argileuse, (serpaud et al., 1994) trouve un temps de contact de 30 min, pareil pour la montmorillonite avec un rendement de 95% (Sen Gupta ; Bhattacharyya, 2008).

## Résultats et discussions

**Tableau27** : Temps d'équilibre de différents adsorbants et adsorbats

Adsorbants	Elément métallique	t eq (min)	Rendement (%)	Références
Argile verte	Cd <sup>+2</sup>	30	95,60	Présente étude
CAG	Cd <sup>+2</sup>	60	84,76	Présente étude
Bentonite sodique	Cd <sup>+2</sup>	20	-	Achour ; Youcef, 2003.
Bentonite calcique	Cd <sup>+2</sup>	20	-	Achour ; Youcef, 2003
Bentonite	Pb <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup>	90	-	Purna Chandra Rao et al, 2006.
Diatomée fossile	Cd <sup>+2</sup>	1260(21h)	-	Khraisheh et al.,2004

Diverses études réalisées sur des matériaux tels que le cuivre, le zinc ou 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.

La différence marquée dans les temps de contact et les rendements de fixation entre les deux matrices peut être due à la différence des interactions de chaque adsorbant avec le cadmium (Voir Tab. 07 en Annexe 5-1).

On note pour les deux adsorbants l'absence de phénomènes de désorption du Cd<sup>+2</sup> dans la solution.

La comparaison des allures des deux figure 06 et 07 et le temps de contact ainsi que les rendements de fixation nous permet facilement de conclure que l'argile verte est plus rentable que le charbon actif en grain; dans la mesure où presque toute la quantité de Cd<sup>+2</sup> mise en solution est adsorbée (rendement à 95,60%).

### 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. 09 et 10) ont été testés afin de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène étudié.

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations R<sup>2</sup> (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable) et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur

## Résultats et discussions

NSD (Normalisation Standard Déviation) et ARE (Average Relative Error) calculés respectivement par les équations 11 et 12 (plus NSD et ARE sont faibles plus le modèle est représentatif) (Voir Tab. 08 et 09 en Annexe5-1).

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 et le charbon.

Les deux modèles sont représentés respectivement dans les figures 08 et 09

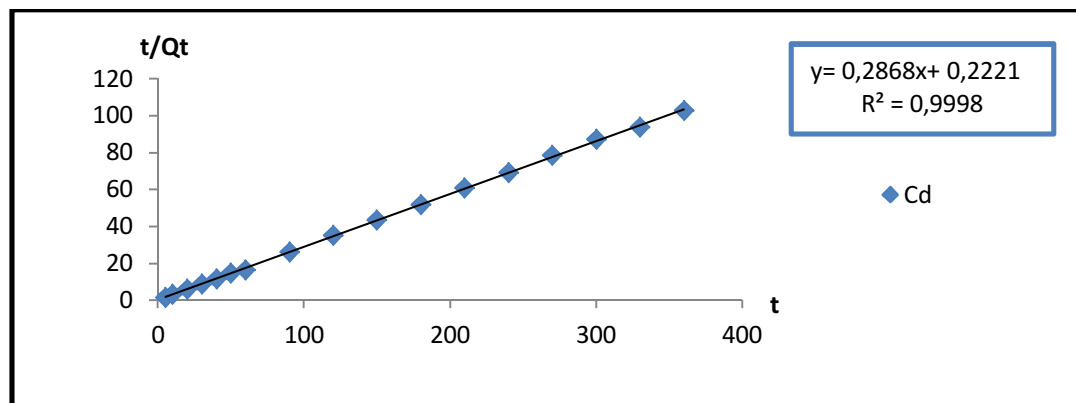


Figure 08 : Représentation graphique du modèle de pseudo- Second ordre de type 01 pour l'argile

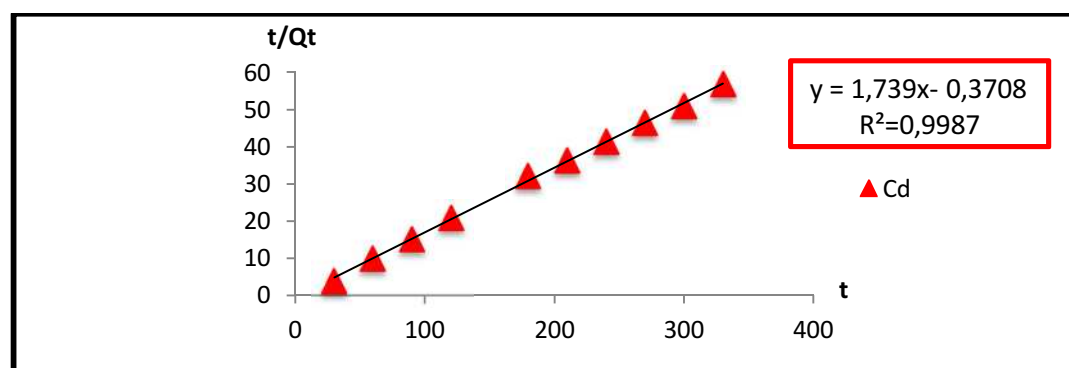


Figure 09 : Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type pour le CAG

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<sup>2+</sup> par ces modèles (Voir Fig.08 et 09 ; Tab 08 et 09 en Annexe 4-2).

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

## Résultats et discussions

**Tableau 28** : Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation et des équations linéaires pour le modèle de pseudo second ordre de type 1

Adsorbant	Modèle	Elément métallique	R <sup>2</sup>	NSD	ARE	Référence
L'Argile	pseudo second-ordre	Cd <sup>+2</sup>	0,9998	3,468	1,704	Présente étude
CAG	Pseudo second ordre	Cd <sup>+2</sup>	0,9987			Présente étude
Bentonite	pseudo second ordre	Zn <sup>+2</sup>	0,999			Olu-Owolabi <i>et al</i> , 2009.
Bentonite activé	Pseudo second-ordre	Zn <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup>	0,9996			Bamidele <i>et al</i> , 2010.
Montmorillonite	pseudo second-ordre	Cd <sup>+2</sup>	0,99			Sen Gupta <i>et al</i> , 2008
		Pb <sup>+2</sup>	0,99			
		Ni <sup>+2</sup>	0,99			
Kaolinite	Pseudo second-ordre	Cd <sup>+2</sup>	0,99			Sen Gupta <i>et al</i> , 2008.
		Pb <sup>+2</sup>	0,99			
		Ni <sup>+2</sup>	0,99			
CAG	Pseudo second-ordre	Pb <sup>+2</sup>	0,994			Badmus <i>et al</i> , 2007.
Tige de blé Modifié	pseudo second-ordre	Cd <sup>+2</sup>	0,9977			Zheng <i>et al</i> , 2010.

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. En outre plusieurs auteurs montrent que le modèle de pseudo-second ordre est beaucoup plus adapté (Tab 28) que le modèle de pseudo-premier ordre.

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

**Tableau 29** : Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second ordre de type 1.

Adsorbant	Pseudo premier-ordre type 01				
	K <sub>2p</sub> (mg/g.min <sup>-1</sup> ) (min)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	H(mg/g..min <sup>-1</sup> )	R <sub>w</sub>	t ref
Argile	54 ,735	3,487	665,480	1,455	360
CAG	-89,179	5,750	2948,913	5,417*10 <sup>-5</sup>	360

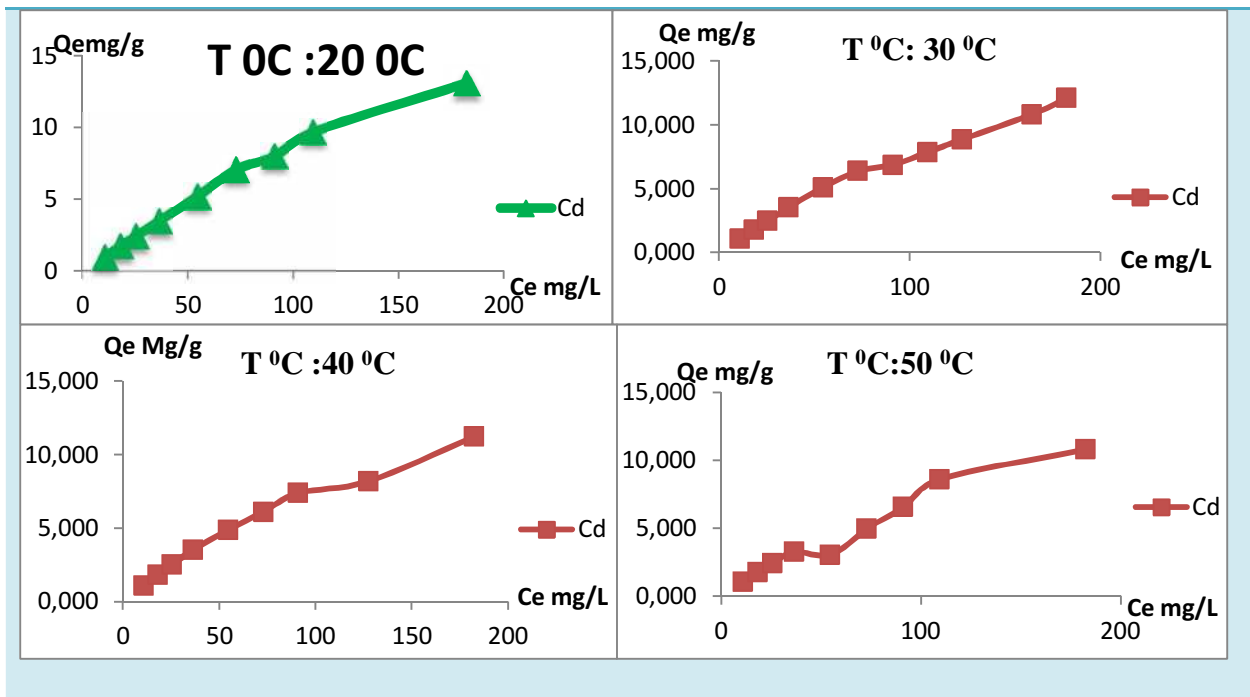
La vitesse initiale d'adsorption du CAG est plus importante que celle de l'argile, cela est en fonction de la capacité d'adsorption(Q<sub>e</sub>) du cadmium sur chaque adsorbant.

Les valeurs de R<sub>w</sub> 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 notre étude car le temps de contact CAG (particule plus grosse que l'argile inférieure à 200 µm) est de 60 min et qui est plus important que le temps d'équilibre de l'argile 30min.

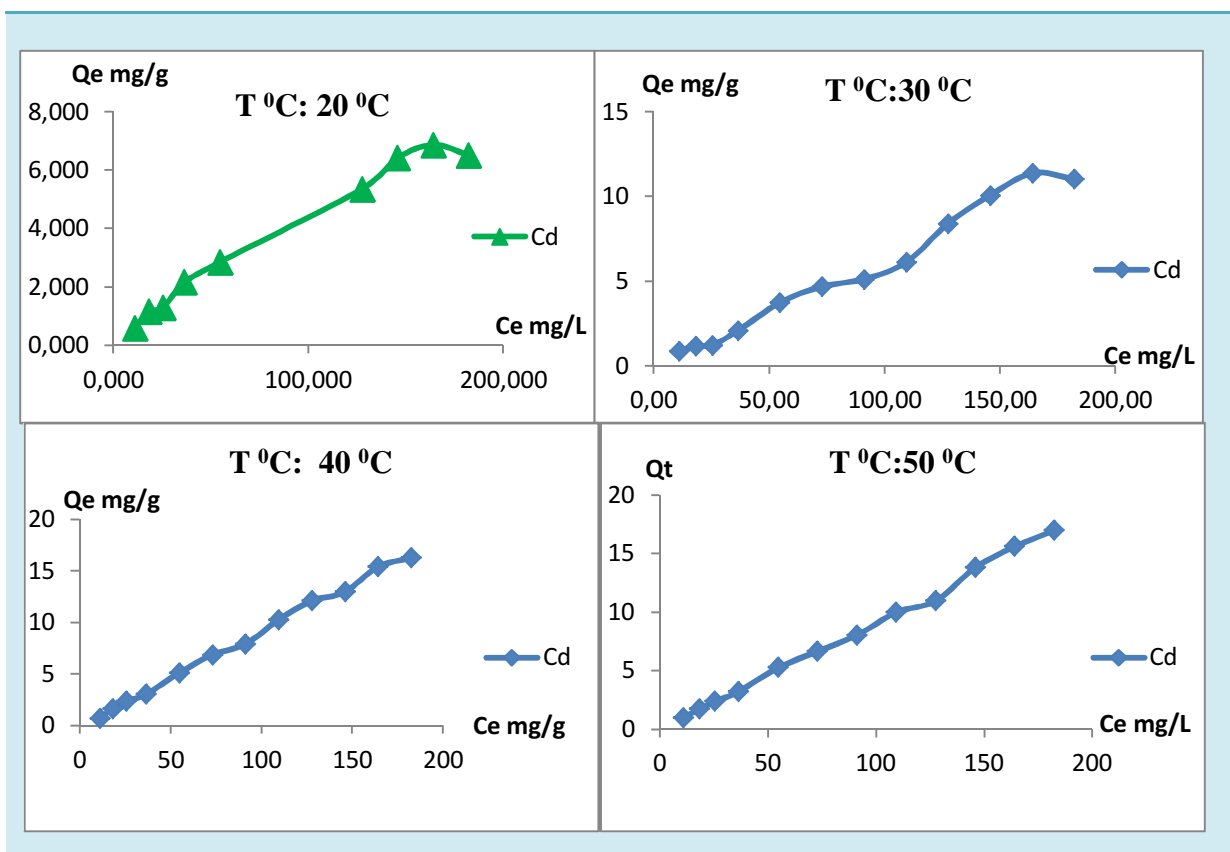
### V.2. étude des Isothermes d'adsorption

Les figures 10 et 11 représentent les isothermes d'adsorption du Cadmium sur l'argile et le CAG réalisés à 20, 30, 40 et 50 °C qui montrent la relation entre la quantité du Cd<sup>+2</sup> adsorbée par unité de masse de l'argile et CAG et la quantité initiale en Cd<sup>+2</sup>.

