

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحروتهيئة الساحل
**Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de
l'Aménagement du Littoral**



**Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de
master en sciences de la mer
Option : Environnement**

Sujet :

**Etude de la thermodynamique de la rétention du
cadmium en milieu aqueux sur une argile brute
algérienne**

Présenté par :

M^{lle} : BOUGHALIA Fatima Zohra

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

Mr BELKESSA.R	Professeur	ENSSMAL	Président
Mr BOULAHDID .M	Professeur	ENSSMAL	Examineur
Mme BOUBECHICHE	Maître Assistante	ENSSMAL	Examinatrice
Mme BENTCHIKOU. L	Maître Assistante	ENSSMAL	Promotrice

Promotion : (2012/2013)

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah, Dieu le Miséricordieux, l'Unique, le Puissant, Pour son guide et sa protection ;

Je tiens à témoigner ma plus grande gratitude à ma promotrice Madame BENTCHIKOU 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 quelle m'a prodigués ;

Je tiens à remercier Monsieur BELKASSA pour le grand honneur qu'il m'a fait en présidant ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'assurance de mon profond estime ;

Un grand merci également à Monsieur BOULAHDID et Mme BOUBECHICHE 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.

Je remercie également tous les enseignants de l'ENSSMAL qui m'ont assuré un enseignement de qualité durant ces cinq années. Qu'ils trouvent ici nos respects les plus sincères.

Mes plus tendres remerciements et reconnaissance s'adressent à mes chers parents, eux qui ont toujours été là pour me guider avec leurs conseils. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif ;

Mes remerciements vont aussi à ma grande famille, mes tantes, mes oncles, mes cousines et mes cousins.

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

A tous mes camarades de la promotion 2013 ;

Table des matières

Introduction.....	01
-------------------	----

Chapitre I : Synthèse documentaire

1. Les argiles.....	03
1.1 Définition.....	03
1.2 Propriétés des argiles.....	04
1.2.1 Capacité d'échange cationique.....	04
1.2.2 Capacité de gonflement en présence d'eau	05
1.2.3. Surface spécifique	05
1.3. Familles des argiles	05
1.3. 1. La kaolinite	05
1.3. 2. La smectite.....	06
1.3. 3. L'illite.....	06
2. Le Cadmium.....	07
2.1 Utilisation du cadmium.....	07
2.2 Sources de pollution par le Cadmium.....	07
3-Généralités sur l'adsorption.....	08
3-1. Etapes d'adsorption.....	09
3-2. Facteurs influençant l'adsorption.....	10
3-2. 1. Humidité et température.....	10
3-2. 2. Influence de pH.....	10
3-2. 3. Aire spécifique et volume des pores.....	10

Chapitre II : Matériels et méthodes

1. Effet de la température et étude thermodynamique	12
1.1. Effet de la température sur l'adsorption.....	12
1.2 Définition de la thermodynamique.....	12
Méthodologie.....	12
1.3. La thermodynamique d'adsorption (aspect énergétique).....	12
2. Etude de l'adsorption du cadmium sur l'argile.....	16
2.1. Cinétique d'adsorption.....	16
2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	17
2.3. Isothermes d'adsorption.....	17
2-4. La modélisation des isothermes d'adsorption.....	19
2.5. Influence de la quantité de l'argile sur la rétention du cadmium.....	21
2.6. Influence de la concentration initiale du Cd ⁺² sur la rétention.....	22
2.7. Influence du pH sur la rétention du cadmium.....	22

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Etude thermodynamique de l'adsorption du cadmium sur l'argile.....	24
1.1. Etude de l'enthalpie libre ΔG°	27
1.2. Etude de l'enthalpie ΔH°	29
1.3. Etude de l'entropie ΔS°	31
Conclusion.....	33

Bibliographie

Annexes

Liste des symboles

<u>Symbole</u>	<u>Définition</u>	<u>Dimension</u>
ΔG^0	L'enthalpie libre de Gibbs	kJ/mol
ΔH^0	L'enthalpie	kJ/mol
ΔS^0	L'entropie	J/(mol.K)
C_0	Concentration initiale de l'adsorbant	mg/l
F	Rendement	%
K_d	Coefficient de distribution	l/g
K_L	Constante de Langmuir	l/mol
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	g/g
Q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
R^2	Coefficient de corrélation	-
Q_t	Quantité adsorbée à un temps t	mg/g
T	Température	°C ou K
t	Le temps de contact	mn
t_{ref}	la plus grande durée basée sur l'expériences de la cinétique	mn

Listes des figures

Figure 01 : Les deux types d'arrangement en couche des structures de base formant les minéraux argileux.....	04
Figure 02 : Schéma montrant les étapes d'adsorption.....	09
Figure 03 : Représentation schématique des surfaces internes et externes d'un adsorbant.....	11
Figure 04 : Cinétique d'élimination de Cd sur l'argile à 20°C et à C ₀ = 100mg/.....	16
Figure 05 : Représentation graphique du modèle de pseudo- second ordre de type 01 pour l'argile	17
Figure 06 : Isotherme d'adsorption du Cd sur l'argile (m= 0,5g, pH=5± 0,5, t=4h.....)	18
Figure 07 : Courbe présentant les isothermes d'adsorption du Cd ²⁺ à 40°C et 50°C sur l'argile.....	18
Figure 08 : Représentation graphique du modèle Langmuir 1 à 20C°	19
Figure 09 : Représentation graphique du modèle Langmuir 1 à 30C°	20
Figure 10 : Représentation graphique du modèle Langmuir 2 à 40C°	20
Figure 11 : Représentation graphique du modèle Langmuir 1 à 50C°	20
Figure12 : Quantités du cadmium éliminées pour des doses variables de l'argile à TC°= 20°C et C ₀ = 100 mg/l.....	21
Figure 13 : Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité de l'argile.....	21
Figure14 : Evaluation des quantités adsorbé du Cd ⁺² sur l'argile en fonction de la concentration métallique initiale à 20C°	22
Figure15 : Evaluation de la capacité d'adsorption du Cd ⁺² sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisée.	23
Figure 16 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à C ₀ = 25 mg/l.	24
Figure 17 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à C ₀ = 50mg/l.....	25
Figure 18 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à C ₀ =75mg/l.	26

Figure 19: Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à $C_0 = 100 \text{ mg/l}$	26
Figure 20: Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à $C_0 = 150 \text{ mg/l}$	27
Figure 21: Variation de l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/l)	28
Figure 22 : Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/l).	30
Figure 23 : Variation de l'entropie ΔS° (J/mol.K ⁻¹) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/l).	31

Figure annexe :

Figure 01 : Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations.

Liste des tableaux:

Tableau 01: Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile (Marot,1998).....	03
Tableau 02 : Les paramètres de modèles de pseudo – second ordre type 0.....	17
Tableau 03 : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats (Argile).....	19
Tableau 04: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=25$ mg/l.	25
Tableau 05: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=50$ mg/l.....	25
Tableau 06: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=75$ mg/l.....	26
Tableau 07: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=100$ mg/l.....	27
Tableau 08: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=150$ mg/l.....	27
Tableau 09 : récapitulatif des valeurs de ΔH°	29
Tableau10 : récapitulatif des valeurs de ΔS°	31
Tableau 11 : comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur différentes matrices.....	32

Tableaux annexe :

Tableau 01 : Principales caractéristiques des 03 familles d'argiles.	
Tableau 02 : La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique. (BENSALEM, 2007)	
Tableau 03 : récapitulatif des essais en batch de l'adsorption du cadmium sur l'argile	

Liste des acronymes

<u>Symbole</u>	<u>Définition</u>
ARE	Average Relative Error (erreur relative moyenne)
Cd ²⁺	Cadmium
CAG	Charbon actif en grain
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
g	Gramme
K	Kelvin
L	Litre
PH	Potentiel hydrogène
NSD	Normalized Standard Deviation (Ecart-type)

Liste des formules

(1) Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°)	14
(2) Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°).....	15
(3) Calcul du Ln de K_d	15
(4) Calcul de K_d	15

Introduction

Introduction

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique.

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

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau. (Errais, 2011).

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

Plusieurs auteurs ont démontré le rôle dépolluant de l'argile à l'état brut avec de grandes performances d'élimination de certains métaux dans le milieu aqueux (Cousin, 1980 ; Mellah et Chegrouche, 1997; Echeverria et *al.*, 2003 ; Sen Gupta et *al.*, 2008).

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 paramètres thermodynamiques présentent les paramètres essentiels pour l'évaluation de la température qui permet la compréhension ultime du comportement de notre argile vis-à-vis du cadmium, aussi, ils fournissent des perspectives pour pouvoir optimiser les mécanismes d'adsorption.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui consiste en l'étude des paramètres thermodynamiques influençant la rétention du cadmium par l'argile brute.

Afin de répondre à notre problématique, ce travail est articulé autour de 03 chapitres principaux :

Le premier chapitre présente les différentes caractéristiques de l'argile, l'étude du phénomène d'adsorption ainsi qu'une description détaillée des paramètres thermodynamiques influençant l'adsorption sur l'argile.

Le second chapitre résume les résultats expérimentaux des différents paramètres régissant l'adsorption et qu'on a obtenu lors du mémoire d'ingénieur.

