

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



Mémoire En vue de l'obtention du diplôme de Master en Sciences de la Mer

Option : **Environnement**

Aspect thermodynamique de l'adsorption du cadmium sur différentes argiles brutes Algériennes en milieu aqueux

Présenté par :

M^{lle} BALLA Meriem

Soutenu le 22/10/2013 devant le jury suivant :

M ^r	BELKESSA R.	Professeur	ENSSMAL	Président
M ^r	BOULAHIDID M.	Professeur	ENSSMAL	Examinateur
M ^{me}	BOUBECHICHE	Maître Assistante (A)	ENSSMAL	Examinatrice
M ^{me}	BENTCHIKOU L.	Maître Assistante (A)	ENSSMAL	Promotrice

Promotion : (2012/2013)

Remerciements

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

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

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

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

Un grand merci également à Monsieur BOULAHIDID et Madame BOUBCHICHE 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.

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

Je remercie également Monsieur MELLAH Directeur Général du CRNA Mr. Telmoune SidAli et Mr. Slimani Rachid du laboratoire Torche à plasma, de nous avoir bien accueilli et d'avoir veillé au bon déroulement de notre pratique au sein du Laboratoire.

Une pensée pour toute la promotion 2008 et particulièrement ceux qui m'ont tout au long de ces années accompagné, un remerciement spécial pour la promotion Environnement 2013, à toute personne qui m'a guidé et conseillé jusqu'à aujourd'hui, je les remercie pour leur encouragement et leur soutien.

Au terme de mon travail, je tiens à exprimer toute ma gratitude et à adresser mes vifs remerciements à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidée, de près ou de loin.

Table des matières

Introduction	I
Chapitre I : Synthèse documentaire	2
I.1. Les argiles et le cadmium :	2
1.1. Structure et classification :.....	3
1.2. Familles d'argiles :.....	3
1.2.1. La kaolinite (1/1, d=7 Å) :.....	3
1.2.2. Les illites (2/1, d=10 Å) :.....	3
1.2.3. La vermiculite (2/1, d= 12 Å) :.....	3
1.2.4. Les smectites (2/1, d= 14 Å) :.....	4
1.3. Propriétés des argiles.....	5
I. 2. Le Cadmium :.....	6
2.1. Utilisation du cadmium	6
2.2. Toxicité du cadmium.....	6
I.3. L'adsorption.....	8
3.1. Nature de l'adsorption:.....	8
3.2. Processus d'adsorption	8
3.2. Avantages et inconvénients de l'adsorption	9
3.3. Paramètres affectant l'adsorption.....	9
Chapitre II : Matériel et méthodes	11
II.1. Effet de la température et étude thermodynamique.....	11
1.1. Effet de la température sur l'adsorption.....	11
1.2. La thermodynamique	11
1.2.1. Définition	11
1.2.2. Paramètres thermodynamiques :.....	11
1.2.2.1. L'enthalpie libre de Gibbs :.....	12
II.2. Etude de l'adsorption du cadmium sur l'argile	15
2.1. Cinétique d'adsorption.....	15

2.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	15
2.2. Isothermes d'adsorption.....	16
2.2.1. La modélisation des isothermes d'adsorption :.....	18
2.3. Influence de la quantité d'argile sur la rétention du cadmium.....	19
2.4. Influence du pH sur la rétention du cadmium.....	20
Chapitre III : Résultats et discussion.....	21
III. 1. Etude thermodynamique d'adsorption du Cd sur l'échantillon 1 :.....	21
1.1. Etude de l'enthalpie libre ΔG°	22
1.2. Etude de l'enthalpie ΔH°	24
1.3. Etude de l'entropie.....	25
III. 2. Etude thermodynamique d'adsorption du Cd sur l'échantillon 3 :.....	26
2.1. Etude de l'enthalpie libre ΔG°	27
2.2. Etude de l'enthalpie ΔH°	29
2.3. Etude de l'entropie.....	30
III. 3. Synthèse des résultats.....	32
Conclusion.....	33

Références bibliographiques

Annexes

Liste des figures

N° de figure	Titre	Page
01	Eléments structuraux : (a) les tétraèdres (b) les octaèdres (Eslinger et Peaver, 1988) modifié.	2
02	Complexe de sphère externe entre la montmorillonite et $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Sposito, 1984).	3
03	Les étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat sur l'adsorbant, (Gomella et Guerrée, 1978 Cardot, 2005) modifié.	9
04	Cinétique d'élimination de Cd sur la bentonite et l'échantillon 1, à 20°C et à $C_0 = 50\text{mg/L}$.	15
05	Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type 01 pour la bentonite et l'échantillon 1.	16
06	Isothermes d'adsorption du Cd^{2+} sur la bentonite ($m=0,5\text{g}$, $\text{pH}=5\pm 0,3$, $t=4\text{h}$).	17
07	Isothermes d'adsorption du Cd^{2+} sur l'échantillon 1 ($m=0,5\text{g}$, $\text{pH}=5\pm 0,3$, $t=4\text{h}$).	17
08	Représentation graphique des modèles de Langmuir Type 1 et 2 pour la bentonite.	18
09	Représentation graphique des modèles de Freundlich et Langmuir 1 pour Ech. 1	19
10	Evolution de la quantité adsorbée du Cd^{2+} en fonction de la variation de la quantité de la masse de la bentonite et Ech.1 ($C_0 = 50\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5\pm 0,3$, $t=4\text{h}$)	19
11	Evolution des rendements de fixation du cadmium en fonction de la variation de quantité de la bentonite et Ech.1.	20
12	Evaluation de la quantité adsorbée du Cd^{2+} sur l'argile type bentonite et Ech.1 en fonction du pH des solutions utilisées ($C_0=50\text{ mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $m=500\text{mg}$, $t=4\text{h}$)	20
13	Variation du coefficient de distribution de l'adsorption pour l'échantillon 1, en fonction de la température à $C_0(\text{Cd}) = [25-50-75-100-200]\text{ mg/L}$	21
14	Variation de l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/L).	23
15	Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/L).	24
16	Variation de l'entropie ΔS° ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/L).	25
17	Variation du coefficient de distribution de l'adsorption pour la bentonite, en fonction de la température à $C_0(\text{Cd}) = [25-50-75-100-200]\text{ mg/L}$.	26

18	Variation de l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/L).	28
19	Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/L).	29
20	Variation de l'entropie ΔS° (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/L).	30

Liste des tableaux

N° de tableau	Titre	Page
01	Propriétés physiques et physico-chimiques de la montmorillonite (Bentonite) (Caillère, <i>et al.</i> , 1982 a).	4
02	Caractéristiques physico-chimiques et atomique du Cd (Keller, 1991).	6
03	Procédés physicochimiques d'Adsorption (Keraghel et Khelfani, 2011).	9
04	Les principaux paramètres affectant l'équilibre d'adsorption.	10
05	Les paramètres de modèles de Pseudo-second ordre de type 01 pour la bentonite et l'échantillon 1.	16
06	Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats pour la bentonite et l'échantillon 1.	18
07	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium sur l'échantillon 1.	22
08	Récapitulatif des valeurs de ΔH° Ech.1.	24
09	Récapitulatif des valeurs de ΔS° Ech.1.	25
10	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium sur la bentonite.	27
11	Récapitulatif des valeurs de ΔH° bentonite.	29
12	Récapitulatif des valeurs de ΔS° bentonite.	30
13	Synthèse des différentes études thermodynamiques réalisés sur des argiles à l'état bute, l'enthalpie libre de Gibbs est donnée pour T= [20-30-40-50]°C.	32
14	Comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur les trois argiles.	32

Liste des symboles

Symbole	Définition	Unité
φ	Tailles des grains de l'argile	mm
C_0	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/L
C_e	Concentration adsorbée à l'équilibre	mg/L
F	Rendement de fixation	%
K_{2P}	Constante de la cinétique de pseudo-second ordre	mg/(g.min)
K_d	Coefficient de distribution de l'adsorption	L/g
K_L	Constante de Langmiur	L/mol
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
Q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
Q_t	Quantité adsorbé à un temps t	mg/g
R_w	Facteur d'approche à l'équilibre	-
T	Température	°C ou K
t	Le temps de contact	min
t_{ref}	La plus grande durée basée sur les expériences de la cinétique	min
ΔG°	L'enthalpie libre de Gibbs	kJ/mol
ΔH°	L'enthalpie	kJ/mol
ΔS°	L'entropie	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Liste des acronymes

Symbole	Définition
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles.
ARE	Average Relative Error.
Ca	Calcium.
Cd	Cadmium.
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.
Cu	Cuivre.
Fe	Fer.
Fig	Figure.
g	Gramme.
HYBRID	Hybrid Error Fonction.
ICP-AES	(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) La Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée par Induction à une Torche Plasma
MPSD	Marquardt's Percent Standard Deviation
Ni	Nickel.
NSD	Normalisation Standard Deviation (Déviation Standard Normalisée).
OMS	Organisation Mondial de la Santé.
pH	Potentiel Hydrogène.
TO	Tétraèdre - Octaèdre .
TOI	Tétraèdre – octaèdre – Interstratifié
TOT	Tétraèdre – Octaèdre – Tétraèdre.
TOTI	Tétraèdre – Octaèdre – Tétraèdre-Interstratifié.

Liste des formules

N° Formule	Titre	N° page
(1)	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°)	12
(2)	Calcul de l'énergie libre de Gibbs (ΔG)	12
(3)	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs relative à l'adsorption	13
(4)	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°)	13
(5)	Calcul du Ln de K_d	13
(6)	Calcul de de K_d	14

Introduction

Introduction

L'ensemble de notre société, tant au sein de la communauté scientifique que du côté du grand public, montre aujourd'hui une volonté de contribution à l'amélioration de la gestion des déchets et un désir de voir les industries s'inscrire dans une logique de développement durable.

L'industrie métallurgique ne déroge pas à cette règle et la communauté scientifique multiplie les recherches sur la gestion des déchets en métaux lourds.

De ce fait, de nombreuses technologies ont été développées durant ces dernières années afin de pouvoir éliminer ces métaux des eaux usées. La plus importante étant la méthode de la coagulation/ floculation. D'autres méthodes chimiques incluent la précipitation, l'échange d'ions.... mais l'adsorption a reçu un intérêt considérable car c'est la technique qui a été la plus étudiée par les chercheurs (Chen *et al.*, 2000) pour le rendement élevé obtenu lors de l'élimination des métaux et du fait de son caractère sélectif vis-à-vis des adsorbants.

Les phénomènes d'adsorption interviennent dans les processus géochimiques gouvernant le transport des contaminants. En effet, la sorption est l'un des principaux phénomènes pouvant affecter la migration des métaux traces à travers l'environnement.

La théorie des équilibres thermodynamiques convient parfaitement pour décrire les différentes variables qui décrivent la composition chimique des systèmes naturels.

Bien qu'il existe plusieurs adsorbants qui ont prouvés leurs efficacités le charbon actif reste l'adsorbant le plus commun qui est utilisé dans le traitement des eaux des impuretés organiques à travers le monde (Chen *et al.*, 2000) , notre choix s'est porté sur l'argile pour évaluer l'influence de la température dans le processus d'adsorption, car à l'état brut elle peut avoir des propriétés de fixation des molécules inorganiques (métaux traces) importantes sur une surface d'adsorption non négligeable variant selon le type d'argile utilisé.

Si la thermodynamique chimique permet de déterminer le sens d'évolution d'un système, elle ne fournit aucune information sur la cinétique de cette transformation (Sig *et al.*, 2006) la cinétique en est un complément indispensable, ce qui a été traité dans les travaux antérieurs (Balla, 2013 ; Boughalia et Chalal 2013 ; Berrached et Dahmoune 2012)

Les paramètres thermodynamiques présentent les paramètres essentiels pour l'évaluation de la température qui permet de comprendre d'avantage le comportement de l'argile vis-à-vis du cadmium.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui consiste en l'étude des paramètres thermodynamiques influençant la rétention du cadmium par deux argiles, et de comparer les résultats trouvés avec une étude similaire (Dahmoune, 2012) sur un autre type d'argile.

Synthèse
documentaire

I. Les argiles et le cadmium

I.1. Les argiles :

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

La fraction fine inférieure à 2 μm est responsable des propriétés adsorbantes caractérisant les minéraux argileux utilisés dans diverses techniques par les spécialistes (Caillère, *et al.*, 1982 a).

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

1.1. Structure et classification :

On trouve dans les structures une disposition en couches qui reflète la texture particulière de ces minéraux

D'après Brindley et Pedro, les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle, de composition : T_2O_5 , T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Ces tétraèdres sont liés dans un même plan par trois de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction (Caillère, *et al.*, 1982 a).

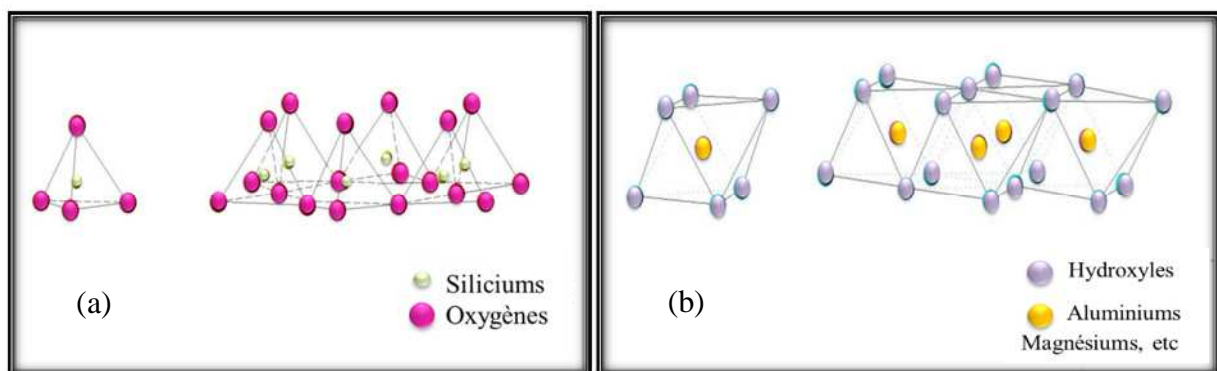


Figure 01 : Eléments structuraux : (a) les tétraèdres (b) les octaèdres (Eslinger et Peaver, 1988).modifié

La surface plane d'oxygène, qui lie une couche de silicium tétraédrique est appelée surface siloxane. Cette surface est caractérisée par une symétrie hexagonale modifiée. Le tétraèdre forme à l'intérieur une cavité di-trigonale qui peut se lier à des molécules d'eau par exemple (Sig *et al.*, 2006).

Si dans la structure octaédrique inférieure a lieu une substitution isomorphe de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Dans ce cas, la cavité hexagonale peut être le siège de complexe de sphère externe avec des cations cas des smectites (montmorillonite) (Fig. 02).

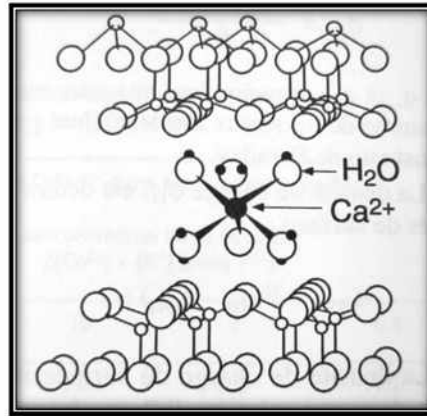


Figure 02 : Complexe de sphère externe entre la montmorillonite et $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Sposito, 1984)

Les critères de classification retenus par l'ensemble des chercheurs sont ;

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

1.2. Familles d'argiles :

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

La kaolinite est un aluminosilicate qui est largement utilisé comme matériau de construction. Un phyllosilicate dioctaédrique à 7 \AA , constitué par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale : $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Pas de substitution dans les couches. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical ou les milieux hydrothermaux. Ses cristaux sont souvent grands (jusqu'à $15 \mu\text{m}$).