## Résultats et discussions



**Figure 10** : Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile ( $m=0,5g$ ,  $pH=5\pm 0,5$ ,  $t=6h$ ) .



**Figure11**: Isotherme d'adsorption du Cd sur le CAG ( $m= 0,5g$ ,  $pH=4\pm 0,5$ ,  $t=6h$ )

A partir des figures nous concluons qu'il y a une valeur optimale de Température qui est favorable pour l'adsorption du Cadmium sur les deux adsorbants, Cette température se situe à 20°C pour l'argile et entre 30°C pour le CAG, et que l'augmentation de la température de 20°C à 50°C (dans le cas de l'argile et de CAG ) induit à une diminution plus au moins importante de la

## Résultats et discussions

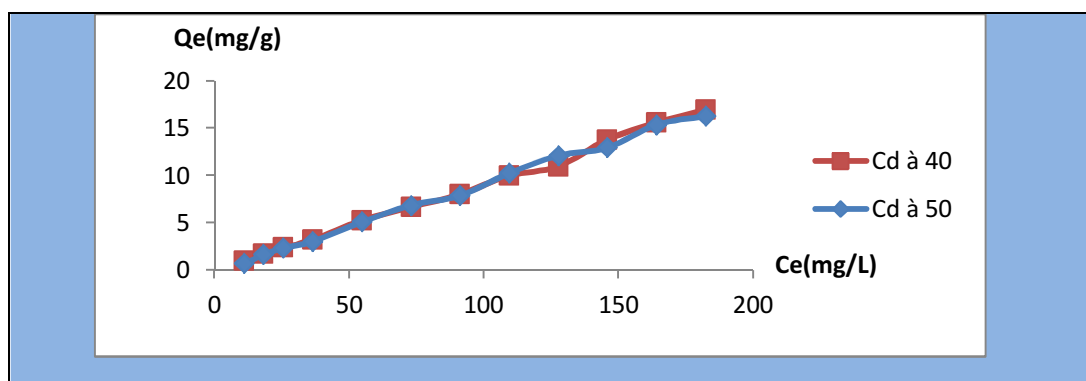
capacité d'adsorption. L'élévation de la température déstabilise les forces physiques mise en jeu (Cousin, 1980).

La température affecte différemment les deux adsorbants : les isothermes obtenues montre bien l'existence d'un écart dans le taux d'adsorption entre les deux matrices testées.

Dans le cas de l'argile : 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 coll. (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.

Dans le cas du charbon l'augmentation de la température de 20°C à 30°C conduit à une amélioration modérée de la capacité d'adsorption mais le facteur d'optimisation est négligeable. (Voir Fig.11) les températures élevées peuvent produire un effet de gonflement dans la structure interne des charbons, permettant ainsi une diffusion plus importante des molécules du cadmium dans les pores du CAG (Bouziane, 2007).

Au-delà de 30°C, donc à 40°C et à 50°C. Les courbes sont superposés (Voir Fig. 12) cela signifie que la variation de la température ne semble pas avoir d'effet sur le processus d'adsorption.



**Figure 12** : Courbe présentant les isothermes d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  à 40 °C et 50 °C sur le CAG.

Les résultats expérimentaux prouvent qu'une augmentation de température tant qu'elle reste inférieure à 30°C affecte positivement le processus de rétention par une contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau de l'interface liquide solide (Bathacharyya et Sen Gupta, 2008). Ce si confirme que L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

Il est à noter que toutes les isothermes, soit pour l'argile ou pour le CAG, présentent une seule phase qui est la phase linéaire. (Voir Tab 30).

**Tableau 30** : les équations linéaires et les de coefficient de corrélation des isothermes d'adsorption de l'argile et de CAG.

	Isotherme 20	Isotherme 30	Isotherme 40	Isotherme 50
Argile	Equation linéaire	Equation linéaire	Equation linéaire	Equation linéaire

## Résultats et discussions

	$Y= 0.0729x + 0.841$ $R^2 =0.9719$	$Y=0.0616x +1.0709$ $R^2= 0.9852$	$Y= 0.0579x + 1.1947$ $R^2=0.9679$	$Y= 0.0593x +0.7697$ $R^2= 0.9565$
CAG	<b>Equation linéaire</b> $Y=0.0369x+0.4583$ $R^2=0.977$	<b>Equation linéaire</b> $Y=0.0654x- 0.1722$ $R^2= 0.9807$	<b>Equation linéaire</b> $Y= 0.0921 x -0.112$ $R^2=0.9969$	<b>Equation linéaire</b> $Y=0.0931 x + 0.1014$ $R^2=0.9965$

D'après la classification de Giles et al (1974) (Errais, 2011), l'allure des isothermes indique dans le cas de l'argile que les capacités d'adsorptions sont très importantes que ce soit pour les concentrations faibles, intermédiaires ou élevées cela signifie que l'argile a une grande affinité pour le cadmium. Les rendements qui sont autour de 89% à 98% pour les différentes concentrations à différentes températures le confirme, ceci caractérise des isothermes de type H (sous-groupe 03, sans plateau de saturation).

Dans le cas du CAG l'allure des isothermes aux différentes températures ressemble à celle du type C (sous-groupe 1) caractérisé par un partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide. Les rendements pour les différentes concentrations de  $Cd^{+2}$  à différentes températures qui sont autour de 50% et 60% confirme se partage.

### 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 détermination ( $R^2$ ) et d'autre part sur les pourcentages de déviations de l'erreur MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) et l'HYBRID (Hybrid Error Function) calculés respectivement par les équations (13) et (14). Les résultats sont considérés convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des  $R^2$  les plus proches de 1 et pour des MPSD et des HYBRID les plus faibles possible.

A partir de ces résultats on déduit que les modèles les plus représentatifs des isothermes d'adsorptions à différentes températures pour l'adsorption du cadmium sur les deux matrices sont les modèles de Freundlich, de Langmuir et de Temkin avec les  $R^2$  les plus élevés et les pourcentages de déviation d'erreurs les plus faibles (Voir Tab.11 et 12 en Annexe 5-2).

Les résultats obtenus pour les modèles qui décrivent correctement les isothermes pour les deux matrices à différentes températures sont représentés dans les tableaux 10 et 11 en Annexe 5-2.

**Tableau31:** Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats (argile).

Isothermes	Modèles			
	Temkin		Freundlich	
	$Q_m(\text{mg/g})$	$K_T(\text{L/g})$	$K_f(\text{mg/g})$	$1/n$

## Résultats et discussions

20 °C	2,968	1,539	-	-
30 °C	-	-	2,591	0,3489
40 °C	-	-	2,862	0,304
50 °C	-	-	1,981	0,3903

**Tableau32** : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats (CAG).

Isothermes	Modèles					
	Temkin		Freundlich		Langmuir Type 02	
	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>T</sub> (L/mg)	K <sub>f</sub> (mg/g)	1/n	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mol)
20 °C	-	-	-	-	17,699	2,164
30 °C	-	-	0,130	1,067	-	-
40 °C	6,114	0,692	-	-	-	-
50 °C	-	-	-	-	29,499	48,137

Le modèle le plus adéquat pour l'adsorption de Cd<sup>2+</sup> à 20°C sur l'argile est celui de Temkin, (Voir Fig. en Annexe 5-2). En effet pour l'adsorption du Cd<sup>2+</sup> ce modèle a été déjà utilisé par Muruguesan (2008) pour modéliser l'adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur une autre matrice qui est le polyazométhineamide avec un coefficient de corrélation R<sup>2</sup>= 0,995.

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 (Tab13), 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 représentés par ce modèle (Foo et Hameed, 2010)

Pour les autres températures le modèle de Freundlich est le plus adéquat (Voir Fig. 13, 14, 15,16 en Annexe 5-2). Dans la littérature plusieurs auteurs ont utilisés ce modèle pour modéliser l'adsorption sur l'argile et ce, sur différents éléments, Achour et Youcef, (2003) ont utilisé ce modèle pour l'adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur une bentonite, Sarkar et al, (2007), Atun et Bodur (2001) pour l'adsorption de zinc sur l'argile, pour l'adsorption du Cs sur une Bentonite et une Zeolite et pour l'adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur une Kaolinite et une montmorillonite naturelles et modifiées (Bhattacharya et Sun Gupta, 2008).

La modélisation des isothermes d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> pour les températures 30°C (Argile et CAG) et 40°C, 50°C (pour l'argile) donne des rapports de 1/n variant entre 0,304 et 0,3903. Ces valeurs sont comprises entre 0,1 < 1/n < 1, ce qui signifie qu'il y a une bonne adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur la surface du matériau utilisés (Mckay et al., 1982) et également que l'adsorption est plus importante pour les faibles concentrations (Dwivedi et al, 2008). Cousin (1980) signale que la loi de Freundlich est bien suivie lors des essais d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur différentes doses de bentonite.

**Tableau 33:** Comparaison entre les paramètres du modèle de Freundlich utilisés pour l'adsorption du Cd sur différentes matrices

Matrice	Eléments	T	Freundlich			Références
			R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	1/n	

## Résultats et discussions

Argile	Cd <sup>+2</sup>	30	0,9848	2,591	0,3486	Présente étude
Argile	Cd <sup>+2</sup>	40	0,9803	2,862	0,304	Présente étude
Argile	Cd <sup>+2</sup>	50	0,993	1,981	0,3903	Présente étude
CAG	Cd <sup>+2</sup>	30	0,8864	0,130	1,067	Présente étude
Bentonite calcique	-	-	0,9987	19,04	0,552	Achour et Yousef,2003
Bentonite sodique	-	-	0,995	4,316	0,318	Achour et Yousef,2003
Argile	Zn <sup>+2</sup>	20	0,9998	2,07	0,696	Sarkar et al,2007
		30	0,9952	3,19	0,629	
		40	0,9998	2,49	0,680	
Kaolinite	Cd <sup>+2</sup>	-	-	0,5	-	Gupta <i>in</i> Sun sun Gupta,2008
Zro-Kaolinite	Cd <sup>+2</sup>	-	-	2,5	-	Gupta <i>in</i> Sun sun Gupta,2008
Montmorillonite	Cd <sup>+2</sup>	-	-	8,6	-	Sun Gupta <i>in</i> Sun sun Gupta,2008
Kaolinite activé à l'acide	Cd <sup>+2</sup>	-	-	0,8	-	Gupta <i>in</i> Sun sun Gupta,2008
Cendres volatiles de la canne de sucre	Cd <sup>+2</sup>	-	-		-	Gupta, Ali et al <i>in</i> Sun sun Gupta,2008

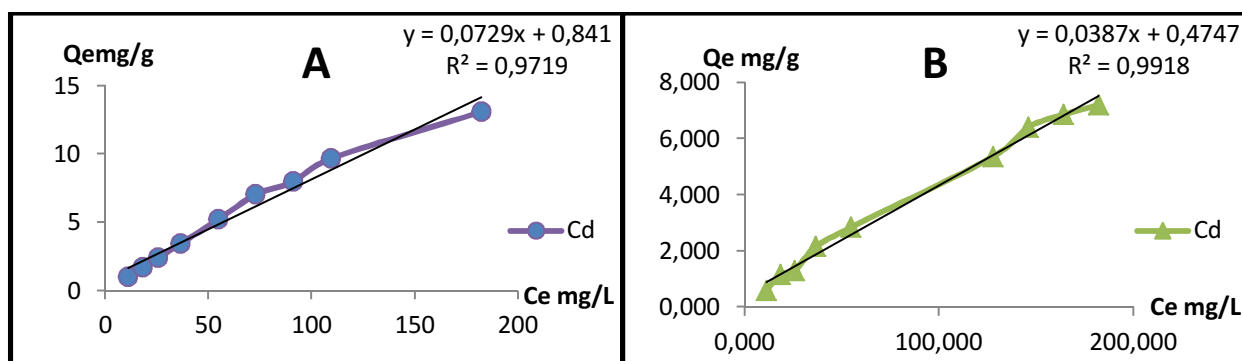
L'isotherme de Langmuir peut être exprimée en terme de facteur de séparation qui est une constante dimensionnelle ou un paramètre d'équilibre  $R_L$ , donnée par l'équation suivante :  $R_L = 1 / (1 + (K_L * C_0))$  (Hameed,2010).

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 tableau 12 annexe 5-2.