Le troisième chapitre est centré sur les résultats des différents paramètres thermodynamiques qu'on a obtenues par un traitement mathématique des données à partir de plusieurs équations.

Puis, une conclusion générale sera présentée à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I

Synthèse documentaire

1. Les argiles

1.1 Définition :

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre (Wakim, 2005). Elles représentent 82% des roches sédimentaires, provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs.

En sédimentologie; les argiles regroupent l'ensemble des minéraux dont la taille n'excède pas 4 micromètres (μm) de diamètre équivalent selon les normes AFNOR.

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

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

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

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

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

On distingue deux corps minéraux formants les particules argileuses : la silice tétraédrique (SiO_4) et l'hydroxyde d'aluminium octaédriques ($\text{Al}(\text{OH})_6$) qui constituent les deux structures de bases (feuilletés élémentaires) (Fig .01) à partir desquelles sont construites toutes les argiles (Wakim, 2005 ; Barral, 2008 ; Gautier, 2008).

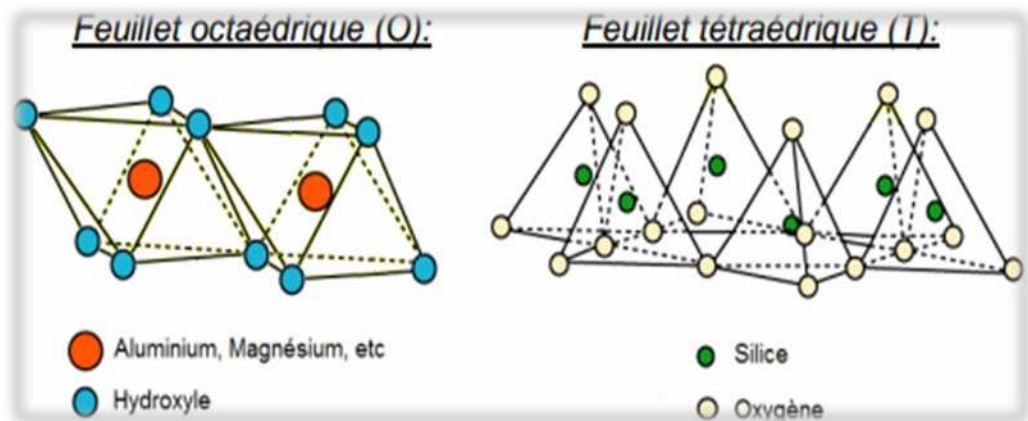


Figure 01 : Les deux types d'arrangement en couche des structures de base formant les minéraux argileux.

1.2 Propriétés des argiles

1.2.1 Capacité d'échange cationique

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

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

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

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

1.2.2 Capacité de gonflement en présence d'eau :

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

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

1.2.3. Surface spécifique

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

Leur fine taille leur confère une surface importante par rapport au volume des particules allant de 5 jusqu'à 800m²/g et une forte réactivité chimique et physique. Cette particularité conditionne un bon nombre de propriétés à l'échelle macroscopique telle que la capacité de sorption due à la présence de sites SiOH et AlOH à la surface et en bordure des feuillets (Lahmar, 2010).

1.3. Familles des argiles

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

1.3. 1. La kaolinite

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

La kaolinite est un minéral avec une épaisseur du feuillet de 7Å constitué par une couche tétraédrique SiO_4 reliée dans un même plan par trois de leurs sommets,

associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique. Elle se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de nombreux feuillets (100 à 150) fortement liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes et des forces de Van der Waals. Les kaolinites sont dites argiles non-gonflantes car elles ont de faibles propriétés d'hydratation; les espaces interfoliaires ne sont notamment pas hydratables. La kaolinite est de couleur blanche neigeée grasse au toucher, savonneuse, plastique.

1.3. 2. La smectite

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

1.3. 3. L'illite

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

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

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

2. Le Cadmium

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

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

2.1 Utilisation du cadmium

Le cadmium produit industriellement est principalement un sous produit de l'extraction du zinc. Il est utilisé dans les traitements de surface, les pigments, les stabilisants et les accumulateurs. (Cossa et Lassus, 1989).

Il a été abondamment utilisé dans des utilisations diffuses pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage), il est même employé par les vétérinaires, car c'est un bon fongicide, alliage pour la protection des métaux, pour les palanques des accumulateurs alcalins et dans les réactions nucléaires (adsorption de neutrons).

2.2 Sources de pollution par le Cadmium

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

3-Généralités sur l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (D'Oliveira et al, 1990 In Ramesh et al, 2005). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat (Bahnemann, 2004). Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

La physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbant dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, la réduction de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température, ainsi que la réversibilité qui est relativement facile (Chitour, 1981).

La chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électron ; il y a donc rupture et création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant .Elle se caractérise par :

- Une longue durée pour l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- La chaleur dégagée durant l'adsorption, environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique.
- Non réversible.

La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique (voir tableau 02 en annexe 01). (BENSALEM, 2007)

3-1. Etapes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en 04 étapes (voir Figure 02)

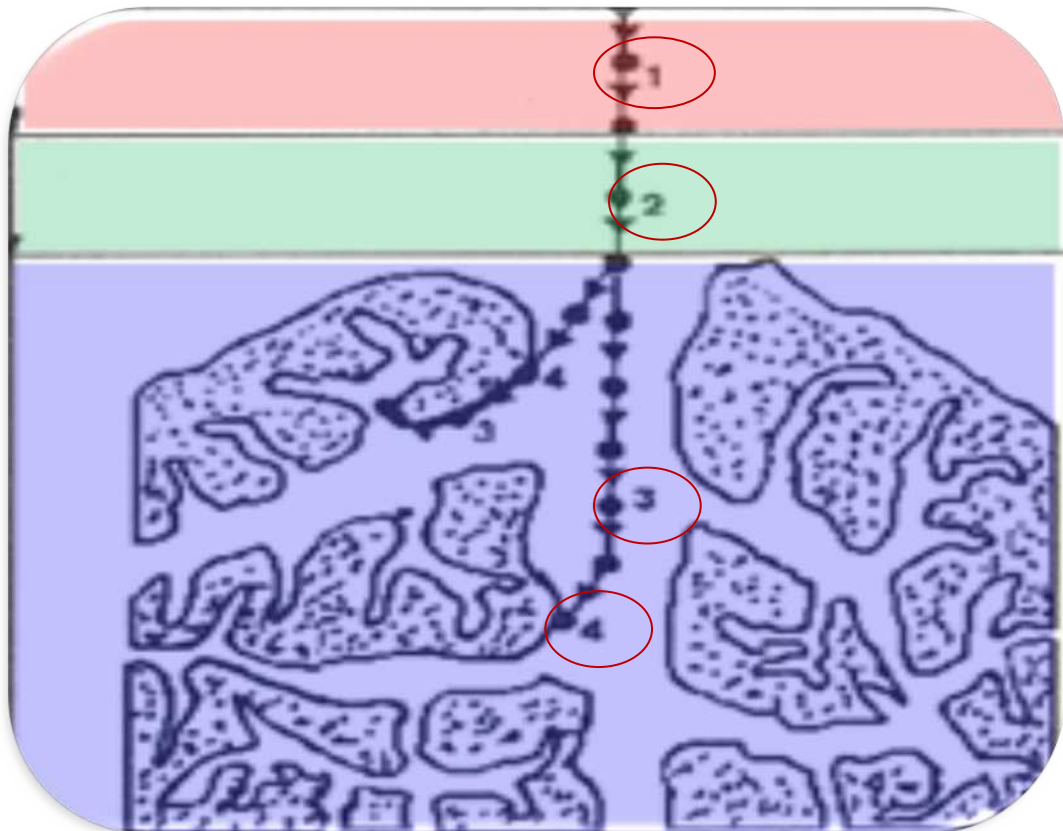


Figure 02 : Schéma montrant les étapes d'adsorption (FEHIM ,2013).

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

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

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

3-2. Facteurs influençant l'adsorption :

3-2. 1. Humidité et température

L'influence de l'humidité est considérée comme une compétition entre la molécule d'eau et le composé à adsorber. Pour cause d'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Pour cette raison il est préalable d'effectuer l'opérateur d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Des températures inférieures à 40°C sont préconisées (Weber and Morris ,1963).

3-2. 2. Influence de pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux traces augmente avec le pH. Cette constatation n'est pas nécessairement vérifiée dans des systèmes compétitifs où les métaux traces coexistent avec certains agents complexant comme la matière organique dissoute (Marcos, 2001). En milieu acide, l'échange de cations prédomine (Alberga et al .,1994), alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin (Alloway,1990). Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite (Sigg et al . ;1994). Deux facteurs expliquent ce phénomène. Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotomer et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.

3-2. 3. Aire spécifique et volume des pores

L'aire spécifique est une donnée essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux.(voir figure 03).

L'aire spécifique comprend l'aire géométrique externe aussi que l'aire interne du solide. L'aire interne rend compte des irrégularités de la surface, à l'échelle moléculaire ainsi que la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse (Raouf,1998) .

La connaissance des dimensions et des volumes des pores, présents dans un matériau est essentielle pour la compréhension des propriétés microscopiques de ce matériau (Raouf,1998).