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

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

1.2.3. La vermiculite (2/1, $d=12 \text{ \AA}$) :

Du latin *vermiculus*, vermicule, auquel elle ressemble après exfoliation, de composition : $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Al})_3[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Résulte de l'altération de phlogopites et biotites, principalement extraite aux Etats-Unis (Virginia Vermiculite) et en Afrique du Sud (Pala Bora, Transvaal). Elle est utilisée dans l'industrie du bâtiment (contre l'incendie) en agriculture et en alimentation animale, en métallurgie,...etc.

1.2.4. Les smectites (2/1, d= 14 Å) :

Terme général de smectite englobe toutes les phyllites à 14 Å susceptibles de présenter un gonflement intra-structural. Désignant l'ensemble des minéraux ayant un comportement analogue à celui de la montmorillonite.

✚ La montmorillonite :



Elle est Formée de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique ce qui lui donne une épaisseur de 14 Å et un rapport moléculaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4 avec des charges négatives sur toutes les faces internes et externes des feuillets. La montmorillonite (d'après son gîte de montmorillon, 86) est le minéral majeur de la bentonite, roche argileuse résultant d'altération de cendres volcaniques (Johnsen, 2002).

✚ La bentonite

La bentonite est un matériau argileux majoritairement composé de smectites, et plus particulièrement de montmorillonite. Les deux termes bentonite et montmorillonite étaient à l'origine synonymes et désignaient le même minéral découvert simultanément à Montmorillon en France et à Fort Benton aux USA (Gaboriau, 1997 *in* Barral, 2008).

Il y a deux sortes de bentonites (ARTEP, 1989) :

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

Tableau 01 : Propriétés physiques et physico-chimiques de la montmorillonite (Bentonite) (Caillère, *et al.*, 1982 a).

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

1.1. Propriétés des argiles

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

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

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

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

Parmi les propriétés physico-chimiques le plus étudiés :

La surface spécifique – La capacité de gonflement (hydratation) – La capacité d'échange cationique et La capacité de fixation.

L'utilisation des argiles s'est développée pour s'intégrer dans plusieurs domaines (voir annexe I-1)

I. 2. Le Cadmium :

Une grande partie du système périodique possède des propriétés métalliques. Parmi ceux-ci, un grand nombre ne sont présents dans la croûte terrestre et les roches qu'à l'état de trace (inférieur à 100ppm). Les sources industrielles les plus importantes pour les métaux lourds sont les industries métallurgiques et l'extraction de minerais, la combustion des énergies fossiles peut influencer fortement les émissions dans l'atmosphère de l'As, Cd, Hg, Zn, de ce fait leurs concentration est aussi bien modifiée dans l'atmosphère que dans l'eau et les sols (Sig *et al.*, 2006).

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

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

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

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

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

Tableau 02 : Caractéristiques physico-chimiques et atomique du Cd. (Keller, 1991)

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

2.1. Utilisation du cadmium

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

Les principaux secteurs d'utilisation sont (souvent irremplaçable) les revêtements cadmiés (cadmiage), les industries électriques et électroniques et la production de pigments colorés surtout destinés aux matières plastiques et les divers alliages, les batteries nickel-cadmium

(70%), les pigments (13%), la galvanoplastie (8%) et les stabilisants des PVC (7%) (Chiffolleau, 2001). Moins de 5% de la quantité de cadmium utilisée par l'industrie est recyclée (Cossa et Lassus, 1989)

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

2.2. Toxicité du cadmium

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

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques (voir Tab.1 annexeI.2) variables selon leur nature, concentration, mode d'action, spéciation, biodisponibilité et de leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme (Bonnet, 2000). Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble.

Parmi les méthodes les plus « conventionnelles » développées dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en ions métalliques, des traitements tels que l'adsorption, offrent plusieurs avantages (voir Tab. 03) dont le faible coût de construction et d'entretien de la plupart des dispositifs.

I.3. L'adsorption

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

3.1. Nature de l'adsorption:

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

- ✚ **La chimisorption** : ce processus provient d'une réaction chimique qui est due à la formation d'une ou de plusieurs liaisons (ioniques ou covalentes) entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Cherikou, 2008).

Elle se distingue par des énergies d'adsorption élevées dépassant les 80kJ/mol, et par des fixations irréversibles de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à des températures élevées et provoque ainsi une modification de la structure des molécules adsorbées.

Dans le cas de cette adsorption, le temps de rétention d'une substance est très long et seul la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée (adsorption en monocouche) (Barka, 2008).

- ✚ **La physisorption** : lors de ce processus, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces de faible énergie (Van der Waals et interactions électrostatiques) pour les adsorbants ayant une structure ionique (Joseph, 2009).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol. Elle correspond à un processus réversible et ne conduit pas à une modification de la structure des molécules de l'adsorbat (Barka, 2004 *in* Aguedal, 2012).

3.2. Processus d'adsorption

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

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

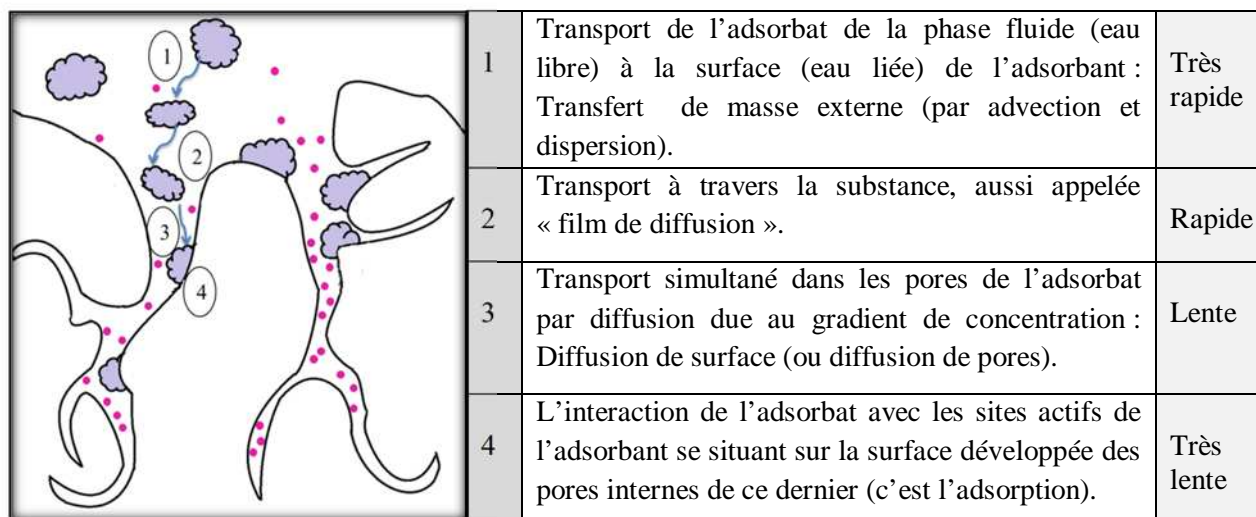


Figure 03 : Les étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat sur l'adsorbant, (Gomella et Guerrée , 1978 Cardot, 2005) modifié.

3.2. Avantages et inconvénients de l'adsorption

Les principaux avantages et inconvénients de l'adsorption sont résumés dans le Tableau suivant :

Tableau 03 : Procédés physicochimiques d'Adsorption (Keraghel et Khelfani, 2011).

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

3.3. Paramètres affectant l'adsorption

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

L'équilibre d'adsorption entre adsorbant-adsorbat et la quantité adsorbée, dépendent de nombreux paramètres dont les principaux sont exprimés dans le tableau 04 suivant:

Tableau 04 : Les principaux paramètres affectant l'équilibre d'adsorption.

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

Matériel

Et

Méthodes

II.1. Effet de la température et étude thermodynamique

1.1. Effet de la température sur l'adsorption

La température est un facteur important qui peut influencer l'adsorption des solutés comme les ions métalliques ou les molécules organiques, son importance ne se limite pas uniquement au besoin de comprendre comment elle affecte l'adsorption et la désorption mais l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus permet d'accéder à des informations thermodynamiques utiles à savoir, les constantes d'équilibres, les enthalpies et entropies, pouvant être estimés à partir de la modélisation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques adéquats (Bekkouche, 2012).

En effet, la température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption.

- D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution (Larson *et al.*, 1995).
- D'autre part, beaucoup d'études ont montré que cette augmentation peut entraîner une diminution de la quantité adsorbée d'où le caractère exothermique de la réaction d'adsorption.

Il est toujours intéressant d'effectuer les opérations d'adsorption à de basses températures afin d'augmenter le pouvoir de l'adsorption (Aguedal, 2012).

1.2. La thermodynamique

1.2.1. Définition

La thermodynamique étudie le passage d'un système d'un état d'équilibre (état initial) vers un autre état d'équilibre (état final). Ce passage est appelé transformation thermodynamique ou processus thermodynamique (Perrot, 2011). Elle ne s'intéresse pas aux mécanismes réactionnels élémentaires qui président à ces transformations, ni à la vitesse à laquelle les systèmes évoluent.

1.2.2. Paramètres thermodynamiques :

D'une façon générale, le phénomène de l'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Ramesh *et al.*, 2005) qui peut être soit endothermique ($\Delta H > 0$) soit exothermique ($\Delta H < 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

On distingue trois chaleurs d'adsorption :

- La chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté
- la chaleur différentielle d'adsorption qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée.

- la chaleur isostérique d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant.

En effet, l'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu lors d'une physisorption. Elle peut conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités.

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption physique est un processus spontané qui entraîne le passage du système (adsorbat+adsorbant) à un état plus stable.

De manière globale, l'adsorbat n'est pas fondamentalement modifié par l'adsorption et sa variation d'entropie est négligeable tandis que l'adsorbant se structure à la surface du solide et sa variation d'entropie est négative (phénomène exothermique). Un échange de chaleur ne s'accompagne pas obligatoirement d'une différence de température (transformation isotherme).

1.2.2.1. L'enthalpie libre de Gibbs :

La fonction enthalpie libre G a été introduite par Willard Gibbs. Elle est associée au second principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques. (Errais, 2011).

L'état d'équilibre d'une réaction donne les conditions limites vers lesquelles le système tend à évoluer (rapidement, lentement ou extrêmement lentement). On applique la relation bien connue :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

qui de manière très simplifiée, exprime qu'à pression et températures constantes, la variation de l'enthalpie libre de réaction ΔG (énergie libre de Gibbs) est égale à la tendance à diminuer l'enthalpie (ΔH) moins la tendance à augmenter l'entropie du système ($T \Delta S$)

La relation entre ΔG et la composition du système est la suivante (Sig *et al.*, 2006) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

ΔG° : est l'énergie libre de molaire *standard* de Gibbs (enthalpie libre de réaction) associée à la réaction.

Q : le produit ionique d'activité

R : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J. (mol.K}^{-1}\text{)}$

T : température absolue ($^\circ\text{K}$)

A l'équilibre, $\Delta G = 0$ et $Q = K$; K : la constante d'équilibre.

On a alors : $\Delta G^\circ = - RT \ln K$ (1) et $\Delta G = RT \ln Q/K$ (2)

Les relations (1) et (2) sont d'une importance primordiale, la comparaison de Q (composition effective) avec la valeur de K (composition à l'équilibre) indique si le système est en équilibre ($\Delta G = 0$), si la réaction est spontanée ($\Delta G < 0$) ou impossible ($\Delta G > 0$).

L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel (Gharbi, 2008)

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \dots\dots\dots (3)$$

ΔG_{ads} : l'enthalpie libre de Gibbs relative à l'adsorption (kJ/mol).

ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption (kJ/mol).

ΔS_{ads} : l'entropie d'adsorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

T : température absolue (K).

Dans le cas d'une réaction d'adsorption des molécules de surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes :

- L'enthalpie (H) : l'enthalpie d'adsorption ΔH représente la quantité de chaleur dégagée lors de l'adsorption d'une molécule.

Elle est liée dans le cas d'un adsorbant microporeux, à la dimension et la géométrie des pores (Jagiello *et al.*, 1996). Par ailleurs, elle influence la dépendance en température de l'adsorption ainsi que l'énergie requise pour la régénération de l'adsorbant (Ramirez *et al.*, 2005). Elle revêt un intérêt à la fois fondamental et pratique.

- Entropie (S) : le mot entropie vient du grec et a été inventé par Clausius vers le milieu du XIXe siècle. Il signifie retour en arrière.

Il fallut attendre les travaux de Boltzmann et Gibbs à la fin du XIXe siècle pour obtenir une interprétation statistique de l'entropie qui sera définie par la mesure du désordre du système (liquide, solide, gazeux) au niveau microscopique (Lorenceau et Restagno, 2003).

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau (Makhlouf *et al.*, 2013).

A partir des données expérimentales obtenues dans cette partie de notre travail, Il est possible de déterminer la variation d'enthalpie $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ et d'entropie $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ à l'aide des deux relations suivantes ([Singh *et al.*, 1994 ; Viraraghavan *et al.*, 1994 ; Senthilkumaar *et al.*, 2006] in Bouziane 2007)

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln(K_d) \dots\dots\dots (4)$$

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

Les valeurs de ΔH° et ΔS° peuvent être calculées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln(K_d) = f(1/T)$. Quand $\Delta G^\circ < 0$ (ce qui implique $K_d > 1$), la réaction d'adsorption est spontanée.

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

K_d représente aussi le coefficient de distribution d'une molécule entre une phase dissoute et une phase particulaire.

Le K_d est le rapport entre deux mesures, il représente aussi la variation du partage solution-solide d'un élément en fonction de sa concentration totale dans un système maintenu constant (Muller, 2006). Il peut être calculé par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \dots\dots\dots (6)$$

Où :

Q_e : représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g)

C_e : représente la quantité résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L)

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

L'adsorption du cadmium s'est faite sur deux échantillons d'argiles différentes en utilisant un procédé en batch. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 3 en annexe II-2.

L'analyse du taux de cadmium éliminé a été réalisée à l'aide d'une ICP-AES (type JY32) du laboratoire d'analyse Torche à plasma (CRNA), dont le principe est résumé en annexe II-2

2.1. Cinétique d'adsorption

La figure 04 représente la quantité de charbon actif adsorbée en fonction du temps et ce à une température de 20°C.

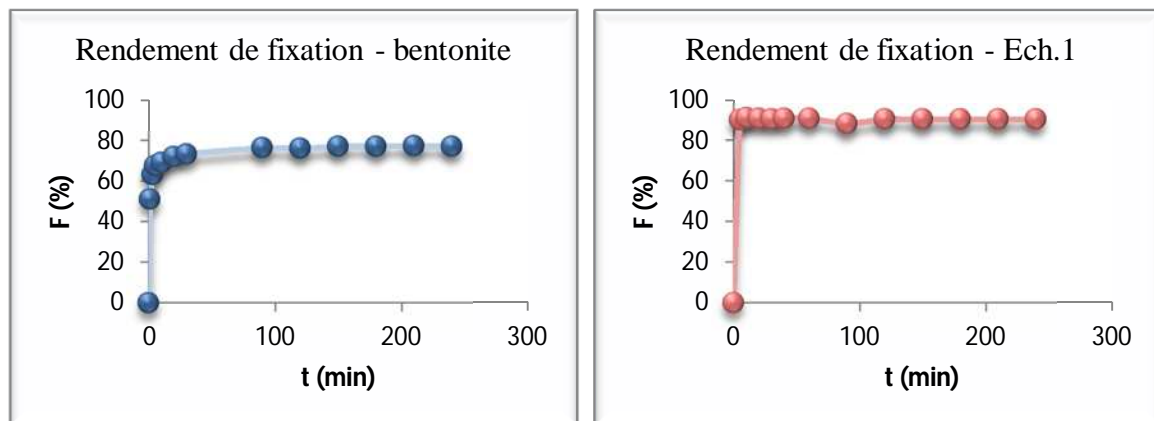


Figure 04 : Cinétique d'élimination de Cd sur la bentonite et l'échantillon 1, à 20°C et à $C_0 = 50\text{mg/L}$.