### V.3. Influence de la concentration initiale sur la rétention du Cadmium



**Figure 13 :** Evaluation des quantités adsorbées du  $Cd^{+2}$  sur l'argile (A) et sur le CAG (B) en fonction de la concentration métallique initiale ( $m=0,5g$ ,  $T=20^{\circ}C$ ,  $pH_{Arg}=5\pm 0,5$ ,  $pH_{CAG}=4\pm 0,5$ ,  $t=6h$ )

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

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

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

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

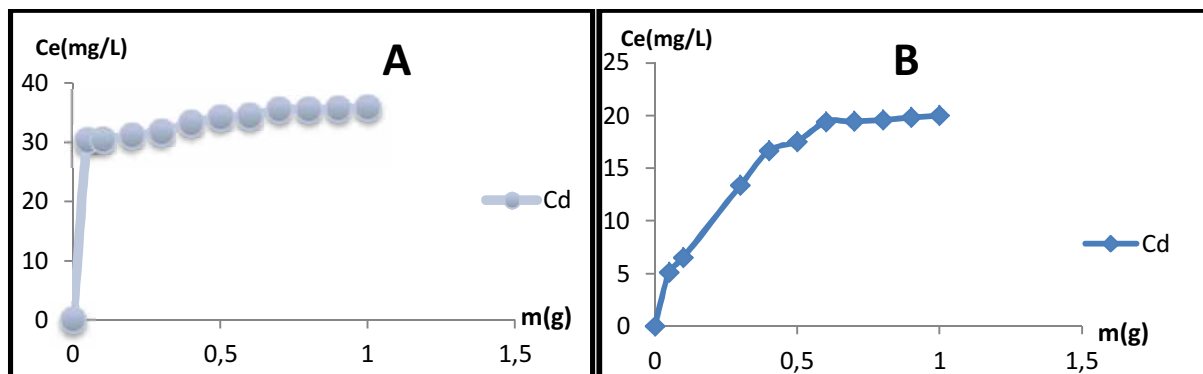
Pour la même gamme des solutions polluantes, l'argile s'avère, une fois de plus, la plus efficace et adsorbe de 82% à 98% de la concentration initiale en  $Cd^{+2}$  comparé avec le CAG qui adsorbe de 14% à 54% à température optimale.

### V.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 1g) tout en conservant la concentration initiale du métal en solution (36,5mg/L) dans un volume constant (50 mL) correspondant aux rapports liquide- solide,  $L/S = 1 ; 1/2 ; 1/6 ; 1/8 ; 1/10 ; 1/12 ; 1/14 ; 1/16 ; 1/18 ; 1/20$ . L'étude de ce paramètre est ressentie au niveau de la concentration de saturation.

## Résultats et discussions

La figure ci-dessous représente l'élimination du Cd de la solution en fonction de la masse de l'argile (Fig14.A) et du CAG introduite (Fig14.B)



**Figure 14** : évolution de la quantité adsorbée du  $\text{Cd}^{+2}$  en fonction de la variation de la quantité de la masse. (A : argile) ; (B : CAG). ( $C_0=36,5\text{mg/L}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{Arg}}=5\pm 0,5$ ,  $\text{pH}_{\text{CAG}}=4\pm 0,5$ ,  $t=6\text{h}$ )

Il apparait à travers les résultats que la rétention du cadmium augmente avec l'accroissement de la masse de l'argile et du CAG dans le milieu réactionnel jusqu'à la stabilité 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.

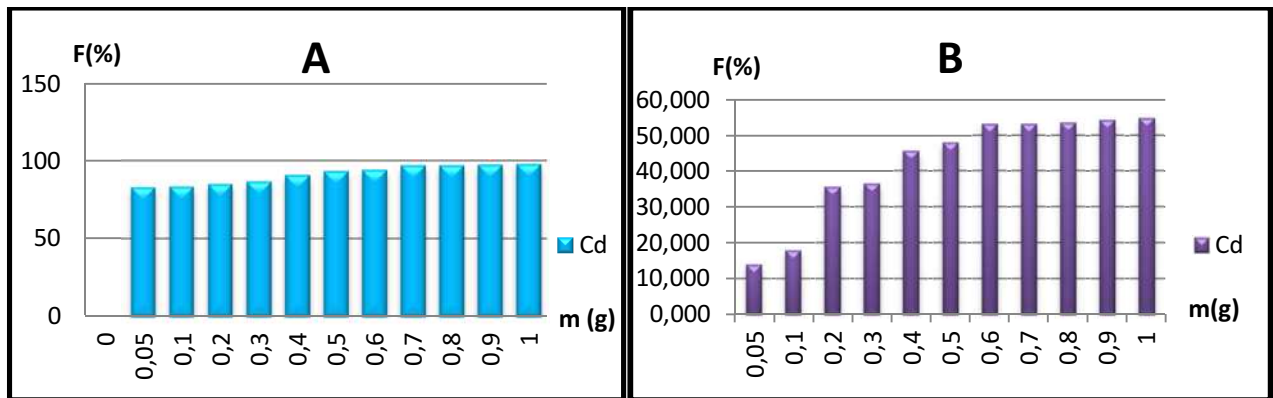
En effet, une variation de la masse des adsorbants dans la fourchette de 50 mg à 1 g entraîne une diminution de la concentration résiduelle du  $\text{Cd}^{+2}$ . Dans le cas de l'argile elle décroît d'une concentration de 36,509mg/L de cadmium initial dans la solution à 6,27 mg/L pour 50 mg d'argile et à 0,689 mg/L pour 1g d'argile. Dans le cas du charbon on constate un déclin de 36,509mg/L de Cadmium initial dans la solution à 31,4mg/L pour 50 mg de CAG à 16,1mg/L pour 1g.

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 700 mg pour le l'argile et de 600 mg pour le charbon. 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  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  sur une montmorillonite et une kaolinite, pareil pour Achour et al (2003) qui ont obtenus les mêmes tendances sur l'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur une bentonite calcique et une autre sodique.

## Résultats et discussions



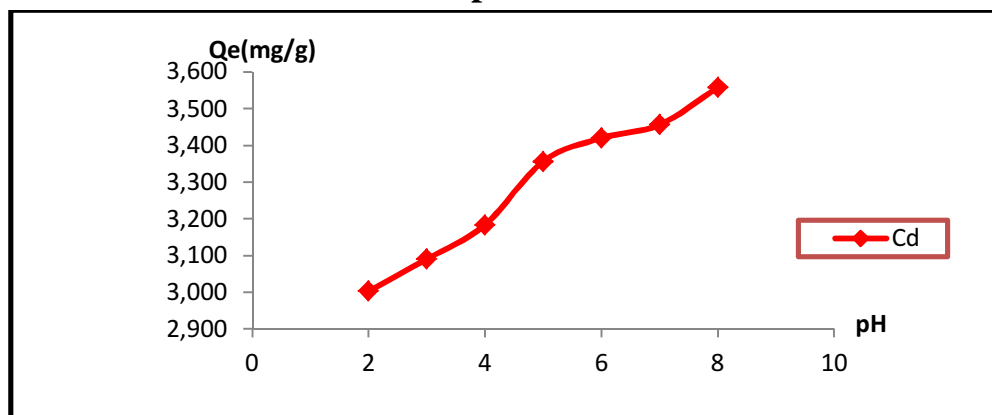
**Figure 15 :** Evolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité de l'adsorbant. **A :** argile. **B :** CAG.

D'après les histogrammes les rendements varient de 82,826% à 98,113% pour l'argile et de 31,993% à 45,805 % pour et le charbon.

Pour des quantités inférieures à 700 mg (1/16), le rendement augmente. Cet accroissement est nettement ressenti sur le Charbon. Au-delà de ce ratio les rendements se stabilisent avec un écart d'environ 0,2%. Le rendement de fixation correspondant à un ratio de 1/10 est de 95,558% pour l'argile. Cette valeur correspond à celle obtenue dans l'étude de la cinétique ( $F=95,559\%$ ) et dans les isotherme d'adsorption (à  $20^{\circ}\text{C}$  et pour une concentration de  $36\text{ mg/L}$  de  $\text{Cd}^{+2}$ ).

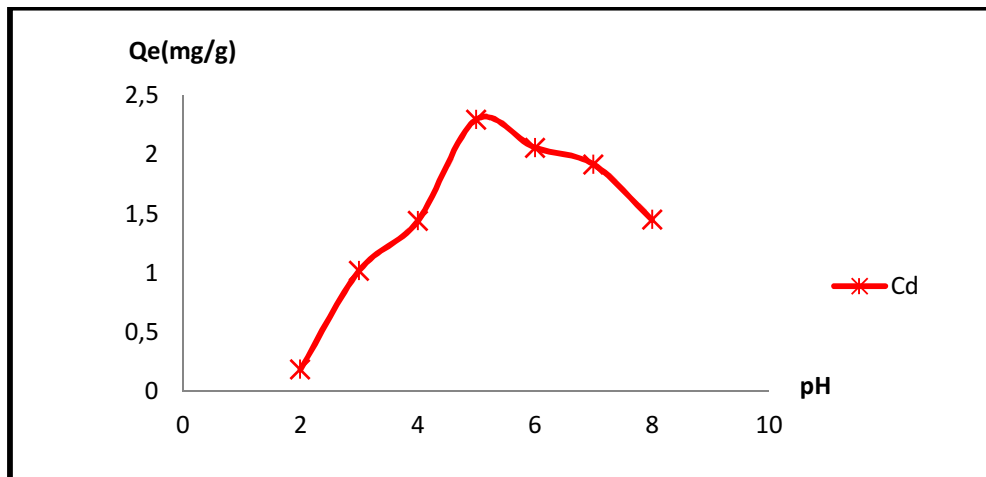
On conclut que la capacité d'adsorption du cadmium sur notre argile est plus importante que celle du CAG et ce dans une même gamme de masse, cela pourrait être attribué à la constitution de notre adsorbant assurant une bonne capacité de rétention résultant de la grande substitution isomorphique entre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

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



**Figure 16 :** évaluation de la capacité d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisées ( $C_0=36,5\text{mg/L}$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $m=500\text{mg}$ ,  $t=6\text{h}$ )

## Résultats et discussions



**Figure 17:** évaluation de la capacité d'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur le CAG en fonction du pH des solutions utilisées ( $(C_0=36,5\text{mg/L}, T=20^\circ\text{C}, m=500\text{mg}, t=6\text{h})$ )

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

En effet la quantité de Cadmium adsorbée sur l'argile croît avec la diminution graduelle de l'acidité puisque elle passe de 3mg/g (pH=2) à 3,55mg/g (pH=8) soit une différence de rendement de 15%, l'adsorption est minimale à pH acide, s'améliore à chaque fois que le pH croît (fig16). Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique, il n'y a pas de signe de précipitation des hydroxydes de cadmium. Contrairement au charbon où la quantité adsorbée croît avec l'augmentation du pH jusqu'à un seuil à pH=6 où elle commence à décroître.

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

A pH acide (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 (Cousin, 1980 *in* Achour et Youcef, 2003) et qui fait diminuer l'adsorption (Gould et Genetelli, 1978 ; Cousin, 1980).

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

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

## Résultats et discussions

---

Ces résultats sont similaires à ceux cités en bibliographie où plusieurs chercheurs ont travaillé sur différents types d'argile : K-kaolinite, H-kaolinite, montmorillonite, montmorillonite-Cu et Ca-montmorillonite [Seiber *et coll.*, 1987; Mekaoui, 2001 ; El-Madani, 2004], la rétention du  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  sur une bentonite et une kaolinite naturelle et modifiée (Bhattacharyya et Sen Gupta, 2008), celle du  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  sur la bentonite (Naseem et Tahir, 2001) et différentes autres matrices tel que la fixation du  $\text{Cd}^{+2}$  sur les tiges de blés traitées (Zheng *et al.*, 2010) ainsi que celle du  $\text{Pb}^{+2}$  sur la sidérite (Erdem et Zverdi, 2005).

Contrairement à l'argile, avec le CAG, dans la gamme des pH acides l'adsorption est minimale car la surface des groupements fonctionnels de l'adsorbant est étroitement associée avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par des forces répulsives (Sekirifa *et al.*, 2005)

Quand le pH augmente de 2 à 6, il y a une augmentation de la déprotonisation de la surface de l'adsorbant ce qui amène à la diminution des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , cela crée plus de charges négatives à la surface de l'adsorbant, ce qui favorise l'adsorption des espèces chimiques à charges positives (Ghanem et Mikkelsen, 1988 ; Kadir Velu et Namasivayem, 2003 ; Abdus-Salam et Adkola, 2005 *in* Badmus *et al.*, 2007), le Cadmium atteint un maximum d'adsorption à pH=6 avec un rendement de 62,96%. Quand le pH augmente au-delà de 6, il y a une diminution de l'adsorption, qui est peut être due à la formation de complexes hydroxydes solubles (Low *et al.*, 1995), ce qui provoque la précipitation, donc l'adsorption à lieu avant le début de l'hydrolyse (Baes et Mesmer, 1976).

*Conclusion*

# Conclusion

Notre étude s'est fixée comme objectif l'étude des performances de rétention d'une argile extraite du milieu naturel à l'état brut vis-à-vis du cadmium et ce, en la comparant à un charbon actif en grain commercial.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention, une démarche a été adoptée pour réaliser cette étude et qui consiste en 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 : la température, le pH, le ratio S/Li etc.

La caractérisation de l'argile a été réalisée avant d'entamer les essais en batch de l'adsorption, cela nous a valu de connaître la composition propre et de déduire les principales propriétés physico-chimiques et structurales de notre matériau et ce pour une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et la compréhension des phénomènes associés. En effet, l'étude du pH et de la diffraction aux rayons X (DRX) ont fait ressortir la nature basique (pH=8,6) de sa surface avec la présence de constituants importants de l'argile définissant son pouvoir de rétention, Bien qu'il y est des impuretés revenant à sa formation à partir du milieu naturel d'où elle provenait.

Les essais d'adsorption en batch ont été utilisés pour étudier la complexité des interactions entre l'argile et le cadmium mais aussi entre le charbon actif et ce même métal. D'une part par des études de cinétiques d'adsorption, d'autre part, par des études mettant en évidence le rôle de la température, de la concentration initiale, du pH et de la masse de l'adsorbant sur la rétention du cadmium sur ces deux matrices.