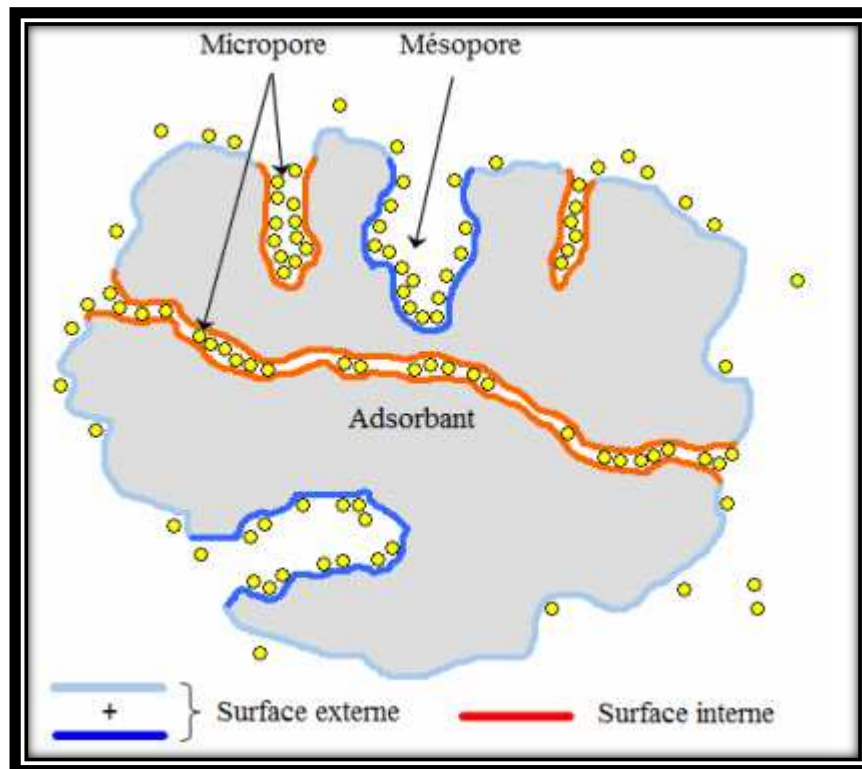


Figure 03 : Représentation schématique des surfaces internes et externes d'un adsorbant (Nahla, 2010).

Chapitre 2

Matériels et méthodes

1. Effet de la température et étude thermodynamique

1.1. Effet de la température sur l'adsorption

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Manole Creanga, 2007).

D'après (Serpaud *et al.*, 1994) une température entre 10 et 30°C n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes (Lions, 2004).

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 Définition de la thermodynamique

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).

Méthodologie

1.3. La thermodynamique d'adsorption (aspect énergétique)

L'adsorption est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Dans l'adsorption physique, il est égal à la chaleur latente de condensation de l'adsorbât, augmentée de la chaleur de mouillage de l'adsorbant. Cette dernière n'intervient pleinement que pour les premières molécules adsorbées et l'on constate que la chaleur d'adsorption diminue au fur et à mesure de l'adsorption pour finalement se rapprocher de la chaleur de condensation.(Bensalem, 2010).

On distingue trois types de chaleurs d'adsorption (Bensalem, 2010) :

- ✓ La chaleur totale d'adsorption est celle qui est fournie lors de l'adsorption d'une quantité d'adsorbât par l'adsorbant.
- ✓ La chaleur différentielle d'adsorption : celle dégagée par l'adsorbant à une température constante lors de l'adsorption.

La chaleur différentielle diminue avec l'augmentation du taux d'adsorption, elle est à peu près équivalente à la chaleur de liquéfaction.

- ✓ La chaleur isostérique d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant (Brrached, Dahmoun ;2012).

Les paramètres thermodynamiques

L'enthalpie libre de Gibbs :

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction (ΔG) est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stœchiométriques près. Ainsi une variation ou une transformation du système s'accompagne d'une variation de l'énergie de Gibbs (Errais, 2011).

$$\Delta G = \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$$

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) caractérisé par:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \dots \dots \dots (1)$$

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 (J/mol.K).

T : température absolue (K).

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

Un terme d'enthalpie (H) : qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante.

Un terme entropique (S) : qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

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

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 (Errais, 2011).

L'enthalpie peut être aussi exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}}} \right)$$

ΔG° = variation d'enthalpie libre standard

R = 8,314 J.(mol.K⁻¹)

T = température absolue (K)

a = activité (mol.l⁻¹)

Négative en début de réaction, ΔG devient nulle quand l'équilibre est atteint et ΔG° peut être exprimée par la relation suivante que Langmuir a établi en s'aidant de la modélisation des isothermes d'adsorption et qui exprime le lien entre la constante K_d et les grandeurs thermodynamiques:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_d) \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln(K_d) = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \dots \dots \dots (3)$$

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.

K_d est déterminé par la mesure de la concentration de l'élément considéré dans la phase dissoute après filtration et la phase particulaire recueillie sur un filtre. Le K_d est le rapport entre ces 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 :

$$K_d = Q_e / C_e \dots \dots \dots (4)$$

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)

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

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

L'adsorption du cadmium s'est faite sur l'argile en utilisant un procédé en batch. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 02 en annexe. L'analyse du taux de cadmium éliminé a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie d'émission à plasma (ICP) au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

Les résultats obtenus concernant cette étude (Boughalia,Chalal ;2013) sont résumés comme suit :

2.1. Cinétique d'adsorption

La figure 04 représente la quantité du cadmium adsorbée en fonction du temps à une température de 20°C.

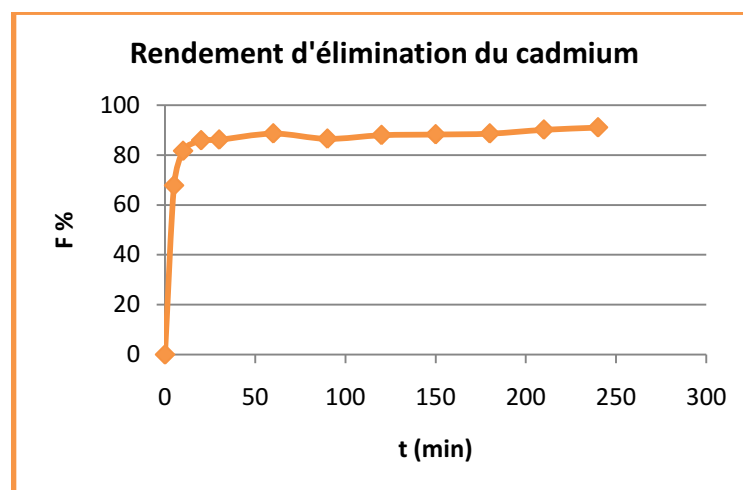


Figure 04: Cinétique d'élimination du Cd^{2+} sur l'argile en solution aqueuse à 20°C et à $C_0= 50\text{mg/l}$.

Les résultats obtenus nous permettent de constater que l'élimination du cadmium par l'argile est très rapide car le rendement d'élimination est de 86,5% avec un temps d'équilibre de 60 min. Ce rendement d'élimination correspond au minimum des teneurs en cadmium résiduel et donc au maximum d'efficacité de l'adsorption du cadmium.

2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétiques d'adsorption sont appliqués afin de déminer le modèle le plus représentatif.

D'après les résultats déjà obtenu le modèle de pseudo-second ordre de type 01 et le plus adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption du cadmium sur l'argile avec le coefficient de corrélation R^2 le plus élevés, et des NSD et ARE les plus faibles.

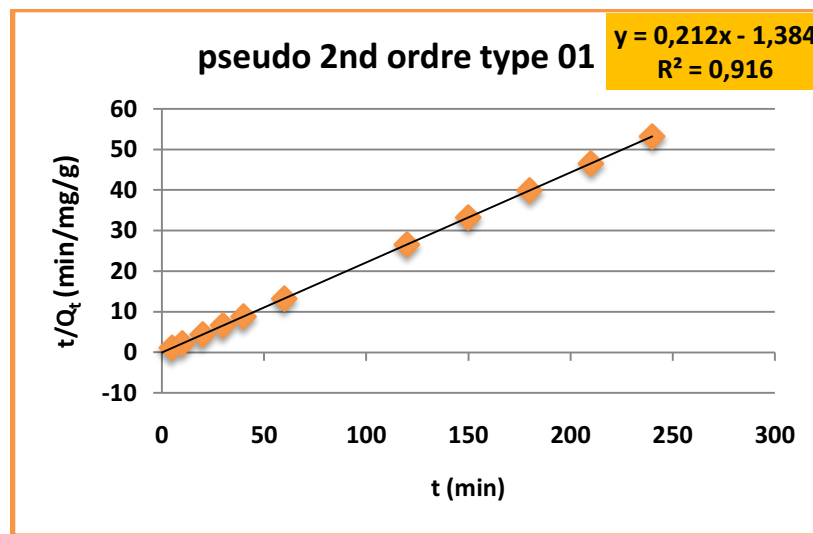


Figure 05 : Représentation graphique du modèle pseudo- second ordre de type 01 pour l'argile.