Les résultats obtenus nous permettent de constater que l'élimination du cadmium par l'argile (éch.1) est très rapide car le rendement d'élimination est de 90,7% avec un temps d'équilibre de 60 min. La bentonite est par rapport moins efficace avec rendement d'élimination 76,36 % avec un temps d'équilibre de 90 min. Ce rendement d'élimination correspond au minimum des teneurs en cadmium résiduel et donc au maximum d'efficacité de l'adsorption du cadmium.

2.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétiques d'adsorption sont appliqués afin de déterminer le plus représentatif. D'après les résultats déjà obtenus (Balla, 2013 ; Boughalia et Chalal, 2013) le modèle de Pseudo-Second Ordre de type 01 et le plus adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption du cadmium sur les deux argiles avec des coefficients de corrélation R^2 les plus élevés et des NSD et ARE les plus faibles.

Le modèle est représenté dans la figure 05 et ces paramètres dans le tableau 05.

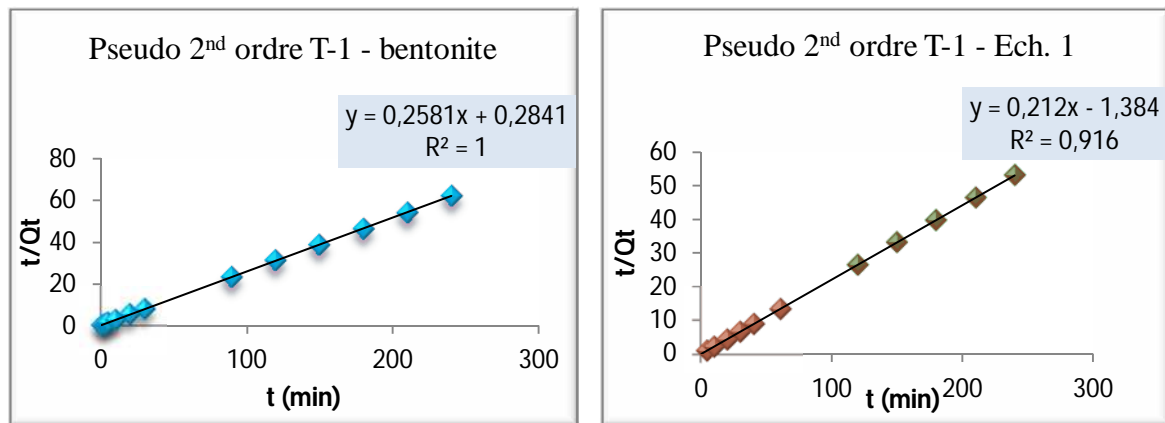


Figure 05 : Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type 01 pour la bentonite et l'échantillon 1.

Tableau 05 : Les paramètres de modèles de pseudo-second ordre de type 01 pour la bentonite et l'échantillon 1.

Adsorbant	Pseudo second-ordre type 01				
	K_{2p} (mg/g.min)	Q_e (mg/g)	H (mg/g.min)	R_w	t_{ref} (min)
Bentonite ϕ [1-2] mm	52,838	3,818	770,237	$2,065 \cdot 10^{-5}$	240
Echantillon 1	54,534	7,93	645,756	$2,001 \cdot 10^{-5}$	240

2.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont un outil important pour évaluer l'effet de la température sur le procédé d'adsorption. Les figures 06 et 07 représentent respectivement les isothermes d'adsorption de la bentonite et celles de l'échantillon 1 à des températures allant de 20 à 50°C.

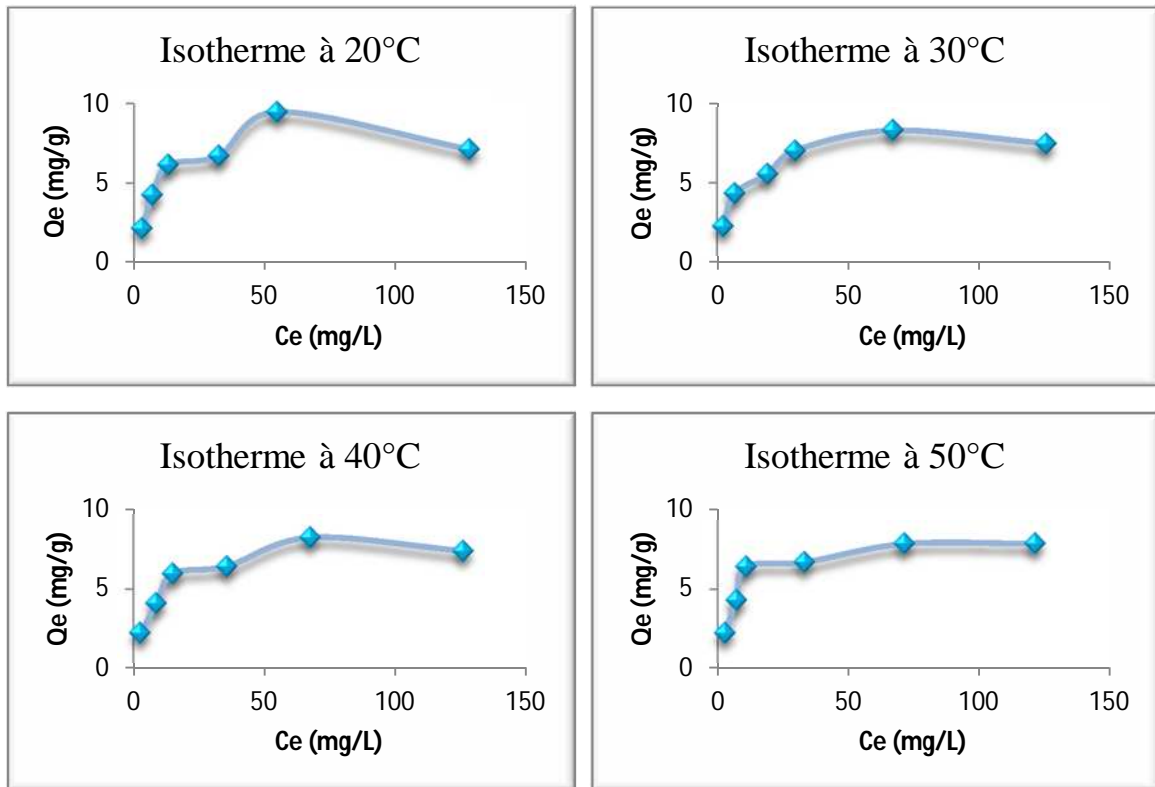


Figure 06 : Isothermes d'adsorption du Cd²⁺ sur la bentonite (m=0,5g, pH=5± 0,3, t=4h).

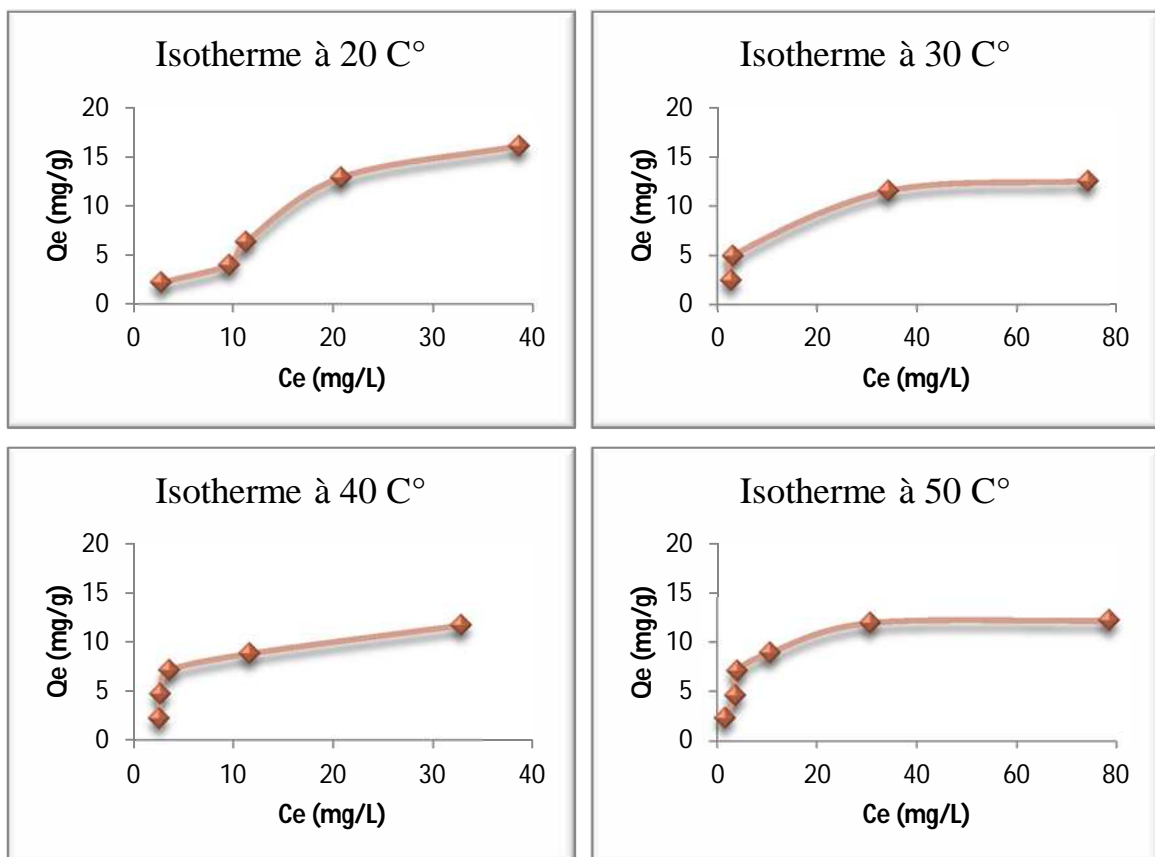


Figure 07 : Isothermes d'adsorption du Cd²⁺ sur l'échantillon 1 (m=0,5g, pH=5± 0,3, t=4h).

L'allure des isothermes obtenus à différentes températures rassemble à celle de type L selon la classification de Gill *et al.*, (1974) (voir Fig. 2 annexe II.1).

L'augmentation de la température de 20°C à 50°C induit à une diminution plus au moins importante de la capacité d'adsorption. L'élévation de la température déstabilise les forces physiques mise en jeu (Cousin, 1980).

Tableau 06 : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats pour la bentonite et l'échantillon 1

Bentonite	Modèles	Langmuir 2		Langmuir 1					
	Isothermes	20°C		30°C		40°C		50°C	
	Constantes	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)
		10,12	10,25	8	11,55	7,96	8,76	8,29	12,63

Echantillon 1	Modèles	Langmuir 2		Langmuir 1					
	Isothermes	20°C		30°C		40°C		50°C	
	Constantes	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)
		17,69	2,164	25,64	3,135	22,79	2,967	19,16	5,713

2.2.1. La modélisation des isothermes d'adsorption :

Pour la bentonite le modèle le plus adéquat pour l'adsorption de Cd²⁺ à 20°C est celui de Langmuir type 2, Pour le reste des températures le modèle de Langmuir type 1 est le plus adéquat.

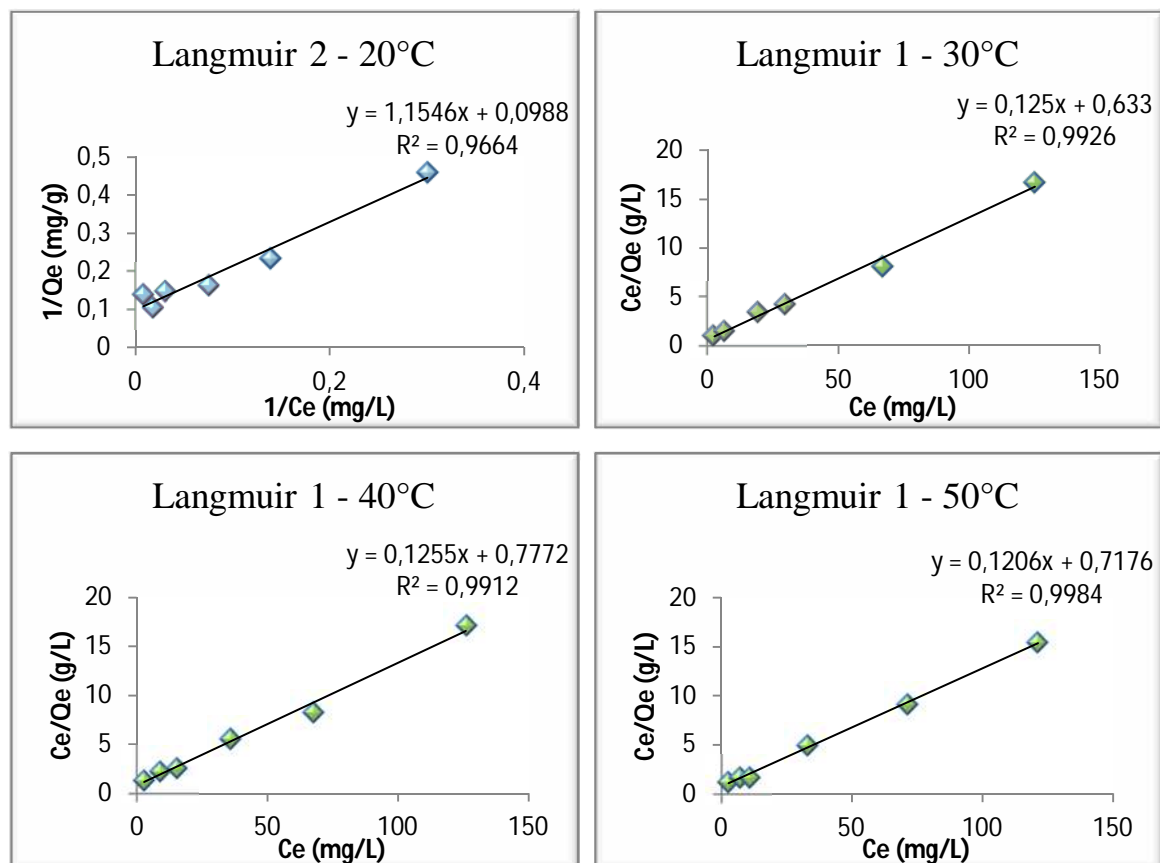


Figure 08 : Représentation graphique des modèles de Langmuir Type 1 et 2 pour la bentonite.

Pour l'échantillon 1 le modèle le plus adéquat pour l'adsorption de Cd^{2+} à 20°C est celui de Langmuir type 2, Pour le reste des températures le modèle de Langmuir type 1 est le plus adéquat.