Les performances d'élimination des deux supports sont différentes. Les résultats de la cinétique ont montré que la rétention des métaux est très rapide, et presque instantanée pour l'argile où l'équilibre est atteint au bout de 30 min, contrairement au CAG où l'équilibre n'est atteint qu'au bout de 60 min. Ce temps est plus au moins élevé comparé aux autres charbons commerciaux. Aucune hypothèse concluante n'a été tirée pour expliquer la différence de performance.

Le modèle de pseudo second ordre de type (1) représente mieux la cinétique pour les deux matrices avec des coefficients de corrélation  $R^2=0,999$  pour l'argile, et de  $R^2=0,998$  pour le charbon. Cela montre une bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle qui suggère qu'une molécule de soluté réagit avec deux sites d'adsorption et que la fixation des métaux lourds est attribuée en majeure partie à la chimisorption.

Concernant l'étude de la modélisation des isothermes, elle a démontré que c'est le modèle de Temkin qui convient à la modélisation de l'adsorption dans le cas de l'argile avec un  $R^2=0,9814$  ce qui nous laisse penser qu'il y aurait une existence d'interaction indirecte adsorbat-adsorbat. Alors que dans le cas du charbon c'est le modèle de Langmuir (2) avec un  $R^2= 0,9692$  et qui se traduit par une adsorption en monocouche et des sites de sorption

énergétiquement homogènes. Le coefficient de partage K constitue un indicateur des interactions des éléments avec les matrices. Il s'est avéré que l'adsorption du cadmium semble se faire en présence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

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 du charbon 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  $H^+$  pour ces sites à pH basique. Pour le charbon l'adsorption atteint un optimum à pH=6 puis décline cela est peut-être dû à une précipitation du cadmium provoquée par une formation de complexes hydroxydes.

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

La comparaison des résultats de rétention du cadmium à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) relève des écarts peu importants supposant que l'augmentation de la température diminuerait légèrement l'adsorption pour l'argile, alors que pour le charbon on remarque une légère diminution allant de 20 °C à 30 °C et une stabilisation à partir de 30°C du taux d'adsorption.

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

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

Pour finir, il serait intéressant de poursuivre cette étude et d'approfondir nos connaissances sur cette argile en essayant de la combiner avec le charbon actif déjà utilisé (en comparaison dans la présente étude) afin de combler le déficit de chacun et d'aboutir à un rendement optimal et ce en combinant leurs différents modes d'adsorption.

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 de purifications 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*

**Abdeselem, 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.

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

**Adebowale, K.O., Unuabonah, I.E., Olu-Owolabo, B.I. (2006).** The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on Kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials. B 134:130-139.

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

**Assassi, F. (2010).** Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée. Thèse de magister. Spécialité chimie. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran à Mohammed BOUDIAFI.

**Atun, G. Bodur, N., 2002.** Retention of Cs on zeolite, bentonite and their mixture. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 235: 275-279.

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

**Badmus, M. A. O., Audu, T. O. K., Antaya, B. U. (2007).** Removal of lead ion from industrial wastewaters by activated Carbon prepared from periwinkle shells (*Typanotonus fascatus*), Turkish J. Eng. Env. Sci. 31: 251-263.

**Baes, G.B., Mesmer, R.E., 1976:** Hydrolysis of cations. John Wiley and Sons, New York.

**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. A6N°27 Volume-B : 57-62.

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

**Bayard, R. (1997).** Etude de l'adsorption/désorption des polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Doctorat en science et technique des déchets. L'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon. France.

**Belkharchouche, D. (2010).** Adsorption du bore par les alumines modifiées, magister en chimie analytique physique et environnement. Université Mentouri. Constantine.

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

**Benalia, S. (2006).** Etude cinétique de la fixation du  $Cd^{+2}$  sur une bentonite algérienne activée par l'acide sulfurique ou pontée. Ingéniorat d'état en chimie industrielle. Université Saad Dahleb. Blida.

**Benfield L. D, Judkins J.F., Weand B. L. (1982).** Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J). 07632.

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

**Benssalem, S. (2010).** Elimination du plomb sur des diatomées fossiles. Thèse de magister. ENSSMAL.

**Berka, N. (2008).** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur  $TiO_2$  supporté. Thèse de doctorat. Université IBN ZOHR. Agadir. Maroc.

**bhattacharyya, K.H., Sen Gupta, S. (2007).** adsorptive accumulation of Cd (II), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from water on montmorillonite: influence of acid activation, *Journal of Colloid and Interface Science*. 310: 411-424.

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

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

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

**Brunauer, S., Deming, S.L., Deming, W.E., Teller, E. (1940).** On a theory of Van Der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemical Society*. 62: 1723-1732.

**Cagnon, B., Py, X., Guillot, A. (2002).** Etude de la cinétique de carbonisation de la noix de coco. *Materiaux. IMP-CNRS*.

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

**Chamley, H. (2000).** Base de sédimentologie 2<sup>e</sup> édition. Ed : Dunod.

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

**Campbell, P.C.G et Tessier, A. (1994).** Geochemistry and bioavailability of trace metals in sediments. Aquatic ecotoxicology: fundamental concepts and methodologies. Vol.1: 125-148.

**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.

**Christman R.F, Minear R.A. (1971).** Organics in lakes. Organic compound in Aquatic Environments. New York.

**Chifolleau, J.F., Gonzalez, J.L., Thouvenin, B. (1999).** Le comportement d'un contaminant métallique en estuaire. IFREMER.

**Cookson, J.T. (1978).** Adsorption Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated Carbon. Carbon adsorption Handbook. Ann Arbor Science. USA.

**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.

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

**De Laat, J. (1988).** Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques : Modèles sur le charbon actif en grain, interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle. Université de Poitiers.

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

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

**Dwivedi, C.P., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Mohan, B.R., Meikap, B.R, Meikap, B.C. (2008).** Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb<sup>+2</sup> removals. Journal of hazardous materials. 156:596-603.

**Echeverria, J., Indurain, J., Churio, E., Garrido, J., 2003.** Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 218: 1756187.

**El-Madani, M. (2004).** Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapgr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapgr et du diuron, Thèse de Doctorat d'état.

**Erdem, M., Ozverdi, A. (2005).** Lead adsorption from aqueous solution onto siderite, *Sep. Purif. Technol*, 42: 259-264.

**Errais, E. (2011)** Réactivité de surface d'Argiles naturelles étude de l'adsorption de colorant anionique, Thèse Doctorat. Université de Strasbourg.

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

**Fripiat, J.J., Gatineau, L. (1984).** Interaction eau- argile, sciences géologiques-minéraux argileux-institut de géologie. Université de Louis Pasteur, Strasbourg.

**Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010).** Insights into modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156: 2-10.

**Gailhanou, H. (2005).** Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. Thèse de doctorat, spécialité : physico- chimie des minéraux et thermodynamique université Paul Cézanne Aix-Marseille III.

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

**Chatain, V. (2004).** Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de Doctorat INSA Lyon.

**Ghorbel-Abid, I., Galai, K., Trabelsi-Ayadi, M. (2010).** retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions by illitic clay as low-cost adsorbant. *Desalination*. 256: 190-195

**Gould, M.S., Genetelli, E.J. (1978).** Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludge. *Water res*, 12(2): 505-512.

**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.

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

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

- Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J.B., Wang, T.K. (1998).** Analytical study of physico-chemical, textural and structural of Kieselguhr. *Analisis Journal*, 26: 8-12.
- Hazourli, S., Ziati, A., Hazourli, A., Cherifi, M. (2007).** Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif. *Revue des énergies renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* : 187-192.
- Ho, Y.S., Mckay, G. (2000).** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34: 735-742.
- INRA. (1995).** Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épurations urbaines. Institut de la Recherche Agronomique. France.
- Irdem, B., Özcan, A., Gök, Ö., Özcan, A.S.(2009).** Immobilization of 2, 2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior Copper (II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, 136: 418-426.
- Keraghel, M., khelfani, D. (2011).** Etude de la valorisation d'une biomasse marine, *Posidonia oceanica*, en tant que biosorbant des ions métalliques  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  et  $Cd^{+2}$ . Mémoire d'ingénieur en sciences de la mer. Option Environnement. ENSSMAL.
- Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y.S., Mcminn, W.A.M. (2004).** Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*. 99:177-184.
- Kwolek, T., Hodorowicz, M., Stadnicka, k., Czapfiwicz, J. (2003).** Adsorption isotherms of homologous alkydimethylzylamonium bromides on sodium montmorillonite. *Journal coll. Interf. Sci.* 264: 14-19.
- Lahmer, N., 2010 :** Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu, et Cd en surface d'une matrice de type sédiment, Thèse Magister. ENSSMAL. Algérie.
- Lagergren, S., Sevenska, B. K. (1898).** *Ventempskapakahandl*, vol. 24.
- Low, K.S.; Lee, C.K. et Leo, A.C., 1995:** Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. *Bioresour. Technol.* 51: 277-231.
- Mckay, G., Blair, H.S., Gardner, J.R. (1982).** Adsorption of dyes on chitin. Equilibrium studies. *J.App. polym. Sci.* 27: 3043-3057.
- Matson J. S., Mark H. B. (1971).** Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Marot, F. (1998).** Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métallique. Thèse de Doctorat BRGM Paris.
- Martin-Garin, A., Simon, O. (2004).** Fiche radionucléide : Cadmium 109 et environnement. IRSN.
- Mc Kenzie, R.C. (1975).** The classification of soil silicates and oxydes. In soil component vol 2: inorganic component. Ed: Gieseking, J.E. Spring-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg.

**Mekaoui, M. (2001).** Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Methylé (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'État.

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

**Mellah, A., Chegrouche, S., Setti, L. (1994).** Prétraitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes algériennes. *International Journal of Mineral Processing*. 41 : 295-303.

**Millot, G. (1964).** Géologie des argiles. Ed. Masson. Paris.

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

**Moraes, D.S., Angelica, R.S., Costa, C.E.F., Rocha Filho, G.N., Zamian, J.R. (2010).** mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon, Northern Brazil. *Applied Clay Science*. 48: 475-480.

**Murugesen, A., Ravikumar, L. (2011).** Removal of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyazomethineamides: equilibrium and kinetic approach. *Desalination journal* 271 (199-208): 10.1016.

**Naseem, R., Tahir, S.S. (2005).** Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res*, 35(16): 3982-3986.

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

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

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

**Purna Chandra Rao, G., Styavenia, S., Ramesha, A., Seshaiaha, K., Murthy, K.S.N., Choudary, N.V. (2006).** Sorption of cadmium and zinc from aqueous solution by zeolite 4 A, Zeolite 13 X and bentonite. *J. Environ. Manage*, 81:265-172.

**Qadeer, R., Rehan, A.H. (2002).** A study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. *Turk J Chem*. 26: 357-361.

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

**Rebert, M. (1996).** Le sol-interface dans l'environnement. Ressource pour le développement, Ed. Masson. Paris.

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

**Sarkar, M., Sarkar, A.R., Goswami, J.L., 2007.** Mathematical modeling for the evaluation of Zinc removal efficiency on clay sorbent. Journal of Hazardous Materials. 149: 666-674.

**Seiber, J.N., Ragsdale, N.N., Kuhr, R. J. (1987).** Acs. Symposium series. 336: 80-105.

**Sekirifa, M.L., Hadj-Mohammed, M. (2005).** Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. Sciences et Technologies. B-N°23 : 55-59.

**Sen, T.K., Gomez, D. (2011).** Adsorption of zinc ( $Zn^{+2}$ ) from aqueous solution on natural bentonite. Desalination. 267: 286-294.

**Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K. G. (2008).** Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. Journal of Environmental Management 87: 466-478.

**Serpaud, B., Al-Shukry, M., Casteigneau, M., Matejka, G. (1994).** Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd, et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : Rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Revue des Sciences de l'Eau. 7: 343-365.

**Chantawong, V., Harvey, N.W., Bashkin, V.N., 2003.** Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay. Water, Air and Soil Pollution. 148, 1116-1125.

**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, 1376-1382.

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

**Slasli, M.A. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux. Approche théorique et expérimentale. Université de Neuchâtel. France.

**Sprynskyy, M. (2009).** Solid-liquid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge. Journal of Hazardous Materials, 161: 1377-1383.

**Tidjani-Athamani, H. (2008).** Géochimie et pollution par les métaux lourds dans les sédiments profonds de la mer méditerranée. ENSSMAL. Algérie.

**Thuc, C.-N.H., Grillet, A.C., Reinert, L., Ohashi, F., Thuc, H.H., Duclaux, L. (2010).** Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonite. Applied Clay Science. 49: 229-238.

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

**Unuaboah, E.I., Adebawale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Yang, L.Z., Kong, L.X. (2008).** adsorption of Pb (II) and Cd(II) from aqueous solution onto sodium tetraborate- modified kaolinite clay : equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy.* 93: 1-9.

**Viallis, H. (2000).** interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures alcalins. Analogie avec les argiles. Doctorat en chimie- physique. URF sciences et techniques. Université de Bourgogne.

**Viera, M.G.A., Almeida Neto, A. F., Gimenes, M.L., Da Silva, M.G.C. (2010).** removal of nickel on bore bentonite calcined clay in porous bed. *Journal of Hazardous Materials.* 176: 109-118.

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

**Yang, S., Li, J., Lu, Y., Chen, Y., Wang, X. (2009).** Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: effects of PH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. *Applied Radiation and Isotopes.* 67: 1600-1608.

**Zheng, L., Dang, Z., Yi, X., Zhang, H. (2010).** Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution using modified corn stalk, *Journal of Hazardous Materials* 176: 6506656.