Tableau 2 : Paramètre du modèle pseudo – second ordre type 01.

pseudo second ordre type 1			
Adsorbant	K_{2p} ($g \cdot mg^{-1} \cdot mn^{-1}$)	Q_e^{cal} ($mg \cdot g^{-1}$)	H ($mg/g \cdot min^{-1}$)
	Argile	54,534	7.93

2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont un outil important pour évaluer l'effet de la température sur le procédé d'adsorption. La figure 06 représente les isothermes d'adsorption de l'argile à des températures allant de 20 à 50°C.

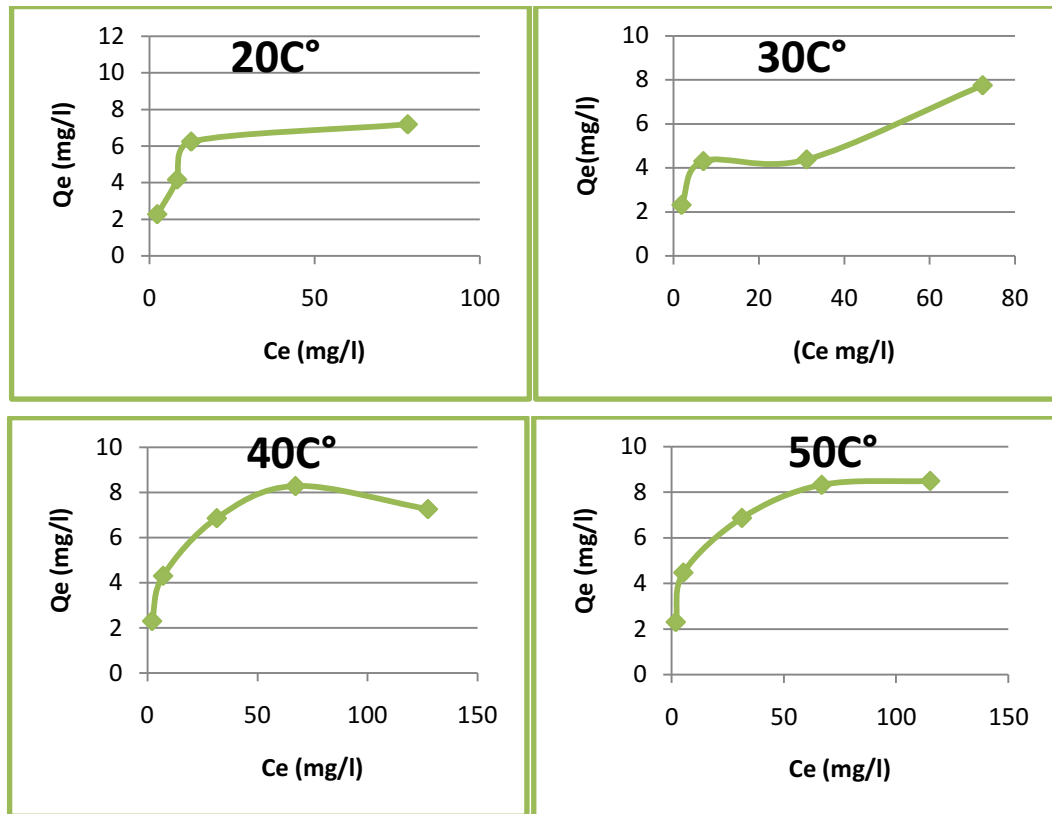


Figure 06: Isotherme d'adsorption du Cd^{2+} sur l'argile ($m=0,5g$, $pH=5\pm 0,5$, $t=4h$)
 Cette figure représente l'évolution de quantités adsorbées à différentes températures. L'augmentation de la température de $20^{\circ}C$ à $50^{\circ}C$ conduit à une amélioration modérée de la capacité d'adsorption mais le facteur d'optimisation est négligeable (figure7).

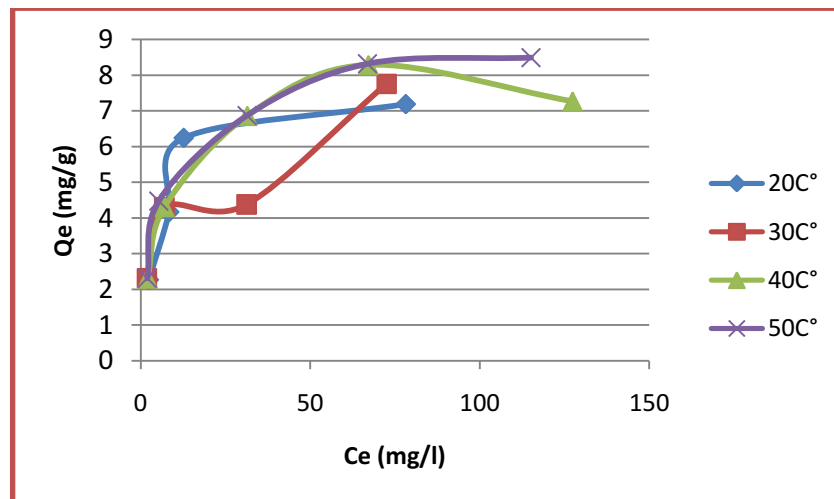


Figure 07: Courbe présentant les isothermes d'adsorption du Cd^{2+} à $20, 30, 40,$ et $50^{\circ}C$ sur l'argile.

2-4. La modélisation des isothermes d'adsorption :

Les modèles de Langmuir 1 et Langmuir 2 sont les plus adéquats pour la modélisation des isothermes de rétention du cadmium sur l'argile. Ils sont représentés dans les figures 08 à 11.

Leurs paramètres sont représentés dans le tableau 03.

Tableau 3 : Paramètres des isothermes d'adsorption les plus adéquats (Argile)

Isothermes	Langmuir 1		Langmuir 2	
	Q _m (mg/ g)	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mol)
T=20C°	13,514	5,534	-	-
T= 30C°	9,937	7,968	-	-
T=40C°	-	-	7,324	8,198
T=50C°	11,983	9,148	-	-

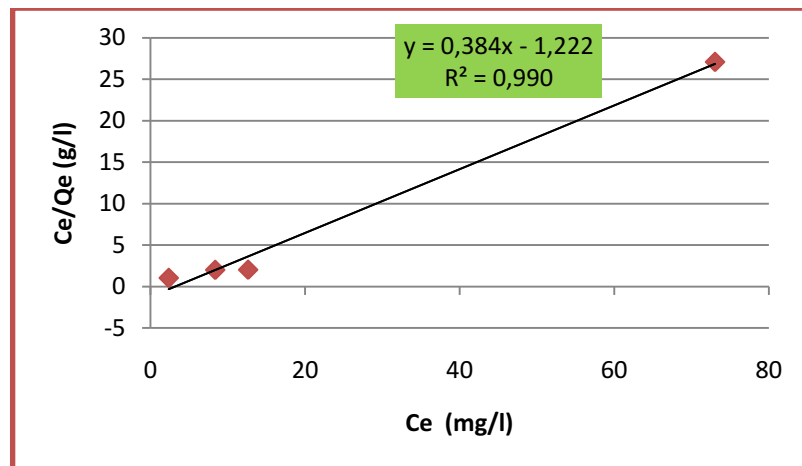


Figure 8 : Représentation graphique du modèle **Langmuir 1** à 20C°.

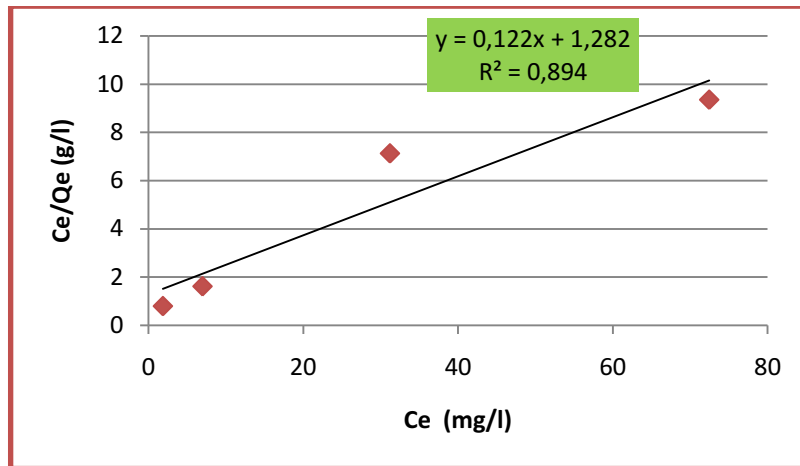


Figure 9 : Représentation graphique du modèle **Langmuir 1** à 30C°.