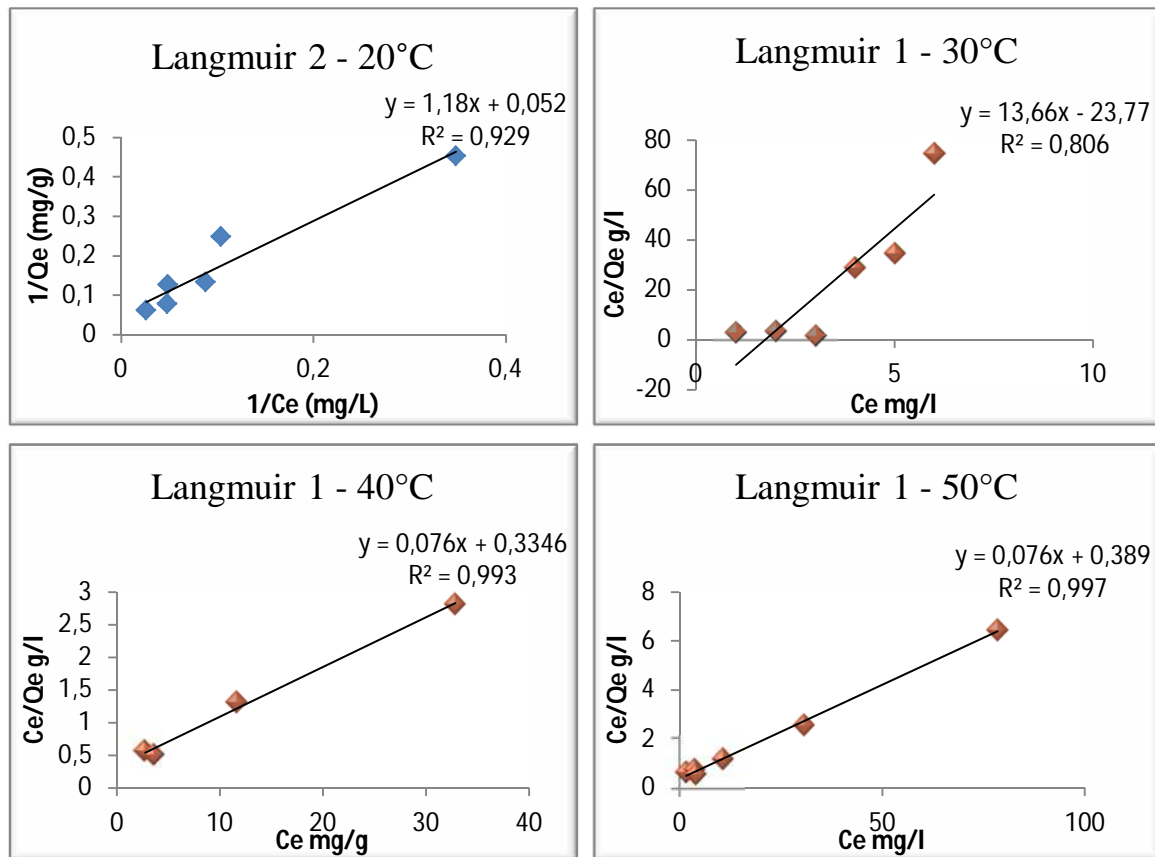


Figure 09 : Représentation graphique des modèles de Langmuir 1 et 2 pour Ech. 1.

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

Les figures 10 et 11 représentent respectivement les quantités du cadmium éliminées et le rendement de fixation de ce métal, pour des doses variables de la bentonite et l'échantillon 1.

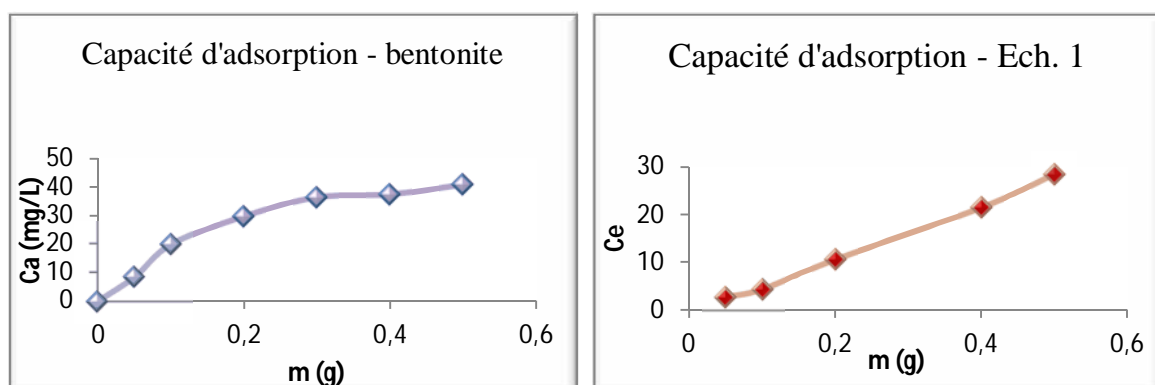


Figure 10 : Evolution de la quantité adsorbée du Cd^{2+} en fonction de la variation de la quantité de la masse de la bentonite et Ech.1 ($C_0 = 50\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5 \pm 0,3$, $t=4\text{h}$).

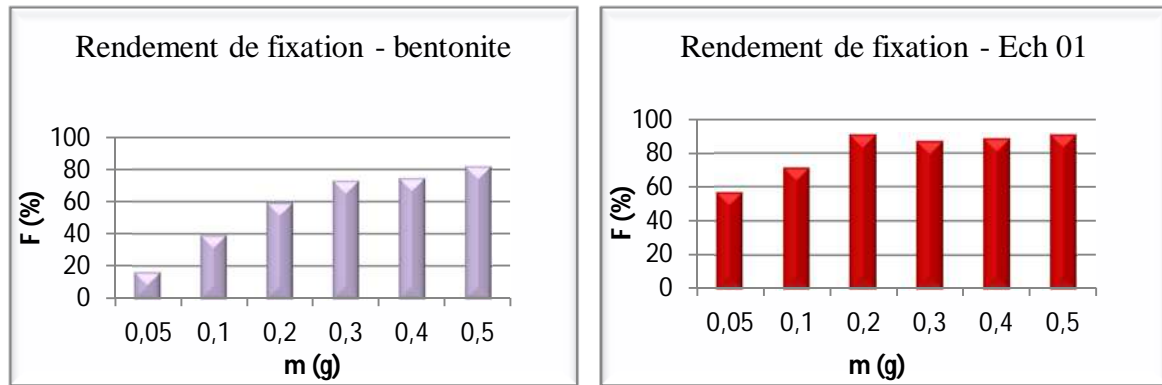


Figure 11 : Evolution des rendements de fixation du cadmium en fonction de la variation de quantité de la bentonite et l'échantillon1.

Les figures montrent qu'il y a une proportionnalité entre les quantités adsorbées du Cd^{2+} et la concentration de l'argile jusqu'à la stabilité et l'apparition d'un palier.

2.4. Influence du pH sur la rétention du cadmium

L'évaluation de la capacité d'adsorption du Cd^{2+} sur l'argile bentonite et Ech.1 en fonction du pH des solutions utilisées est représentée dans la figure 12.

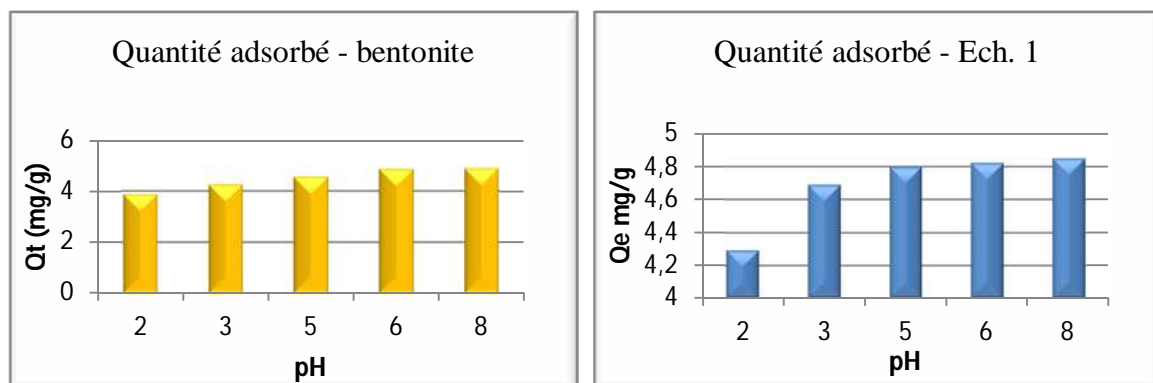


Figure 12 : Evaluation de la quantité adsorbée du Cd^{2+} sur l'argile type bentonite et Ech.1 en fonction du pH des solutions utilisées ($C_0=50$ mg/L, $T=20^\circ\text{C}$, $m=500$ mg, $t=4$ h).

On remarque que dans la gamme des pH acides l'adsorption est minimale et atteint un maximum d'adsorption à $\text{pH}=6$. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique.

Résultats
Et
Discussion

III. Etude thermodynamique de l'adsorption du cadmium sur l'argile brute

D'une façon générale le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Rytwo et Ruiz, 2003, Ramesh *et al.*, 2005). Les paramètres thermodynamiques comme, le changement d'enthalpie ΔH° , le changement d'entropie ΔS° et le changement de l'enthalpie libre de Gibbs ΔG° , de l'adsorption du Cd^{2+} sont reliés au coefficient de distribution de soluté (K_d) entre le solide (l'adsorbant) et la phase aqueuse (l'adsorbat) par les équations 04, 05, 06 (Ho *et al.*,1996 ; Khan *et al.*, 1995 ; Ghoch et Battacharyya, 2002).

III. 1. Etude thermodynamique d'adsorption du Cd sur l'échantillon 1 :

Dans un premier temps on a procédé au calcul du coefficient de distribution K_d qui va nous permettre d'obtenir les paramètres thermodynamiques en s'aidant du tracé des droites de $\ln(K_d) = f(1/T)$.

Les résultats obtenus pour l'échantillon 1 sont regroupés dans le tableau 7 et ce, selon la variation des concentrations initiales de la solution polluante utilisée.

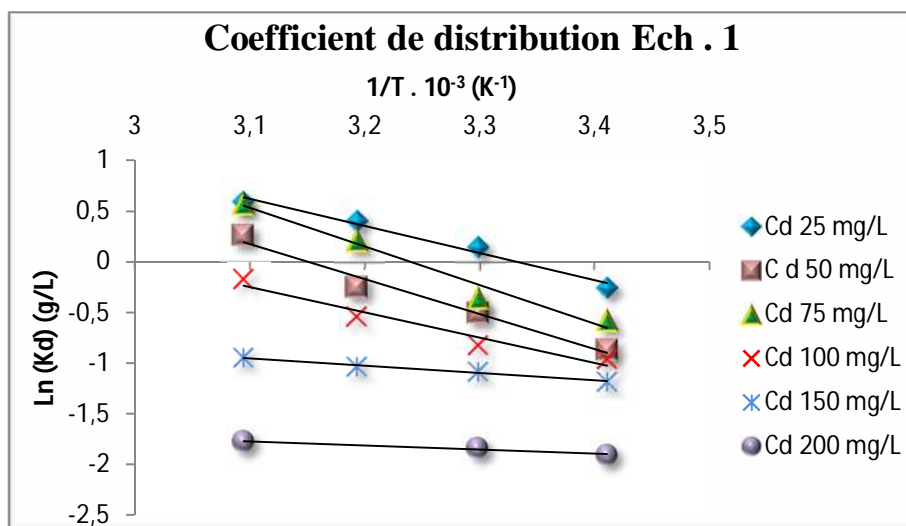


Figure 13 : Variation du coefficient de distribution de l'adsorption pour l'échantillon 1, en fonction de la température à C_0 (Cd) = [25-50-75-100-200] mg/L

La Fig. 13, regroupe les droites de $\ln(K_d) = f(1/T)$.et (la Fig. 3 annexe III.1) représentent la variation de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température pour chaque concentration utilisée [25-50-75-100-150-200] mg/L sur l'échantillon 1.

Tableau 07 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium sur l'échantillon 1.

T (°K)	K _a (l/g)	ΔG°	ΔH°	ΔS°	R ²
25 mg/L					
293,15	0,7710	0,6336	22,2471	74,1146	0,98
303,15	1,1562	-0,3660			
313,15	1,4923	-1,0424			
323,15	1,8083	-1,5917			
50 mg/L					
293,15	0,4197	2,1158	28,6600	90,2871	0,9754
303,15	0,6002	1,2863			
313,15	0,7771	0,6563			
323,15	1,3005	-0,7060			
75 mg/L					
293,15	0,5613	1,4072	31,6217	102,4346	0,9687
303,15	0,6970	0,9097			
313,15	1,2368	-0,5535			
323,15	1,7750	-1,5417			
100 mg/L					
293,15	0,3852	2,3252	20,6274	61,8598	0,9481
303,15	0,4387	2,0762			
313,15	0,5835	1,4025			
323,15	0,8433	0,4576			
150 mg/L					
293,15	0,3073	2,8752	5,9930	10,6641	0,9896
303,15	0,3382	2,7324			
313,15	0,3564	2,6856			
323,15	0,3892	2,5352			
200 mg/L					
293,15	0,1479	0,3177	3,3407	-4,4083	0,9538
303,15	0,1589	0,4587			
313,15	-	-			
323,15	0,1687	0,7396			

1.1. Etude de l'enthalpie libre ΔG°

L'enthalpie libre est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de qualifier la spontanéité de la réaction d'adsorption étudiée. En effet il indique une adsorption spontanée lorsqu'il est négatif ($\Delta G^\circ < 0$), et non spontanée lorsqu'il est positif ($\Delta G^\circ > 0$).

La corrélation entre la concentration initiale C₀ (mg/L) et l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) relative à l'adsorption du Cd²⁺ sur l'échantillon 1 est présentée dans la Figure 14.

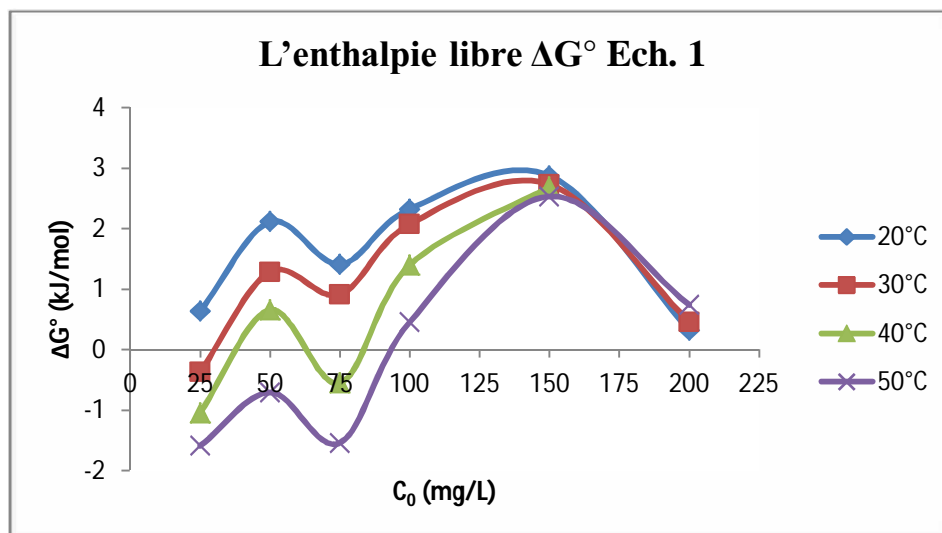


Figure 14 : Variation de l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/L).

D'après les résultats obtenus à partir de la figure, l'enthalpie libre ΔG° augmente avec l'augmentation de la concentration initiale C_0 jusqu'à 150mg/L où la saturation des sites d'adsorbant pourrai être considéré, et ceci pour toutes les températures estimés.

Expérimentalement d'après les résultats de ΔG° obtenus dans le tableau précédent :

- L'adsorption est non spontanée à 20 °C pour toute la gamme de concentration,
- A 30°C elle n'est spontanée qu'à la plus faible concentration 25mg/L,
- A 40°C, la réaction est non spontanée sur presque toutes les concentrations sauf à 25 et 75 mg/L où on obtient un $\Delta G^\circ < 0$ ce qui nous fait dire que la réaction est spontanée
- A 50°C, on observe une spontanéité de la réaction sur les concentrations inférieure à 100 mg/L.