### *Sites internet :*

- [www.ages.ulg.ac.be/cours/argiles/argiles-chap.pdf](http://www.ages.ulg.ac.be/cours/argiles/argiles-chap.pdf)
- [www.bioelec.ch/cem/sante/metaux\\_lourds.html](http://www.bioelec.ch/cem/sante/metaux_lourds.html)
- [culturesciences.chimie.ens.fr/node/1056](http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/1056)
- <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm#ixzz1uYyggvK2>

# Glossaire

**Aire spécifique** (surface spécifique) : correspond à l'aire géométrique externe ainsi qu'à l'aire interne du solide qui rend compte des irrégularités de la surface à l'échelle moléculaire ainsi que de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse.

**Bioaccumulation** : La capacité de certains organismes à absorber et concentrer certaines substances chimiques rares dans l'environnement.

**Biomagnification** : Le processus par lequel le taux de certaines substances croît à chaque stade du réseau trophique.

**Dyspnée** : difficulté à respirer qui accompagne les infections respiratoires et cardiaques.

**Galvanisation** : Technique de revêtement d'un métal par immersion dans un bain de zinc fondu pour empêcher l'oxydation.

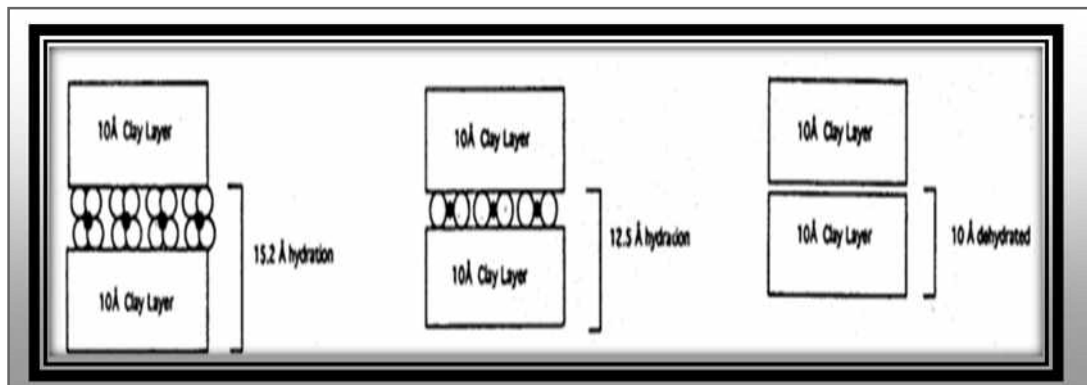
**Métallurgie** : Technique de fabrication des métaux.

**Ostéoporose** : Déminéralisation du squelette causée par la raréfaction de la trame protéique de l'os. Cela fragilise l'os.

**Ostéomalacie** : Déminéralisation du squelette causée par une mauvaise fixation phosphocalcique sur la trame protéique de l'os. Elle produit un ramollissement généralisé des os.

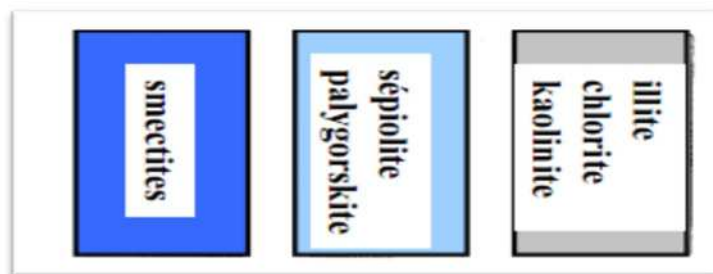
**Subléthal** : Relatif à une quantité toxique proche de celle qui produirait la mort, ou l'arrêt d'un processus vital.

*ANNEXES*



**Figure 01** : Capacité d'adsorption de l'eau par les particules argileuses.

(Source : Cours de géochimie environnementale.argile.com).



**Figure 2** : Les familles des minéraux argileux selon leur capacité de gonflement.

(Source : Cours de géochimie environnementale.argile.com).

**Tableau01** : Principales caractéristiques des 03 familles d'argiles.

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



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

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

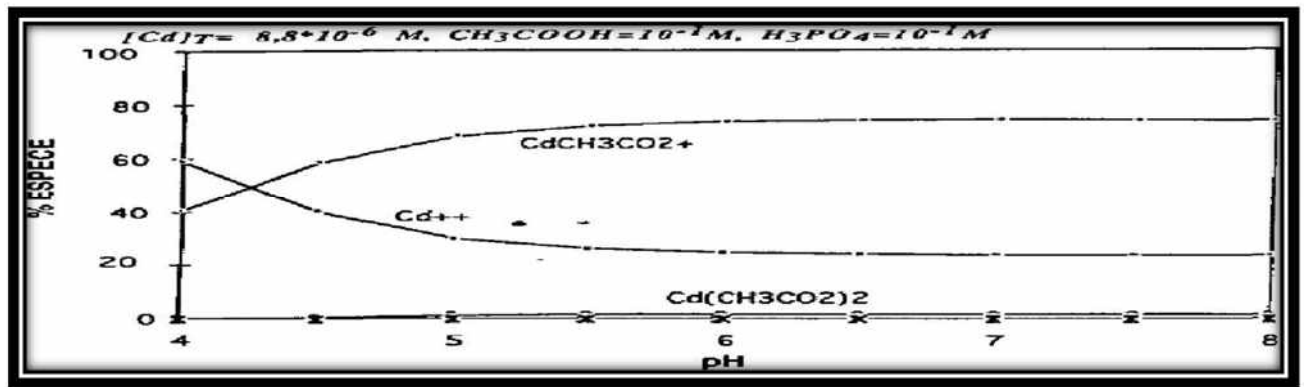
**Tableau 03** : Principales utilisations du cadmium (Miquel, 2001).

Cadmium	Pourcentage (%)
Production mondiale	20 m.t
Batteries et accumulateurs	70
Pigments	13
Plasturgie	8
Autres	9

**Tableau04** : Apport du cadmium par l'alimentation (Miquel, 2001)

	Cadmium (µg/kg ou µg/l)
Mesure :	
Moyenne par repas	9
Variation V. P. L.	8,5-11-7,5
Valeurs minimum-maximum	1-251
Apport journalier solide	18
Apport journalier liquide	5
Dose journalière ingérée	23
Dose hebdomadaire ingérée (HDI)	161
Seuils de recommandations	
Dose hebdomadaire tolérable (DHT)	7µg/kg
Soit pour une personne de 60 kg	420
Equivalent par repas (d)	30
Seuil à surveiller (d/2)	15
Nombre de repas dépassant le seuil (calculé sur apport solide)	11,6% dont 30% contiennent des produits de la mer.
DHI/DHT	38%

V. P. L. : Repas à base de viande, de poulet ou de légumes.



**Figure03** : Diagramme de spéciation de cadmium en fonction de pH.

Le Cd existe essentiellement sous formes,  $Cd^{++}$  et  $Cd(CH_3CO_2)^+$ , les autres complexes,  $Cd(OH)^+$ ,  $Cd(OH)_2$ ,  $Cd(OH)_3^-$ ,  $Cd(OH)_4^-$ ,  $Cd_2(OH)^{+++}$ ,  $Cd(CH_3CO_2)_2$ ,  $Cd(CH_3CO_2)_3^-$  et  $Cd(CH_3CO_2)_4^-$  sont négligeables.

**Tableau05** : Intoxication chez l'homme par le cadmium.

Intoxication aiguë	Intoxication chronique
<p>Par Ingestion (aliments acides conservés dans des boîtes cadmiées) : gastro-entérite sévère.</p> <p>Par inhalation : dyspnée, toux productive, brûlures rétro-sternales. Un œdème pulmonaire.</p>	<p>Rhinopharyngite chronique avec perte de l'odorat, s'accompagnant de maux de tête, de fatigue, de vertiges. Parfois un liseré particulier (jaune) existe au niveau des gencives.</p> <p>Déminéralisation avec augmentation du risque de fracture chez les femmes à la ménopause.</p> <p>Perte calcique urinaire (Cd interférant avec le métabolisme du Ca de la vitamine D et du collagène).</p>

:

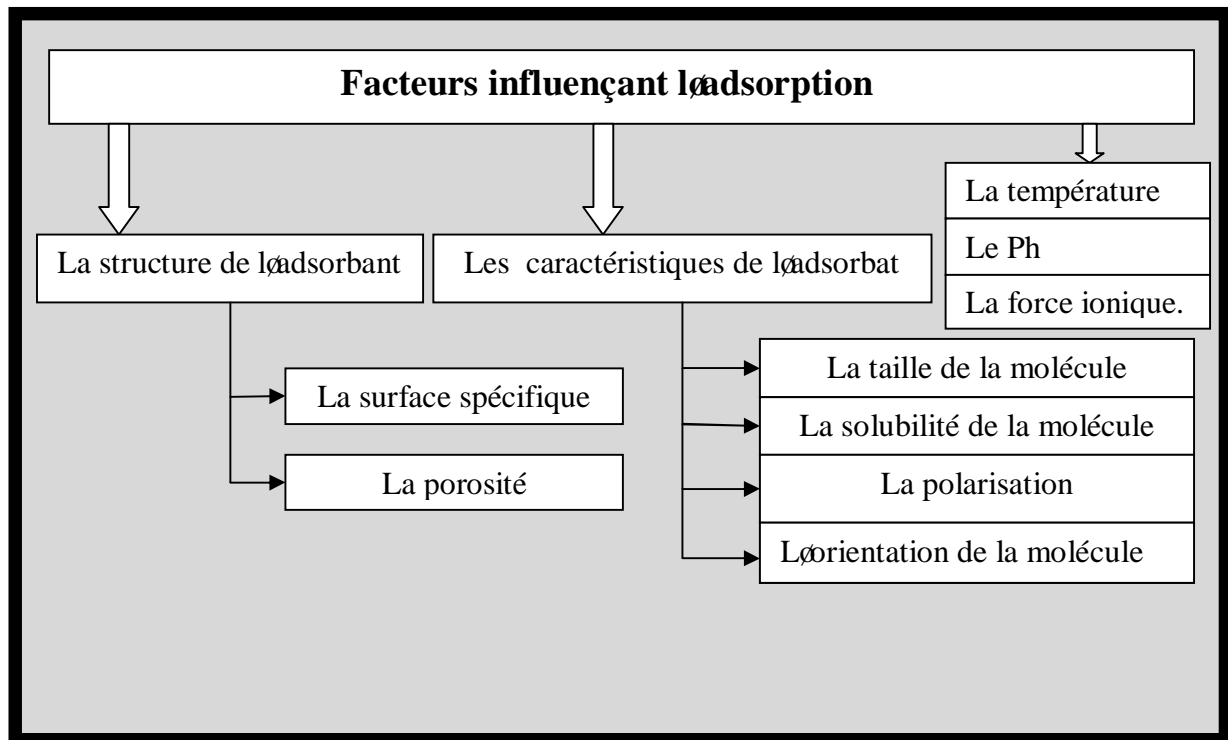
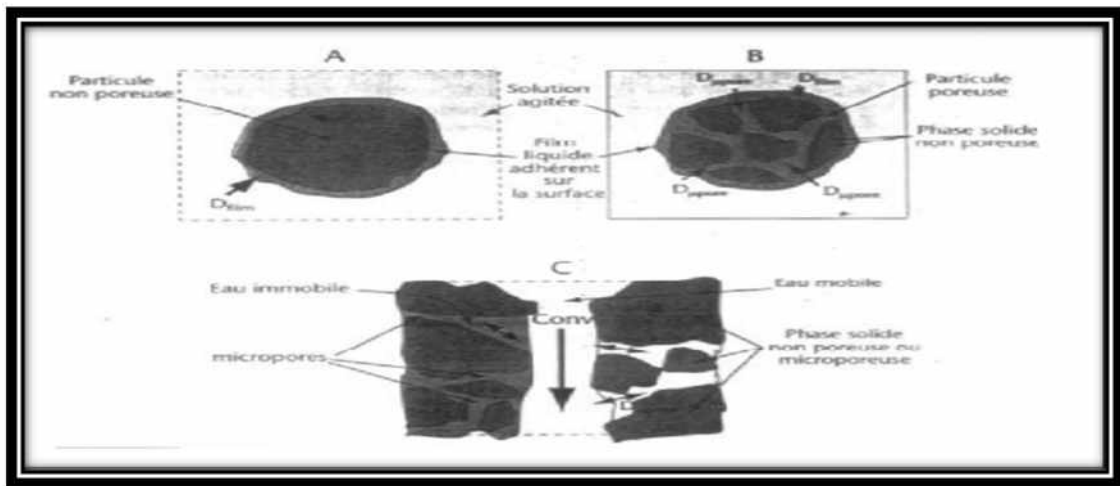


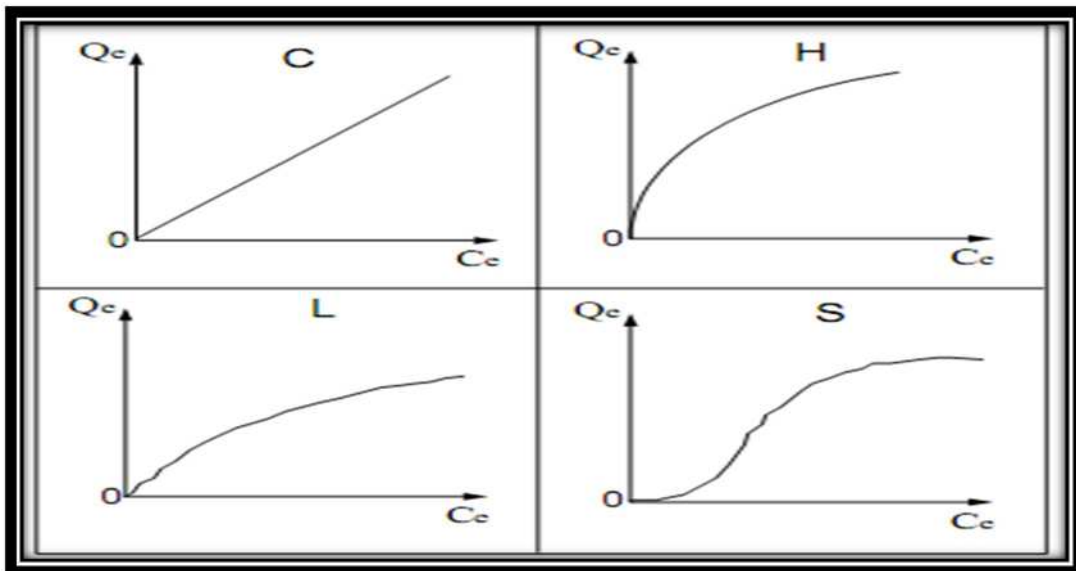
Figure 04 : Les facteurs influençant l'adsorption.