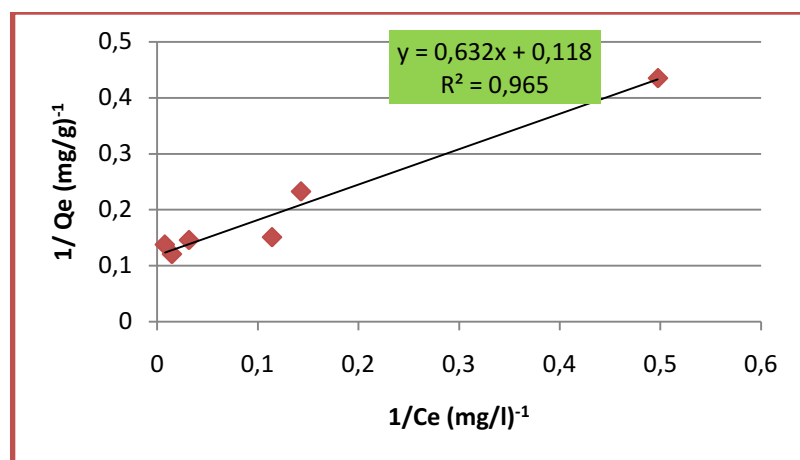


Figure 10 : Représentation graphique du modèle **Langmuir 2** à 40C°.

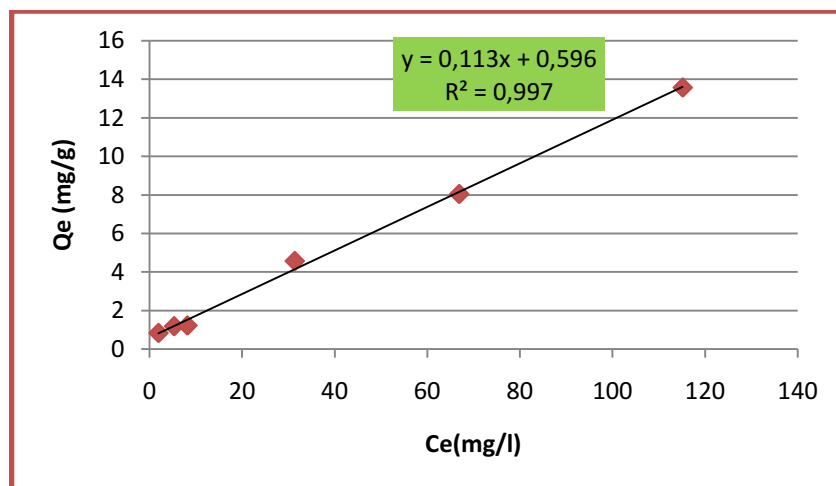


Figure 11 : Représentation graphique du modèle **Langmuir 1** à 50C°.

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

Les figures 12 et 13 représentent respectivement les quantités du cadmium éliminées pour des doses variables de l'argile et le rendement de fixation de ce métal.

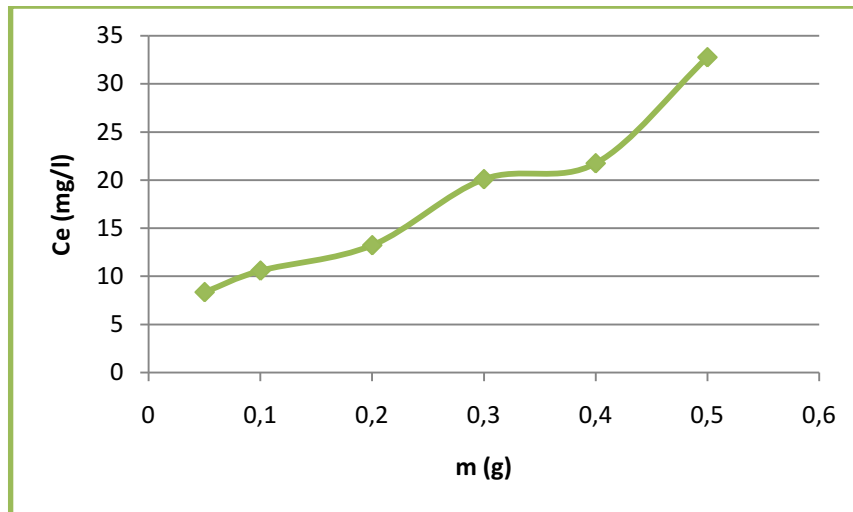


Figure 12 : Quantités de cadmium éliminées pour des doses variables de l'argile (T= 20°C et C₀= 50 mg/l).

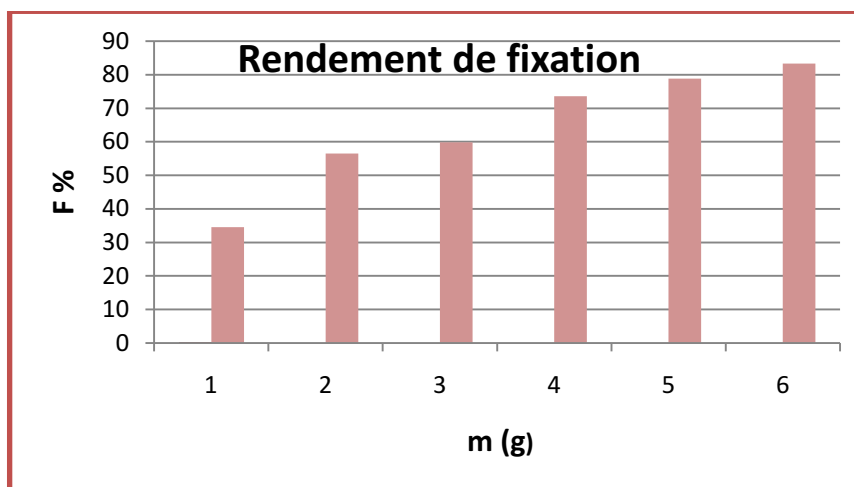


Figure 13 : Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation du Cadmium en fonction de la variation de quantité de l'argile.

Les figures montrent qu'il y a une proportionnalité entre les quantités adsorbées du Cd²⁺ et la concentration de l'argile jusqu'à la stabilité et l'apparition d'un palier.

2.6. Influence de la concentration initiale du Cd^{+2} sur la rétention

Pour évaluer cet effet le tracé des quantités du cadmium adsorbé sur l'argile en fonction des différentes concentrations métalliques a été effectué. (fig. 14).

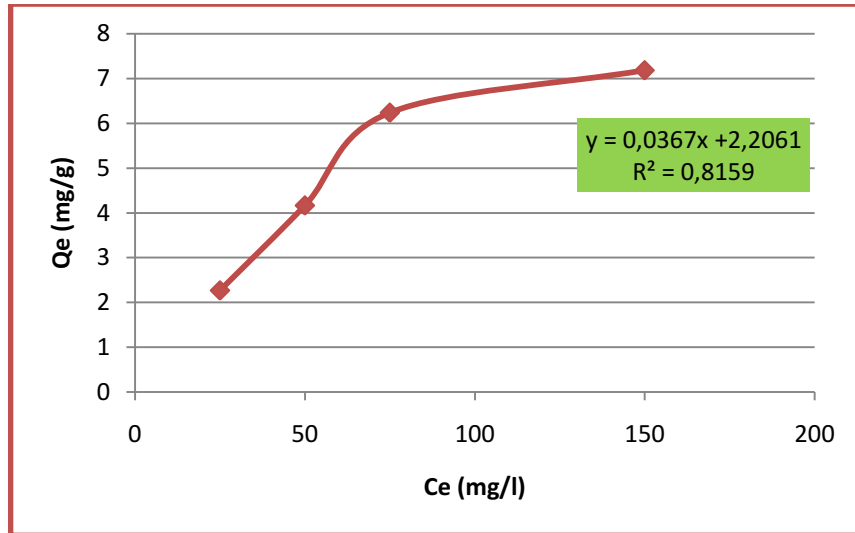


Figure14 : Evaluation des quantités adsorbé du Cd^{+2} sur l'argile en fonction de la concentration métallique initiale à 20C° .

La figure 14 montre une proportionnalité dans l'augmentation des quantités du cadmium adsorbée et la concentration de la solution polluante dans la fourchette des concentrations utilisées.

2.7. Influence du pH sur la rétention du cadmium

L'évaluation de la capacité d'adsorption du Cd^{+2} sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisées est représentée dans la figure 15.

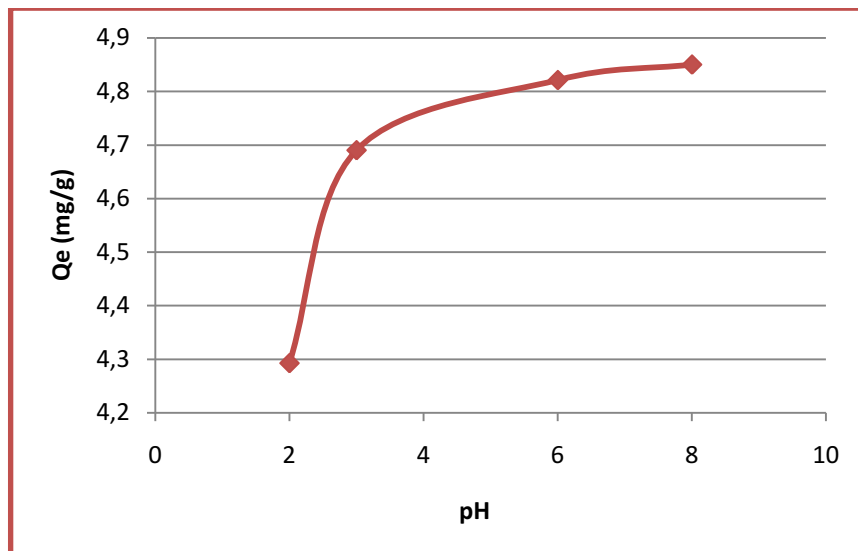


Figure15: Evaluation de la capacité d'adsorption du Cd^{+2} sur l'argile en fonction du pH des solutions utilisée.