Ces observations montrent que le degré de spontanéité de l'adsorption du cadmium sur l'argile (éch. 1) est nul à 20 et presque nul à 30°C, cela peut s'expliquer par les interactions spécifiques entre le métal et sa matrice.

Le processus de traitement des eaux par adsorption est efficace aux basses températures (khelfani et keraghel, 2011) alors que dans notre cas il est plus efficace avec l'augmentation de la température, où l'on constate une spontanéité remarquée à 50°C mais qui reste dans la gamme de concentration faible. Ce qui nous laissera penser qu'il y a une éventuelle endothermie qui se confirmera avec les valeurs de ΔH° .

Notons aussi que la variation de l'enthalpie libre ΔG° est inversement proportionnelle avec la variation du coefficient de distribution K_d .

Ceci confirme l'adsorption non spontanée aux températures où le cadmium présente de valeurs positives élevées de ΔG° . En effet, Azouaou *et al.*, (2010) trouvent des ΔG° positifs lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur les grains de café non traités mais cela ne confirme pas que l'adsorption sur le cadmium est toujours non-spontanée car Lopez-Delgado *et al.*, (1998) in Ramesh *et al.*, (2005) trouvent pour toutes les températures de 20°C jusqu'à 50°C des valeurs de ΔG° négatives donc une adsorption spontanée y compris sur l'argile.

1.2. Etude de l'enthalpie ΔH°

Selon sa variation, l'enthalpie qui est un paramètre essentiel du premier principe de la thermodynamique, indique une nature exothermique de l'adsorption quand $\Delta H^\circ < 0$ ou une nature endothermique quand $\Delta H^\circ > 0$.

Le tableau qui suit représente un récapitulatif des ΔH° en fonction de la variation des concentrations initiales :

Tableau 08 : Récapitulatif des valeurs de ΔH° Ech.1.

C_0 (mg/L)	ΔH° (kJ/mol)
25	22,2471
50	28,6600
75	31,6217
100	20,6274
150	5,9930
200	3,3407

Les valeurs de ΔH° rapportées dans le tableau 08 sont toutes positives ce qui nous laisse pensé que l'adsorption sur l'agile éch. 1, est de nature endothermique.

La corrélation entre la concentration initiale C_0 (mg/l) et l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) relative l'adsorption du Cd^{2+} sur l'échantillon 1 est représentée dans la Figure 15.

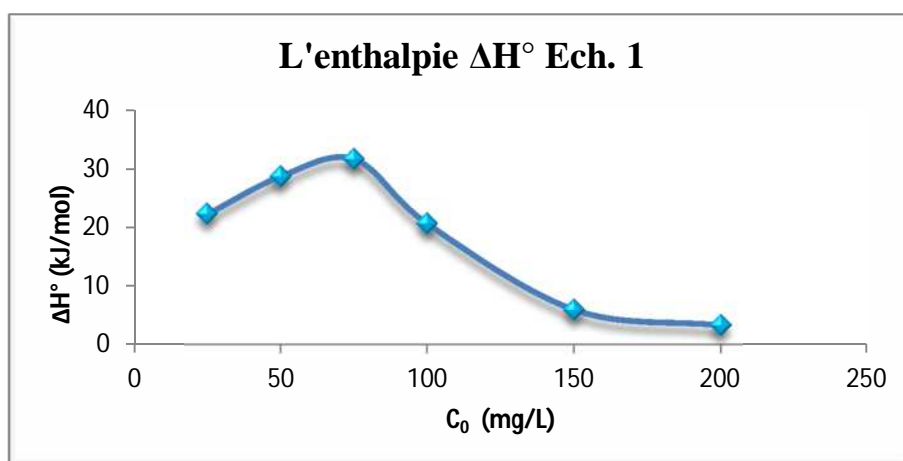


Figure 15 : Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/l).

D'après l'allure du graphique, on remarque qu'aux faibles concentrations, le ΔH° augmente jusqu'à une concentration de 75mg/L où il atteint le maximum puis diminue graduellement avec l'augmentation de la concentration en Cd^{2+} , ceci peut s'expliquer par le fait que les sites actifs vont interagir lentement avec les molécules, impliquant des énergies d'interaction faibles donc une absorption de chaleur relativement faible jusqu'à saturation.

I.3. Etude de l'entropie

Selon sa variation, l'entropie permet de décrire le désordre au sein du système étudié. En effet, plus sa valeur est grande et positive plus le désordre est important, et plus la réaction d'adsorption est défavorable. Inversement, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus la réaction d'adsorption sera favorisée.

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats de l'évolution de l'entropie avec la variation de la concentration initiale :

Tableau 09 : Récapitulatif des valeurs de ΔS° Ech.1.

C_0 (mg/L)	ΔS° (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
25	74,1146
50	90,2871
75	102,4346
100	61,8598
150	10,6641
200	-4,4083479

La corrélation entre la concentration initiale C_0 (mg/l) et l'entropie ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) relative à l'adsorption du Cd^{2+} sur l'argile éch. 1 est représentée dans la Fig. 16

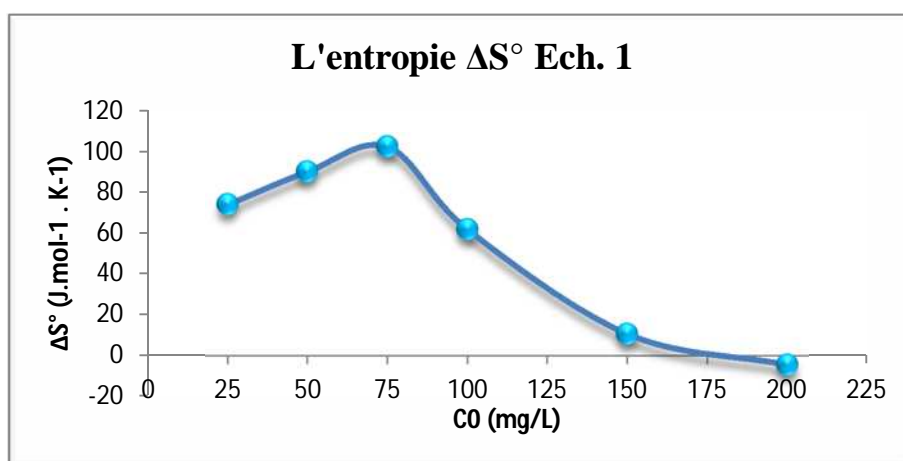


Figure 16 : Variation de l'entropie ΔS° (J. mol⁻¹. K⁻¹) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/L).

Selon la figure 16, de la même manière que ΔH° , ΔS° augmente d'une manière considérable pour les concentrations allant de 25 à 75 mg/L, puis marque une diminution proportionnelle à l'augmentation des concentrations atteignant des valeurs nulles voir négatives.

Ceci peut être expliqué par le fait que la compétition entre les ions métalliques qui cherchent à occuper les sites actifs disponibles au niveau de l'argile et ce dans la gamme de concentrations faibles, engendrant une augmentation du désordre qui entraîne une perturbation et un déséquilibre du système qui est lié à la réaction endothermique de l'adsorption et à la déshydratation des ions métalliques pendant leur acheminement vers les sites actifs selon Kelesoglu (2007).

Les valeurs de ΔS° représentées sur le tableau 09, sont presque toutes positives, et sont élevées pour les concentrations faibles, et à 100 mg/L diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration en Cd^{2+} , ce qui nous permet de conclure qu'il existe un désordre au sein du système, et qu'il s'atténue car les sites de fixation sont tous occupés.

III. 2. Etude thermodynamique d'adsorption du Cd sur la bentonite:

Dans un premier temps on a procédé au calcul du coefficient de distribution K_d qui va nous permettre d'obtenir les paramètres thermodynamiques en s'aidant du tracé des droites de $\ln(K_d) = f(1/T)$.

Les résultats obtenus pour la bentonite sont regroupés dans le tableau 10 et ce, selon la variation des concentrations initiales de la solution polluante utilisée.

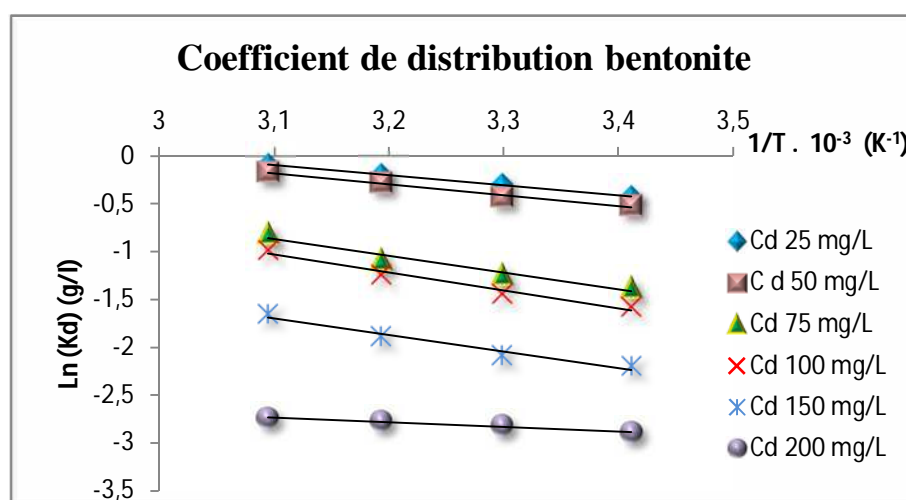


Figure 17 : Variation du coefficient de distribution de l'adsorption pour la bentonite, en fonction de la température à C_0 (Cd) = [25-50-75-100-200] mg/L

La Fig. 17, regroupe les droites de $\ln(K_d) = f(1/T)$. et (la Fig. 4 annexe III.2) représentent la variation de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température pour chaque concentration utilisée [25-50-75-100-150-200] mg/L sur la bentonite.

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium sur la bentonite.

T (°K)	K _d (l/g)	ΔG°	ΔH°	ΔS°	R ²
25 mg/L					
293,15	0,6507	1,0471	8,8433	26,6321	0,9973
303,15	0,7445	0,7433			
313,15	0,8191	0,5195			
323,15	0,9162	0,2349			
50 mg/L					
293,15	0,5934	1,2717	9,4061	27,6448	0,99
303,15	0,6507	1,0828			
313,15	0,7547	0,7327			
323,15	0,8416	0,4632			
75 mg/L					
293,15	0,2509	3,3696	14,5911	38,0089	0,9609
303,15	0,2892	3,1270			
313,15	0,3365	2,8354			
323,15	0,4438	2,1822			
100 mg/L					
293,15	0,2056	3,8552	15,5996	39,7807	0,975
303,15	0,2370	3,6283			
313,15	0,2886	3,2351			
323,15	0,3737	2,6445			
150 mg/L					
293,15	0,1113	5,3501	14,2926	30,1766	0,9657
303,15	0,1238	5,2653			
313,15	0,1515	4,9127			
323,15	0,1912	4,4451			
200 mg/L					
293,15	0,0555	0,4807	3,9984	-10,3307	0,9827
303,15	0,0596	0,7030			
313,15	0,0624	0,9226			
323,15	0,0647	1,1379			

2.1. Etude de l'enthalpie libre ΔG°

L'enthalpie libre est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de qualifier la spontanéité de la réaction d'adsorption étudiée. En effet il indique une adsorption spontanée lorsqu'il est négatif ($\Delta G^\circ < 0$), et non spontanée lorsqu'il est positif ($\Delta G^\circ > 0$).

La corrélation entre la concentration initiale C (mg/L) et l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) relative à l'adsorption du Cd²⁺ sur la bentonite est présentée dans la Figure 18.

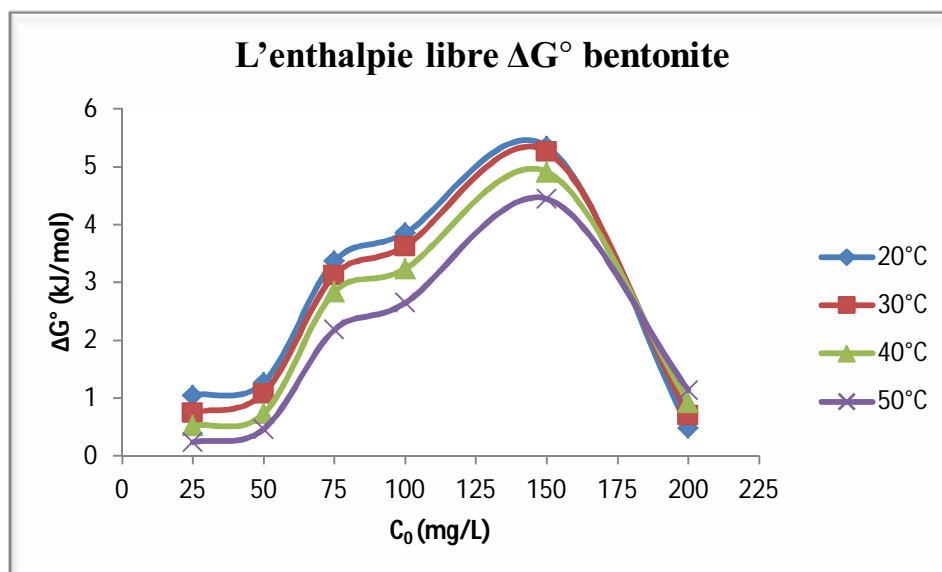


Figure 18 : Variation de l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/L).

D'après les résultats obtenus à partir de la figure, l'enthalpie libre ΔG° augmente avec l'augmentation de la concentration initiale C_0 jusqu'à 150mg/L au-delà de laquelle une diminution de l'adsorption traduisant une éventuelle saturation des sites, et ceci pour toutes les températures considérées.

Expérimentalement d'après les résultats de ΔG° obtenus dans le tableau précédent :

- L'adsorption est non spontanée à 20, 30, 40 et 50°C pour toute la gamme de concentration utilisée.

Ces observations montrent que le degré de spontanéité de l'adsorption du cadmium sur la bentonite est nul, cela peut s'expliquer par les interactions spécifiques entre le métal et sa matrice.

Des études récentes montrent que l'adsorption des cations augmente avec l'augmentation de la température, contrairement à celle des anions qui diminue avec l'augmentation de cette dernière.

Quelques études ont suggérées que les réactions d'adsorption pour quelques cations sont endothermiques [Jiang *et al.*, 2002 ; Torres *et al.*, 2008 ; Li *et al.*, 2008] in Bekkouche, 2012. Par exemple, l'adsorption du phénol et de l'ion Cd^{2+} sur une terre amphotère modifiée révèle que l'adsorption du phénol diminue en augmentant la température (exothermique) contrairement à l'ion Cd^{2+} (endothermique) [Jiang *et al.*, 2002] in Bekkouche, 2012.

Ce qui nous laissera penser qu'il y a une éventuelle endothermie qui se confirmera avec les valeurs de ΔH° .

2.2. Etude de l'enthalpie ΔH°

Selon sa variation, l'enthalpie qui est un paramètre essentiel du premier principe de la thermodynamique, indique une nature exothermique de l'adsorption quand $\Delta H^\circ < 0$ ou une nature endothermique quand $\Delta H^\circ > 0$.

Le tableau qui suit représente un récapitulatif des ΔH° en fonction de la variation des concentrations initiales :

Tableau 11 : Récapitulatif des valeurs de ΔH° bentonite.

C_0 (mg/L)	ΔH° (kJ/mol)
25	8,8433
50	9,4061
75	14,5911
100	15,5996
150	14,2926
200	3,9984

Les valeurs représentés sur le tableau 11 sont toutes positives et montrent que l'adsorption sur la bentonite est également endothermique.

La corrélation entre la concentration initiale C_0 (mg/L) et l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) relative l'adsorption du Cd^{2+} sur l'échantillon 1 est représentée dans la Figure 19

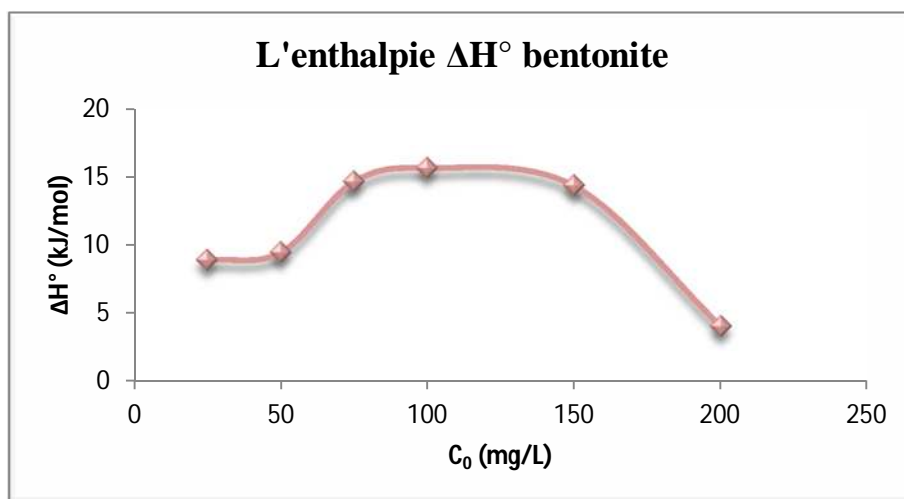


Figure 19 : Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/L).

D'après l'allure du graphique, on remarque qu'aux faibles concentrations, le ΔH° augmente très lentement puis se stabilise entre 75 et 150 mg/L, diminuant par la suite à concentration élevée 200 mg/L, ceci peut s'expliquer par le fait que les sites les plus actifs vont interagir lentement avec les molécules, impliquant des énergies d'interaction plus ou moins faibles donc une absorption de chaleur relativement faible et ce avec l'augmentation de la concentration jusqu'à saturation des sites actifs.

2.3. Etude de l'entropie

Selon sa variation, l'entropie permet de décrire le désordre au sein du système étudié. En effet, plus sa valeur est grande et positive plus le désordre est important, et plus la réaction d'adsorption est défavorable. Inversement, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus la réaction d'adsorption sera favorisée.

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats de l'évolution de l'entropie avec la variation de la concentration initiale :

Tableau 12 : Récapitulatif des valeurs de ΔS° bentonite.

C_0 (mg/L)	ΔS° (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
25	8,8433
50	9,4061
75	14,5911
100	15,5996
150	14,2926
200	3,9984

La corrélation entre la concentration initiale C_0 (mg/l) et l'entropie ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) relative à l'adsorption du Cd²⁺ sur le charbon est représentée dans la Fig. 20

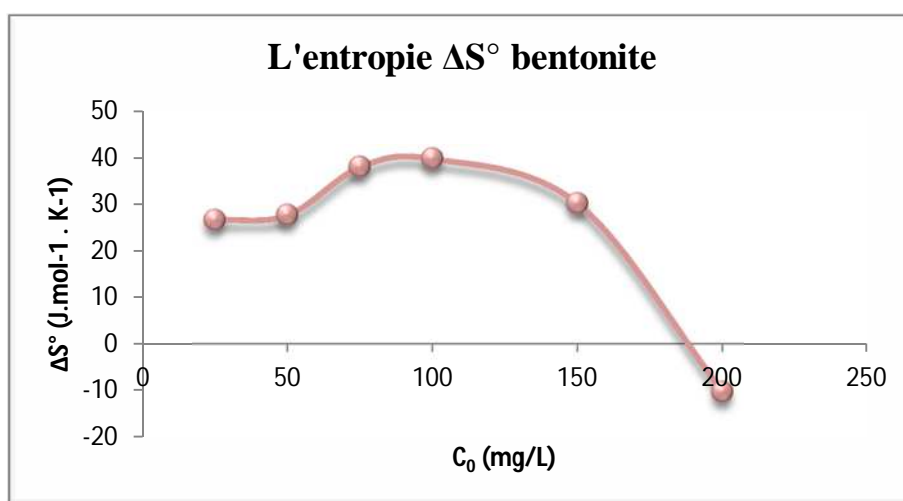


Figure 20 : Variation de l'entropie ΔS° (J. mol⁻¹. K⁻¹) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/l).

Selon la figure, de la même manière que ΔH° , ΔS° augmente d'une manière très lente pour les concentrations allant de 25 à 75 mg/L, puis marque une stabilité jusqu'à 150 mg/L, ensuite une diminution progressive avec l'augmentation de la concentration en Cd^{2+} .

Ceci peut être expliqué par le fait que la compétition entre les ions métalliques qui cherchent à occuper les sites actifs disponibles au niveau de l'argile augmente et ce dans la gamme de concentrations faibles, engendrant une augmentation du désordre qui entraîne une perturbation et un déséquilibre du système qui est lié à la réaction endothermique de l'adsorption et à la déshydratation des ions métalliques pendant leur acheminement vers les sites actifs selon Kelesoglu (2007).

Les valeurs de ΔS° représentées sur le tableau 12 sont toutes positives et sont proportionnelles aux concentrations métalliques à l'exception de la concentration la plus élevée, où elle diminue, toutes les valeurs sont d'un ordre faible ce qui nous permet de conclure qu'il existe un désordre au sein du système et que la réaction d'adsorption n'est pas favorable et s'effectue jusqu'à saturation des sites actifs.

III. 3. Synthèse des résultats et comparaison

Les résultats thermodynamiques d'une étude précédente (Dahmoune, 2012) sur une argile brute (argile verte) sont rapportés à titre comparatif, en annexe III-3

Tableau 13 : Synthèse des différentes études thermodynamiques réalisés sur des argiles à l'état brute, l'enthalpie libre de Gibbs est donnée pour T= [20-30-40-50]°C.

Echantillon 1			Argile verte (Dahmoune, 2012)			Bentonite		
ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
25 mg/L			30 mg/L			25 mg/L		
0,6336			-4,689			1,0471		
-0,3660	22,247	74,114	-3,363	-8,715	-23,849	0,7433	8,843	26,632
-1,0424			-2,172			0,5195		
-1,5917			-0,870			0,2349		
50 mg/L			50 mg/L			50 mg/L		
2,1158						1,2717		
1,2863	28,660	90,287		-		1,0828	9,406	27,644
0,6563						0,7327		
-0,7060						0,4632		
75 mg/L			75 mg/L			75 mg/L		
1,4072						3,3696		
0,9097	31,621	102,43		-		3,1270	14,591	38,008
-0,5535						2,8354		
-1,5417						2,1822		
100 mg/L			100 mg/L			100 mg/L		
2,3252			-3,896			3,8552		
2,0762	20,627	61,859	-2,521	-34,56	-106,26	3,6283	15,599	39,780
1,4025			-0,963			3,2351		
0,4576			-0,237			2,6445		
150 mg/L			150 mg/L			150 mg/L		
2,8752						5,3501		
2,7324	5,993	10,664		-		5,2653	14,292	30,176
2,6856						4,9127		
2,5352						4,4451		
200 mg/L			200 mg/L			200 mg/L		
0,3177			-3,394			0,4807		
0,4587	3,340	-4,408	-2,526	-40,791	-126,19	0,7030	3,998	-10,330
-			-0,985			0,9226		
0,7396			-0,375			1,1379		

Tableau 14 : Comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur les trois argiles.

L'argile	Polluant	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Echantillon 1	Cd ²⁺	Non spontanée	Endothermique	Désordre élevé
Argile verte	Cd ²⁺	Spontanée	Exothermique	Désordre moindre
Bentonite	Cd ²⁺	Non spontanée	Endothermique	Désordre élevé

On peut constater à partir des tableaux 13 et 14 que l'adsorption du cadmium diffère avec le type d'argile utilisé.

Conclusion

Conclusion

Les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (Bellir, 2002).

Notre étude avait pour but la qualification du phénomène d'adsorption du cadmium par l'étude des paramètres thermodynamiques sur différentes argiles à l'état brut.

En effet pour mieux comprendre ce phénomène qui influe sur la qualité de l'adsorption, une démarche a été entreprise pour réaliser cette étude qui consiste en une mise à profit des résultats obtenus lors de notre précédente étude et plus précisément les isothermes d'adsorption et l'influence de la température afin d'effectuer un bilan de l'étude thermodynamique.

Un état d'équilibre thermodynamique est dit stable si, à la suite d'un faible déplacement hors de cet état, le système revient spontanément à son état initial d'équilibre (Boutin *et al.*, 1997).

L'obtention de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), des valeurs de l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie (ΔH°) à partir de la relation établie par Langmuir et en s'aidant du tracé de la droite de $\ln(K_d)$ en fonction de l'inverse de la température, nous a permis de quantifier les énergies qui s'échangent dans le système adsorbant-adsorbat et de faire connaître le type de sorption qui gouverne ce système.

De là on trouve que :

- Aux valeurs positives de l'enthalpie libre de Gibbs ΔG° la réaction est non spontanée, contrairement où l'on trouve quelques valeurs négative à de faibles concentrations métalliques reflétant la spontanéité du phénomène.
- Les valeurs positives de l'enthalpie ΔH° indique que l'adsorption du cadmium est endothermique.
- Les valeurs positives de l'entropie montrent que le degré de désordre plus ou moins élevé.
- Une possibilité de saturation des sites d'adsorption du Cd est mise en évidence, selon l'hypothèse du modèle de Langmuir (Weber *et al.*, 1991) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

Pour conclure, les argiles utilisées dans notre étude ont besoin de chaleur pour leur activation pour donner de meilleurs rendements d'élimination vis-à-vis du cadmium, de plus l'inconvénient qu'elle pourrait avoir est celui de son nombre de sites actifs donnant une moindre efficacité du traitement.

Nous espérons qu'à partir de cette étude et de la précédente, nous avons pu donner un aperçu sur l'élimination du cadmium par l'argile Ech. 1, l'argile verte ou la bentonite, ce qui nous permet d'essayer de modifier les performances de nos argiles afin de permettre des installations du procédé d'adsorption et ce dans des conditions optimales.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- Abdul R.**, (1998). Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous*, 195p.
- Aguedal H.**, (2012). Etude de la rétention du césium en milieu aqueux par un biosorbant. Mémoire d'Ingéniorat en Sciences de la Mer spécialité « Environnement ». ENSSMAL.
- Akgün A. M.**, (2005). Sorption Of Cadmium And Lead On Activated Carbons Produced From Resins And Agricultural Wastes. Thèse de Master, École supérieure des sciences naturelles et appliquées du Moyen-Orient.
- ARTEP**, (1989). Spécification des produits minéraux pour fluides de forage. Association de Recherche sur les Techniques d'Exploitation du Pétrole Ed TECHNIP.
- Azouaou N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H.**, (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*1, 84: 126-134.
- Balla M.**, (2013). Les paramètres influençant la rétention des métaux lourds dans l'eau sur une bentonite naturelle Algérienne. Mémoire d'Ingéniorat en Sciences de la Mer. Option « Environnement ». ENSSMAL.107p.
- Barka N.**, (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat. Université IBN ZOHR. Agadir. Maroc : 197p.
- 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.
- Bekkouche S.**, (2012). Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25 : Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. Thèse de Doctorat, Génie des procédés. Université de Mentouri Constantine.
- Bekkouche S.**, (2003). Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine.
- Bellir K.**, (2002). Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine.
- Bois L., Ribes A., Petit-Ramel M., Grenier-Loustalot M.F.**, (2003). *J. Chem. And Eco.*, 19, 263- 273.
- Berrached C.**, (2012). Etude de la thermodynamique de la rétention du cadmium en milieu aqueux sur un charbon actif. Mémoire de Master en sciences de la mer. Option « Environnement ». ENSSMAL. 58p.

Références bibliographiques

- 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 : 106p.
- Boughalia F.Z, Chalal I.**, (2013). Elimination de métaux traces dans l'eau par adsorption sur des matériaux argileux. Mémoire d'Ingénieur en Sciences de la Mer. Option « Environnement ». ENSSMAL.
- 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.
- Boutin A., Dosseh G., Fuchs A.**, (1997). Eléments de thermodynamique : Cours et exercices corrigés pour le deuxième cycle de chimie, chimie-physique, et sciences physiques. Col : Enseignement de la chimie. Ed, MASSON, Paris Milan Barcelone. 203p.
- Bowen H.**, (1979). Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London.
- Caillère S., Hénin S., Rautureau M.**, (1982 a). Minéralogie des argiles, vol 1 : Structure et propriétés physico-chimiques. INRA actualité scientifiques et agronomiques. Ed Masson, 2^e éd.184p.
- 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.
- Chen J.P., Wu S.**, (2000). Study on EDTA-chelated copper adsorption by granular activated Carbon. Technology & Biotechnology, 75:791–797
- Cherikou W.**, (2008). Etude et analyse d'une machine frigorifique solaire. Thèse de Doctorat en sciences physiques. Université de Mentouri. Constantine : 197p.
- Chiffolleau J.C. (coord)**, (2001). La contamination métallique, IFREMER, Région Haute Normandie, (Programme scientifique Seine- Aval), 8, 39p.
- Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H.**, (1979). J. Environmental science and technology, 11, 475 – 478.
- Cossa D., Lassus P.**, (1989). Le cadmium en milieu marin Biogéochimie et écotoxicologie, Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, 16, 111p.
- Cousin S.**, (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université Paris V, France.

Références bibliographiques

- Cox M., El-Shafey E., Pichugin A.A.,** (2005). Sorption of precious metals onto chemically prepared carbon from flax shive. *Hydrometallurgy*, 78: 137-144.
- Dahmoune B.,** (2012) Aspect thermodynamique de l'adsorption du cadmium en milieu aqueux sur une argile brute Algérienne. Mémoire de Master en sciences de la mer. Option « Environnement ». ENSSMAL.
- Errais E.,** (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse Doctorat, Université de Strasbourg.
- Eslinger E., Pevear D. R.,** (1988). *Petroleum; Engineering geology; Clay minerals; Geology.* SEPM (Tulsa, OK, U.S.A. P.O. Box 4756, Tulsa, 74159-0756)
- Fairhall L.T.,** (1957). *Industrial toxicology.* 2e édition. Williams and Williams, Baltimore, MD.
- Fulkerson W., Goeller H.E., Gailer J.S., Copenhaver E.D.,** (1973). (dir. de publ.). *Cadmium, the dissipated element.* Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, cité au renvoi 24.
- Frant S., Kleeman I.,** (1941). Cadmium 'food poisoning'. *J. Am. Med. Assoc.*, 117: 86.
- Friberg L.,** (1950). Health hazards in the manufacture of alkaline accumulations with special reference to chronic cadmium poisoning. *Acta Med. Scand.*, 138: 124.
- Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P.,** (1998). *J. Water Research*, 32, 1662-1672.
- Gharbi N.,** (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par les matériaux naturels. Thèse de doctorat. Université de Constantine.
- Giles C.H., Smith D., Huitson A.,** (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interf. Sci.* 47, 755-765.
- Ghoch D., Batacharyya K.,** (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20 / 295-300.
- Gleason M.,** (1969). *Clinical toxicology of commercial products.* 3e édition. Williams and Williams, Baltimore, MD.
- Gomella C., Guerrée H.,** (1978). *Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées,* Edition Eyrolles, 2^e éd, collection des cours de l'école chez soi, 263 p.
- Ho YS., Wase DA., Forster CF.,** (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss Peat, *ENviron. Technol.* 17 / 71-77.

Références bibliographiques

Igwe J.C., Abia A.A. (2006). A bio separation process for removing heavy metals from wastewater using biosorbant. African journal of biotechnology, 5: 1167-1179.

Jagiello I., Bandosz T.J., Schwarz IA., (1996). Characterization of Microporous Carbons Using Adsorption at Near Ambient Temperatures. Langmuir, vol. 12 : 2837-2842.

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

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

Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, J. Water Resources Research, 13, 241-248.

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

Keleşoğlu S., (2007). Comparative adsorption studies of Heavy metal ions on chitin and Chitosan biopolymers. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science, In Chemistry. Engineering and Science of Izmir Institute of Technology.

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. Algérie: 125p.

Khan S., Reham R., Khan M., (1995). Adsorption of Cr(III), Cr(VI) and Ag(I) on bentonite Waste Manage. 15 / 271-282.

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

Kortenkamp A., Casadevall M., Faux S.P, Jenner A.A., Shayer R.O.J., Woodbrige N. O'Brien P., (1996). A role for molecular oxygen in the formation of DNA damage during the reduction of the carcinogen chromium by glutathione. Archive of biochemistry and biophysics, 329 : 199-207.

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

Larson S.A., Widegren J.A., Falconer J.L., (1995). Journal of Catalysis, 157: 611-625.

Lorenceau E., Restagno F., (2003). Thermodynamique : Aide-mémoire. Ed DUNOD, Paris.

Références bibliographiques

Makhlouf M. Hamacha R., Villières F., Bengueddach A., (2013). Etude cinétique et thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques sur un matériau mésoporeux hybride organique-inorganique. Université de Lorraine – CNRS-INSU, ENSG BP40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France. International Journal of Innovation and Applied Studies ISSN 2028-9324 Vol. 3 N°. 4 Aug, Innovative Space of Scientific Research Journals (ISSR) pp. 1116-1124.

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

Mohan D., Singh K.P., Singh G., Kumar K., (2002). Removal of dyes from wastewater using flyash- a low-cost adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res, 41:3688-3695.

Muller J., (2006). Étude du cycle biogéochimique du sélénium dans l'environnement. Thèse de doctorat. Université de Nantes, France : 256p.

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

Perrot O., (2011). Cours de thermodynamique. Département génie thermique et énergie. I.U.T. Saint-Omer Dunkerque: 112p.

Pussemier L., (1978). J. Revue de l'agriculture, 31, 405-411.

Ramesh A., Lee Dj., Wong JW., (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science 291, 588p.

Slejko E. L. Dekker M., (1985). Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, p 37) Ed M. Dekker, New York.

Ramirez D., Qi S., Rood M.J., Hay KJ., (2005). Equilibrium and Heat of Adsorption for Organic Vapors and Activated Carbons. Environmental Science & Technology, vol. 39: 5864-5871.

Rytwo G., et Ruiz-Hitzky E, (2003). Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite : Enthalpies of adsorption of dyes to montmorillonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71,751 p.

Sig L., Bhra P., Stumm W., (2006). Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4^e éd, Sciences Sup, DUNOD.564p.

Références bibliographiques

Sposito G., (1984). The Surface Chemistry of Soils, Clarendon Press, Oxford.

Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution: a review. *Bioresource Technologies*, 99: 6017–6027.

Weber W. J., Mc Ginley R. M. Katz L. E., (1991). Sorption Phenomena In Subsurface Systems ; Concepts, Models and Effects on contaminant fate and Transport, *J. Water. Resources Research*, 25(5) ; 499-528.

Annexes

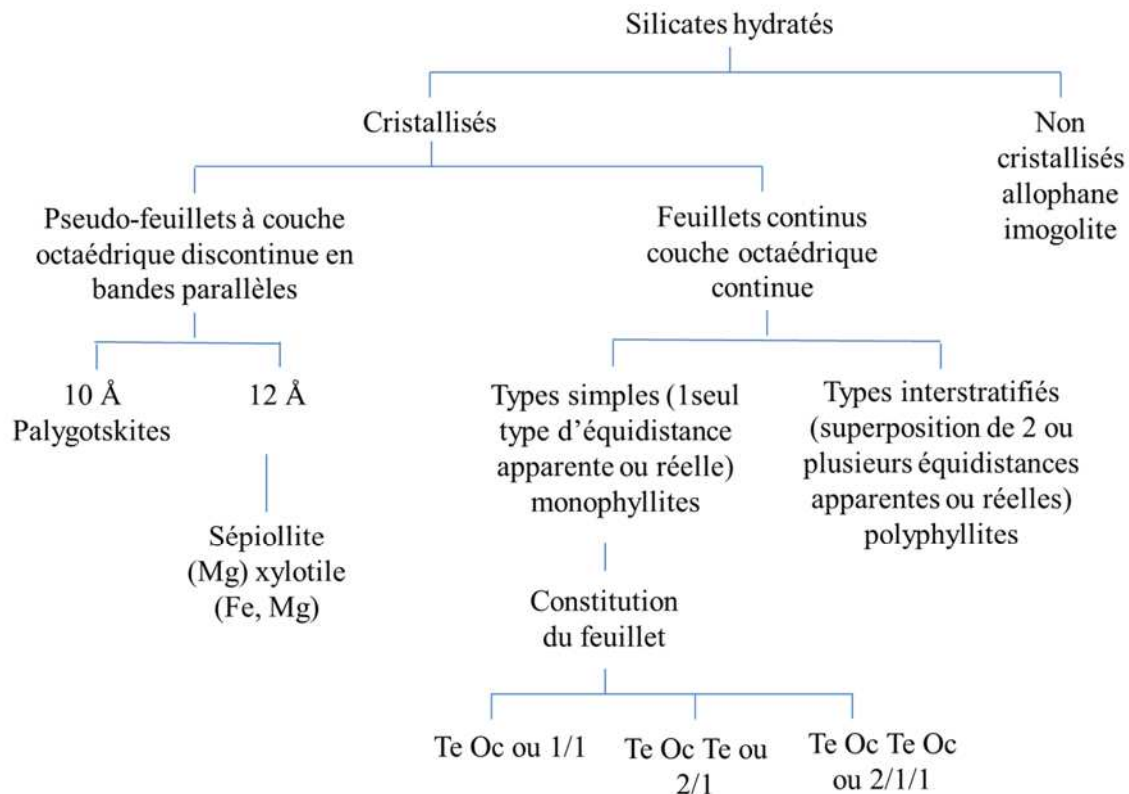


Figure 1: Schéma général des classifications adoptées par le comité de l'A.I.P.E.A. (Caillere *et al.*, 1982 b)

Intérêt et utilisations des argiles

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

- *Poterie* : on peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage lorsqu'elle est mélangée à l'eau. Les briques d'aluminosilicates servent au revêtement des hauts fourneaux, par exemples : les fours d'affinage ; les fours des laboratoires.
- *Cimenterie* : l'argile sert aussi à la fabrication du ciment
- *Céramique* : De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor dans la céramique industrielle et artisanale, on élabore aussi, des matériaux céramiques plus durs que la porcelaine et la faïence traditionnelles,
- *Industrie pharmaceutique* : sa capacité d'adsorption est utilisée pour la réalisation des produits cosmétiques et de médicaments (Smectite du Smecta, Attapulgit). des couronnes dentaires à base de quartz-alumine... etc.
- *Recherche scientifique* : elles peuvent donner des indications précieuses sur les milieux de dépôts et les paléoclimats (Duchaufour, 1984) et (Akodad, 1994).
- *Autres utilisations* : Construction de couverture d'installation de stockage de déchets (ISD) à base de géosynthétiques bentonitiques (GSB), (Touze-Foltz *et al.*, 2013).

Tableau 1 : Effets toxiques par rapport aux doses de Cadmium absorbées chez l'homme

Dose de Cd	Voie d'administration	Effets toxiques	Références
13-15 mg/L	La consommation de boissons	Vomissements et des crampes gastro-intestinales	Fulkerson, <i>et al.</i> , 1973 Frant, <i>et al.</i> , 1941 ;
15-30 mg/kg	Ingestion d'aliments acides conservés dans des boîtes cadmiées	Gastro-entérites aiguës	Gleason, 1969 McKee et Wolf, 1963 Fairhall, 1957 ;
3-15 mg/m ³	L'exposition chronique aux poussières de cadmium en suspension dans l'air	l'emphysème pulmonaire, la protéinurie, et affecte indirectement les os ou les détériore directement avant que les lésions rénales tubulaires n'apparaissent.	Friberg, 1950 ; OMS, 1972 ; Kimuri, <i>et al.</i> , 1974 ;
Centaines de mg/m ³	Absorbé par voie orale	Dose létale de cadmium (Estimée) chez l'homme	Gleason, 1969

Tableau 2 : Différences entre l'adsorption physique et chimique.
(Abdul, 1998 ; Joseph, 2009).

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

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

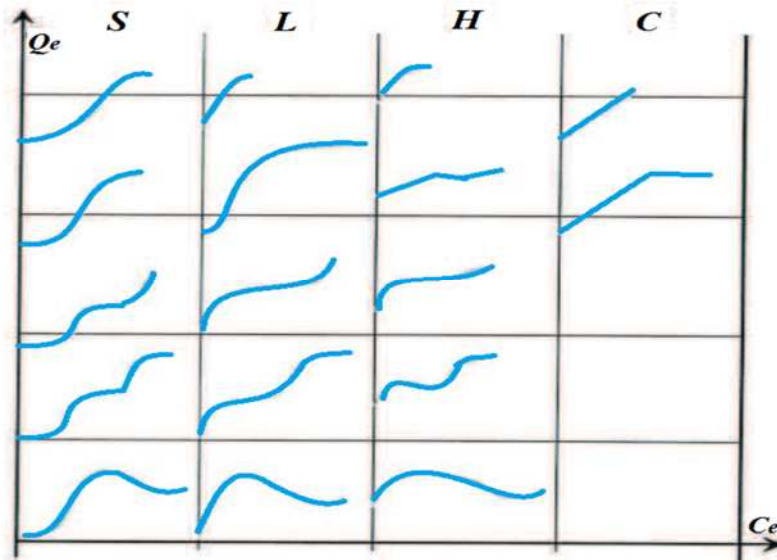


Figure 2 : Classification des Isothermes

Les isothermes expérimentales peuvent être subdivisées en :

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

L'isotherme S :

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

L'isotherme L (Langmuir) :

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

L'isotherme H (High affinity) :

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

L'isotherme C (Constant partition) :

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

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

Tableau 3 : Récapitulatif des conditions expérimentales de la méthode en batch.

	Cinétique d'adsorption	Isothermes d'adsorption	Effet du pH de la solution	Effet de la masse d'argile
Temps de contact (min)	5-10-20-30-40-60-90-120-150-180-210-240	240	240	240
Concentration initiale en Cd (mg/L)	50	25-50-75-100-150-200	50	50
pH de la solution de Cd	5 ± 0,3	5 ± 0,3	2-3-5-6-8	5 ± 0,3
Masse de l'argile (mg)	500	500	500	50-100-200-300-400-500
Volume de la solution de Cd (mL)	50	50	50	50
Température (°C)	20 ± 0,2	20-30-40-50 ± 0,2	20 ± 0,2	20 ± 0,2
Type d'agitation	Horizontale, 164 (cps/min)			

La Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée par Induction à une Torche Plasma (ICP-AES) (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry).

La spectrométrie d'émission à plasma est une technique physico-chimique d'analyse quantitative et semi-quantitative des échantillons organiques et inorganiques, soit prélevés tels quels (milieu aqueux), soit obtenus après extractions spécifiques de matériaux solides (analyses des roches, sédiments et végétaux). Dans la pratique l'analyse disponible dans le laboratoire du CRNA, peut être effectuée de deux manières différentes :

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

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

Le principe :

Un courant d'argon chauffé en utilisant un générateur pour enfin former un plasma. La température atteinte varie entre 5000 et 10000°K. L'échantillon induit dans le plasma est réduit à l'état d'atomes indépendants. Ces atomes, excités par le plasma, réémettent l'énergie (ΔE). Cette variation d'énergie ΔE va subir des conversions successives en signaux : photomultiplicateurs, intégrateurs, compteurs, blocs électronique et informatique.

$$\Delta E = h \cdot \gamma = h \cdot \frac{c}{\lambda} (\text{\AA})$$

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

c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s) - γ : fréquence (Hz)

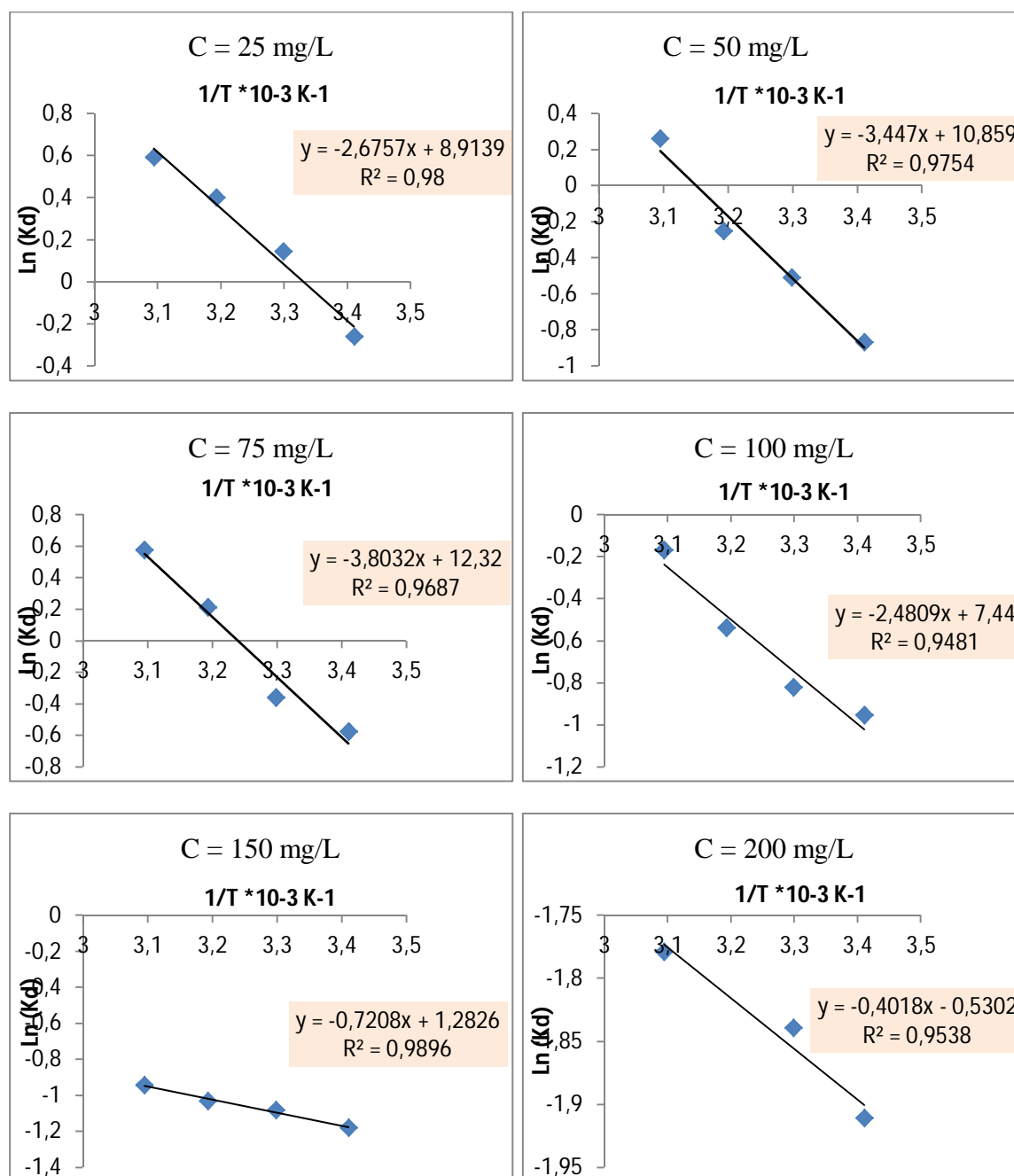


Figure 3 : Variation du coefficient de distribution de l'adsorption pour l'échantillon 1, en fonction de la température à $C_{0 (Cd)} = [25-50-75-100-200]$ mg/L

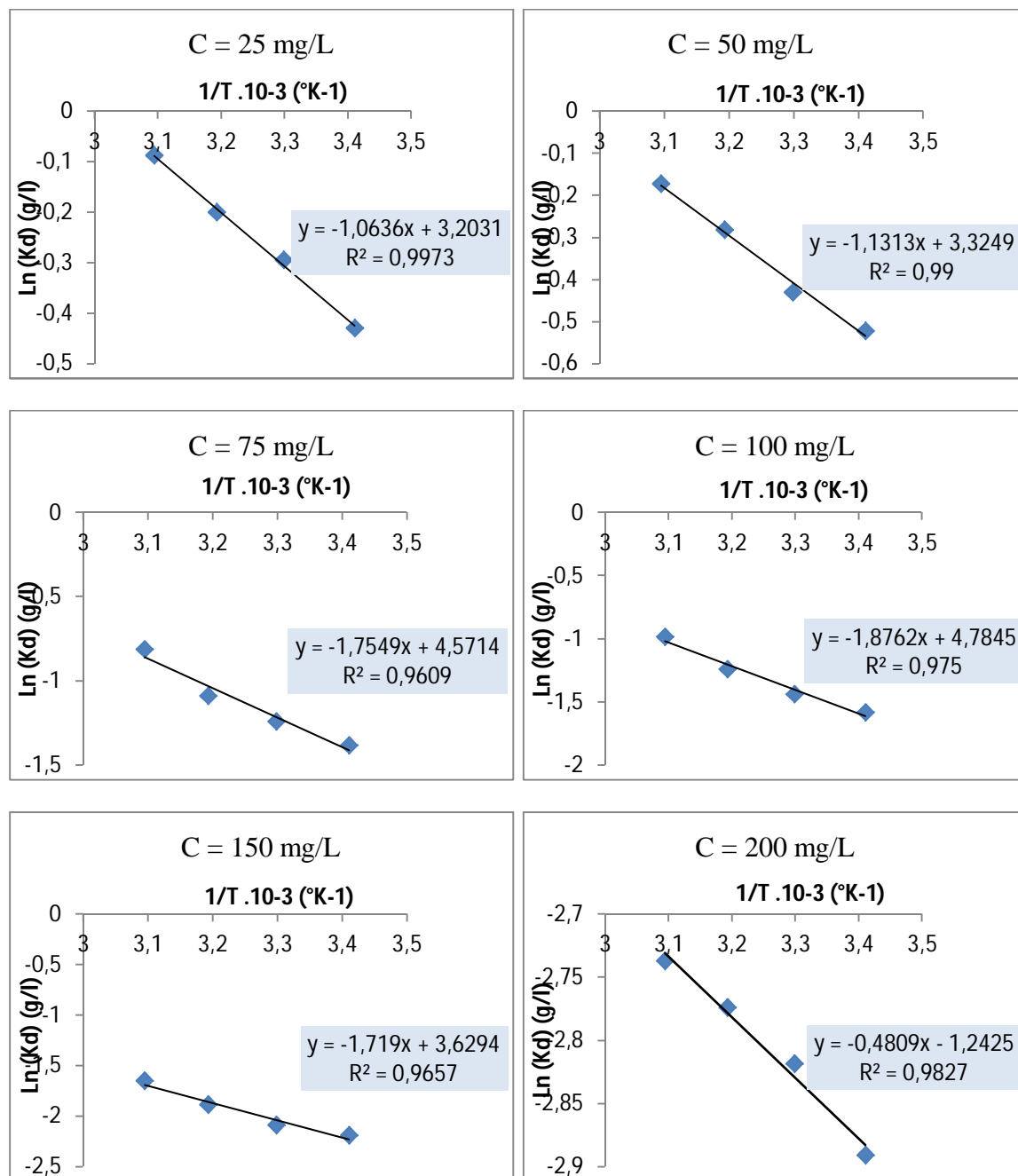


Figure 4 : Variation du coefficient de distribution de l'adsorption pour la bentonite, en fonction de la température à C_0 (Cd) = [25-50-75-100-200] mg/L

Les résultats de la thermodynamique d'adsorption du Cd sur l'argile verte sont représentés dans le Tab.4 et les figures de 5 à 8. (Dahmoune, 2012)

Tableau 4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium sur l'argile verte.

T (°K)	K _d (L/g)	ΔG°	ΔH°	ΔS°
30 mg/L				
293,15	0,7710	-4,689	-8,715	-23,849
303,15	1,1562	-3,363		
313,15	1,4923	-2,172		
323,15	1,8083	-0,870		
100 mg/L				
293,15	0,4197	-3,896	-34,56	-106,269
303,15	0,6002	-2,521		
313,15	0,7771	-0,963		
323,15	1,3005	-0,237		
200 mg/L				
293,15	0,5613	-3,394	-40,791	-126,190
303,15	0,6970	-2,526		
313,15	1,2368	-0,985		
323,15	1,7750	-0,375		
300 mg/L				
293,15	0,3852	-1,729	-41,757	-126,181
303,15	0,4387	-1,483		
313,15	0,5835	-1,237		
323,15	0,8433	-1,017		

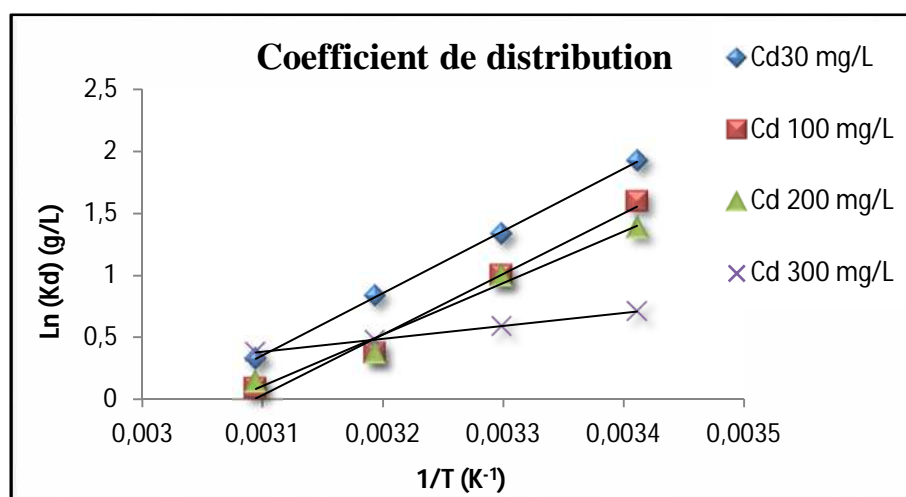


Figure 5 : Variation du coefficient de distribution de l'adsorption pour l'échantillon 2, en fonction de la température à C₀ (Cd) = [30-100-200-300] mg/L

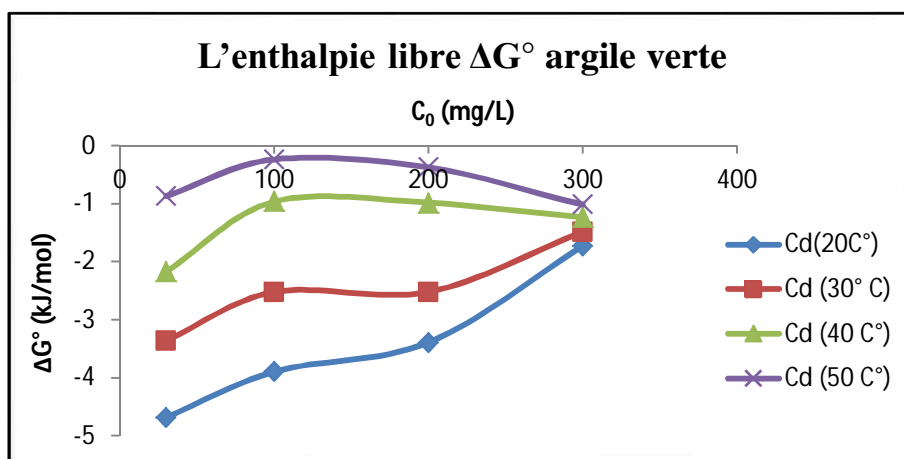


Figure 6 : Variation de l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/L) (Dahmoune, 2012).

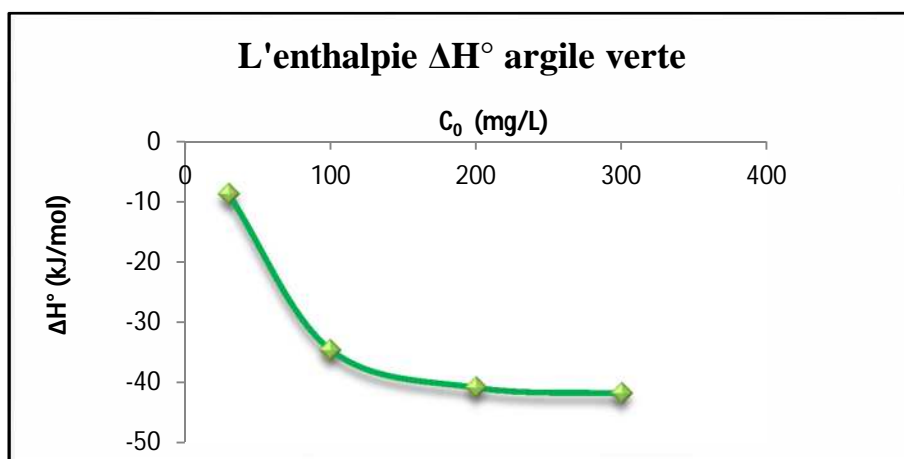


Figure 7 : Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/l) (Dahmoune, 2012).

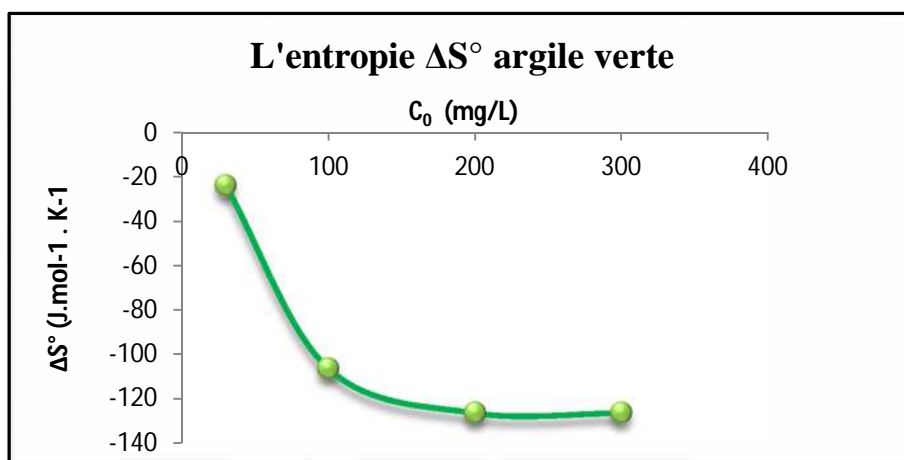


Figure 8 : Variation de l'entropie ΔS° ($J. mol^{-1}. K^{-1}$) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/l) (Dahmoune, 2012).

قد أدى تطوير التصنيع إلى زيادة مستويات المعادن الثقيلة في البيئة ، وخاصة في الأوساط المائية (Igwe et Abia, 2006) الكاديوم هو واحد من المعادن الثقيلة الرئيسية والمستمرة ، تسبب السرطان أو أمراض الرئة للإنسان . ولذلك ، تم تطوير العديد من التقنيات من أجل القضاء على هذه المعادن من مياه الصرف الصحي. تلقى الامتزاز اهتماما كبيرا لأنه الأسلوب الأكثر دراسة من قبل الباحثين (Chen *et al.*, 2000) لارتفاع كفاءة الإزالة التي تم الحصول عليها و لما له من طبيعة انتقائية بالنسبة للممترات . تم التأكيد على أن تأثير تركيز الملوثات ، درجة الحموضة و درجة حرارة الوسط. أظهرت نماذج من الإيسوترم أن امتزاز Cd على الطين يحكمها نموذج Langmuir . المعلمات الحرارية هي المعايير الأساسية لإعادة تقييم درجة الحرارة إلى فهم أفضل لسلوك الطين بالنسبة للكاديوم . في هذا العمل ، نحن مهتمون بنمذجة تبادل ونقل الطاقة بين معادن الطين والسوائل المائية ، والجزء الرقمي هو لاختبار تأثير المتغيرات الحرارية على قدرة الاحتفاظ لأيون الكاديوم . يركز تطبيقنا على أنواع مختلفة من الطين ، حيث تم الكشف عن خصوصية كل نوع حسب الخصائص الفيزيائية و الكيميائية (المساحة والقدرة على تثبيت المعادن).

Résumé

Le développement de l'industrialisation a conduit à l'augmentation des teneurs en métaux lourds dans l'environnement, surtout en milieux aqueux (Igwe et Abia, 2006). Le cadmium est l'un des principaux métaux lourds persistant et causant des cancers, ou des maladies pulmonaires pour l'homme. De ce fait, de nombreuses technologies ont été développées afin de pouvoir éliminer ces métaux des eaux usées. L'adsorption a reçu un intérêt considérable car c'est la technique qui a été le plus étudié par les chercheurs (Chen *et al.*, 2000) pour le rendement d'élimination élevé obtenu et du fait de son caractère sélectif vis-à-vis des adsorbants. Il a été confirmé l'influence de la concentration du polluant, le pH et la température du milieu. La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption des ions Cd^{2+} sur l'argile est régie par le modèle de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques présentent les paramètres essentiels pour la réévaluation de la température qui permet de mieux comprendre le comportement de l'argile vis-à-vis du cadmium. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la modélisation de l'échange et du transfert d'énergie entre fluides aqueux et minéraux argileux, la partie numérique consiste à tester l'influence des paramètres thermodynamiques sur la rétention du cadmium ionique. Notre application porte sur différents types d'argiles, où il a été mis en évidence la spécificité de chaque type par ses caractéristiques physico-chimiques (la surface spécifique et la capacité de fixation des métaux).

Abstract

The development of industrialization has led to the increase in the contents of heavy metals in the environment, especially in aqueous media (Igwe and Abia , 2006). Cadmium is one of principal heavy metals persisting and causing cancers or lung diseases to humans. Therefore, many technologies have been developed in order to eliminate these metals from waste water. The adsorption has received considerable interest because it is the technique which was studied the most by researchers (Chen *et al.*, 2000) for the high removal efficiency obtained and because of its selective nature with respect to the adsorbents. It was confirmed the influence of the pollutant concentration, the pH and the temperature of the medium. Modeling of adsorption isotherms showed that the adsorption of Cd^{2+} on clay is governed by the Langmuir model. The thermodynamic parameters are the essential parameters for the revaluation of the temperature to better understand the behavior of clay with respect to cadmium. In this study, we are interested in modeling the exchange and transfer of energy between clay minerals and aqueous fluids, the digital part consists in testing the influence of thermodynamic parameters on the retention of ionic cadmium. Our application focuses on different types of clays, where it was revealed the specificity of each type by its physico-chemical properties (surface area and binding capacity of metals).