Tableau06 : les systèmes d'adsorption.

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

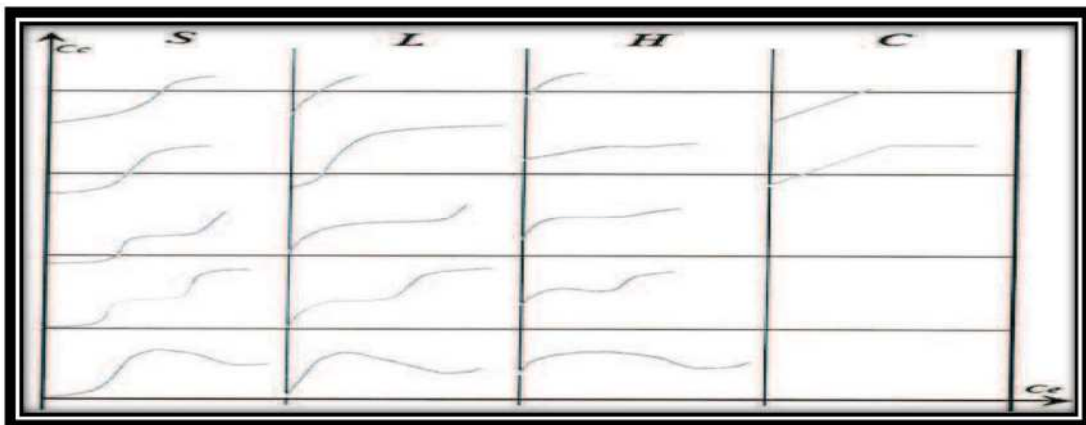


**Figure05** : Différent système de rétention (Gherbi, 2008).  
**A:** particule non poreuse, **B:** particules poreuses, **C:** milieux poreux structuré.



**Figure06** : Classification des isothermes d'adsorption d'après Gille et all (1960).

Source : Slasli, 2002.



**Figure07:** Classifications des isothermes d'après Gille et al(1960).

Source :Slasli, 2002.

Ces classes sont elle même divisées en sous groupes suivants les caractéristiques des isothermes à concentrations élevée :

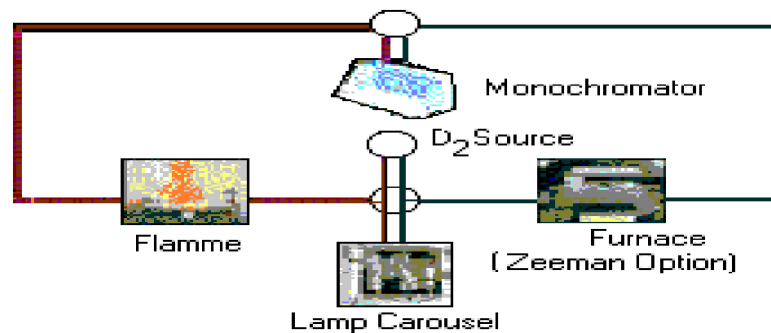
- Sous groupe 1 : Isothermes incomplètes ;
- Sous groupe 2 : Isothermes à palier ;
- Sous groupe 3 : Isotherme à point d'inflexion ;

## Présentation de l'appareillage Spectrométrie d'absorption atomique SAA :

Tous les spectromètres d'absorption atomique possèdent :

- Un générateur de photons ;
- Une lampe à cathode creuse spécifique à chaque élément ;
- Un nébuliseur (pneumatique ou ultra-sons) ;
- Un monochromateur afin d'éliminer les lumières parasites ;

Ces composants sont placés comme le montre la figure suivante



**Figure 05:** Schéma de fonctionnement d'un spectromètre d'absorption atomique

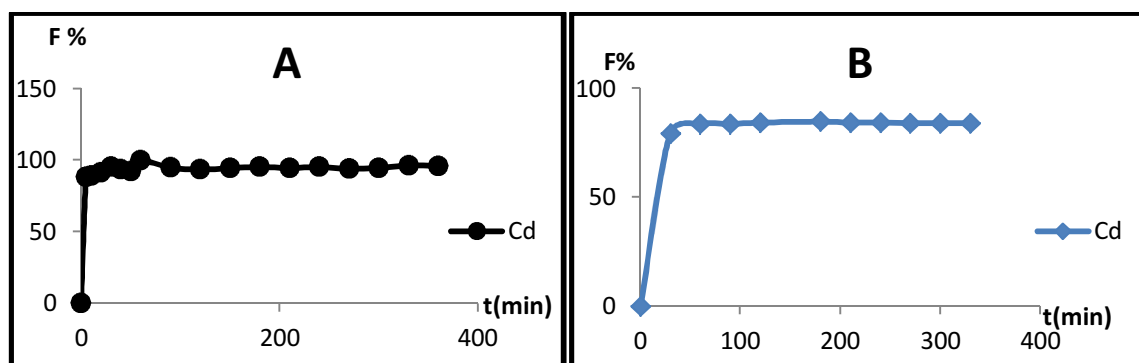
Le spectromètre utilisé au centre de recherche nucléaire de Bérine est de marque SOLAR et de type M6 (voir figure)



**Figure 06 :** Spectrométrie d'absorption atomique. (AA40)

**Tableau07** : Résultats de calcul des  $Q_t$  (mg/g) et des  $F(\%)$  du  $Cd^{+2}$ ;  $T=20\ ^\circ C$  ;  $m=500mg$  ;  $pH=5\pm 0.5$  ; temps de contact total 6h ;  $C_0= 36,5\ mg/L$ .

t(min)	$C_t(mg/L)$		$Q_t(mg/g)$		$F(\%)$	
	Argile	CAG	Argile	CAG	Argile	CAG
	0	0	-	0	-	0
5	32,265	-	3,2265	-	88,3754691	-
10	32,517	-	3,2517	-	89,0657098	-
20	33,345	-	3,3345	-	91,3336438	-
30	34,9025	7,532	3,49025	2,8977	95,5997151	79,3694705
40	34,243	-	3,4243	-	93,7933112	-
50	33,777	-	3,3777	-	92,5169136	-
60	36,452	5,9725	3,6452	3,05365	99,8438741	83,64102
90	34,6025	5,9485	3,46025	3,05605	94,7779999	83,7067572
120	34,134	5,7585	3,4134	3,07505	93,4947547	84,2271769
150	34,461	5,562	3,4461	3,0947	94,3904243	84,7654003
180	34,775	5,562	3,4775	3,0947	95,2504862	84,7654003
210	34,481	5,7595	3,4481	3,07495	94,4452053	84,2244378
240	34,7695	5,7745	3,47695	3,07345	95,2354214	84,1833521
270	34,3405	5,813	3,43405	3,0696	94,0603687	84,0778986
300	34,4775	5,8955	3,44775	3,06135	94,4356186	83,8519269
330	35,168	5,8015	3,5168	3,07075	96,3269331	84,1093977
360	35,0415	*	3,50415	*	95,9804432	*



**Figure07** : Représentation graphique des rendements de fixation (%) du  $Cd^{+2}$  sur l'argile(A) et le CAG(B) en fonction de temps du temps (min).