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

L'adsorption est minimale à pH acide, s'améliore à chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique, il n'y a pas de signe de précipitation des hydroxydes de cadmium.

En effet la quantité de Cadmium adsorbée sur l'argile croît avec la diminution graduelle de l'acidité puisque elle passe de 4,3mg/g (pH=2) à 4,85mg/g (pH=8).

Chapitre 3

Résultats et discussions

1. Etude thermodynamique de l'adsorption du cadmium sur l'argile

Les changements de réactions pouvant se produire au cours du processus d'adsorption peuvent être estimés par l'étude thermodynamique du système.

Pour cela on a déterminé les paramètres thermodynamiques afin de pouvoir qualifier l'adsorption du cadmium à la surface de l'argile. Dans un premier temps on a procédé au calcul du coefficient de distribution K_d qui va nous permettre d'obtenir l'énergie libre de Gibbs ΔG° (kJ/mol), l'enthalpie d'adsorption ΔH° (kJ/mol) et l'entropie d'adsorption ΔS° (kJ/mol.K⁻¹) respectivement à partir des équations 02 , 03, 04 et en s'aidant tu tracé des droites de $\ln (K_d)= f (1/T)$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 4 à 8 selon la variation des concentrations initiales utilisées de la solution polluante.

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

Les figures 16 à 20 sont représentatives de la variation de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température pour différentes concentrations C_0 .

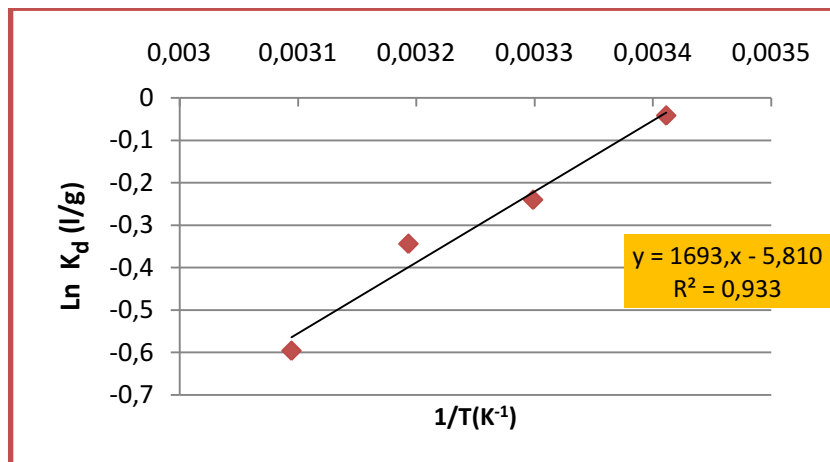


Figure 16: Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à $C_0 = 25$ mg/l.

Tableau 4: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=25$ mg/l.

T (K)	K_d (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	R^2
293,15	0,95932203	0,10122129	-14,0764485	-48,307245	0,933
303,15	0,78652482	0,60525994			
313,15	0,70906149	0,89518106			
323,15	0,55104167	1,60120291			

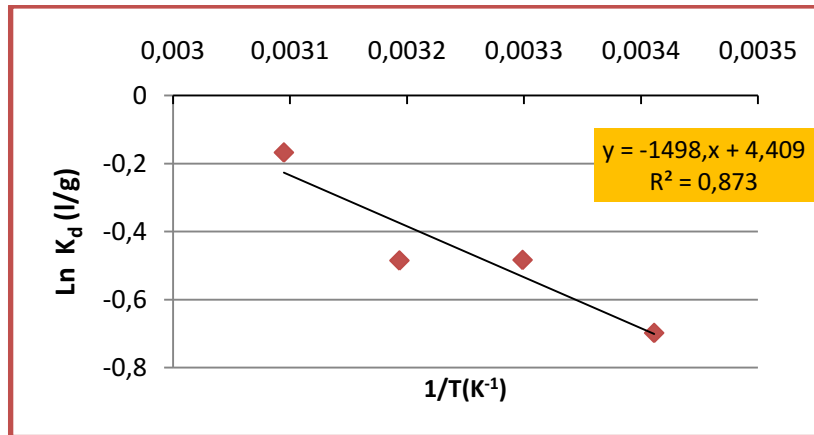


Figure 17: Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à $C_0 = 50$ mg/l.

Tableau 5: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=50$ mg/l.

T (K)	K_d (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	R^2
293,15	0,49737157	1,70232081	-12,455121	-36,6586305	0,873
303,15	0,61633238	1,21986326			
313,15	0,61530758	1,26443569			
323,15	0,84517958	0,45194144			

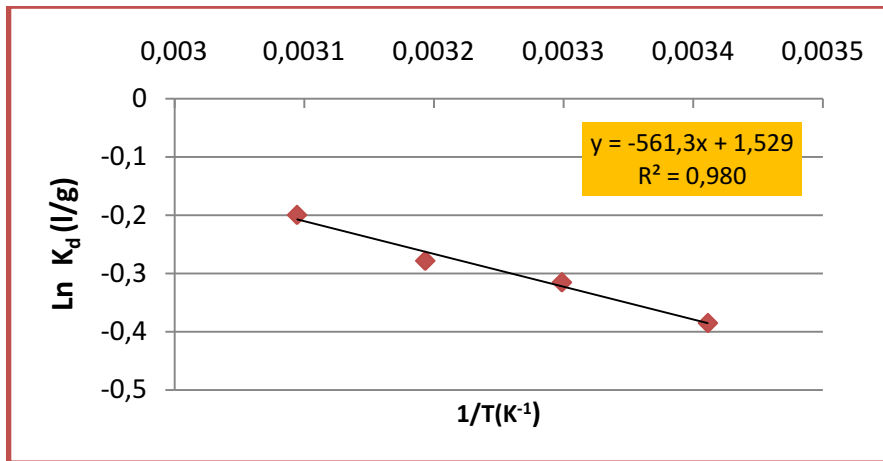


Figure 18: Variation de la constante de distribution de l’adsorption en fonction de l’inverse de la température à C₀ =75mg/l.

Tableau 6: les paramètres thermodynamiques de l’adsorption de cadmium sur l’argile à C₀=75 mg/l.

T (K)	K _d (l/g)	ΔG°(kJ/mol)	ΔH°(kJ/mol)	ΔS°(J/mol/K)	R ²
293,15	0,68043704	0,93844602	-4,66692885	-12,7128705	0,980
303,15	0,72964602	0,79446376			
313,15	0,75714286	0,72435402			
323,15	0,81911765	0,53609676			

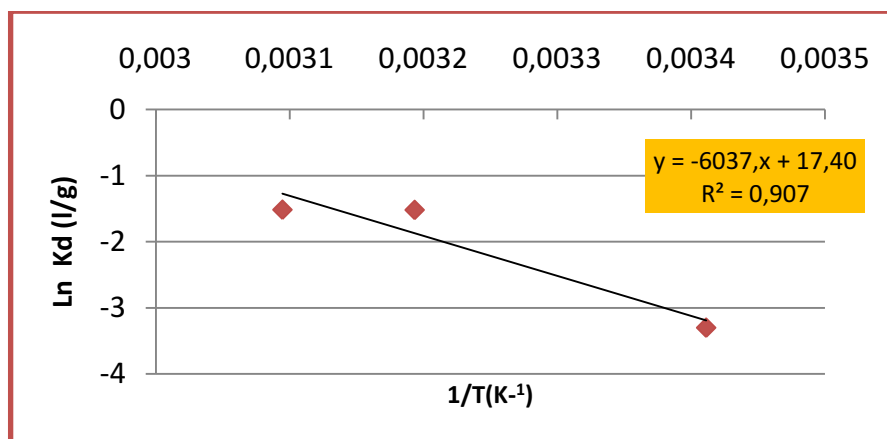


Figure 19: Variation de la constante de distribution de l’adsorption en fonction de l’inverse de la température à C₀ =100mg/l.

Tableau 7: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cadmium sur l'argile à $C_0=100\text{mg/l}$.

T (K)	K_d (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	R^2
293,15	0,03693003	8,0403109	-50,1946365	-144,6723	0,907
303,15					
313,15	0,21826862	3,96288453			
323,15	0,21897927	4,08069993			

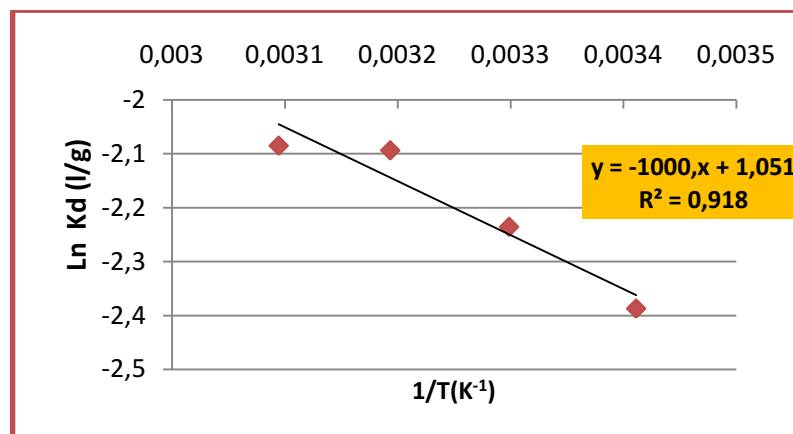


Figure 20: Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à $C_0 = 150\text{mg/l}$.

Tableau 8: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cadmium sur l'argile à $C_0=150\text{mg/l}$.

T (K)	K_d (l/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	R^2
293,15	0,09191402	5,81782382	-8,3145	-8,7385395	0,918
303,15	0,10695364	5,63431527			
313,15	0,12324751	5,45097399			
323,15	0,12431584	5,60185356			

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 C_0 (mg/l) et l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) relative à l'adsorption du cd^{2+} sur l'argile est présentée dans la Figure 21.

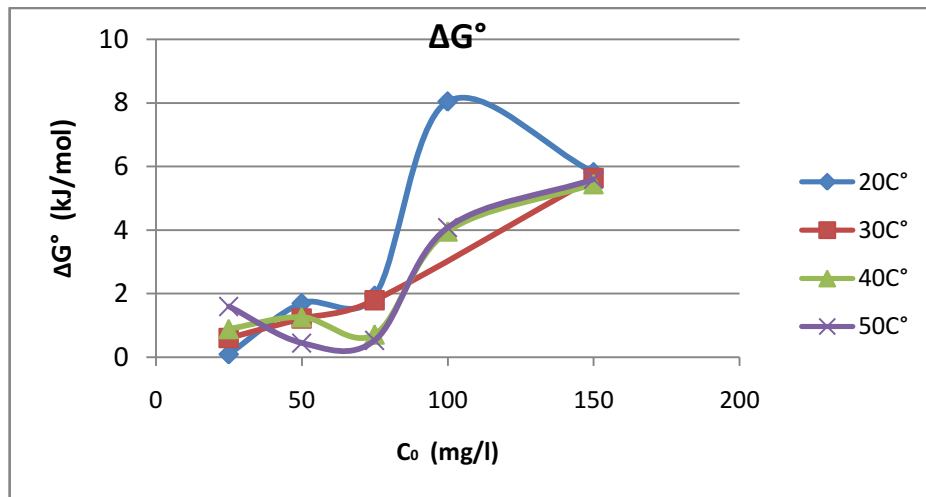


Figure21: Variation de l'enthalpie libre ΔG° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ion métallique C_0 (mg/l).

D'après les résultats obtenus à partir de la figure 21, l'enthalpie libre ΔG° augmente avec l'augmentation de la concentration initiale C_0 , sauf à 20°C de 100 à 150 mg/l le ΔG° diminue. L'évolution de ΔG° en fonction des concentrations initiales à différentes températures montre nettement l'augmentation de la valeur de ΔG° (KJ/mol) avec la température et la proportionnalité entre l'accroissement de l'enthalpie libre ΔG° (KJ/mol) et l'élévation de la concentration initiale du cadmium, Cela peut s'expliquer par les interactions spécifiques entre le cadmium et l'argile.

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

- L'adsorption est non spontanée à 20, 30, 40,50°C pour toute la gamme de concentration. (ΔG° est positif)

Il est connu que la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites actifs entre l'adsorbant et les molécules de cadmium (Panday et al., 1986).

Notons aussi que la variation de l'enthalpie libre ΔG° est inversement proportionnelle avec la variation de la constante de vitesse de fixation K_d . Ceci confirme l'adsorption non spontanée aux différentes températures où le cadmium présente de grandes valeurs de ΔG° qui sont positive. 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 ΔH° est un indicateur très important lorsqu'il y a un changement dans un système isolé. Elle peut indiquer si on est devant une chimisorption ou une physisorption.

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

Tableau 9 : récapitulatif des valeurs de ΔH°

C_0 (mg/l)	ΔH° (kJ/mol)
25	-14,0764485
50	-12,455121
75	-4,66692885
100	-50,1946365
150	-8,3145

La corrélation entre la concentration initiale C_0 (mg/l) et l'enthalpie ΔH° (KJ/mol) relative l'adsorption du cd^{+2} sur l'argile est représentée dans la Figure 22.

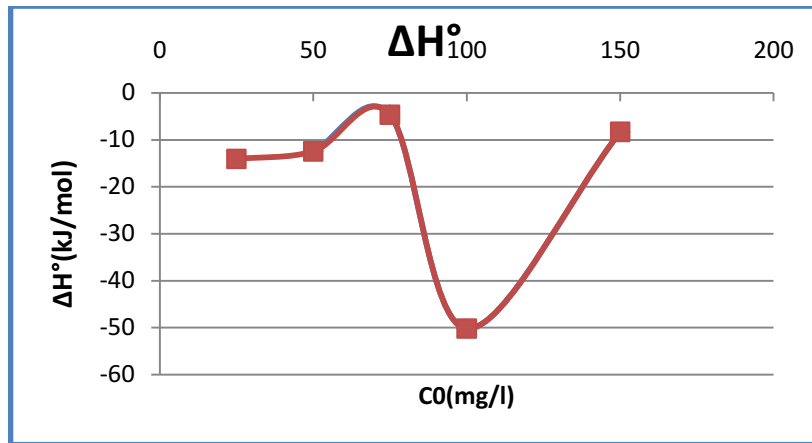


Figure22 : Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) en fonction de la concentration initiale en cadmium C_0 (mg/l).

L'évolution de l'enthalpie en fonction de la concentration initiale montre que les valeurs de ΔH° diminuent brutalement entre 75mg/L et 100mg/L, et il augmente de 25 à 75 mg/l, et de 100 à 150 mg/l. Ceci peut avoir une explication au niveau des sites actifs, en effet aux faibles températures les sites actifs les plus énergétiques vont interagir brutalement avec les ions métalliques ce qui va engendrer un dégagement de chaleur relativement élevé. Ces sites actifs sont saturés aux concentrations élevées et l'énergie dégagée peut être compensée par le phénomène de compétition exercé par les ions métalliques sur un site actif.

Les valeurs de ΔH° qui sont représentées dans le tableau 9 sont négatives, ce qui prouve la nature **exothermique** du phénomène d'adsorption étudié. Yavuz et al (2003) In Ramesh et al (2005) ont travaillé sur l'adsorption de la kaolinite sur le Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ils trouvent respectivement ces valeurs positives de l'ordre de 40,32 ; 36,73 ; 21,52 ; 37,27 ; 39,52 (kJ/mol) alors que Azouaou et al.(2010) trouvent des valeurs de ΔH° négatives (-11,884kJ/mol) en ce qui concerne l'adsorption du Cd^{2+} sur le café ainsi que Gupta et Sharma (2002) In Ramesh et al (2005) avec un $\Delta H^\circ = -85,94$ kJ/mol pour l'adsorption du Cd^{2+} sur des boues rouges.

Les valeurs de ΔH° sont généralement < 40 kJ/mol, cette énergie mise en jeu prouve que l'adsorption est de nature physique telles que les interactions de dispersion et des liaisons hydrogènes accompagnent la plupart des réactions, et que l'adsorption se fait en multicouche en présence des forces intermoléculaires.

1.3. 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

Tableau10 : récapitulatif des valeurs de ΔS° .

C_0 (mg/l)	ΔS° (J/mol.K ⁻¹)
25	-48,307245
50	-36,6586305
75	-12,7128705
100	-144,6723
150	-8,7385395

La corrélation entre la concentration initiale C_0 (mg/l) et l'entropie ΔS° (J/mol.K-1) relative à l'adsorption du cd^{2+} sur l'argile est représentée dans la figure 23.

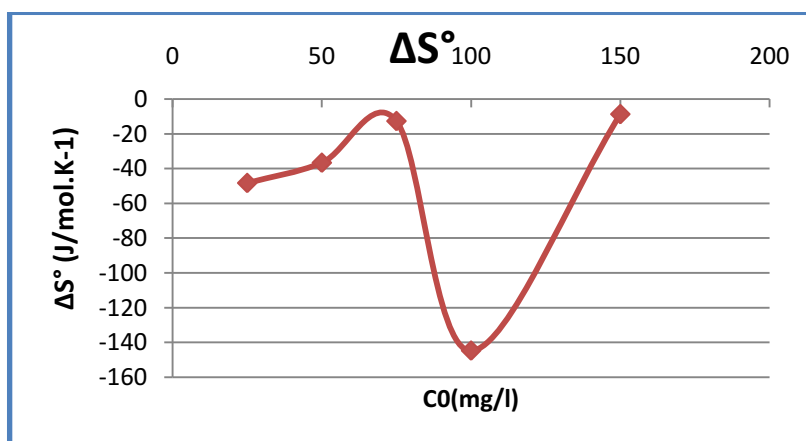


Figure 23 : Variation de l'entropie ΔS° (J/mol.K⁻¹) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques C_0 (mg/l).