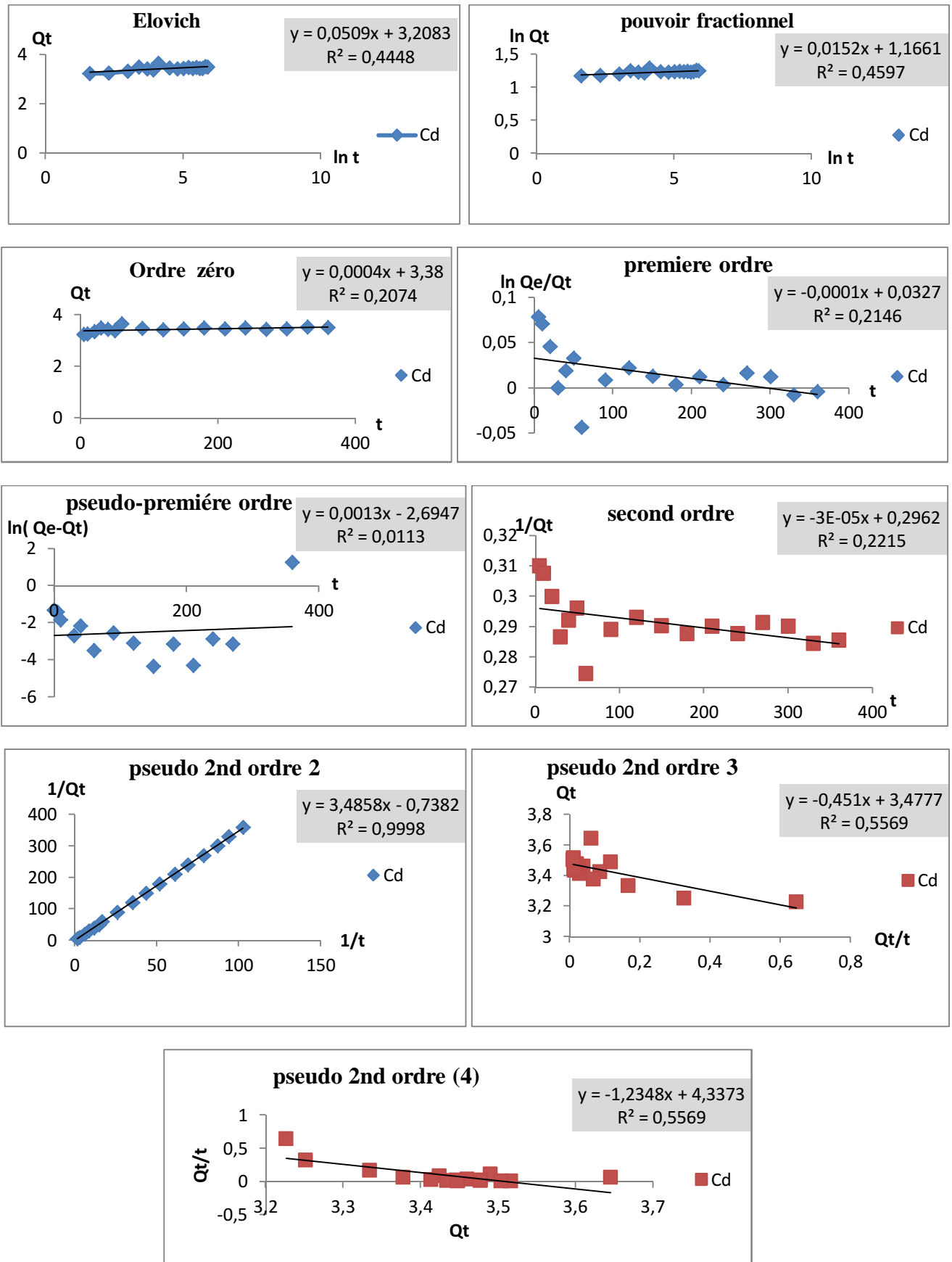
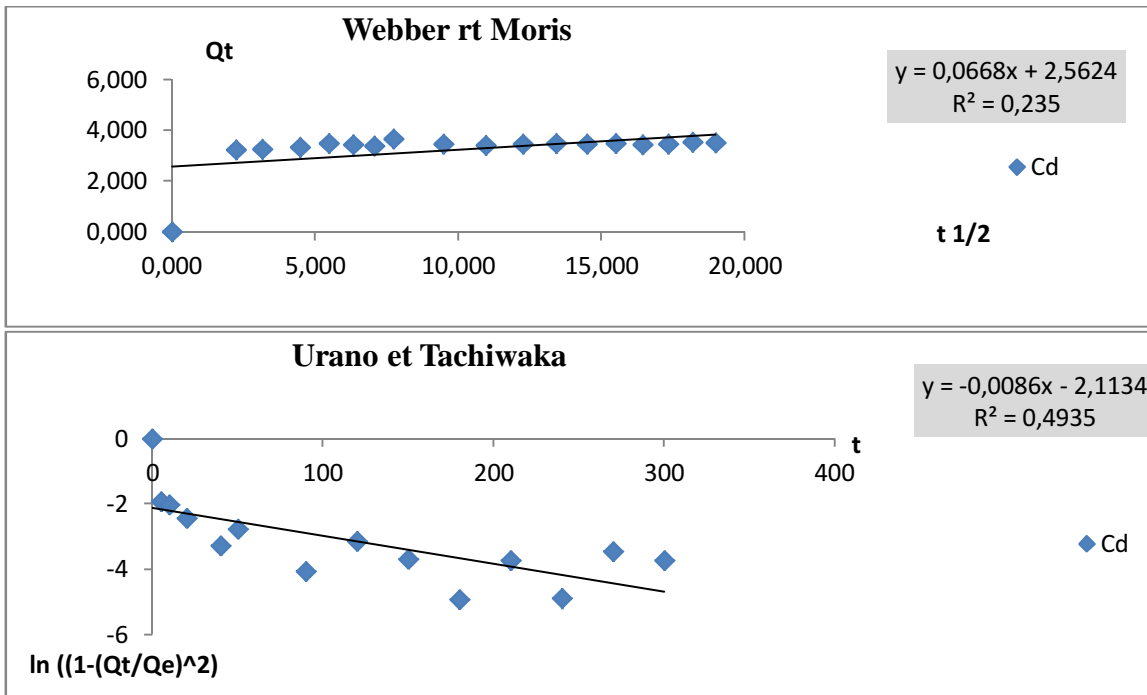
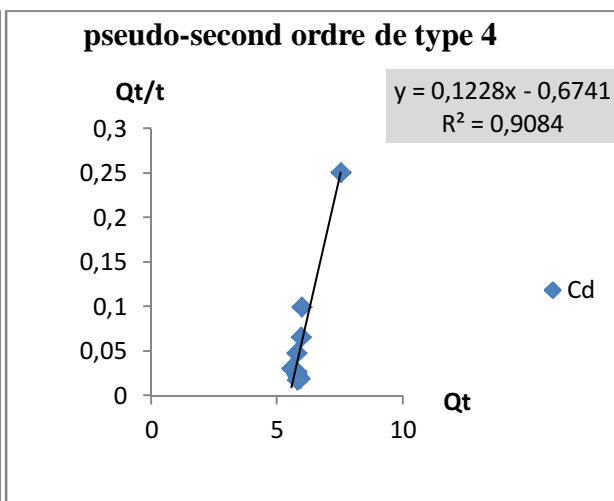
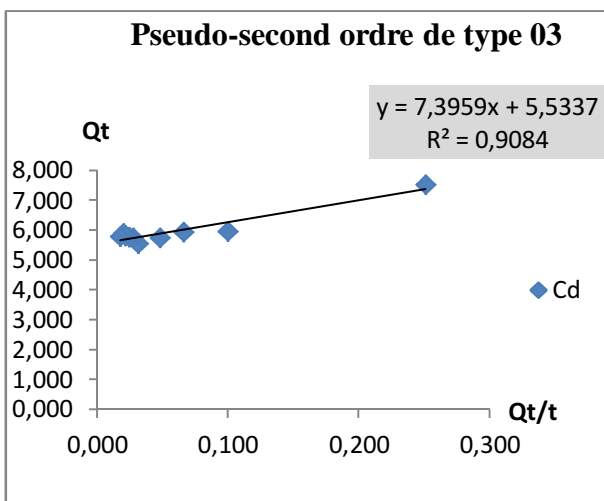
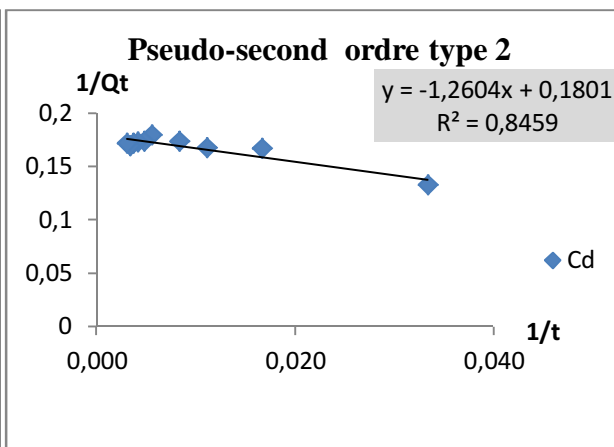
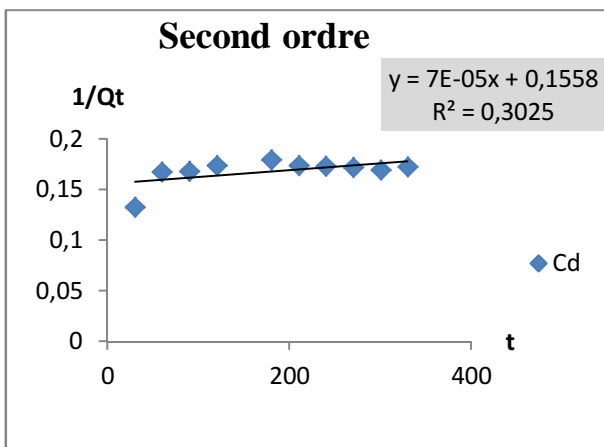
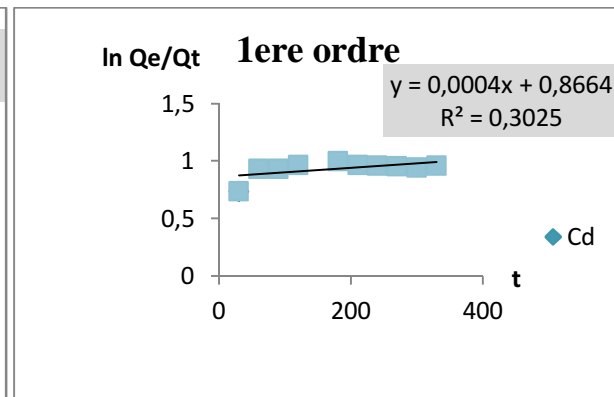
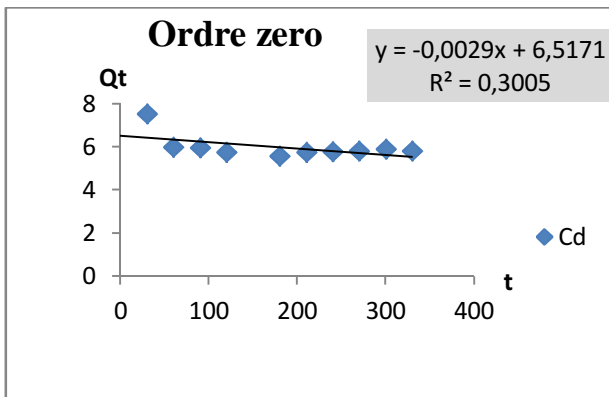
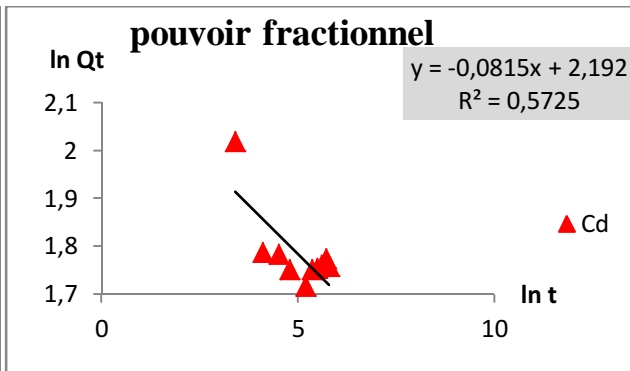
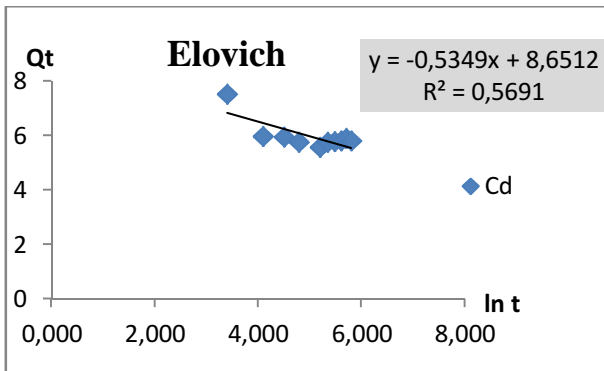


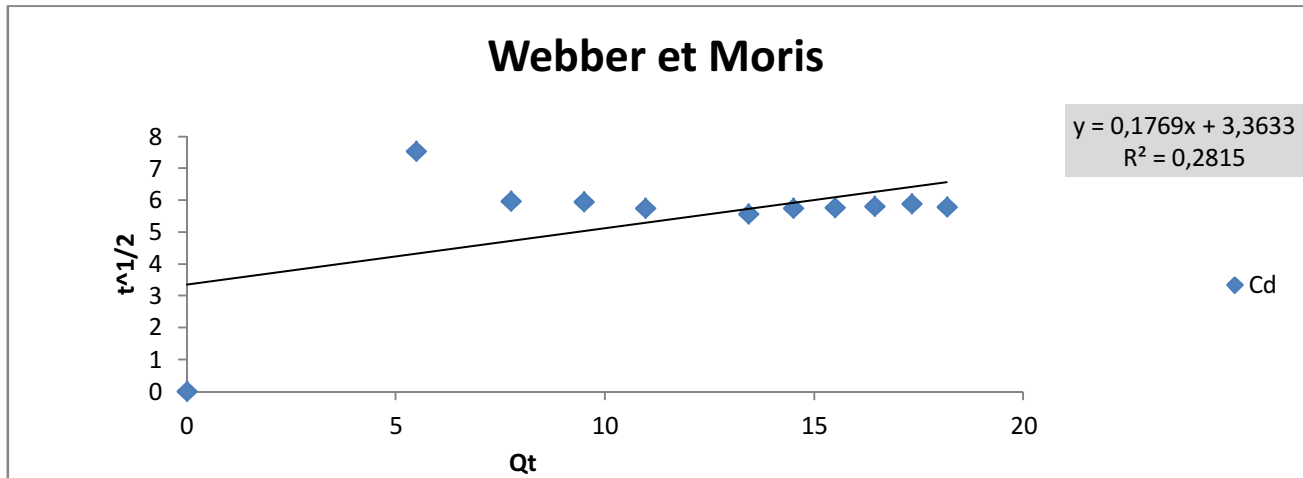
Figure 08 : Représentation graphique des modèles cinétiques basés sur la composition des milieux de l'adsorption du Cd sur l'argile.



**Figure09** : Représentation graphique des modèles cinétiques basés sur la diffusion des de l'adsorption du Cd sur l'argile.



**Figure 10:** Représentation graphique des modèles cinétiques basés sur la composition des milieux de l'adsorption du Cd sur CAG.



**Figure11:** Représentation graphique des modèles cinétiques basés sur la diffusion des de l'adsorption du Cd sur CAG.

**Tableau08** : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd<sup>+2</sup> sur l'argile par les modèles à trois paramètres.

Modèle	Equation linéaire	Métal	R <sup>2</sup>	NSD	ARE
Eloviche	$Q_t = Q_e \ln(k_1 t) + \ln(t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,4448	2,135	0,034
Pouvoir fractionnel	$\ln Q_t = \ln(K) + (1/n) \ln(t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,4597	2,143	0,0376
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - K_0 t$	Cd <sup>+2</sup>	0,2074	61,5802	51,900
1 <sup>er</sup> ordre	$\ln(Q_e/Q_t) = (k_1 t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,2146	6,441	3,559
Pseudo première ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_{1P} t$	Cd <sup>+2</sup>	0,0113	88,258	78,993
Second ordre	$(1/Q_t) = (1/Q_e) + K_2 t$	Cd <sup>+2</sup>	0,2215	257,63	256,95
Pseudo second ordre type 02	$1/Q_t = (1/K_{2P} Q_e^2) * (1/t) + (1/Q_e)$	Cd <sup>+2</sup>	0,9998	35,84	30,12
Pseudo second ordre type 03	$Q_t = Q_e - (1/K_{2P} Q_e) * (Q_t/t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,5569	0,197	0,0478
Pseudo second ordre type 04	$Q_t/t = (K_{2P} Q_e^2) - (K_{2P} Q_e * Q_t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,5569	11,15	7,12
Webber et Morris	$Q_t = K_p t^{1/2} + C$	Cd <sup>+2</sup>	0,235	13,15	10,15
Urano Tachikawa	$\ln((1/(Q_t/Q_e)^2) - (4 * D_u / 2.3 * d_p^2) * t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,4935	18,13	8,12

**Tableau09** : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du Cd<sup>+2</sup> sur le CAG par les modèles à trois paramètres.

Modèle	Equation linéaire	Métal	R <sup>2</sup>	NSD	ARE
Eloviche	$Q_t = Q_e \ln(k_1 t) + \ln(t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,5691	5,480	3,13
Pouvoir fractionnel	$\ln Q_t = \ln(K) + (1/n) \ln(t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,5725	187,701	185,53
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - K_0 t$	Cd <sup>+2</sup>	0,3005	9,25	7,67
1 <sup>er</sup> ordre	$\ln(Q_e/Q_t) = (k_1 t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,3025	6,694	4,321
Pseudo première ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_{1P} t$	Cd <sup>+2</sup>	-	-	-
Second ordre	$(1/Q_t) = (1/Q_e) + K_2 t$	Cd <sup>+2</sup>	0,3025	27,017	25,85
Pseudo second ordre type 02	$1/Q_t = (1/K_{2P} Q_e^2) * (1/t) + (1/Q_e)$	Cd <sup>+2</sup>	0,8459	29,214	26,13
Pseudo second ordre type 03	$Q_t = Q_e - (1/K_{2P} Q_e) * (Q_t/t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,9084	65,629	62,302
Pseudo second ordre type 04	$Q_t/t = (K_{2P} Q_e^2) - (K_{2P} Q_e * Q_t)$	Cd <sup>+2</sup>	0,9084	186,13	184,12
Webber et Morris	$Q_t = K_p t^{1/2} + C$	Cd <sup>+2</sup>	0,2815	18,15	16,41
Urano Tachikawa	$\ln((1/(Q_t/Q_e)^2) - (4 * D_u / 2.3 * d_p^2) * t)$	Cd <sup>+2</sup>	-	-	-



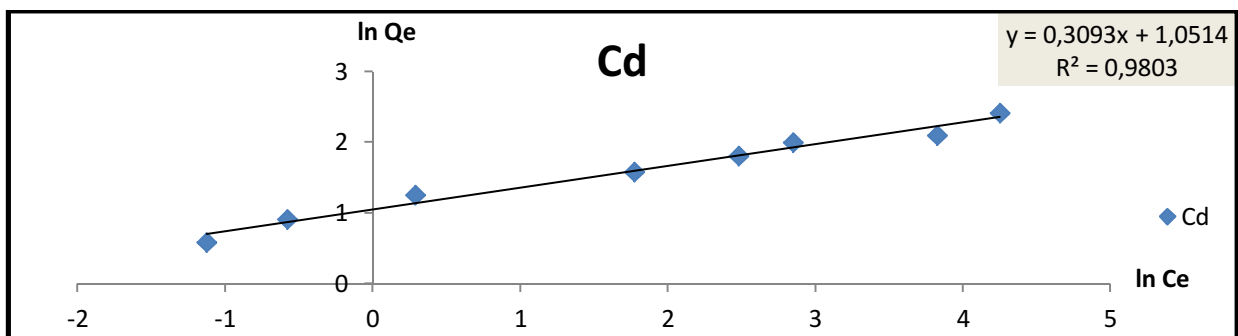
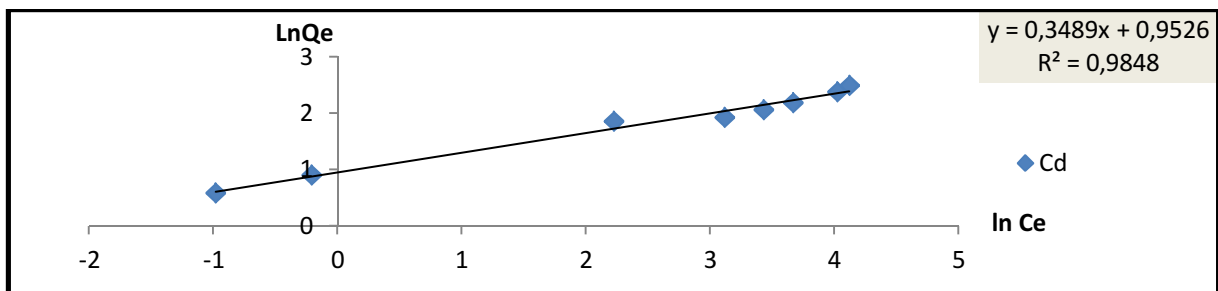
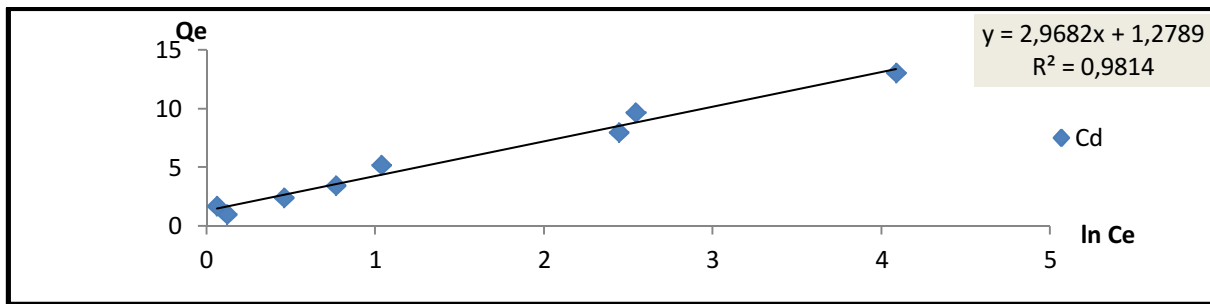


Figure 14 : Représentation graphique du modèle de Freundlich. Modélisation de l'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur l'argile à  $40^{\circ}\text{C}$ .

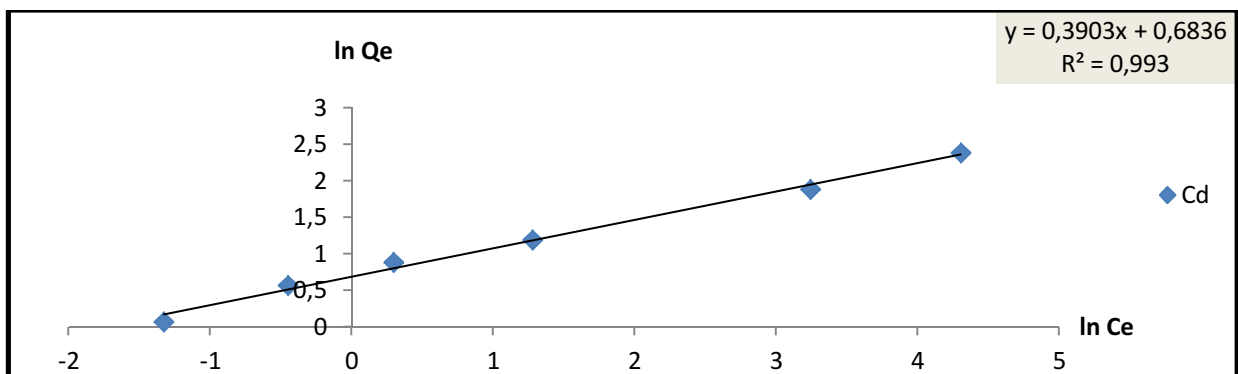
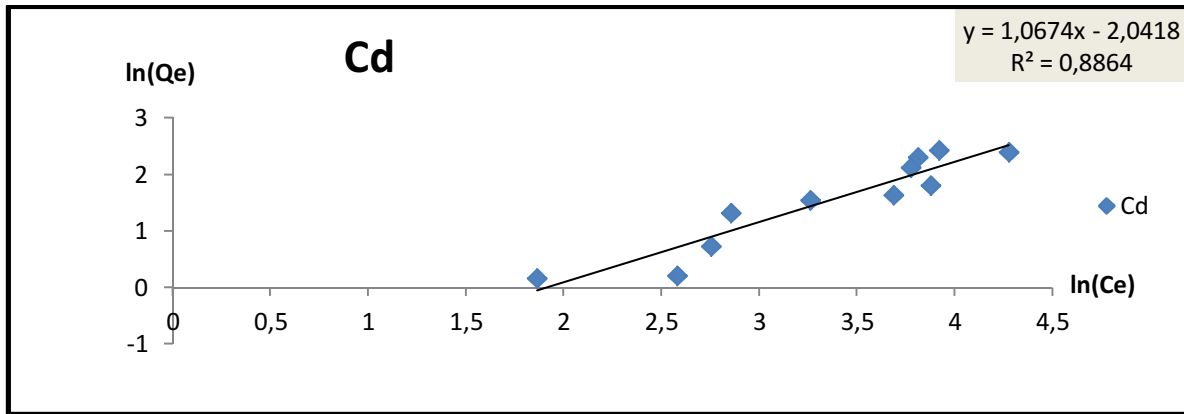
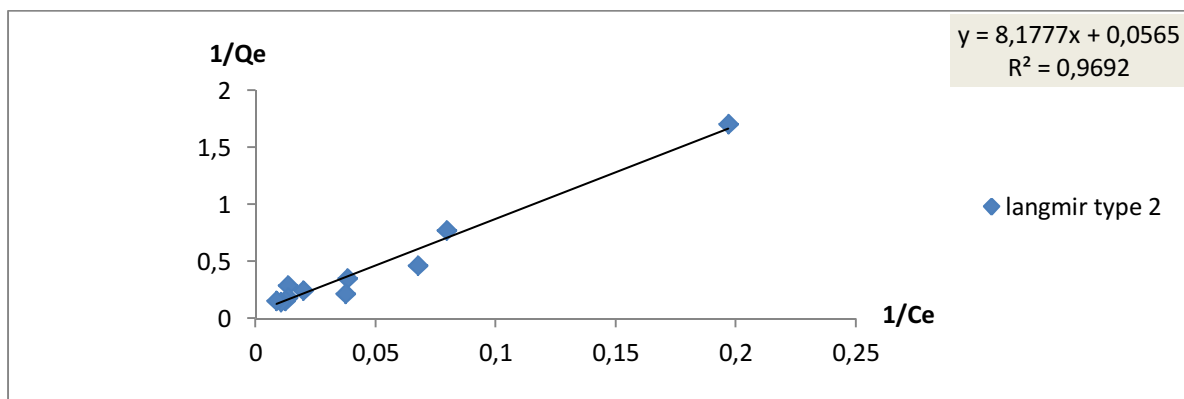


Figure 15 : Représentation graphique du modèle de Freundlich. Modélisation de l'adsorption du  $\text{Cd}^{+2}$  sur l'argile à  $50^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 16 :** Représentation graphique du modèle de Freundlich. Modélisation de l'adsorption du  $Cd^{+2}$  sur le CAG à  $20^{\circ}C$ .



**Figure 17 :** Représentation graphique du modèle de Freundlich. Modélisation de l'adsorption du  $Cd^{+2}$  sur le CAG à  $30^{\circ}C$ .

**Tableau 12** : résultat de calcul de facteur de séparation  $R_L$  du l'adsorption de  $Cd^{+2}$  sur le CAG à 20 °C et 50 °C.

$C_0$	$R_L$ (20 °C)	$R_L$ (50 °C)
10,93	0,041	0,002
18,23	0,025	1
25,52	0 ,018	0 ,954
36,45	0 ,013	0,027
54,69	0 ,0080	0,019
72,92	0,006	0,339
91,15	0 ,006	0 ,368
109,38	0,005	0,026
127 ,61	0 ,004	0,021
145,84	0,004	0,207
164,07	0 ,003	0,226
182,3	0,003	0,026

**Tableau 10 :** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur l'argile par les modèles à deux paramètres.

Isothermes	Freundlich			Langmuir 1			Langmuir 2			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	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	0,7458	7 ,327	34,169	0,0554	80,12	14 0,12	0,1291	70,12	120,01	0,9814 *	0,123	3,712	0,977 **	0,987	4,15
30 °C	0,9848 *	3 ,174	7,12	0,9731 ***	7,31	18,02	0,9669 ****	10,15	22,14	0,9872 **	13 ,89	72,82	0,9699 ****	27,08	4,19
40 °C	0 ,9803 *	13,124	119,43	0,9745 **	6,15	13,03	0,9614 ***	12,93	36,152	0,8297 ****	12,12	17,76	0,8296 ****	29,07	302 ,87
50 °C	0,993 *	15,23	70,12	0,9597	19,15	75,3	0,9492	18,07	37,07	0,6873	40,12	67,18	0,6067	30,05	402,182

**Tableau 11 :** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du Cd<sup>2+</sup> sur l'argile par les modèles à deux paramètres.

Isothermes	Freundlich			Langmuir 1			Langmuir 2			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	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	0,9617 **	2,12	12,3	0,8771 *****	3,15	17,12	0,9692 *	1,89	12,31	0 ,931 ***	2,89	13,01	0,931 ***	14,13	18,29
30 °C	0,8864	10,16	37,12	0,0003	26,152	315,012	0,0004	27,657	375,12	0,7075	12,12	14,12	0,7912	13,21	
40 °C	0,8778 ****	22,12	138,14	0,3948	90,12	412,12	0,9166 ***	19,06	90,63	0,9402 *	15,42	52,07	0 ,9193 **	18 ,23	90,12
50 °C	0,9073 ***	14,16	100 ;05	0,5307	85,02	400,12	0,9674 *	10,32	15 ;45	0,93 **	12,14	19 ;13	0,86 ****	30,15	70,2

Modèle le plus adéquat
  les modèles représentatifs
  Cas particulier
 \* Classement des modeles par ordre d'adéquation



**Tableau 13** : Résultat de calcul de la capacité d'adsorption et des rendements de fixation du Cd sur l'argile et le CAG sous l'effet de la variation de la masse.

m (mg)	C <sub>e</sub> (mg/L)		Q <sub>e</sub> (mg/l)		F%	
	Argile	CAG	Argile	CAG	Argile	CAG
50	6,27	31,4	30,239	5,109	82,826	13,994
100	6,088	30	30,421	3,255	83,325	17,828
200	5,428	23,53	31,081	3,245	85,132	35,550
300	4,788	23,16	31,721	2,225	86,885	36,564
400	3,344	19,87	33,165	2,080	90,841	45,575
500	2,397	18,98	34,112	1,753	93,434	48,013
600	2,105	17,1	34,404	1,617	94,234	53,162
700	1,005	17,08	35,504	1,388	97,247	53,217
800	1,087	16,95	35,422	1,222	97,023	53,573
900	0,939	16,72	35,57	1,099	97,428	54,203
1000	0,689	16,5	35,82	1,000	98,113	54,806

**Tableau 14** : Résultat de calcul de la capacité d'adsorption et des rendements de fixation du Cd sur l'argile et le CAG sous l'effet de la variation de pH.

pH	C <sub>e</sub> (mg/L)		Q <sub>e</sub> (mg/g)		F%	
	Argile	CAG	Argile	CAG	Argile	CAG
2	6,476	34,71	3,0033	0,1799	82,261908	82,261908
3	5,605	26,35	3,0904	1,0159	84,6476211	84,6476211
4	4,672	22,13	3,1837	1,4379	87,2031554	87,2031554
5	2,95	13,52	3,3559	2,2989	91,9198006	91,9198006
6	2,313	15,91	3,4196	2,0599	93,6645759	93,6645759
7	1,95	17,33	3,4559	1,9179	94,6588512	94,6588512
8	0,935	22,02	3,5574	1,4489	97,4389876	97,4389876