D'après cette figure qui présentent la corrélation entre l'entropie et la concentration initiale en constate **une augmentation de l'entropie** en présence des **faibles concentrations** due probablement à la forte perturbation du système liée à la réaction exothermique de l'adsorption entre le cadmium et l'argile et par voie de conséquence une augmentation de désordre du système. **Aux concentrations élevés**; une **diminution de l'entropie** alors le système à tendance à regagner de l'ordre et le désordre tend à s'atténuer cela est lié probablement a la fixation de cadmium par les sites actifs.

L'entropie négative ΔS^0 confirme la diminution de l'aspect aléatoire (le désordre) du système en indiquant une réaction favorable pour l'adsorption, Cela peut être expliqué par le fait que la mobilité des molécules de l'adsorbat sur l'adsorbant devienne plus restreint et comparable avec celle des cations présents dans la solution du contaminant.

L'étude de l'entropie montre que le degré de désordre est moins important ($\Delta S^0 < 0$).

Tableau 11 : comparaison des résultats thermodynamiques de l'adsorption sur différentes matrices.

Matrice	polluant	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.k)	Type d'adsorption	Référence
Argile brute	Cd ²⁺	spontanée	exothermique	Désordre moindre	physiosorption	DAHMOUNE,2012
CAG	Cd ²⁺	Non spontanée	endothermique	Désordre élevé	chimisorption	BERRACHED,2012
Argile brute	Cd ²⁺	Non spontanée	exothermique	Désordre moindre	physiosorption	Présente étude

D'après ce tableau on peut constater que l'adsorption du cadmium sur les différentes matrices ne se fait pas de la même manière.

Conclusion

Conclusion

Notre étude avait pour but la qualification du phénomène d'adsorption du cadmium par l'étude des paramètres thermodynamiques sur une argile brute algérienne.

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.

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 d'adsorption qui gouverne ce système.

De là on trouve que :

- L'étude de l'enthalpie libre (ΔG°), a mis en évidence le caractère **non spontané** de la réaction ($\Delta G^\circ > 0$) pour toute la gamme de concentration.
- l'étude de l'enthalpie montre que le phénomène d'adsorption est **exothermique** ($\Delta H^\circ < 0$) donc favorisé par l'augmentation de la température et que l'adsorption est de nature **physique** ($\Delta H^\circ < 40$ KJ/mol) et réversible.
- l'étude de l'entropie montre que le degré de désordre est **moins important** ($\Delta S^\circ < 0$).

Pour conclure, il serait judicieux d'introduire cette argile brute au niveau des stations de traitement des eaux Algériennes tout en œuvrant pour le respect de l'environnement avec une empreinte écologique plus importante.

Bibliographie

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

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

Alloway, B J.(1995). The mobilization of trace elements in soils. Biogeochemistry of trace element: contaminated soils, 3rd ed, Paris. R. Prost Ed: 133-145.

Aguedal, H. (2012) Etude de la rétention du césium en milieu aqueux par un biosorbant. Mémoire d'ingénieur en Sciences de la Mer spécialité « environnement ». ENSSMAL. Alger : 123p.

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 materials1, 84: 126-134.

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.

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.

Bahnemann.(2004) Photocatalytic water treatment: solar energy applications. Solar Energy, Vol. 77, N°5 : 445–459.

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

Berrached, C ; Dahmoune, B. (2012). Rétention du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute Algérienne : Etude comparative avec un charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur en Sciences de la Mer spécialité « environnement ». ENSSMAL. Alger: 115p

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

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.

Chen, J.P; Wu, S. (2000). Study on EDTA-chelated copper adsorption by granular activated Carbon. *Technology & Biotechnology*, 75:791–797.

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

Chitour ,C E. (1981) Physico-chimie des surfaces et interfaces gaz solides, O. P. U, Alger, 1981.

Denhez, F. (2005) Les pollutions invisibles, De la chaux et Niessleré ,paris,p 68,69).

Errais, E. (2011) Réactivité de surface d'Argiles naturelles étude de l'adsorption de colorant anionique, Thèse Doctorat. Université de Strasbourg: 210p.

Echeverria, J ; Indurain, J ; Churio, E ; Garrido, J. (2003). Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 218: 175–187

FEHIM, A.(2013): Étude élimination du Violet Cristal par une biomasse native et modifiée ;Mémoire de Master en Génie des Procédés Option : EAUX ET DECHETS

Gautier,M. (2008) :Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets .Cas de molécules à courtes chaînes ,thèse de Doctorat, université d'Orléans :274P .

Gharbi, N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie : 163p.

Kwolek, T ; Hodorowicz, M ; Stadnicka, k ; Czapfiwicz, J. (2003). Adsorption isotherms of homologous alkydimethylzylamonium bromides on sodium montmorillonite.*Journal coll. Interf.Sci.* 264: 14-19.

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.

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

Lahmar, N., (2010) Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu, et Cd en surface d'une matrice de type sédiment, Thèse Magister. ENSSMAL. Algérie: 157p

Lions, J. (2004). Etude hydrogéochimique de la mobilité des polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentation, étude in situ et modélisation. Thèse de Doctorat. ENSM, Paris: 248P.

Marot, F. (1998). Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métallique. Thèse de Doctorat BRGM Paris.

Marcos L, (2001)Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dansdes milieux sableaux modelés. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, 281p.

Manole C, (2007) Procédé AD-OX d'élimination depolluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).Thèse de doctorat.INP Toulouse ;201p.

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

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

Panday, K; Prasad, G; Singh, V.N. (1986).Use of Wollastonite for the Treatment of Cu (II) Rich Effluents.Water Air Soil Pollution, 27: 287–296

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

Ramesh, A; Lee, D.J; Wong, J.W. (2005). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from waste water with low-cost adsorbent. Journal of colloid and interface science, 291: 588-592

Raouf A, (1998) Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux, LCPC 1998.

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

Sigg, L., Stumm, W., Behra, P. (1994). Chimie des milieux aquatiques. Paris.

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

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

Weber, W J ; Morris J C. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solutions. J. Sanit. Engng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89

Annexes

Tableau 01 : Principales caractéristiques des 03 familles d'argiles

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

Tableau 02 : La différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.
(BENSALEM, 2007.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Adsorbât	Tout gaz sous température critique.	Quelques gaz chimiquement réactifs.
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5K cal/mol environ (ΔH de condensation)	10 à 25 Kcal/mol (de l'ordre de chaleur d'une réaction)
Liaison	Physique Van Der Waals	Chimique, ionique, covalente.
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	Monocouche ou multicouche possible	Monocouche
Cinétique	En principe très rapide pratiquement indépendante de la température	Difficile
Energie d'activation	Adsorption rapide sans activation	Activation nécessaire
Réversibilité	Presque toujours réversible	Irréversible
Importance	Pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores.	Pour déterminer la surface centres actifs et d'expliquer la cinétique des réactions en surface.

Tableau 3 : récapitulatif des essais en batch de l'adsorption du cadmium sur l'argile.

	Cinétique	Isothermes	Δm	ΔpH
Durée d'agitation	5,10,20,30,40,60,90, 120,150,180,210,240	4h	4h	4h
Vitesse d'agitation (cps/min)	164	164	164	164
Quantité d'argile (mg)	500	500	50,100, 200,300, 400,500	500
Volume solution (ml)	50	50	50	50
pH solution	5 \pm 0,5	5 \pm 0,5	5 \pm 0,5	2,3,5,6,8
C ₀ métallique (mg/l)	50	25, 50, 75,100 , 150, 200	50	50
T (°C)	20 \pm 0,2	20, 30, 40, 50 \pm 0,2	20 \pm 0,2	20 \pm 0,2

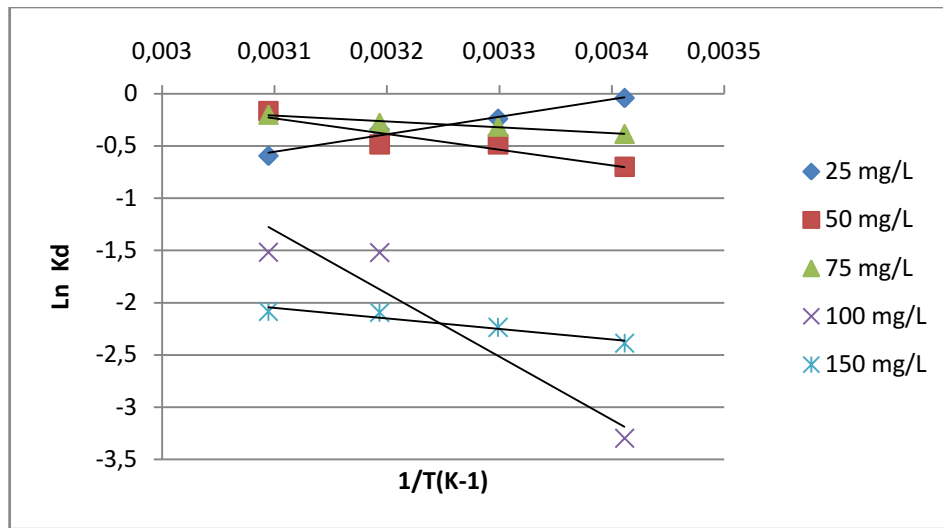


Figure 01: Variation de la constante de distribution de l'adsorption en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations