

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
En chimie

Spécialité : Chimie et physique des matériaux inorganiques

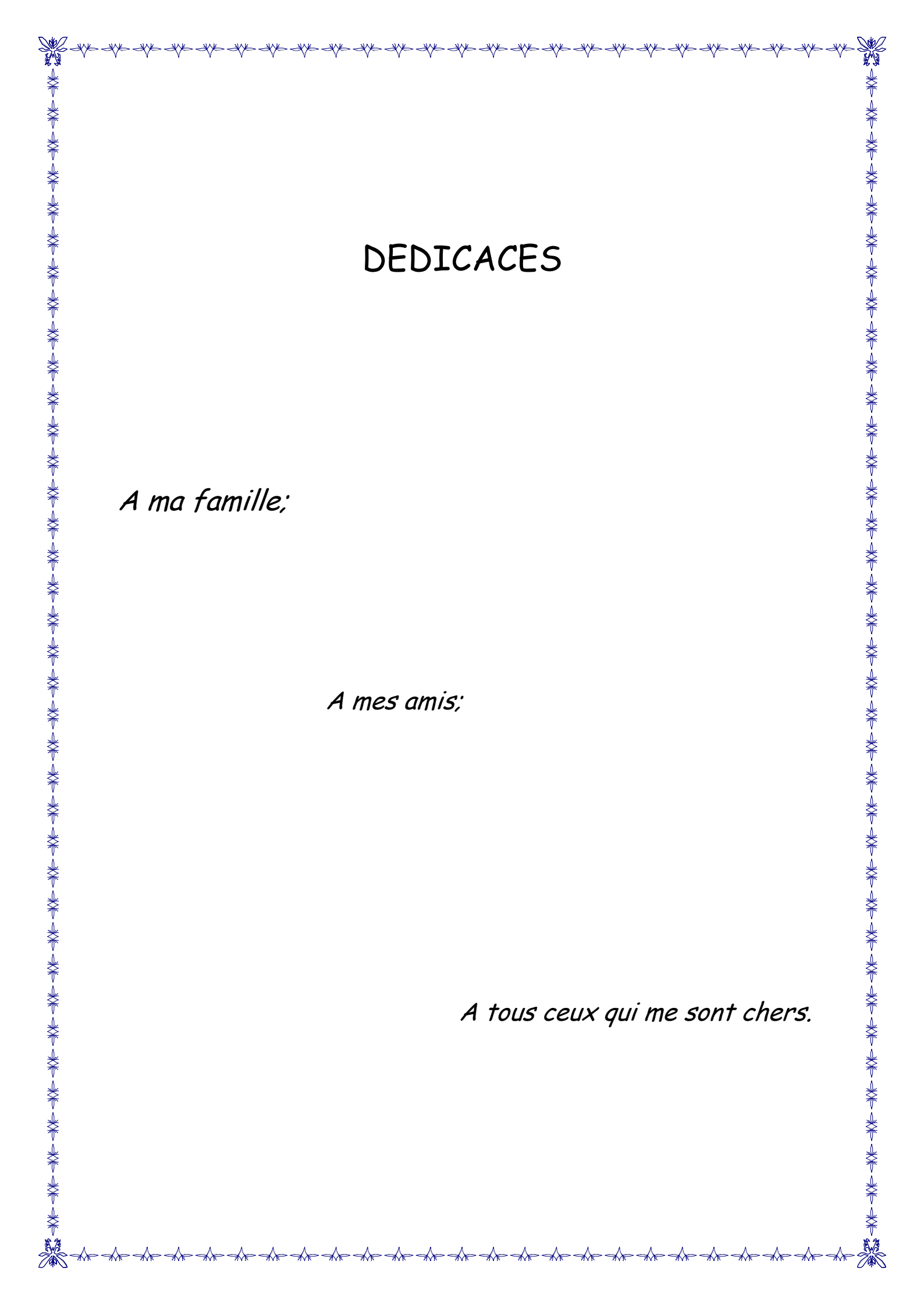
Par : **M^{elle} IDDIR NABILA**

Sujet

**TRAITEMENT ET CARACTERISATION DES ARGILES :
APPLICATION A LA RETENTION DU CADMIUM
PRESENT DANS LES EFFLUENTS AQUEUX**

Soutenue 27/12/2006 devant le jury composé de :

Mr	Z. KESSAISSIA	Professeur	Président	U.S.T.H.B
Mr	A. KHOUIDER	Professeur	Directeur de thèse	U.S.T.H.B
Mme	A. KERKOUCHE	Professeur	Examinatrice	U.S.T.H.B
Mr	A. AFIR	Maître de conférence	Examineur	U.S.T.H.B
Mr	M. AMARA	Maître de conférence	Examineur	U.S.T.H.B
Mr	M. BOUFATIT	Maître de conférence	Examineur	U.S.T.H.B



DEDICACES

A ma famille;

A mes amis;

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Electrochimie - Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale (Faculté de chimie) à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari - Boumediene sous la direction de Monsieur A. Khouider . Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et proposé ce sujet, pour ses conseils et son aide scientifique.

Monsieur, Z. KESSAISSIA Professeur à l' USTHB me fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame, Z. KERKOUCHE Professeur à l' USTHB, à Monsieur A. AFIR , Maître de Conférence à l' USTHB et à Monsieur M. AMARA, Maître de Conférence à l'USTHB pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur M. BOUFATIT Maître de conférence à l'USTHB pour sa compétence et sa constante disponibilité avec lesquelles, il a suivi cette étude.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur MEKLATI, Professeur à l'USTHB et Directeur du centre de recherche CRAPC, pour l'analyse d'absorption atomique.

J'adresse également mes remerciements les plus distingués à ceux qui m'ont permis de faire l'analyse physico-chimique particulièrement Mr M. TEFAHI et Mr N. AOUN de l'ORGM.

Je tiens également à remercier Mr M. Zahri, Mr S. Telmoune du CRNA pour les analyses de DRX, FTIR et pour les informations et renseignements qu'ils m'ont apportés. Ainsi qu'à Mr A. ZAZI, pour l'analyse du BET.

Un grand merci à ma famille pour m'avoir soutenue tous au long de cette étude et pour avoir été présent et réconfortant.

Enfin, mes remerciements à tous les membres du laboratoire en particulier, M^{lle} H. Bouchabou, M^{me} R. Lefkir, M^{lle} Z. Boukhmikhem, M^{me} L. Saadoun et M^{me} H. Saouli pour l'ambiance et l'atmosphère amicale que j'ai trouvé auprès elles, sans oublier mes amis en particulier, Mr B. Ferfad et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'élaboration de cette thèse.

**TRAITEMENT ET CARACTERISATION
DES ARGILES : APPLICATION A LA
RETENTION DU CADMIUM PRESENT
DANS LES EFFLUENTS AQUEUX**

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES ARGILES

I- 1. DEFINITION.....	4
I- 2. COMPOSITION MINERALOGIQUE.....	5
I- 3. STRUCTURE DES ARGILE.....	5
I- 4. TYPES D'ARGILE.....	10
I- 4. 1. Groupe kaolinite.....	10
I- 4. 2. Groupe illite.....	10
I- 4. 3. Groupe montmorillonite.....	10
I- 4. 4. Groupe chlorite.....	11
I- 4. 5. Groupe vermiculites.....	11
I- 4. 6. Groupe interstratifié	11
I- 4. 7. Groupe sépiolite et attapulgite.....	12
I- 5. CLASSIFICATION DES ARGILES.....	12
I- 5. 1. Argiles phylliteuses.....	12
I- 5. 1. a. Famille des minéraux à 7A°, type 1/1.....	13
I- 5. 1. b. Famille des minéraux à 10 A°, type 2/1.....	13
I- 5. 1. c. Famille des minéraux à 14 A° type, 2/1/1.....	14
I- 5. 2. Minéraux à pseudo-feuillets.....	14
I- 5. 3. Minéraux argileux interstratifiés	15
I- 5. 3. a. Interstratification ordonnée ou régulière.....	16
I- 5. 3. b. Interstratification irrégulière	16
I- 5. 3. c. Interstratification avec ségrégation.....	16

I- 6. PROPRIETE ET ROLE DES MINERAUX ARGILEUX.....	17
I- 6. 1. Forme et surface spécifique	17
I- 6. 2. Capacité d'adsorption d'eau	18
I- 6. 3. Charge des surfaces argileuses	18
I- 6. 4. Capacité d'échange cationique	21
I- 7. DOMAINE D'ETUDES	22

CHAPITRE II: LES METAUX LOURDS

II- 1. DEFINITION	23
II- 2. SOURCE DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS.....	23
II- 2. a. Source d'origine naturelle.....	24
II- 2. b. Source d'origine artificielle.....	24
II- 3. GENERALITES SUR LE CADMIUM.....	25
II- 3. 1 Caractéristiques	25
II- 3. 2. Pollution par le cadmium.....	25
II- 3. 3. Toxicité	26

CHAPITRE III: PHENOMENE D'ADSORPTION

III- 1. DEFINITION.....	27
III- 2. TYPES D'ADSORPTION.....	27
III- 2. 1. Adsorption physique.....	28
III- 2. 2. Adsorption chimique.....	28
III- 2. 3. Différences entre l'adsorption physique et chimique.....	29
III- 3. MECANISME D'ADSORPTION.....	30
III- 4. FACTEURS INFLUENÇANTS L'ADSORPTION.....	31

III- 5. ISOTHERME D'ADSORPTION	32
III- 5. 1. Classification des isothermes d'adsorption.....	32
III- 5. 2. Adsorption en monocouche.....	34
III- 5. 2. 1. Isotherme d'adsorption de Langmuir, 1918.....	34
III- 5. 2. 2. Isotherme d'adsorption de Freundlich, 1926.....	35
III- 5. 3. Adsorption en multicouche.....	36
III- 5. 3. 1. Isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET), 1938.....	36
III- 6. LA CINETIQUE D'ADSORPTION	37
III- 6. 1. Détermination de l'ordre et la constante de vitesse.....	38
III- 6. 2. Modèle de transfert matière intraparticulaire.....	38
III- 6. 3. Modèle de transfert matière externe.....	39
III- 7. DOMAINE D'APPLICATION	40

CHAPITRE IV: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV-1. CARACTERISATION DES ARGILES	41
IV- 1. 1. Diffraction des rayons X « D.R.X ».....	41
IV- 1. 2. La fluorescence X.....	42
IV- 1. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	43
IV- 1. 4. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	44
IV- 2. ANALYSE DES SOLUTIONS	46
IV- 2. 1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique.....	46

CHAPITRE V: PARTIE EXPERIMENTALE

V- 1. CHOIX DE L'ARGILE	49
V- 1. 1. Mode opératoire.....	49
V- 1. 2. Résultat et discussion	50

V- 2. TRAITEMENT D'ARGILE.....51

V- 2. 1. Purification de la bentonite par la Sédimentation.....51

V- 2. 2. Attaque par acide à faible concentration.....51

V- 2. 3. Saturation par le sodium.....52

**V- 3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'ARGILE
NATURELLE ET TRAITEE.....54**

V- 3. 1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES54

V- 3. 1. 1. Aire massique54

V- 3. 1. 2. Le PH55

V- 3. 2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES.....55

V- 3. 2. 1. Diffraction au rayon X (DRX)55

V- 3. 2. 2. Analyse Chimique57

V- 3. 2. 3. Spectrométrie Infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....58

V- 3. 2. 3. a. Bandes d'absorption de la phase argileuse.....60

V- 3. 2. 2. b. Bandes d'absorption caractérisant les impuretés cristallines.....61

V- 3. 3. CONCLUSION.....62

**V- 4. ADSORPTION DU CADMIUM SUR L'ARGILE
NATURELLE ET TRAITEE.....63**

V- 4. 1. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....63

V- 4. 1. 1. Cinétique d'adsorption63

V- 4. 1. 2. Isotherme d'adsorption.....64

V- 4. 1. 3. Facteurs influençant l'adsorption.....64

V- 4. 1. 3. 1. Effet du pH.....64

V- 4. 1. 3. 2. Effet de la température.....	65
V- 4. 1. 3. 3. Influence de la vitesse d'agitation.....	65
V- 4. 1. 3. 4. Influence de la quantité d'argile	66
V- 4. 1. 4. Effet de la présence d'un cation métallique sur l'adsorption du cadmium	66
V- 4. 2. RESULTATS ET DISCUSSION.....	67
V- 4. 2. 1. Cinétique d'adsorption.....	68
V- 4. 2. 1. 1. Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption.....	69
V- 4. 2. 1. 2. Détermination du coefficient de transfert de matière.....	72
V- 4. 2. 2. Isotherme d'adsorption.....	76
V- 4. 2. 2. a. Linéarisation des isothermes d'adsorption.....	79
V- 4. 2. 2. b. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	82
V- 4. 2. 3. Facteurs influençant l'adsorption.....	84
V- 4. 2. 3. a. Effet du pH.....	84
V- 4. 2. 3. b. Effet de la température.....	85
V- 4. 2. 3. c. Influence de la vitesse d'agitation.....	87
V- 4. 2. 3. d. Influence de la quantité d'adsorbant.....	88
V- 4. 2. 3. e. Adsorption du cadmium en présence d'un autre métal	90
V- 4. 3. CONCLUSION.....	91
 CONCLUSION GENERALE.....	 92
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 94

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de l'activité industrielle, bénéfique pour l'économie, modifie considérablement l'environnement et constitue un sérieux problème de santé publique.

Cette détérioration de l'environnement est directement liée à la présence de polluants, notamment celle des métaux lourds rejetés par l'industrie [1].

La pollution par les métaux lourds pose un problème particulier car ces derniers sont toxiques et non biodégradables [2-7]. En outre tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants, ils peuvent aussi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme le poisson [3, 8].

A la suite d'incidents de pollution par les métaux lourds tels que le cadmium, le plomb, le mercure.... [9-12] une recherche rigoureuse de moyens d'épuration des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel a été entreprise.

Actuellement, des méthodes comme les résines synthétiques échangeuses d'ions [13], l'extraction liquide-liquide [14, 15], l'adsorption sur charbon actif [16-18], la précipitation, la filtration, les membranes [19] et l'osmose inverse [20] sont toujours utilisées. L'efficacité de ces méthodes est remarquable mais leur prix de revient élevé est un inconvénient à ne pas négliger.

Il serait donc très intéressant de trouver un autre moyen aussi efficace et plus économique pour traiter les eaux polluées par les métaux lourds. Plusieurs travaux ont été menés sur l'adsorption par les argiles [20-25].

En effet, les argiles par leur propriété d'adsorption, constituent de bons purificateurs des eaux résiduaires. Cependant, cette propriété diffère d'une argile à une autre.

Le choix de l'argile nous est dicté premièrement par sa disponibilité en Algérie et aussi par sa grande capacité d'échange cationique

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à une argile de type bentonitique.

Dans le but d'améliorer la capacité sorptionnelle des argiles et ce, afin d'étendre leur emploi, de nombreux chercheurs ont étudié le phénomène d'activation [26-29] ainsi que les effets d'un tel traitement sur les propriétés sorptionnelles de l'argile.

Ce présent travail comporte deux parties:

❖ La première partie essentiellement théorique traite des thèmes suivants:

- généralités sur l'argile ;
- métaux lourds ;
- phénomène d'adsorption ;
- et techniques expérimentales employées.

❖ La partie expérimentale, constituant la deuxième étape de ce travail, concerne quatre études distinctes:

- la première traite du choix de l'argile
- la deuxième est relative à l'activation de l'argile choisie ;
- la troisième est consacrée aux caractéristiques physico-chimiques des argiles,

- enfin la dernière étude porte sur la fixation du cadmium sur l'argile naturelle et traitée, en étudiant les paramètres qui influent sur l'adsorption tels que : le temps de contact, le pH, la température, la vitesse d'agitation, la quantité de l'adsorbant et enfin l'effet de la présence d'un métal qui est le zinc sur l'adsorption du cadmium.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

GENERALITES SUR LES ARGILES

I- GENERALITES SUR LES ARGILES

Le mot argile vient du grec « Argilos » qui veut dire blanc ou du latin « argila ». Elles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre. C'est une matière première utilisée par l'homme depuis la haute antiquité : poteries, statuettes, briques, crues furent façonnées par nos ancêtres. Aujourd'hui, les argiles sont encore l'une des plus importantes matières premières industrielles, les argiles sont des roches composées d'une juxtaposition de minéraux qui évoluent au cours du grand cycle géologique [30].

I- 1. DEFINITION

Les argile sont généralement décrites en termes pédologiques et granulométriques comme les particules du sol dont le diamètre est inférieur à $2\mu\text{m}$ [31]. Ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuillet (phillites), provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol dépourvus de divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium.

Elle présente une surface de contact très importante et une forte réactivité physico-chimique du fait des caractéristiques physico-chimiques suivante : particules élémentaires de très petite taille, structure philliteuse et présence de charge négatives sur les feuillets.

Les argiles les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, vermiculite et les chlorites.

I- 2. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

Les principaux composants des argiles sont [32]:

- a. minéraux argileux (phyllosilicates) supérieure à 60%;
- b. quartz : micro quartz d'origine éolienne jusqu'à 30% de la roche;
- c. calcédoine, opale forme mal cristallisée et hydratées de la silice origine organique (plante, plancton);
- d. oxydes et hydroxydes de fer: hématite, goethite;
- e. sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur ;
- f. gibbsite (oxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide;
- g. carbonates (calcite, dolomite);
- h. matière organique.

I- 3. STRUCTURE DES ARGILES

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est à dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. Chaque feuillet est un ensemble de molécules.

La figure I-1 montre la disposition des feuillets d'une structure générale des phyllosilicates [33].

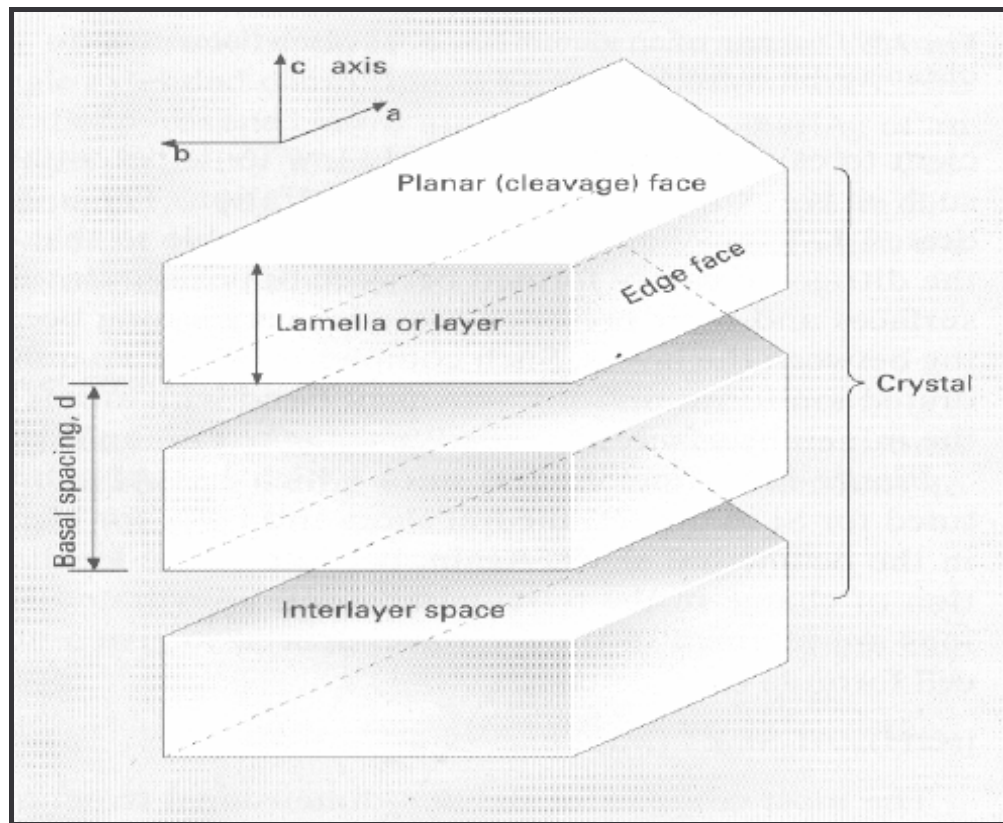


Figure I- 1: Structure générale des phyllosilicates [33]

Les figures (I-2), (I-3), (I-4) et (I-5) montrent les différents éléments structuraux, les silicates constituant le modèle de base sont constitués d'un empilement généralement hexagonal compact.

Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4^{4-} dans lesquels un atome de Si est entouré de quatre atomes d'oxygène (figure I-2a).

Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales (Figure I-2b).

Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de six tétraèdres, les oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction.

La formule de base est SiO_{10}^{4-} .

La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille.

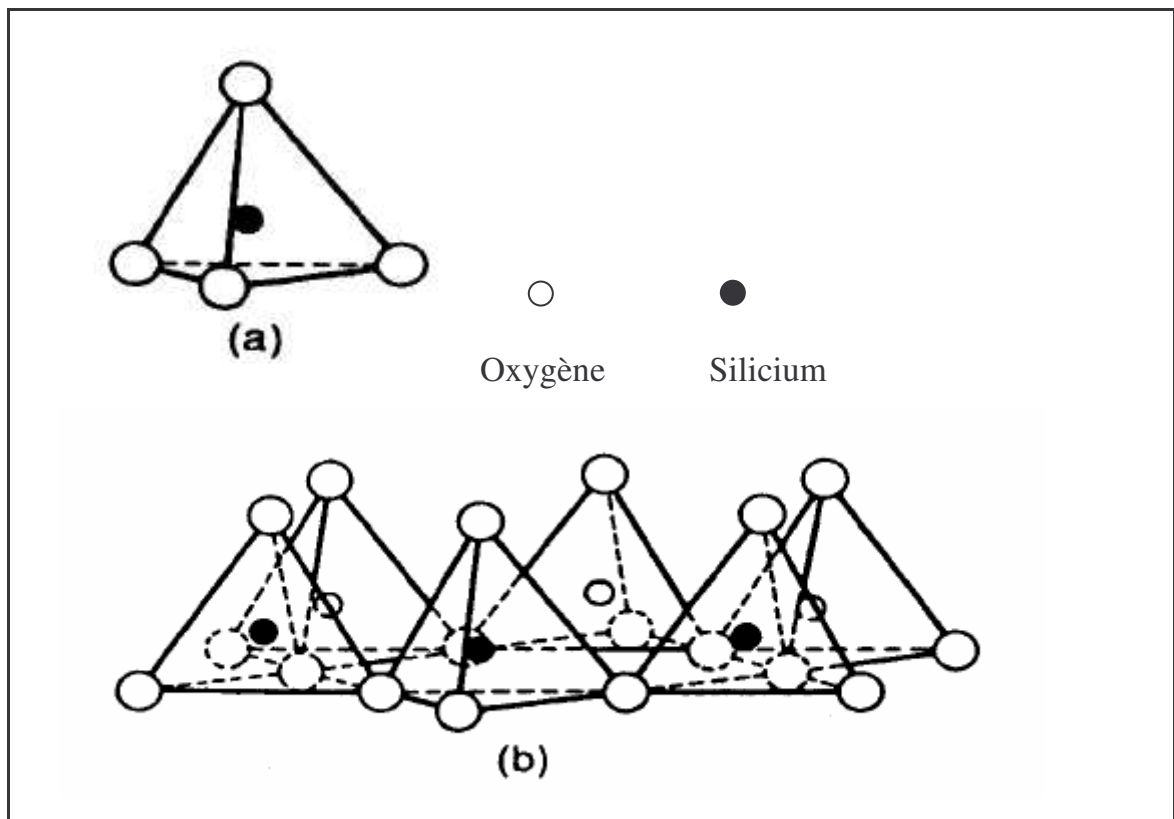


Figure I- 2: Eléments structuraux tétraédrique [33]

Le feuillet octaédrique est composé d'un métal (divalent ou trivalent) au centre entouré de six OH^- (Figure I-3), il est constitué de deux plans d'hydroxyle ou d'oxygène. Cette configuration permet de fixer des cations plus volumineux.

Ce feuillet peut exister seul dans le cas de:

- la brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_6$, toutes les positions cationiques sont occupées (3/3 =minéral trioctaédrique).
- la gibbsite, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, par contre deux positions sur trois sont occupées (minéral dioctaédrique).

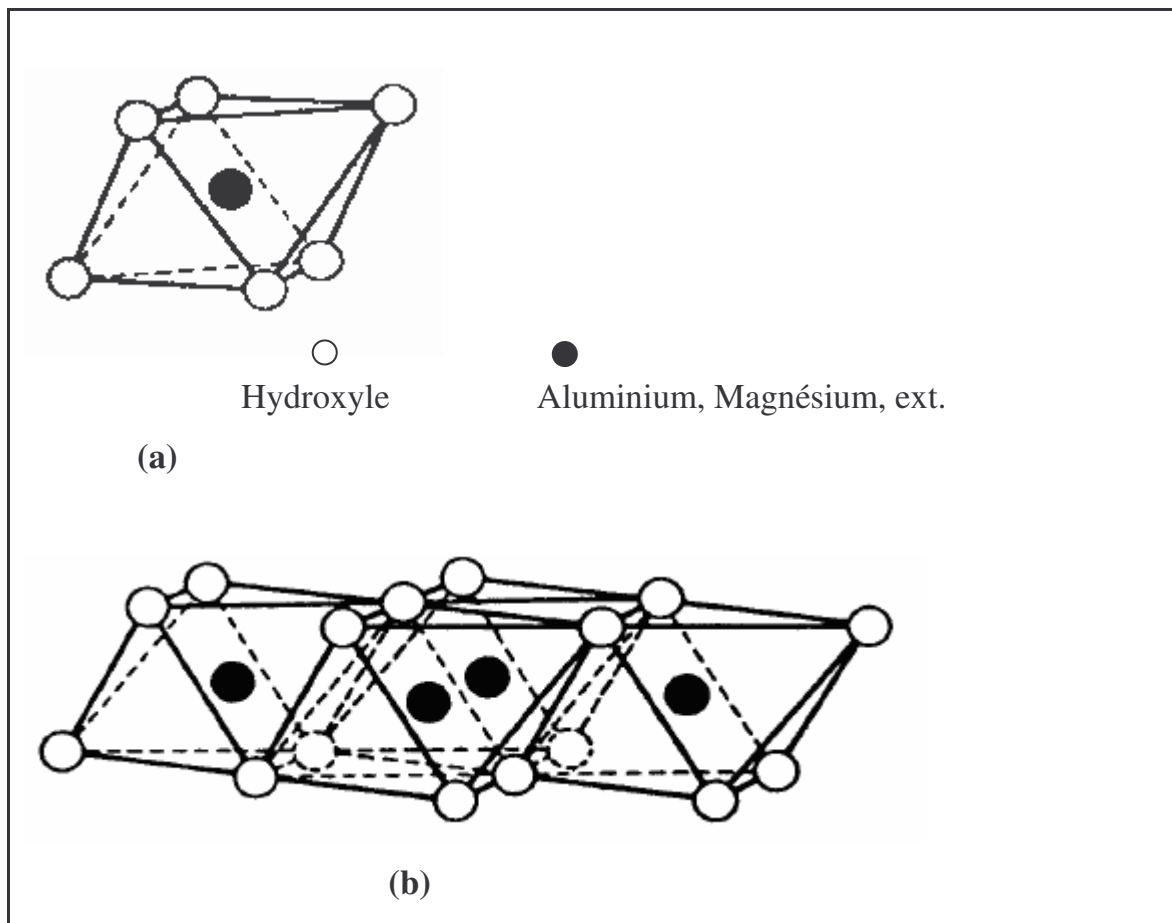


Figure I- 3: Eléments structuraux des octaèdres [33]

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (figures I-4 et I-5).

Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire).

La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.

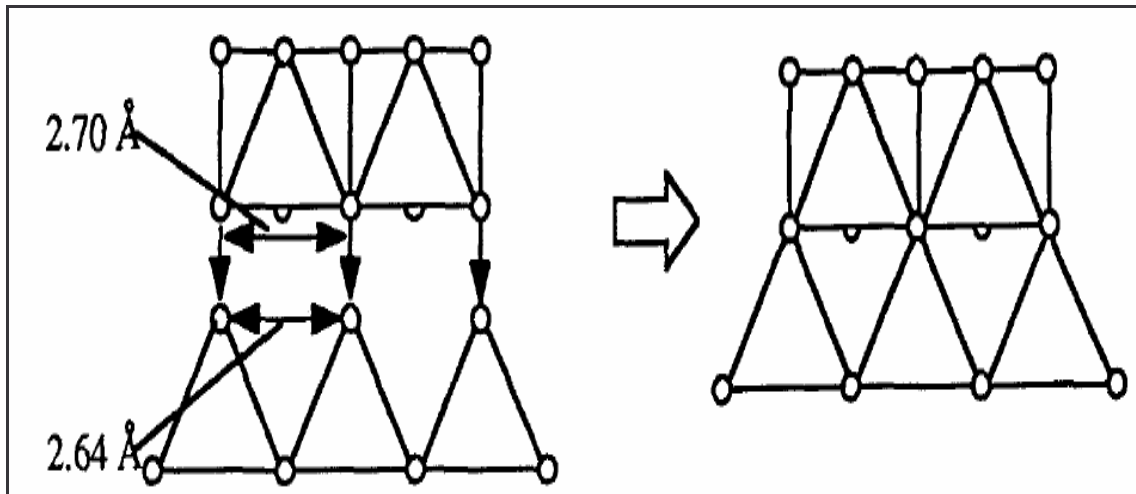


Figure I- 4: Agencements des tétraèdres et des octaèdres [33]

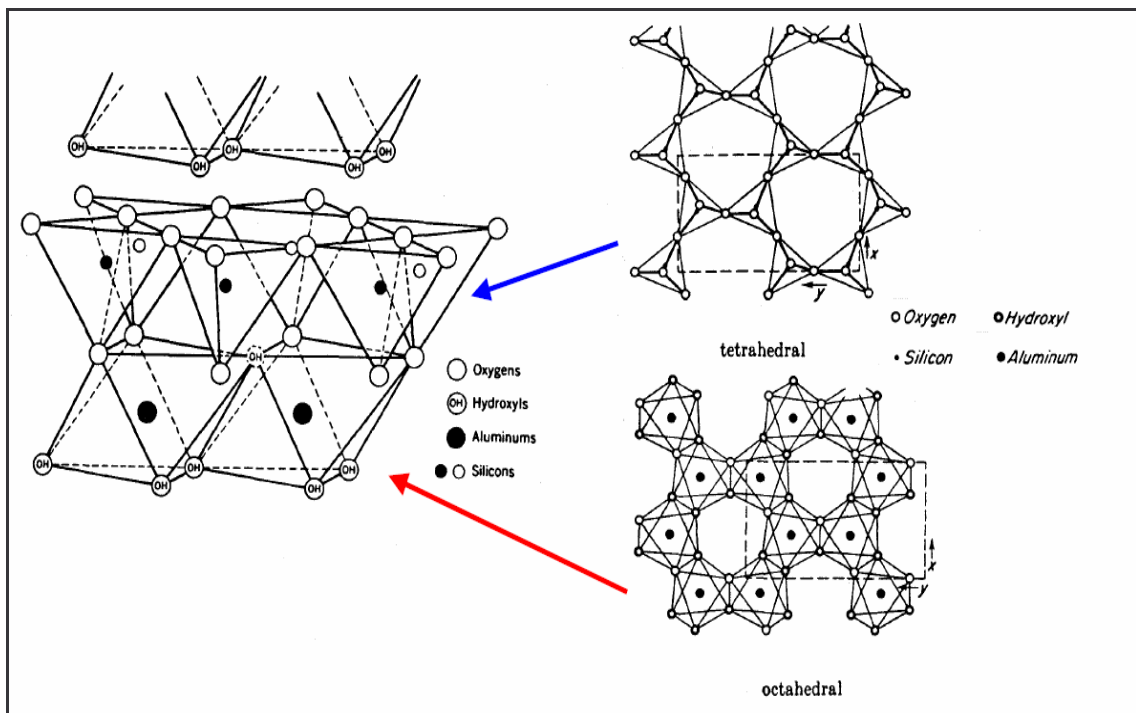


Figure I- 5: Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [33]

I- 4. TYPES D'ARGILE

Il y a sept groupes d'argiles, dans lesquels se distinguent environ 50 espèces, les six premiers groupes sont constitués de minéraux en feuillets (phyllosilicates), le septième groupe est formé de minéraux en lattes.

I- 4. 1. Groupe kaolinite

Ce sont des argiles blanches utilisées pour la confection de la porcelaine et pour le blanchissement du papier. La kaolinite est constituée de multiples feuillets empilés.

L'espacement entre deux feuillets consécutifs est de $7\text{\AA}$, la formule chimique de la kaolinite est $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_3$.

Il existe une dizaine d'espèces qui se distinguent les unes des autres par un remplacement partiel de l'aluminium par le fer ou du magnésium, du nickel ou du manganèse.

I- 4. 2. Groupe illite

L'illite tire son nom de l'état Illinois aux Etats-Unis. Ces argiles ont la structure des micas microscopiques et se présentent sous la forme de minuscules plaquettes, aux contours irréguliers. L'espacement entre deux feuillets consécutifs est de $10\text{\AA}$.

I- 4. 3. Groupe montmorillonite

Du nom de la ville de Montmorillon près de la Vienne (France). On regroupe des minéraux sous le vocal de smectites « du grec smectos qui signifie je nettoie » en raison des propriétés dégraissantes de ces argiles.

Les feuillets sont très minces et peu liés entre eux ; ainsi de l'eau, de la matière organique et de nombreux éléments peuvent pénétrer dans les espaces interfoliaires, la distance entre deux feuillets consécutifs peut ainsi varier de 10 à 17.5Å°. Cette caractéristique donne aux smectites des propriétés d'absorption et d'adsorption.

Parmi les smectites, on trouve la beidellite, dont le silicium est remplacé par l'aluminium, la saponite et la stévensite où le magnésium est remplacé par l'aluminium.

I- 4. 4. Groupe chlorite

Du grec chloros, c'est à dire un vert jaune pâle. Ce groupe comporte une grande quantité d'espèces qui résultent du remplacement d'un élément par un autre dont les feuillets sont étroitement liés les uns aux autres par des groupements hydratés de formule $Mg(OH)_2Al(OH)_3Fe(OH)_3$,

La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14 Å°.

I- 4. 5. Groupe vermiculite

Du latin Vermiculus qui signifie petit vers lorsqu'ils sont chauffés. La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14 Å° mais l'eau comprise entre les feuillets peut être éliminée par chauffage, la distance diminue jusqu'à 10 Å°.

I- 4. 6. Groupe interstratifié

Comporte une infinie variété de formes intermédiaires entre les cinq groupes précédents.

I- 4. 7. Groupe sépiolite et attapulgite

Ce groupe a un double nom, groupe de sépiolites et groupe attapulgite. La sépiolite est un ancien nom d'origine grecque, l'attapulgite vient d'Attapulgis dans l'état de Géorgie.

Ces argiles sont utilisées pour la fabrication des pipes en écume de mer. Leurs minéraux sont relativement riches en magnésium.

I- 5. CLASSIFICATION DES ARGILES

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [30, 34]:

- la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1);
- le type de cations dans l'octaèdre (dioctaédrique, trioctaédrique);
- la charge de la couche;
- le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

Quelques critères secondaires sont :

- le polytypisme (mode d'empilement);
- la composition chimique;
- le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

I- 5. 1. Argiles phylliteuses

Elles résultent de l'assemblage de couches octaédriques et tétraédriques qui ont en commun le plan ($4\text{O}^{2-} + 2\text{OH}^-$).

Les positions respectives de ces deux types de couches et leur nombre permettent de distinguer essentiellement trois grandes familles.

Dans une même famille, les minéraux se distinguent par des substitutions pouvant avoir lieu. La principale d'entre elles met en œuvre le magnésium et l'aluminium.

Les notions de dioctaédrie et de trioctaédrie ont conduit à une classification plus détaillée des minéraux phylliteux. On dira qu'un minéral est dioctaédrique si deux sites octaédriques sur deux sont occupés par Al^{3+} ou par un autre métal trivalent. Il sera trioctaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés par Mg^{2+} ou un autre métal divalent.

I- 5. 1. a. Famille des minéraux à 7A°, type 1/1

Cette famille de minéraux combine un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique (T/O ou 1/1); la kaolinite constitue le minéral le plus important de cette famille. C'est un minéral dioctaédrique se caractérisant par peu de substitutions cationiques.

Cette famille contient entre autres :

- la serpentine qui est trioctaédrique où tous les sites octaédriques sont occupés.
- l'hallosite est formée par altération de la kaolinite, suite à l'addition de couches d'eau entre les feuillets.

I- 5. 1. b. Famille des minéraux à 10 A°, type 2/1

La structure est composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche tétraédrique renversée par rapport à la

première, l'espace interfoliaire est de $10\text{\AA}$

Les éléments les plus communs de cette famille sont:

- la montmorillonite: dioctaédrique
- l'illite : dioctaédrique.
- la beidillite: dioctaédrique.

I- 5. 1. c. Famille des minéraux à $14\text{\AA}$, type 2/1/1

Cette famille se caractérise par une structure composée de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques.

On distingue deux sous groupes:

- les chlorites vrais à équidistance stable;
- les chlorites gonflants à équidistance variable.

I- 5. 2. Minéraux à pseudo-feuillets

Les argiles à pseudo-feuillets dites fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus (Figure I-6) et présentent une structure de base en ruban de type 2/1.

Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. Les feuillets tétraédriques sont continus et les feuillets octaédriques sont discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres.

On distingue deux familles d'argiles fibreuses:

- la sépiolite dont la distance interfoliaire est de $12\text{\AA}$, comporte essentiellement le magnésium (Mg) comme cation échangeable et rarement le sodium (Na).
- la palygorskite (ou attapulgite) a une distance interfoliaire de $10\text{\AA}$, plus riche en aluminium (Al) que la sépiolite.

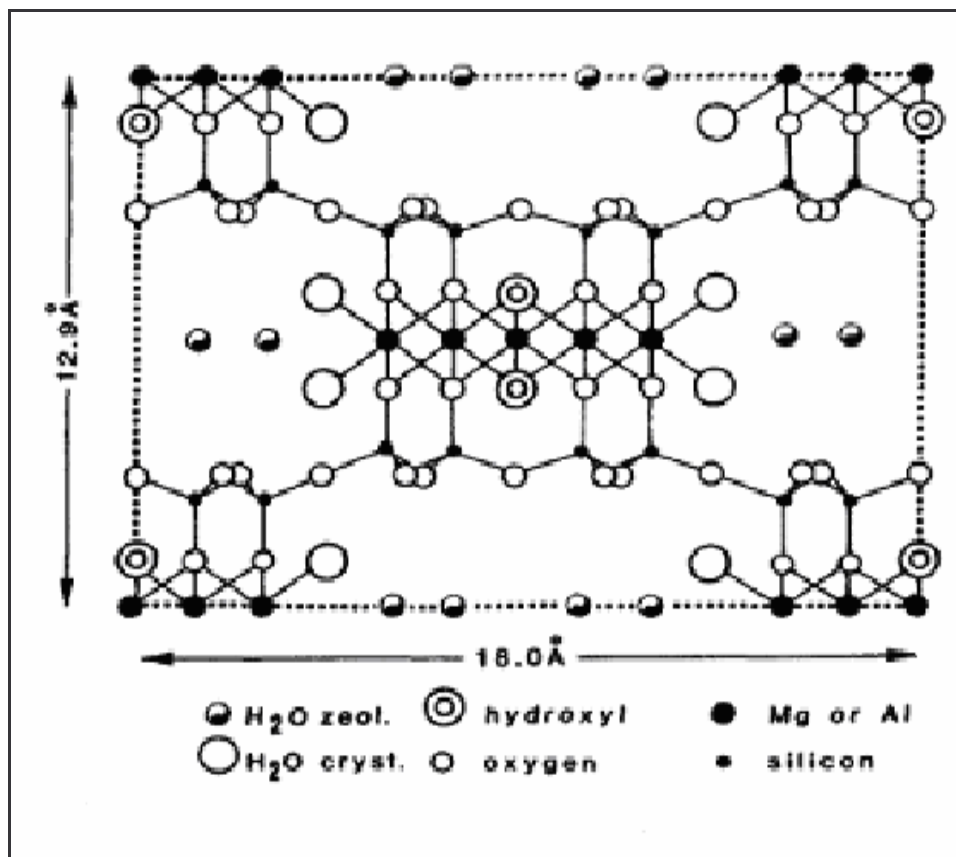


Figure I- 6: Argiles fibreuses [33]

I- 5. 3. Minéraux argileux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plusieurs types de couches (exemple: illite-vermiculite, illite-montmorillonite, vermiculite-chlorite).

L'interstratification est due :

- aux liaisons fortes dans les couches individuelles mais faible entre les couches;
- à la configuration proche de toutes les couches avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

Il s'agit de minéraux très courants en milieu naturel, souvent négligés car difficiles à détecter et à quantifier par DRX et trois variétés d'interstratification peuvent se rencontrer.

I- 5. 3. a. Interstratification ordonnée ou régulière

Deux feuillets A et B se suivent selon une loi simple: AB AB AB AB

Exemples :

- la rectorite (pyrophyllite- vermiculite).
- la corensite (chlorite-chlorite gonflante).

I- 5. 3. b. Interstratification irrégulière

Aucune loi ne régit l'alternance de feuillets qui sont interstratifiés au hasard : BB AB BB BA.

Exemple :

- la bravaite (illite-montmorillonite).
- l'arrauscite (kaolinite-silice).
- l'hydrobiotite (vermiculite-biotite).

I- 5. 3. c. Interstratification avec ségrégation

Plusieurs paquets de feuillets alternent et sont parfois, eux même interstratifiés.

I- 6. PROPRIETES ET ROLE DES MINERAUX ARGILEUX

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- la forme et la surface spécifique;
- la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement;
- la possibilité d'échanges ioniques.

I- 6. 1. Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes (figure I- 7) [35]:

- en flocons, caractérisées par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ième de la longueur;
- en latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ième de la longueur;
- en aiguilles, avec deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande (assez rare).

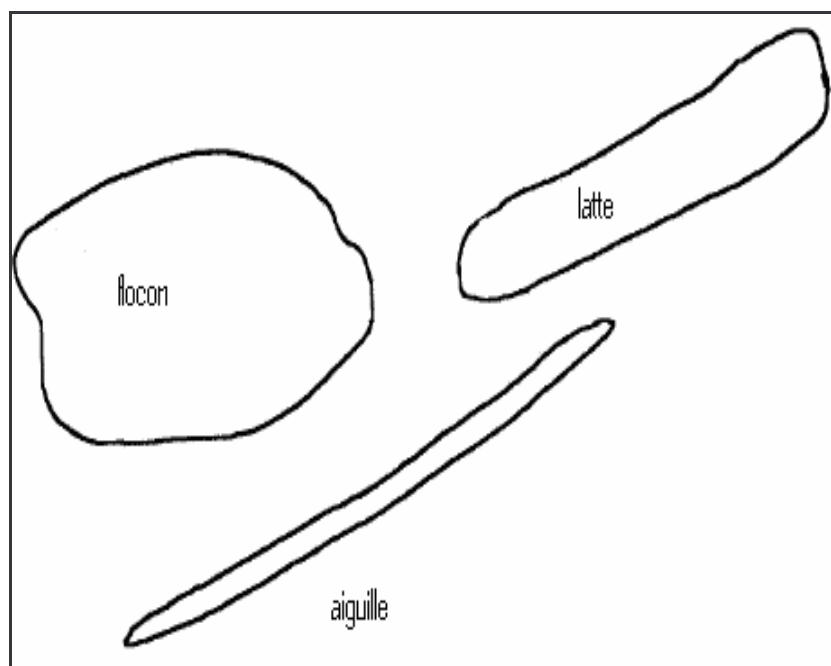


Figure I- 7: Forme des particules argileuses

I- 6. 2. Capacité d'adsorption d'eau

La capacité d'adsorption d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (Figure.I-8). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes.

Les minéraux gonflants ont une structure de base à $10 \text{ \AA}$.

Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2.5 ou $5.2 \text{ \AA}$ d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95% .

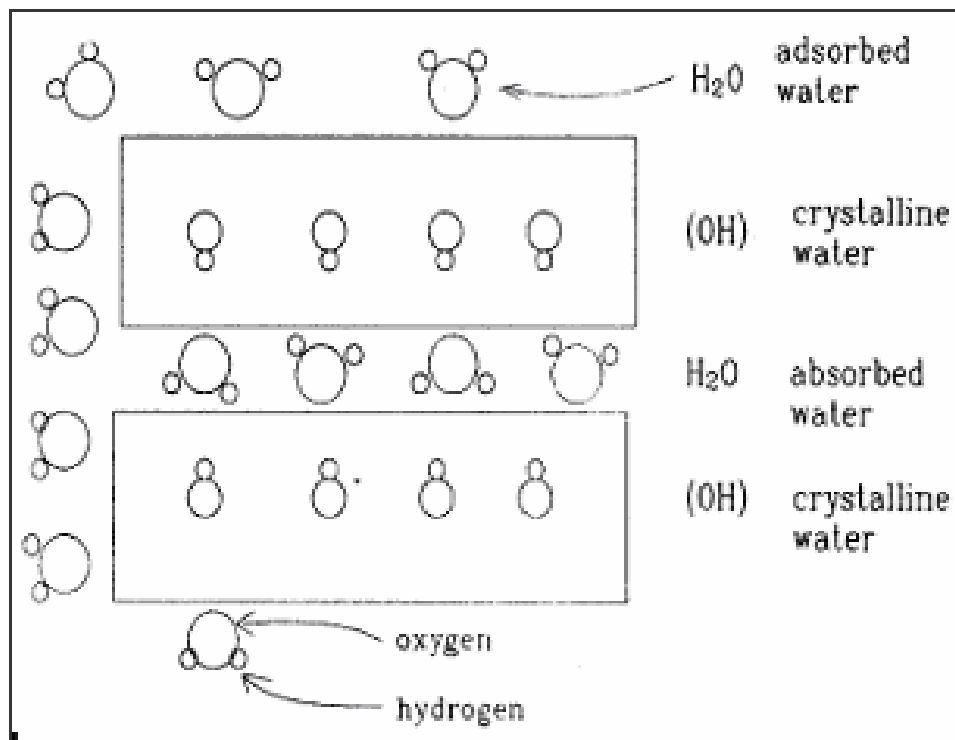


Figure I- 8: Localisation de l'eau dans les particules argileuses

I- 6. 3. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre.

Il existe deux types de charge:

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans octaédrique) de signe négatif;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou signe négatif.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces.

-A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: les ions H^+ se lient davantage par rapport aux ions OH^- , une charge positive se développe (figure I-9).

-A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe. Les ions OH^- se lient davantage que les ions H^+ (figure I-10).

- A l'équilibre, il n'existe pas de capacité d'échange.

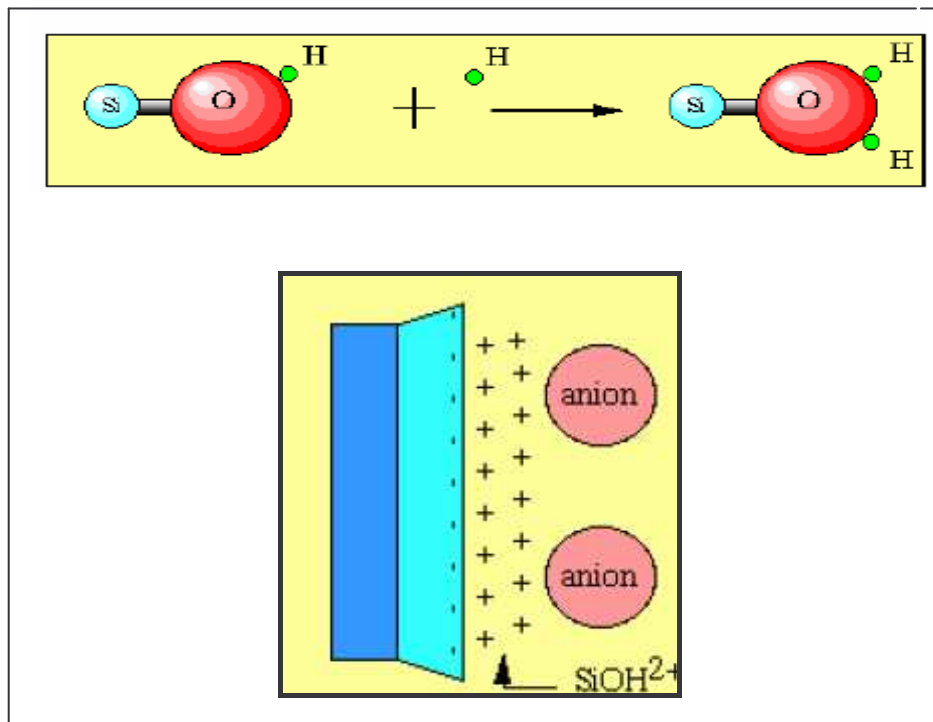


Figure I- 9 : Charge de surface argileuse à pH faible

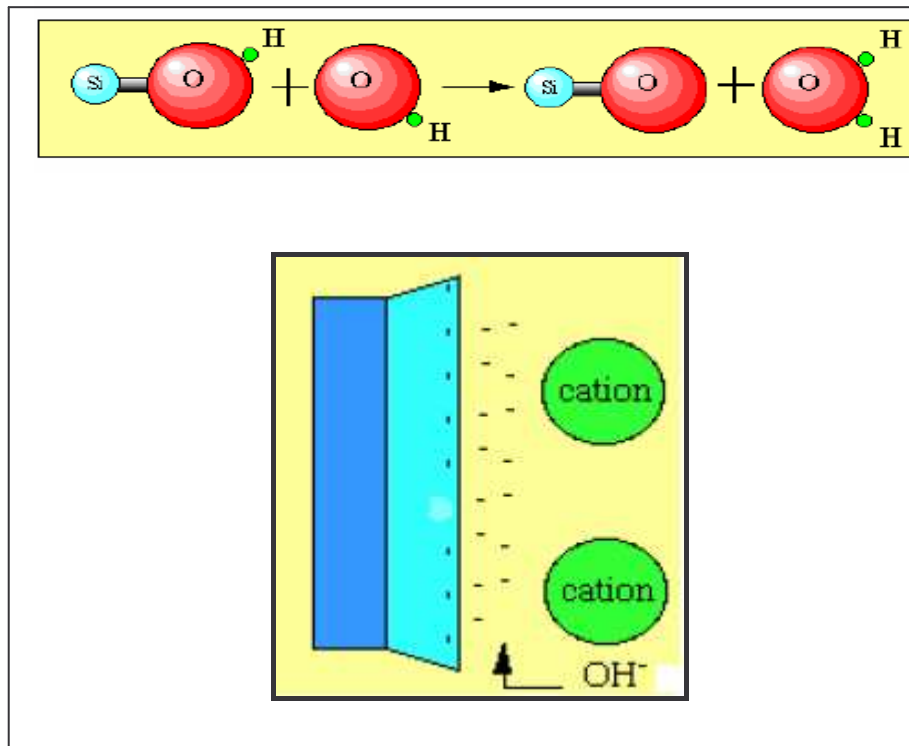


Figure I- 10: Charge de surface argileuse à pH fort

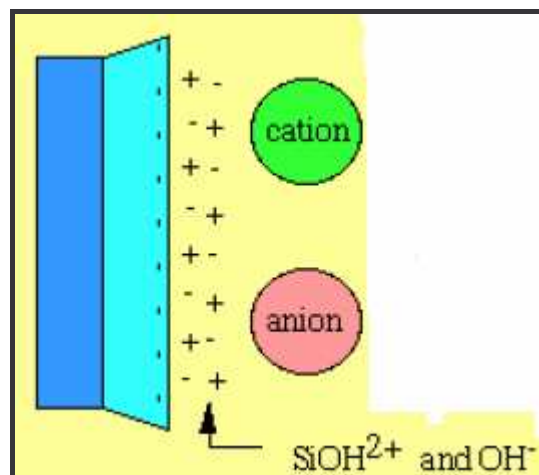


Figure I- 11 : Charge de surface argileuse à pH neutre

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes.

I- 6. 4. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre.

Le principe de la mesure est illustré à la figure I- 12.

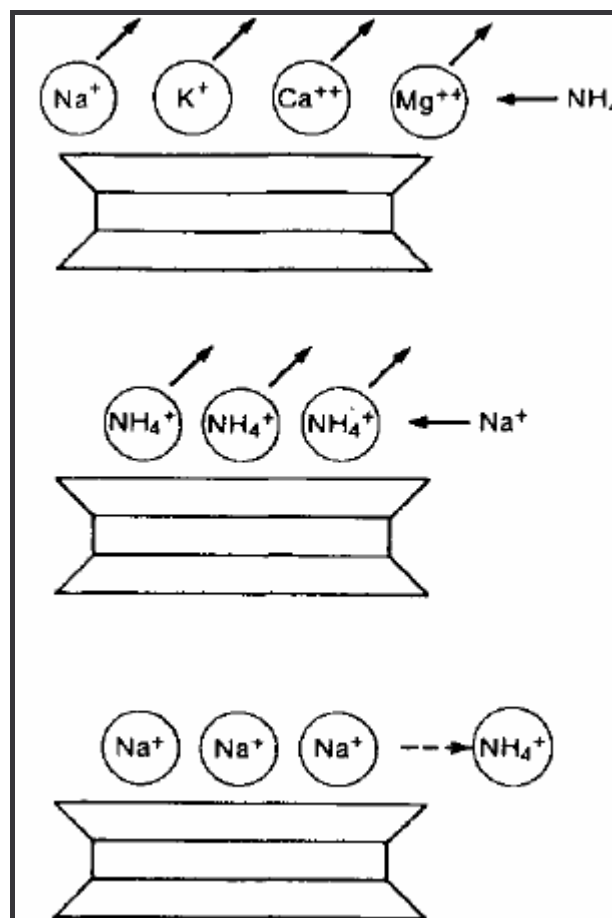


Figure I- 12: Mesure de la CEC

Un échantillon est saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorures. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation. On mesure ensuite la quantité de cations libérés.

I- 7. DOMAINE D'ETUDES

Les argiles sont étudiées dans de nombreux domaines (figure I-13). Pour les géologues, elles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants [36].

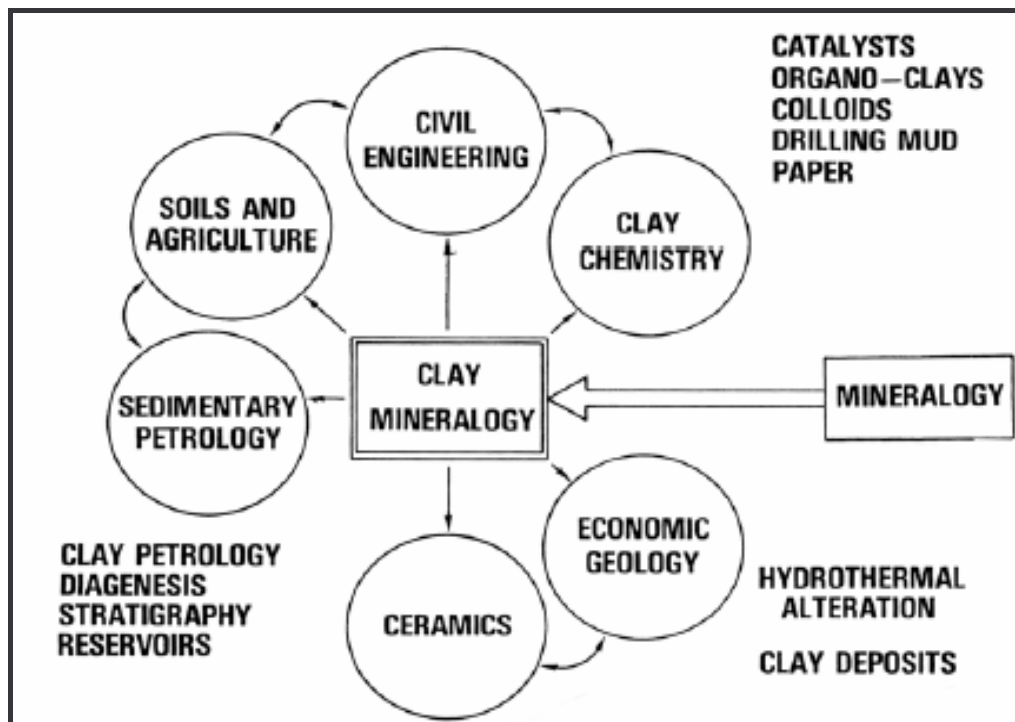


Figure I- 12: Domaines d'études

LES METAUX LOURDS

II- LES METAUX LOURDS

L'histoire des métaux lourds est étroitement liée à la civilisation:

- l'or, l'argent et le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie;
- la distribution de l'eau potable par les canalisations en plomb etc.

L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience.

Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont des toxiques puissants [37].

II- 1. DEFINITION

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 , ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement (eaux, sols,..) sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse [38, 39].

Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure qui ont des caractéristiques physico-chimiques communes [8].

II- 2. SOURCE DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

Chaque année des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits et ensuite dispersés dans la biosphère, les sources peuvent être d'origine naturelle ou artificielle.

II- 2. a. Sources d'origine naturelle

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques [40], aux météorites, à l'érosion des roches ainsi qu'à la biolixiviation.

II- 2. b. Sources d'origine artificielle

Elles sont de loin les plus importantes et sont générées principalement par les industries minières [41], les installations de traitement des minerais et les industries de transformation des métaux comprenant les laminaires, les galvanoplastiques et les traitements de surface.

Concernant les normes algériennes de rejet des eaux industrielles, elles sont présentées dans le tableau II- 1

Tableau II-1: Les normes algériennes des rejets des eaux industrielles

Métal	Concentration mg/l
Cadmium	0.1
Chrome II	3.0
Chrome VI	0.1
Fer	5.0
Manganèse	1.0
Mercure	0.01
Nickel	5.0
Plomb	1.0
Cuivre	3.0
Zinc	5.0

II- 3. GENERALITES SUR LE CADMIUM

II- 3. 1. Caractéristiques [42]

Le cadmium est un métal de couleur blanche bleuâtre qui, n'existe pas proprement dit à l'état de minerai, c'est un sous produit de raffinage du zinc obtenu éventuellement par électrolyse à l'occasion du traitement des sulfures de zinc contenant 0.1 à 5% de cadmium.

A l'état élémentaire il est :

- insoluble lorsqu'il est sous forme de carbonate et d'hydroxyde;
- soluble lorsqu'il est combiné sous forme de chlorure, nitrate et sulfure.

A titre indicatif, 45 à 70% du cadmium est à l'état dissous.

- il ne se détruit pas;
- il se transporte et il change de forme chimique;
- il a une conductivité électrique élevée, qui explique son utilisation dans de nombreuses industries.

II- 3. 2. Pollution par le cadmium

On constate que la pollution par le cadmium est essentiellement due aux activités industrielles. Les usages du cadmium dans le domaine industriel sont divers [43, 44] :

- fabrication de batteries Ni-Cd où le Cd est utilisé en tant qu'électrode négative;
- production de pigments colorés (peinture, plastique, verre, céramique);
- traitement de surfaces (bain de cadmiage, atelier de galvanoplastie utilisant des bains cyanurés pouvant contenir 2 g/l de Cd);
- fabrication de bâtons de soudures;

- fabrication de cellules solaires;
- dans l'industrie atomique (capte l'excès de neutrons);
- la sidérurgie;
- la métallurgie;
- les producteurs de zinc;
- les industries de fabrication des appareils téléphoniques et télégraphiques;
- électrolyse;
- les activités domestiques dans une moindre mesure en rentrant dans la composition de produits cosmétiques (shampooing, teintures capillaires), pharmaceutiques ou de pesticides de jardins.

II- 2. 3. Toxicité

Il présente une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves. L'exposition chronique au cadmium porte atteinte à l'appareil digestif et aux poumons, mais aussi et surtout aux reins. Le cadmium est un toxique cumulatif qui possède un pouvoir cancérogène (5% du cadmium absorbé par voie orale est assimilé par l'appareil gastro-intestinal). Le cadmium présente en outre une grande phytotoxicité en freinant les activités de photosynthèses [44, 45].

Les premières personnes ciblées sont les consommateurs de produits potagers.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande que la concentration du cadmium présente dans les eaux destinées à la consommation humaine, soit inférieure ou égale à 3 µg / l.

PHENOMENE D'ADSORPTION

III- PHENOMENE D'ADSORPTION

La découverte du phénomène d'adsorption remonte à la fin du XVII^{ème} siècle.

C'est un phénomène de surface universel. Il constitue une méthode importante dans la séparation et la purification à l'échelle industrielle [46,47].

III- 1. DEFINITION

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides [48, 49] selon deux processus physique et chimique qui correspondent à une réaction hétérogène sans disparition de phase.

Ce processus peut être réversible par modification de la concentration ou des conditions environnementales (pH).



M: Représente une molécule d'adsorbat (gaz ou liquide).

S: Représente un site d'adsorption.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

III- 2. TYPES D'ADSORPTION

Il est certain qu'il n'existe pas des forces d'adsorption spéciales, les forces qui causent l'adsorption sont les mêmes que celles qui causent la cohésion entre le solide et le liquide [48, 50, 51].

Suivant la nature des forces mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption: adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

III- 2. 1. Adsorption physique

La physisorption est un processus instantané (réversible), la vitesse d'adsorption très rapide conserve l'identité aux molécules adsorbées. Les forces de physisorption sont de trois types :

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

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire-non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule.

III- 2. 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique implique un transfert d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide. Il y'a formation d'une liaison chimique, elle est favorisée par un accroissement de température.

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

Au cours de l'adsorption chimique, les surfaces se recouvrent au maximum par une couche mono moléculaire d'adsorbat. Ce processus est caractérisé par

une réaction chimique qui est irréversible.

Avec la chimisorption, la structure chimique de l'adsorbat et /ou l'adsorbant est modifiée. Fréquemment, une énergie d'activation doit d'abord être surmontée.

III- 2. 3. Différences entre l'adsorption physique et chimique

Le tableau III-1 nous montre les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau III- 1: Différences entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 a 10 Kcal /mole	15 a 25 Kcal/mole
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Liaisons	Force de Vander Waals	Chimiques
Cinétique	Très rapide et pratiquement indépendante de la température	Très lente
Désorption	Facile	Difficile
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Formation de couches	Formation de monocouche ou de multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

III- 3. MECANISME D'ADSORPTION

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons adsorbat-adsorbants sont [31]:

- liaisons ioniques (échanges d'ions);
- liaisons hydrogènes ;
- attraction de Van der Waals;
- échange de ligands;
- transfert de charge (électron donneur et accepteur);
- liaisons covalentes (la chimie des enzymes médicales);
- liaisons hydrophobiques.

Le processus dynamique de l'adsorption (phase liquide ou phase gazeuse) peut être divisé en quatre étapes [52]:

a. Première étape

Cette étape implique le transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne, c'est une étape très rapide.

b. Deuxième étape

Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant.

c. Troisième étape

C'est une étape lente qui se caractérise par la diffusion du soluté à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration

d. Quatrième étape

Diffusion des molécules adsorbées dans les macropores vers les micropores.

La fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

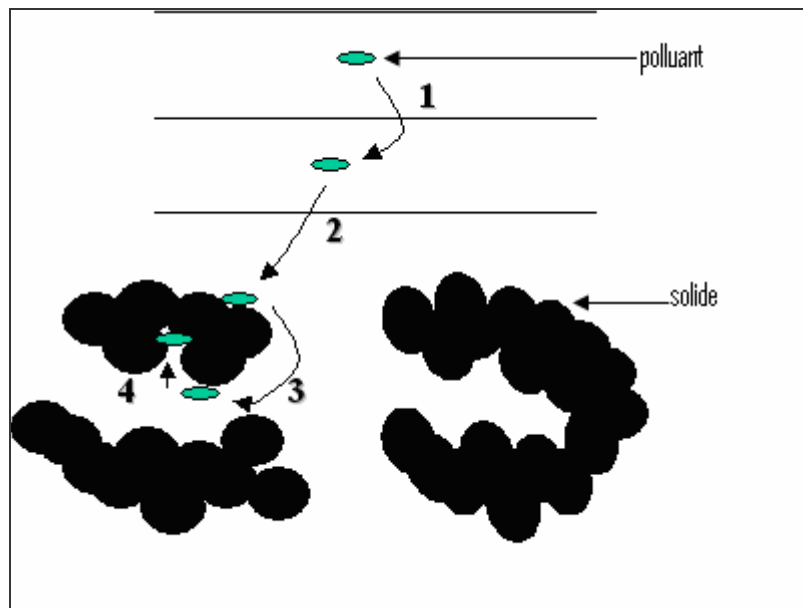


Schéma III- 1: Mécanisme général d'adsorption d'un polluant sur un solide.

III- 4. FACTEURS INFLUENÇANTS L'ADSORPTION

De très nombreux paramètres influencent le phénomène d'adsorption lors d'une étude.

a. Surface spécifique: la quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

b. pH du milieu: le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisé ou neutre).

Lors de l'adsorption la valeur du pH joue un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique car les liaisons avec l'eau y sont minimales.

c. Température: la température joue un rôle important dans l'adsorption par ce qu'elle influe sur le degré de déplacement des particules.

d. Nature de l'adsorbant: les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires.

e. Nature de l'adsorbat: un soluté polaire a plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

f. Le poids moléculaire: la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire.

g. Concentration du produit à adsorber: l'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.

h. L'agitation: elle joue un rôle important dans l'adsorption

III- 5. ISOTHERME D'ADSORPTION

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbat-adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration à l'équilibre à température constante, il s'agit de l'isotherme d'adsorption[49, 50].

III- 5. 1. Classification des isothermes d'adsorption

En 1960, Gilles et al ont classé les isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutions de faibles concentrations en quatre classes [53].

Classe S

Ce type d'isotherme se produit lorsque les forces soluté-soluté sont importantes entre le soluté et le solide.

L'énergie d'activation pour déloger une molécule de soluté est augmentée par la présence de ses voisins.

Les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

Classe L

Les plus fréquentes, sont celles de langmuir. Ces isothermes sont obtenues lorsque l'adsorption du soluté est facile et que les atomes ou les molécules adsorbés forment des plages à la surface du solide.

Dans ce cas la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

Classe H

Les isothermes de cette classe sont obtenues lorsque l'adsorption du soluté est de type chimique: cas d'échange d'ions, de l'adsorption des macromolécules et agglomération de solutés en micelle ionique.

Classe C

Cette classe est caractérisée par un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

Les différentes classes sont représentées sur la figure III- 1

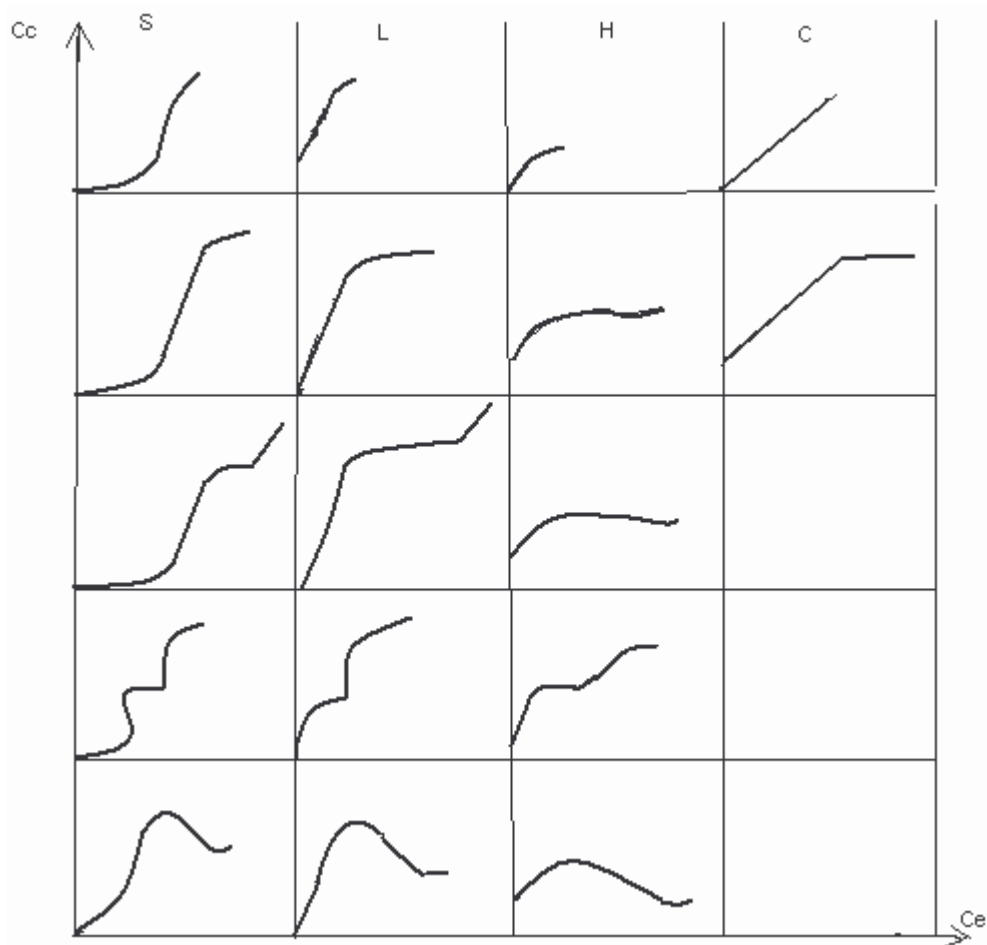


Figure III- 1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles

C_e : concentration d'équilibre du soluté dans la solution

C_c : concentration d'équilibre du soluté dans le soluté

III- 5. 2. Adsorption en monocouche

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, elle est régie par les lois suivantes:

III- 5. 2. a. Isotherme d'adsorption de Langmuir, 1918

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [54, 55]:

- les molécules sont adsorbées sur des sites définis;
- une seule molécule est adsorbée par site;
- tous les sites sont énergétiquement équivalents;
- il n y a pas d'interaction entre molécules des sites adjacents.

Le modèle de Langmuir est donné par la relation suivante :

$$Q_a = \frac{Q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (\text{III-1})$$

avec

Q_a : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_m : Capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant t (mg/l).

b : Constante de Langmuir (Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant).

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par la relation (2) permet de déduire la capacité ultime Q_m et la constante de dissociation $K_D = 1/b$.

$$\frac{C}{Q_a} = \frac{K_D}{Q_m} + \frac{C}{Q_m} \quad (\text{III-2})$$

III- 5. 2. b. Isotherme d'adsorption de Freundlich, 1926

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est une isotherme semi-empirique qui contrairement à l'isotherme de Langmuir tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_a = K . C^n \quad (\text{III-3})$$

avec

Q_a : quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g, mol/ g).

C : concentration du soluté en phase liquide à l'instant t (mg/l ou mol/l).

K et n sont des constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant).

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln Q_a = \ln K + n \ln C \quad (\text{III-4})$$

III- 5. 3. Adsorption en multicouche

III- 5. 3. a. Isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET), 1938

L'isotherme de BET est un modèle plus récent qui traduit une adsorption en multicouche adsorbat sur adsorbant. Elle tient compte des hypothèses suivantes :

- chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir ;
- la chaleur d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur;
- la chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

Le modèle de BET est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_a = \frac{A.C.Q}{(C_s - C) \left[1 + (A - 1) \frac{C}{C_s} \right]} \quad (\text{III-5})$$

avec

Q_a : concentration du soluté dans la phase solide (mg/g).

Q : concentration de soluté dans la phase solide (mg/l).

C : concentration à l'équilibre de soluté (mg/g).

C_s : concentration de saturation de soluté (mg/g).

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Dont la forme linéaire :

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)Q} = \frac{1}{AQ} + \frac{(A-1)C_e}{QA.C_s} \quad (\text{III-6})$$

III- 6. LA CINETIQUE D'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposé au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui impose la vitesse globale d'adsorption.

Cette vitesse globale est régie par:

- les conditions de transfert de matière liée à la turbulence;
- la concentration du soluté;
- la surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

III- 6. 1. détermination de l'ordre et la Constante de vitesse

L'ordre α et la constante de vitesse d'adsorption K sont déterminés en utilisant la relation III-7

$$-\frac{dC}{dt} = K.C^\alpha \quad (\text{III-7})$$

Si la cinétique est d'ordre 1, la relation III- 7 devient:

$$\ln C - \ln C_0 = K.t \quad (\text{III-8})$$

Si la cinétique est d'ordre 2, la relation III- 7 devient:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K.t \quad (\text{III-9})$$

avec

C : concentration du soluté à l'instant t (ppm).

C_0 : concentration du soluté initiale (ppm).

t : temps (heure).

K : constante de vitesse d'adsorption ($\text{ppm}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

III- 6. 2. Modèle de transfert de matière intraparticulaire

Weber et Morris [56] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire (III-10) pour un temps court en considérant les hypothèses suivantes:

- la distribution initiale dans la sphère est constante;
- la concentration à la surface est égale à la concentration initial pour $t > 1$;
- la concentration du soluté à l'intérieur de la particule est négligeable à $t = 0$.

$$Q_a = K_i \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots (III-10)$$

avec

Q_a : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

t : temps (s).

K_i : coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire (mg /g. $t^{0.5}$).

Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption

III- 6. 3. Modèle de transfert de matière externe

Le coefficient de transfert de matière externe est déterminé à partir de la relation (III- 11) en considérant les hypothèses suivantes :

- la concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$
- la diffusion intraparticulaire est négligeable. Ce qu'il nous amène à négliger le transfert de matière des particules.

$$\frac{dC}{dt} = -K_{ex}(C - C_s) \quad (III-11)$$

avec

C : concentration du soluté en solution au temps t (ppm).

C_s : concentration du soluté à la surface de la particule (ppm).

K_{ex} : constante de diffusion externe (t^{-1}).

La constante de diffusion externe est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = -K_{ex}.t \quad (\text{III- 12})$$

III- 7. Domaine d'application

L'adsorption est une technique séparative utilisée pour la purification :

- adsorption des métaux lourds présents dans le sol, les eaux souterraines et les rejets industriels [57-63];
- élimination des colorants des effluents de l'industrie de textile [64-69];
- élimination des composés organiques présent dans les effluents industriels et dans le sol [70-74];
- adsorption de gaz (hydrogène, nitrogène, oxygène, méthane, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone acétylène, éthylène, éthane [52, 75];
- adsorption des vapeurs organiques [76];
- filtration fine pour piscines;
- le raffinage des produits pétroliers;
- l'élimination des phénols et des hydrocarbures qui sont insolubles dans l'eau et difficilement attaquables par l'ozone;
- le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans les processus de fermentation.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des méthodes que nous avons utilisées pour la détermination des caractéristiques de nos argiles naturelle et traitée.

IV- 1. CARACTERISATION DES ARGILES

IV- 1. 1. Diffraction des rayons X « D.R.X »

Les très faibles longueurs d'onde des rayons X (émis par une anticathode) permettent d'atteindre les plus petits édifices de la matière qui sont à l'échelle de $1\text{\AA}$. Que ce soit des cristaux naturels ou synthétiques, ces rayonnements nous déterminent avec précision la fraction cristalline du minéral avec lesquels les diffractogrammes obtenus sont de véritables fiches d'identité du minéral

- **Principe de la méthode**

L'échantillon est mis dans un goniomètre qui tourne autour d'un axe vertical. Un faisceau monochromatique de rayonnement X frappe l'échantillon (atomes du solide).

Les électrons excités passent d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur avec absorption d'énergie, d'autre électrons des orbitales superficielles tombent sur les orbitales libres en émettant des rayons X caractéristiques. Chaque transition d'électron correspond à une émission d'une raie.

La longueur d'onde de l'énergie diffractée sous un angle pour radiation normale obéit à la loi de Bragg (IV-1).

$$2 . d . \sin \theta = \lambda . n \quad (\text{IV-1})$$

où :

θ : angle de diffraction.

d : distance réticulaire.

λ : longueur d'onde.

n : numéro d'onde.

- **Appareillage**

L'identification des phases a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudres automatique de marque « philips », comprenant essentiellement un générateur de haute tension PW 1730, un goniomètre vertical PW 1050 et une baie de mesure à microprocesseur PW 1710. L'ensemble est piloté par PC avec un logiciel d'exploitation Brucker- AXS

- **Préparation des poudres**

L'échantillon est broyé dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre fine qui est ensuite séchée. A ce stade, la poudre atteint une granulométrie moyenne de 10 à 50 μm . l'échantillon est ensuite aggloméré par pressage pour obtenir une surface bien plane.

IV- 1. 2. La fluorescence X

La fluorescence X est une technique spectrométrique d'analyses chimiques, elle donne des renseignements quantitatifs et qualitatifs sur la composition élémentaire des solides.

- **Principe de la méthode**

Un faisceau de rayon X est dirigé sur l'échantillon à analyser provoquant l'émission par ce dernier des radiations X secondaires, appelées radiations de fluorescence dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques de chaque élément contenu dans l'échantillon. Ces radiations sont dirigées vers un cristal analyseur qui sépare les diverses longueurs d'ondes de fluorescences X présentes et les envoie vers un détecteur.

A certains angles correspondant à diverses longueurs d'ondes, un pic est obtenu. L'angle est fonction de l'élément spécifique et son intensité est proportionnelle à la concentration de l'échantillon.

IV- 1. 3. Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques [77] et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [78].

- **Principe de la méthode**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge s'étend de 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

- **Mode opératoire**

La méthode de préparation consiste à broyer le mélange 0,13 mg de bromure de potassium pur avec quelque grain de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi une pastille solide transparente. Cette pastille, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

Les spectres d'adsorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre de marque « Thermo Nicolet AVATAR 330FT-IR ».

IV- 1. 4. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode pour déterminer la surface spécifique d'un solide est celle de Bruauner-Emmett et Teller (BET) [79], généralement basé sur le phénomène d'adsorption-désorption physique du gaz (généralement l'azote) sur le solide.

- **Principe de la méthode**

Le Principe de la méthode consiste à déterminer l'isotherme d'absorption physique de l'azote par le solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. L'isotherme du point correspondant à la formation d'une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide (volume de l'azote pour saturer une monocouche sur la surface du solide).

Pour la détermination de la surface spécifique du solide, on utilise la transformée de l'équation de BET.

$$\frac{P / P_0}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{IV-2})$$

Où :

V_a : Volume de gaz adsorbé sous la pression P .

V_m : Volume de gaz nécessaire pour saturer une monocouche.

P : pression d'équilibre d'adsorption.

P_o : pression de vapeur de l'adsorbant.

C : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

On procède au tracé de la transformée linéaire BET en portant $(P/P_o) / V_a$ $(1-P/P_o)$ en fonction de P/P_o , on obtient une droite de pente $(C-1) / V_m$ et l'ordonnée à l'origine est $1 / V_m C$.

La surface spécifique (A_s) est donnée par la relation suivante :

$$A_s = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{22414} \quad (\text{IV-3})$$

Connaissant V_m , on peut déterminer A_s .

Où

σ : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$).

N : nombre d'Avogadro

V_m : exprimé en cm^3 / g

A_s : exprimé en cm^2 / g .

Les mesures ont été faites à l'aide d'un appareil « micromeritics accosorb 2100E ».

IV- 2. ANALYSE DES SOLUTIONS

IV- 2. 1. Spectrophotométrie d'absorption et d'émission atomiques

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons des atomes à l'état fondamental, on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures.

La méthode est quantitative, relative (faire une courbe d'étalonnage) et présente de nombreux avantages :

- elle est très sélective;
- il n'y pas d'interférences spectrales;
- les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer Lambert, car sa dynamique est limitée.

- **Principe de la méthode**

Le principe d'analyse est basé sur la loi d'absorption de la lumière de Beer Lambert.

L'utilisation du principe d'absorption atomique à des fins analytiques nécessite, en plus du dispositif permettant l'analyse par émission, d'une source lumineuse émettant le rayonnement caractéristique de l'élément à doser.

Ce rayonnement traverse la chambre d'atomisation, et une mesure à une longueur d'onde donnée, de l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis, permet de déduire la concentration en élément présent dans la chambre, selon la relation de Beer Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \ell C \quad (\text{IV-4})$$

avec

A : l'absorption

ϵ : le coefficient d'absorption

I_0 : le rayon incident

l : la longueur du trajet optique

I : le rayon transmit

C : la concentration

La méthode d'analyse usuelle se fait par comparaison entre l'absorbance observée pour un échantillon inconnu, et l'absorbance observée pour un étalon de composition et concentration connues.

L'élément à doser présent en solution sous forme de composé chimique est vaporisé dans une flamme produite par combustion d'un combustible (acétylène), et d'un carburant (air).

Le principe de l'analyse par absorption atomique est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes présents dans la flamme, caractéristiques de l'élément à doser et se présente sous forme de raies d'émission. La quantité de radiation absorbée est proportionnelle au nombre d'atome de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau.

Nous donnons les conditions du dosage du cadmium.

Tableau IV- 1 : Conditions d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique du cadmium.

Elément	Domaine de linéarité (ppm)	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Cd	0 - 3	Air- Acétylène	228.8

- Application

Pour l'analyse du cadmium, nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque « SpectrAA-110 ».

Une série d'étalons a été préparée à partir d'une solution mère de 100 ppm dont la droite d'étalonnage est portée sur la figure IV-1 représentant dans les variations de l'absorbance en fonction de la concentration en Cd à une longueur d'onde de 228,8 nm.

Tableau IV-2 : Dosage des solutions étalons du cadmium

[Cd ²⁺] (ppm)	0	0.5	1	1.5	2	3
Absorbance $\lambda=228.8$ nm	0	0.1334	0.2445	0.3334	0.4445	0.6667

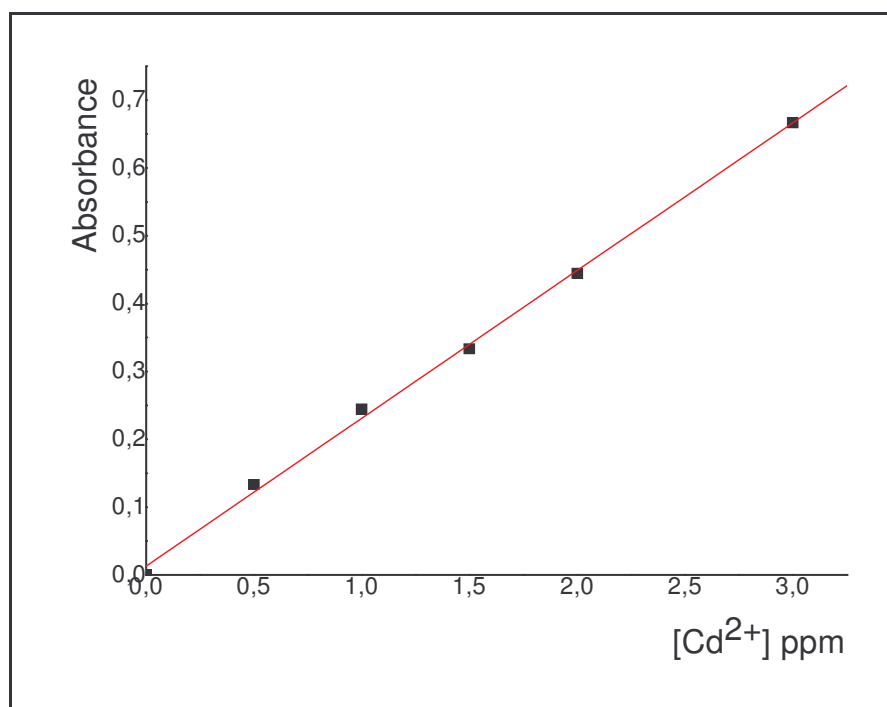


Figure IV-1. Droite d'étalonnage du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique

PARTIE EXPERIMENTALE

V- PARTIE EXPERIMENTALE

V- 1. CHOIX DE L'ARGILE

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé quatre argiles différentes de type bentonitique récupérées à l'état brut de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (E.N.O.F) [80].

Ces argiles, proviennent du gisement de Mostaganem et sont :

- Argile 1 : bentonite de charge industrielle;
- Argile 2 : bentonite de forage pétrolier;
- Argile 3 : bentonite de forage hydraulique;
- Argile 4 : bentonite de fonderie.

V- 1. 1. Mode opératoire

A 0.2 g d'argile bentonitique, on ajoute un volume de 100 ml de solution de concentration 100 ppm en cadmium (le cadmium est sous forme d'un sel CdSO_4), que l'on agite pendant 24 heures à une vitesse de 200 tours / minute à l'aide d'un agitateur mécanique type « Janke, Kunkel IKa.Werk (KS 500) ».

Par la suite, la solution est séparée du solide par centrifugation pendant 15 minutes à une vitesse de 4000 tours / minute à l'aide d'une centrifugeuse de marque « Hettich (EBAS) ».

Le filtrat est ensuite analysé par absorption atomique [81, 82].

La quantité du métal fixée est calculée par la différence entre la quantité initiale et la quantité restante dans le filtrat après adsorption.

Les expériences ont été réalisées, à température ambiante.

V- 1. 2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus (tableau V-1) sont représentés sur la figure V- 1.

Tableau V- 1 : Rendement d'adsorption du cadmium par les quatre argiles de type bentonitique.

Type d'argile	Rendement %
1- Argile de charge industrielle	74.004
2- Argile de fonderie	55.991
3- Argile de forage pétrolier	69.550
4- Argile de forage hydraulique	65.041

L'histogramme (figure V-1) permet de constater que le rendement de fixation du cadmium est meilleur sur la bentonite de charge industrielle.

Par la suite, seule cette argile « charge industrielle » sera utilisée dans la partie relative à notre travail expérimentale.

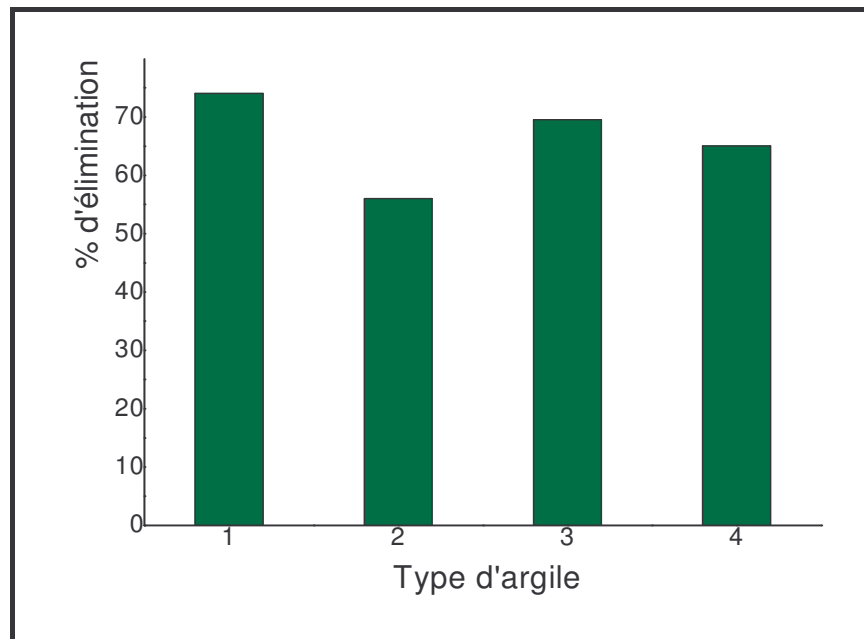


Figure V- 1: Pourcentage d'élimination du cadmium par les quatre types d'argile

V- 2. TRAITEMENT DE L'ARGILE

Après avoir choisi l'argile type bentonite de charge industrielle, on procède à un traitement physico-chimique [83].

L'objectif du traitement est d'éliminer quelques impuretés afin d'augmenter sa surface spécifique ou sa capacité d'adsorption [84, 85].

V- 2. 1. Purification de la bentonite par la sédimentation

Le but de la sédimentation est de récupérer l'argile la plus fine de granulométrie inférieure à 2 μm [85, 86].

On met dans un erlenmeyer de 1000 ml, 6 g d'argile avec 500 ml d'eau bidistillée. On agite le mélange pendant 2 heures à une vitesse de 200 tours / minute à l'aide d'un agitateur mécanique type « Janke, Kunkel IKa.Werk (KS 500) ».

Puis on laisse décanter pendant une demi heure; la suspension est ensuite centrifugée dans une centrifugeuse de marque « Meditronic » pendant 15 minutes, à une vitesse de 4000 tours / minute.

Enfin cette argile dite bentonite purifiée est séchée dans une étuve à 30°C puis finement broyée pendant 30 minutes dans un mortier.

V- 2. 2. Attaque par acide à faible concentration

Dans un erlen meyer, on mélange 6 g d'argile purifiée avec 500 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 0.05 M. Ce mélange est ensuite agité à une vitesse de 200 tours / minute pendant 24 heures.

Après, le mélange est filtré en rinçant le solide plusieurs fois avec de l'eau bidistillée. Enfin, cette argile récupérée dite argile acidifiée, est séchée dans une étuve à 30°C puis finement broyée.

V- 2. 3. Saturation par le sodium

L'objectif expérimental est d'échanger les cations se trouvant dans la structure de la bentonite (montmorillonite) comme Mg^{2+} et Ca^{2+} par les cations Na^+ et obtenir une argile sodique [27, 85, 87-93].

Pour cela on procède à la mise en contact de 5 g d'argile lavée par l'acide chlorhydrique avec 500 ml d'une solution de chlorure de sodium de concentration 1 M. Ce mélange est agité à une vitesse de 200 tours / minute pendant 24 heures. La suspension est ensuite filtrée en rinçant l'argile plusieurs fois avec de l'eau bidistillée.

A la fin, l'argile récupérée, dite argile sodique ou Na^+ -montmorillonite, est séchée dans une étuve à 30°C puis finement broyée.

Le schéma V-1 montre toutes les opérations effectuées pour le traitement de notre argile.

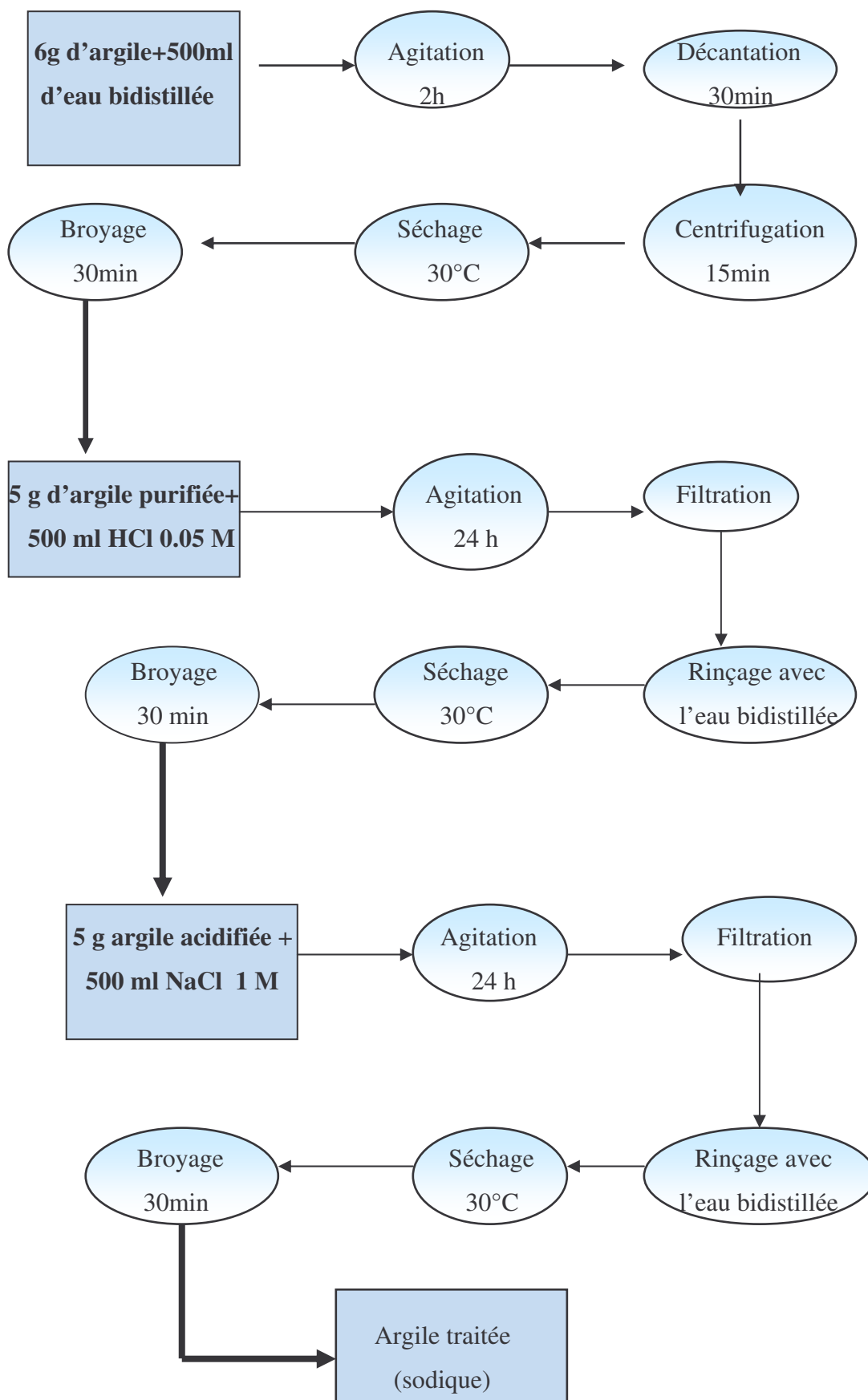


Schéma V- 1: Procédé de traitement d'argile

V- 3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ARGILE NATURELLE ET TRAITEE

Le but de cette partie de notre étude est d'examiner les propriétés physico-chimiques et structurales de la bentonite naturelle et la bentonite traitée [86].

V- 3. 1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

Nous étudierons principalement l'aire massique et le pH.

V- 3. 1. 1. Aire massique

La surface spécifique est définie comme étant l'aire accessible à un adsorbant donné par unité de masse. Elle est exprimée en m^2g^{-1} .

Cette surface a été mesurée par un appareil BET de marque « micromeritics accosorb 2100E ».

La valeur de la surface obtenue pour la bentonite naturelle et traitée est donnée dans le tableau V- 2

Tableau V- 2: Surface spécifique de la bentonite naturelle et traitée

Nature de l'argile	naturelle	traitée
Surface spécifique	35,21	65,45

Nous remarquons que la surface spécifique de la bentonite traitée a presque doublé. Cette augmentation est expliquée par l'élimination des impuretés.

V- 3. 1. 2. Le pH

La mesure du pH de la suspension argileuse est réalisée par électrométrie en utilisant un pH mètre de type « Cyber scan 500 ».

2 g d'argile sont mis dans 50 ml d'eau bidistillée. Le mélange est agité pendant 30 minutes. Après une heure de repos, la mesure du pH a donné les résultats suivants, tableau V-3.

Tableau V- 3: pH de l'argile naturelle et traitée

Nature de l'argile	naturelle	traitée
pH	9,10	6,07

V- 3. 2. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Dans le but de préciser la nature et le groupe d'argile et par conséquent comparer l'argile naturelle et l'argile traitée, nous avons effectué les analyses suivantes :

- 1- Diffraction aux rayons X (DRX).
- 2- Analyse chimique.
- 3- Spectrométrie Infrarouge (IR).

V- 3. 2. 1. Diffraction au rayon X (DRX)

L'analyse de diffraction X a été effectuée dans le centre de recherche nucléaire d'Alger (C.R.N.A) par un diffractomètre de poudre automatique.

Les figures V-2 et V-3 représentent l'examen du diffractogramme des argiles bentonitiques respectivement naturelle et traitée.

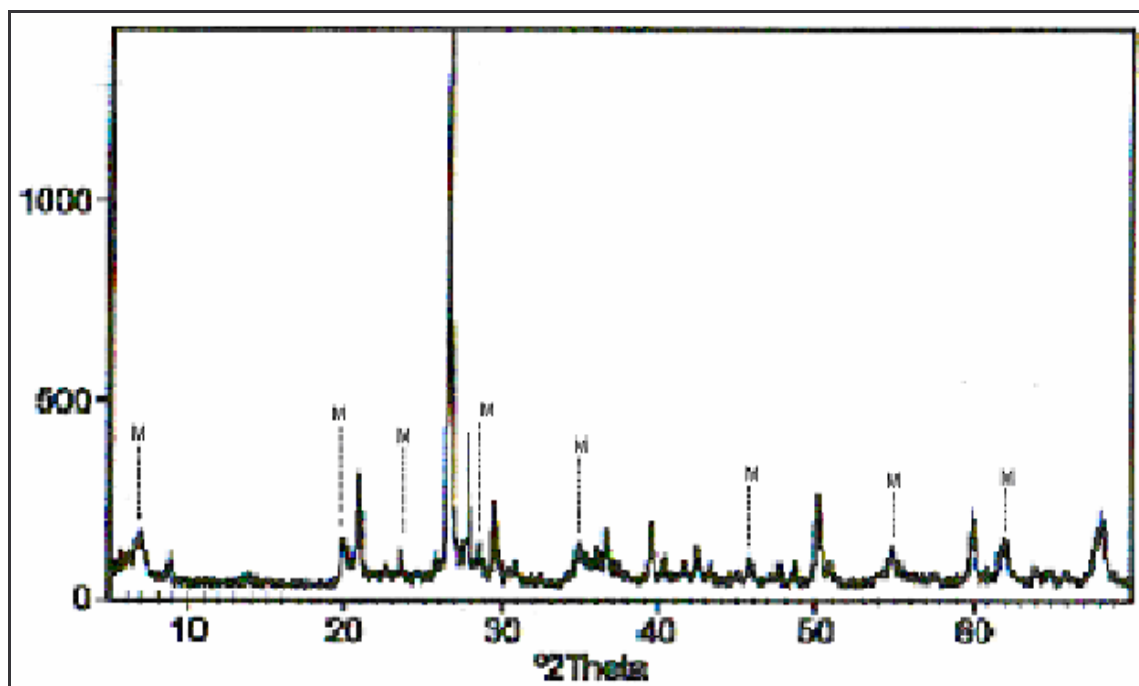


Figure V- 2: Diagramme de diffraction de l'argile naturelle

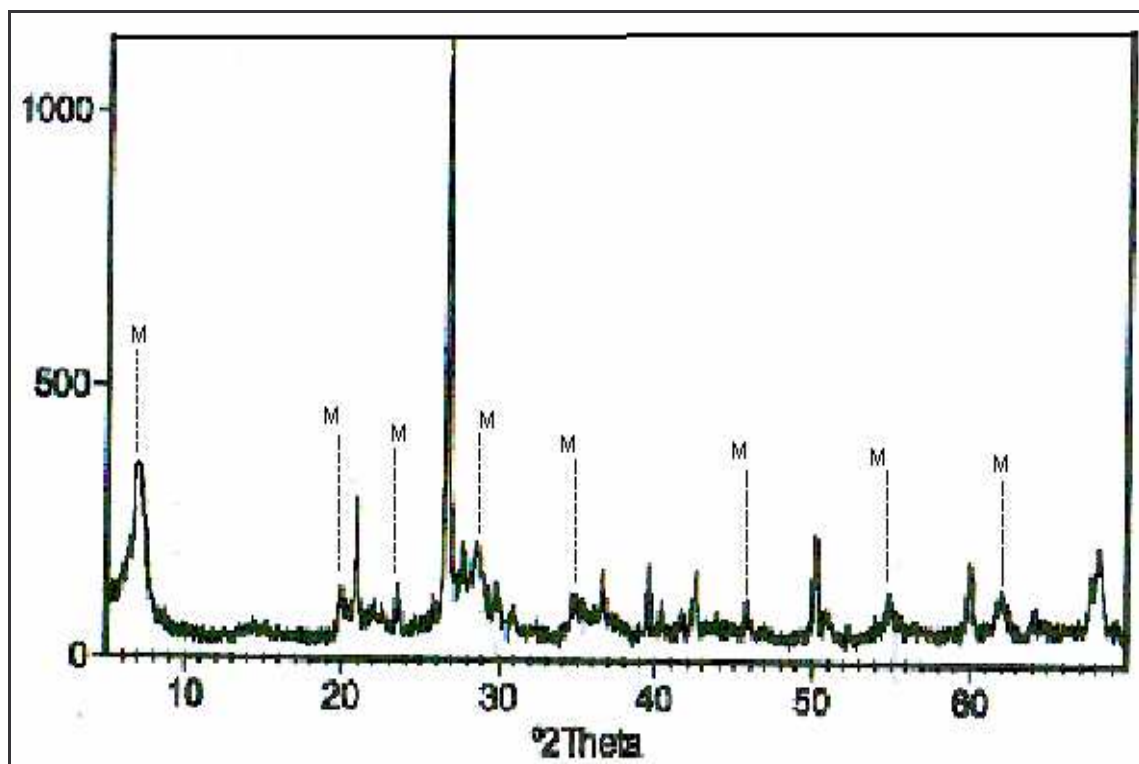


Figure V- 3: diagramme de diffraction de l'argile traitée

Le diffractogramme obtenu pour l'argile naturelle montre que le minéral argileux prédominant est la montmorillonite avec faible quantité d'illite et des minéraux non argileux considérés comme des impuretés cristallines comme le quartz, le feldspath et la calcite...

La bentonite traitée révèle la modification de certains pics comme ceux situés à $2\theta=7^\circ$ et $2\theta=29^\circ$ qui devient plus intense et la disparition de quelques pics comme les pics situés à $2\theta=9^\circ$, $2\theta=28^\circ$, $2\theta=48^\circ$ et $2\theta=49^\circ$.

V- 3. 2. 2. Analyse Chimique

L'analyse chimique de la bentonite, naturelle et traitée a été effectuée, à l'office national de recherche géologique et minière (O.R.G.M).

Les résultats, en teneurs des éléments sous formes d'oxydes sont donnés en pourcentage, (tableau V-4).

Généralement on attribue le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, compris entre 2 et 3.5, comme indice caractéristique du minéral montmorillonite [94].

Il ressort des résultats obtenus que, l'argile étudiée appartient à la famille montmorillonite avec un rapport de $\text{SiO}_2 / \text{AlO}_3$ égale à 3.42 pour l'argile naturelle et, égal à 3.49 pour l'argile traitée.

L'examen simultané des résultats obtenus de la composition chimique de l'argile naturelle et traitée, montre que les constituants prédominants sont la silice et l'alumine.

Le traitement a éliminé presque totalement le calcium, ainsi que l'élimination partielle du fer, du magnésium et du potassium.

La disparition partielle de ces ions est due à la substitution avec ceux de Na^+ , ce qui explique l'augmentation des ions sodiques.

Tableau V- 4: Composition chimique de l'argile naturelle et traitée

Composition chimique	Argile Naturelle	Argile traitée
SiO_2	65.16	66.02
Al_2O_3	19.0	18.9
Fe_2O_3	2.47	1.06
CaO	3.41	0.08
MgO	1.99	1.52
Na_2O	0.44	2.39
K_2O	0.62	0.46
TiO_2	0.26	0.27
MnO	0.06	<0.01
P_2O_5	<0.01	<0.01

V- 3. 2. 3. Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Elle permet de compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de marque « Thermo Nicolet AVATAR 330FT-IR ». Figures V-4 et V-5.

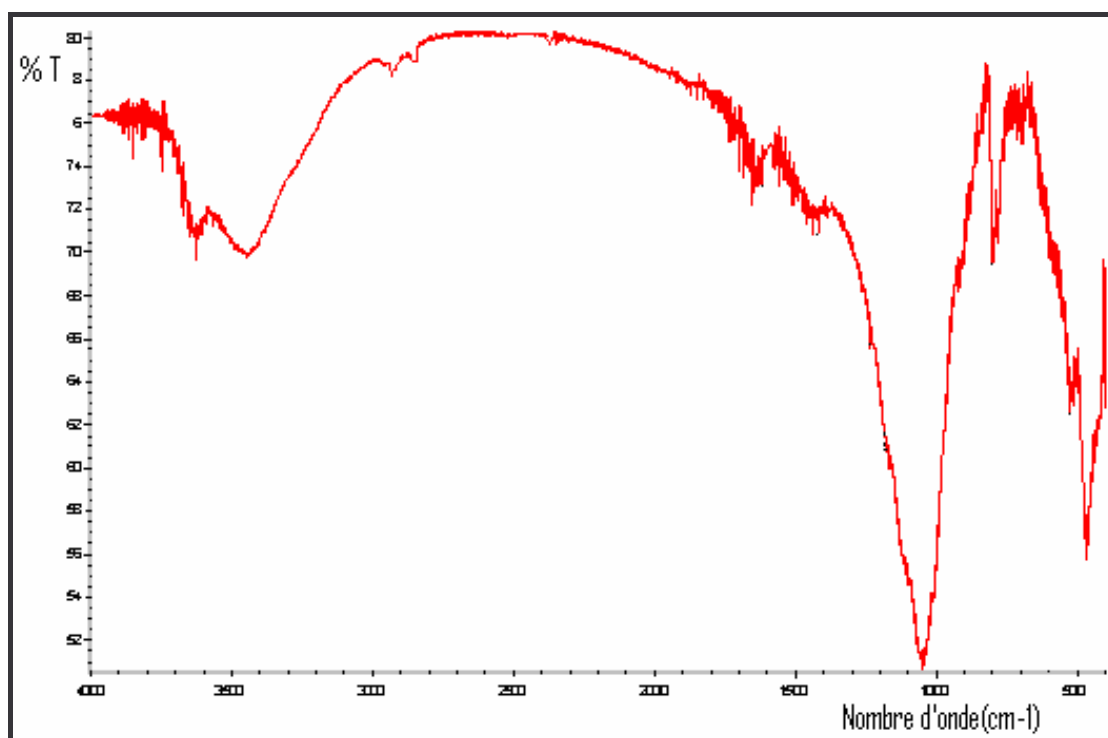


Figure V- 4: Spectre IR de l'argile naturelle

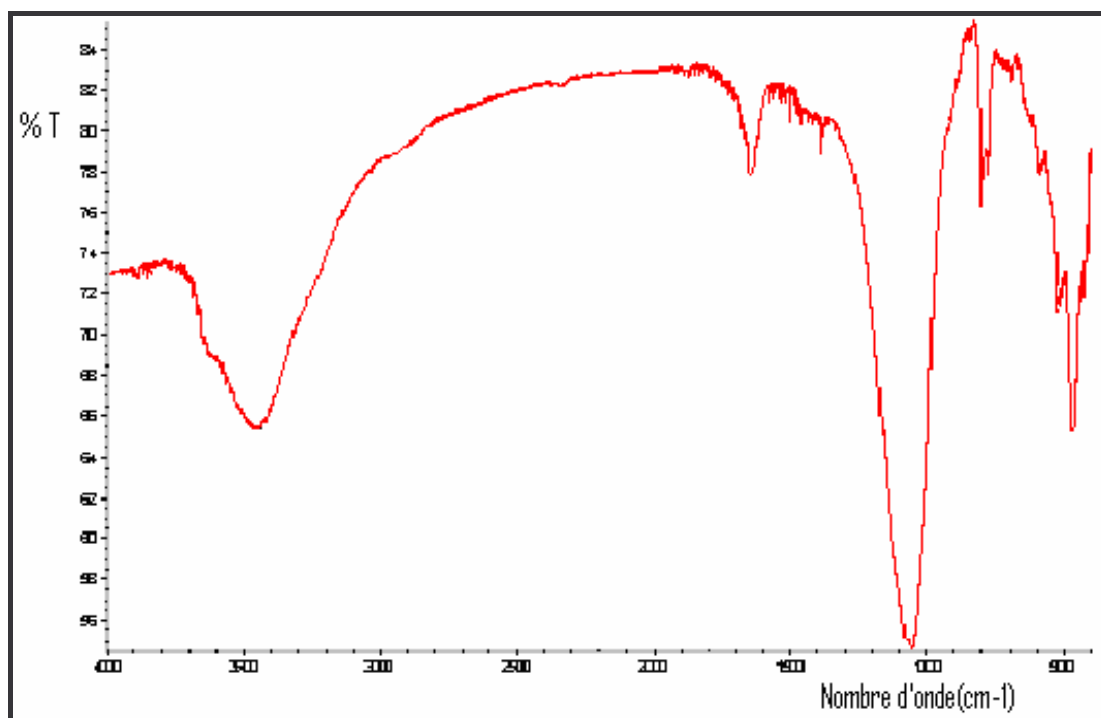


Figure V- 5: Spectre IR de l'argile traitée

V- 3. 2. 3. a. Bandes d'absorption de la phase argileuse

Les plus importantes liaisons rencontrées dans la structure des argiles bentonitiques sont de type: Si-O, Si-O-M, M-OH (M = Al, Mg, Fe) ainsi que le groupement OH.

- **Liaison Si-O**

La bande la plus intense de la liaison Si-O apparaît dans le spectre de l'argile naturelle à 1050 cm^{-1} , généralement elle est située dans la montmorillonite à 1100 cm^{-1} , ce faible déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence d'ions trivalents Al^{3+} en sites tétraédrique, substitués au silicium et d'ions Fe^{2+} ou Mg^{2+} en sites octaédrique [93, 95].

- **Liaison Si-O-M**

Dans la montmorillonite, les vibrations de valence de déformation Si-O-Al se manifestent par un pic à 520 cm^{-1} [96] et elle est de même dans notre échantillon.

- **Liaison O-H et H-OH**

Les vibrations dues aux hydroxyles de constitutions et imprégnants se définissent dans trois domaines :

- les bandes localisées à 1632 et 1649 cm^{-1} caractérisent la déformation de la liaison H-OH et correspondent aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.
- les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande à 3420 cm^{-1} .
- la bande située dans l'intervalle $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à 1 (Al) + 1(Mg) à 3610 cm^{-1} [97].

V- 3. 2. 2. b. Bandes d'absorption caractérisant les impuretés cristallines

Les bandes spécifiques de la calcite, caractérisée par les vibrations de valence et de déformation des carbonates CO_3^{2-} [98], apparaissent sous forme de pics à 2980, 2875, 2520, 1800, 1800, 875, et 730 cm^{-1} . Ces derniers apparaissent à 2920 et 2850 sous forme d'épaulement vers 1600 cm^{-1} sur le spectre de l'argile naturelle.

La silice libre cristallisée (quartz) dont la bande la plus intense se situe à 1080 cm^{-1} est difficilement mise en évidence, puisque masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1000 cm^{-1}) beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice [99, 100].

Le traitement conduit à un changement au niveau de l'intervalle 3300-3800 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupements hydroxyles de constitution.

Il y a aussi un petit changement dans le domaine 500 et 1000 cm^{-1} , il serait résultat de l'augmentation de la teneur en silice.

Par ailleurs, on constate la disparition des bandes caractérisant la calcite dans le cas de l'argile traitée.

Ce changement peut être attribué à la dissolution partielle des cations en position octaédrique et à la formation de silice amorphe [21].

Nous remarquons que la bande située à 3620 cm^{-1} , apparaît sous forme d'épaulement dans le spectre de l'argile traitée.

V- 3. 3. Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation montrent que la bentonite naturelle est constituée essentiellement de:

- montmorillonite une proportion a peu près de 80%
- quartz, feldspath, calcite comme impuretés.

De plus, la bentonite non traitée est caractérisée par une faible surface spécifique,

La caractérisation de l'argile traitée a montré une augmentation de la surface spécifique par l'élimination de quelques impuretés comme la calcite et la dissolution partielle des ions constituant l'argile naturelle.

V- 4. ADSORPTION DU CADMIUM SUR L'ARGILE NATURELLE ET TRAITEE

Le but de cette partie, est de tester la capacité sorptionnelle de l'argile en vue de la dépollution d'une eau artificielle chargée de cadmium, pour cela on a étudié:

- ❖ La cinétique d'adsorption du cadmium, en déterminant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'ordre de la réaction et la constante de vitesse.
- ❖ Les paramètres qui influent directement sur l'adsorption:
 - le pH du milieu;
 - la température;
 - la vitesse d'agitation;
 - la quantité de l'adsorbant;
 - concentration de l'adsorbat (cadmium);
 - adsorption du cadmium en présence du zinc.

V- 4. 1. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

V- 4. 1. 1. Cinétique d'adsorption

L'adsorption du cadmium est réalisée dans un erlenmeyer de 100 ml. Une masse de 0.1 g d'argile, à laquelle on ajoute un volume de 25 ml de solution de concentration constante 50 ppm.

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de l'adsorbat depuis sa mise en contact jusqu'à 12 heures d'agitation.

Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur mécanique type « Janke, Kunkel Ika.Werk (KS 500) » avec une vitesse de 200 tours / minute.

Par la suite, les solutions sont séparées du solide par centrifugation pendant 15 minutes à une vitesse de 4000 tours / minute à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich (EBA S), pour être analysées par absorption atomique.

L'adsorption a été réalisée, à température ambiante.

V- 4. 1. 2. Isotherme d'adsorption

Le tracé des isothermes d'adsorption du cadmium sur l'argile naturelle et traitée, est obtenu en faisant varier la concentration initiale de 12.5 à 100 ppm des solutions pour une masse d'argile fixe 0.1 g

Les solutions sont agitées à une vitesse de 200 tours / minutes pendant 6 heures au bout desquelles l'équilibre entre les différentes phases est déjà atteint selon les cinétiques obtenues.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante.

V- 4. 1. 3. Facteurs influençant l'adsorption

V- 4. 1. 3. 1. Effet du pH

Le pH est un facteur très important dans la cinétique et le mécanisme d'adsorption. Il agit sur le comportement chimique de la surface de l'argile, donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des métaux.

Nous avons étudié l'effet du pH sur le taux d'adsorption du cadmium, en introduisant 0.1 g d'argile dans 25 ml de solution de cadmium de concentration 50 ppm à des valeurs de pH comprises entre 1 et 9, agiter les solutions pendant 6 heures avec une vitesse de 200 tours / minutes.

Le pH des solutions est ajusté au cours de l'expérience avec de l'acide chloridrique 0.1M et l'hydroxyde de sodium 0.1 M de concentrations différentes. Nous avons utilisé, à cet effet, un pH-mètre de marque « Cyber scan pH 500 ». Les expériences ont été réalisées à température ambiante.

V- 4. 1. 3. 2. Effet de la température

En ce qui concerne l'effet de la température sur la cinétique d'adsorption, quatre expériences ont été effectuées pour des températures de : 25, 35, 40 et 60°C en maintenant les autres paramètres constants :

- vitesse d'agitation: 60 oscillations / minute;
- concentration initiale du cadmium: 50 ppm;
- masse du solide: 0.1 g;
- volume de la solution: 25 ml;
- temps d'agitation : 6 heures.

Pour cela, nous avons utilisé un agitateur muni d'un bain thermostaté de marque « Memmert WB/ OB 7-45 WBU 45 » pour faire varier ces quatre températures.

V- 4. 1. 3. 3. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel dans le processus d'adsorption solide-liquide. Elle répond aux principaux objectifs suivants:

- la suspension uniforme des particules dans le liquide.
- la réduction de la résistance diffusionnelle autour des particules solides.

L'effet de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel sur la cinétique d'adsorption du cadmium par l'argile naturelle et l'argile traitée a été étudié dans les conditions opératoires suivantes :

- vitesse d'agitation: 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 tours / min;
- masse d'argile : 0.1 g;
- concentration initiale du cadmium: 50 ppm;
- volume de la solution : 25 ml;
- temps de contact: 6 heures;
- température ambiante.

V- 4. 1. 3. 4. Influence de la quantité d'argile

Dans cette partie du travail, nous avons examiné l'influence de la quantité d'argile naturelle et traitée sur l'adsorption du cadmium.

L'adsorption a été réalisée en prenant une masse d'argile variable de 0.1 à 1 g et en maintenant les paramètres suivants constants :

- vitesse d'agitation: 200 tours / min;
- concentration initiale du cadmium: 50 ppm;
- volume de la solution : 25 ml;
- temps de contact: 6 heures;
- température ambiante.

V- 4. 1. 3. 5. Effet de la présence d'un cation métallique sur l'adsorption du cadmium

Le cadmium se trouve généralement lié à d'autres métaux (Zn, Pb, Cu...). Nous avons examiné l'évolution de la quantité adsorbée du cadmium en fonction du temps, en présence du zinc.

L'expérience est réalisée dans un erlenmeyer de 100 ml. A une masse de 0.1 g d'adsorbant, on ajoute un volume (25 ml) d'un mélange équimolaire de cadmium et de zinc. Ce mélange est ensuite agité pendant 12 heures à une vitesse de 200 tours / minutes et à température ambiante.

V- 4. 2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

V- 4. 2. 1. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption obtenues pour l'argile naturelle et traitée sont représentées en pourcentage d'élimination (%) en fonction du temps (t), respectivement sur les figures V-7 et V-8.

L'allure des courbes permet de mettre en évidence trois zones pour les deux argiles (naturelle et traitée).

- Cas de l'argile naturelle:

- la première zone s'étale de $t=0$ à $t=0.75$ heures, où l'adsorption du cadmium est rapide et atteint 69%.
- la deuxième zone s'étale de 0.75 heure à 5 heures où l'adsorption du cadmium augmente très lentement;
- au-delà de 5 heures qui est la troisième zone, se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale.

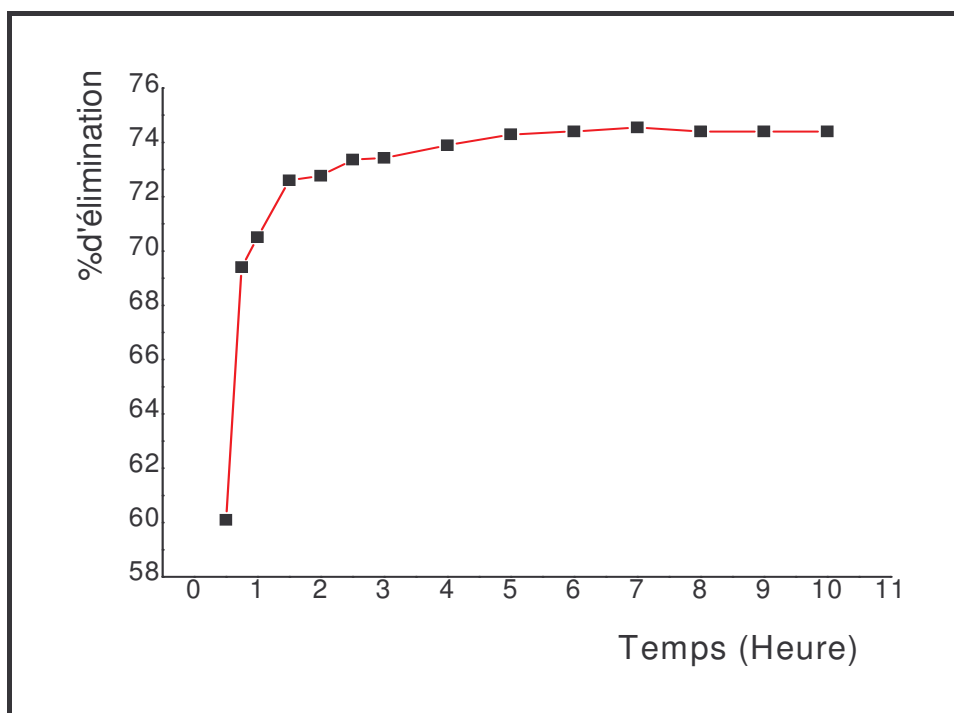


Figure V- 7: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'argile naturelle

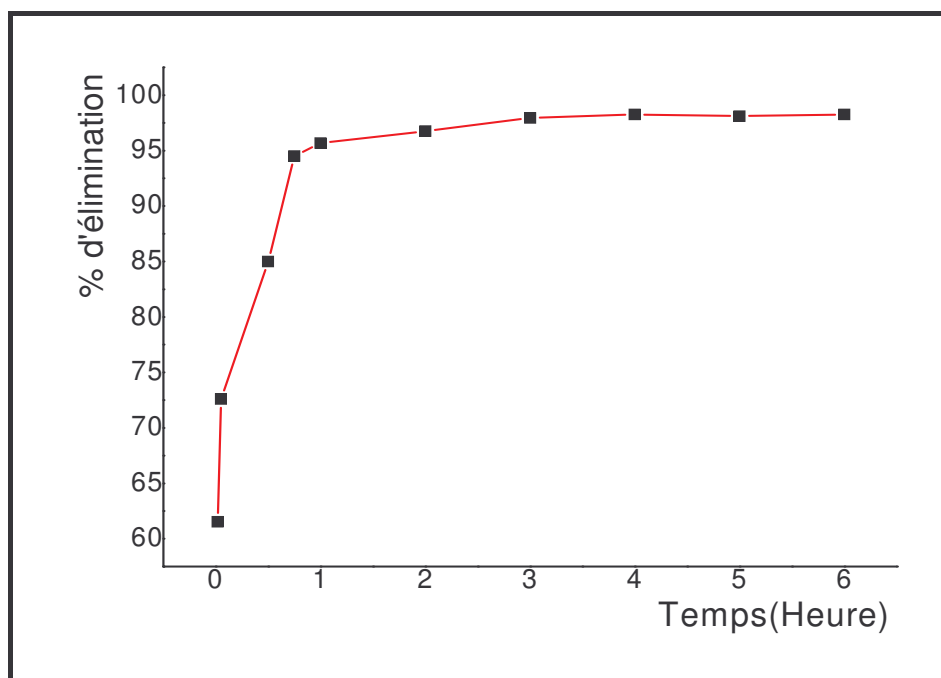


Figure V- 8: Cinétique d'adsorption du cadmium sur l'argile traitée

- Cas de l'argile traitée:

- la première zone révèle un saut d'adsorption du cadmium jusqu'à 94%;
- la deuxième zone de la courbe s'étale de 0.75 à 3 heures, révèle une adsorption faible de cadmium.
- au-delà de 3 heures, la troisième zone, se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale.

Dans une étude antérieure, nous avons montré que l'adsorption est de l'ordre de 74% au bout de 5 heures pour l'argile naturelle et de 98% au bout de 3 heures pour l'argile traitée [101].

V- 4. 2. 1. a. Détermination de l'ordre et la vitesse de la cinétique d'adsorption

Pour pouvoir déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du cadmium et la constante de vitesse pour l'argile naturelle et l'argile traitée, nous avons utilisé les équations de premier et de deuxième ordre suivantes:

Ordre 1 :

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t \quad (\text{III-8})$$

Ordre 2 :

$$1/C - 1/C_0 = K \cdot t \quad (\text{III-9})$$

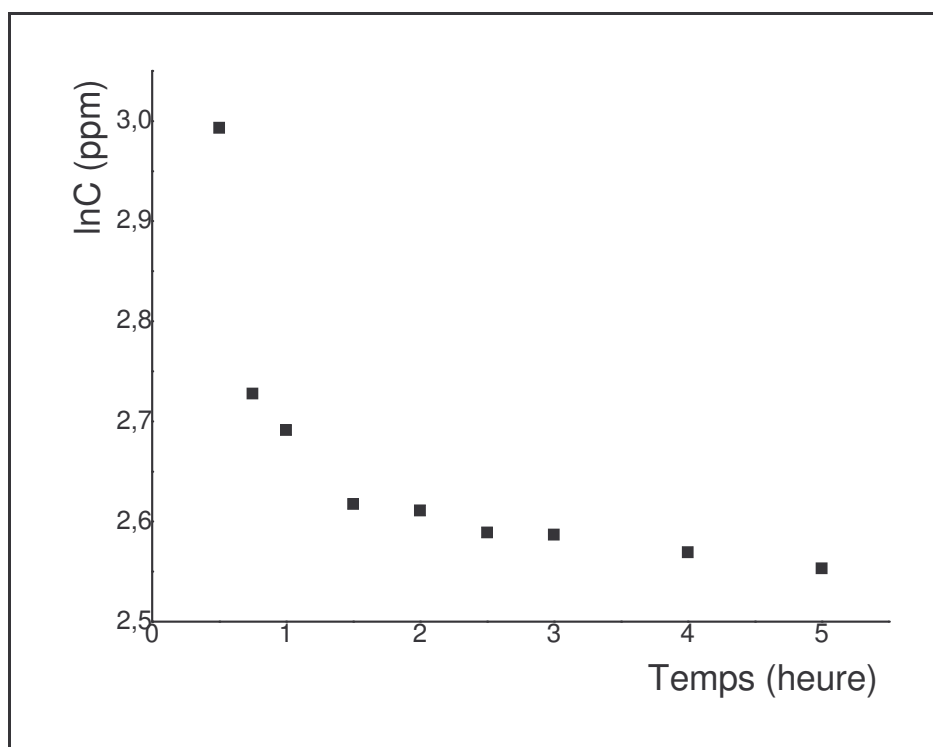


Figure V- 9 : Cinétique du premier ordre pour l'argile naturelle

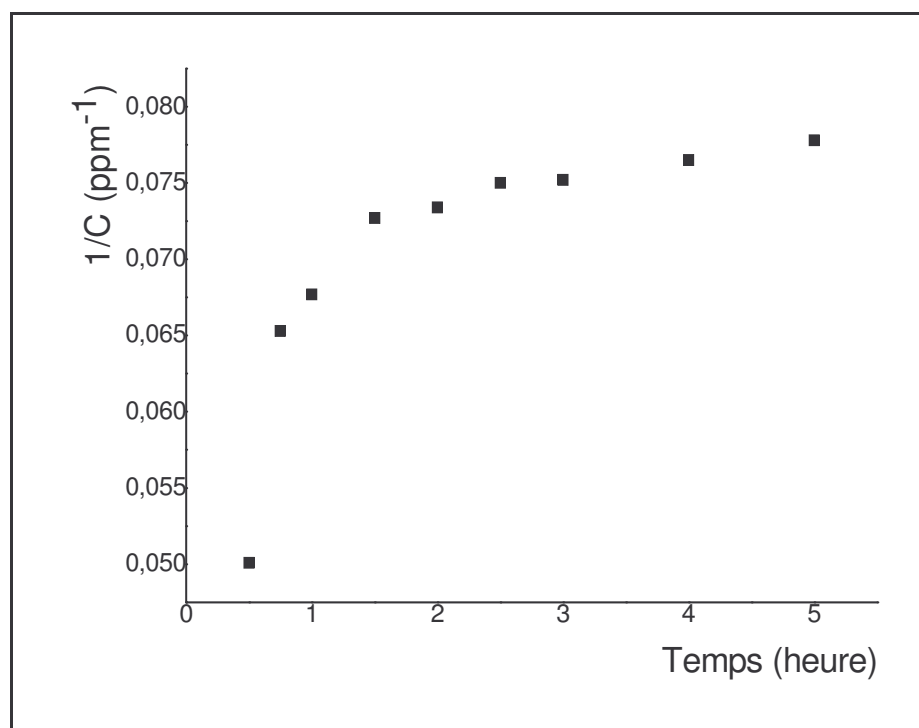


Figure V- 10: Cinétique du deuxième ordre pour l'argile naturelle

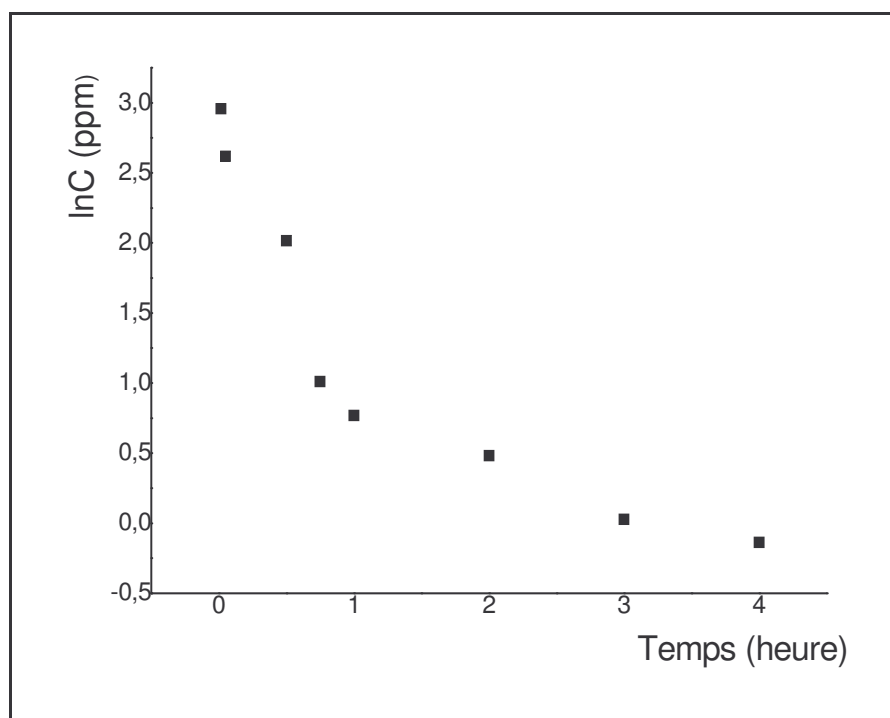


Figure V- 11 : Cinétique du premier ordre pour l'argile traitée

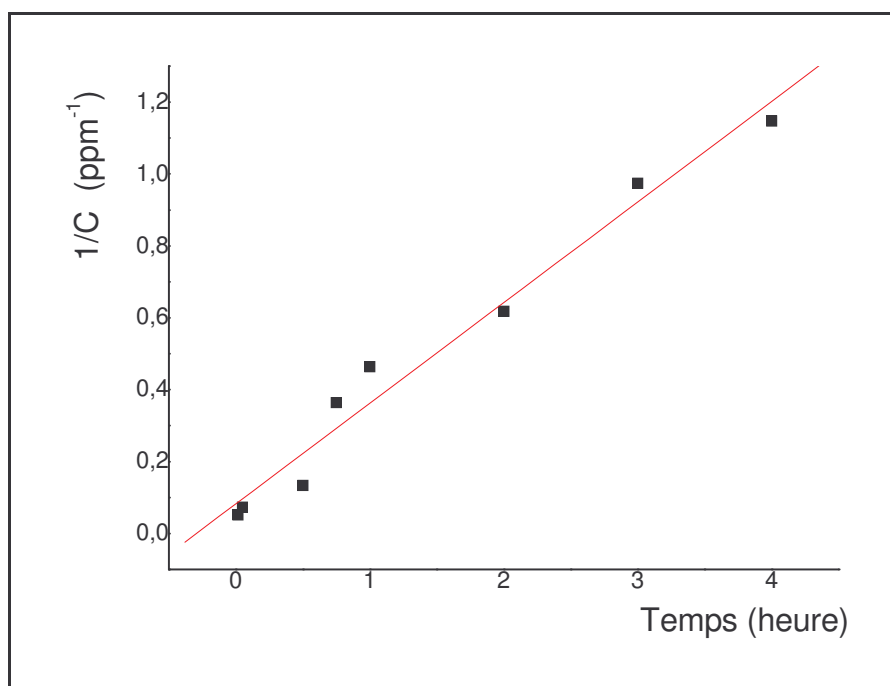


Figure V- 12 : Cinétique du deuxième ordre pour l'argile traitée

$$R=0.9867$$

$$\text{Ordonnée à l'origine}=1/C_0=0.0822 \text{ ppm}^{-1}$$

$$C_0=12.1654 \text{ ppm}$$

Les résultats obtenus ne sont pas compatibles à la modélisation de l'équation de la cinétique d'adsorption de premier ordre et de deuxième ordre. Ceci peut être dû à un phénomène très complexe, puisque l'argile est constituée de plusieurs éléments, ce qui rend le mécanisme d'adsorption très compliqué [102].

V- 4. 2. 1. b. Détermination du coefficient de transfert de matière

Dans cette partie, nous avons étudié le transfert de matière selon les deux modèles de résistance interne et externe.

- **Modèle de résistance de transfert de matière interne**

Pour pouvoir déterminer la constante de diffusion interne K_i (migration à l'intérieur des pores), nous avons utilisé l'équation proposée par Weber et Morris[56].

$$Q_a = K_i . t^{0.5} \quad (V-3)$$

Où

K_i : constante de diffusion interne ($\text{mg/g} \cdot \text{h}^{-0.5}$).

Q_a : quantité adsorbée (mg/g).

En portant Q_a en fonction de $\sqrt{t}$, figures V-13 et V-14, nous déduisons les valeurs obtenues de vitesse de diffusion K_i .

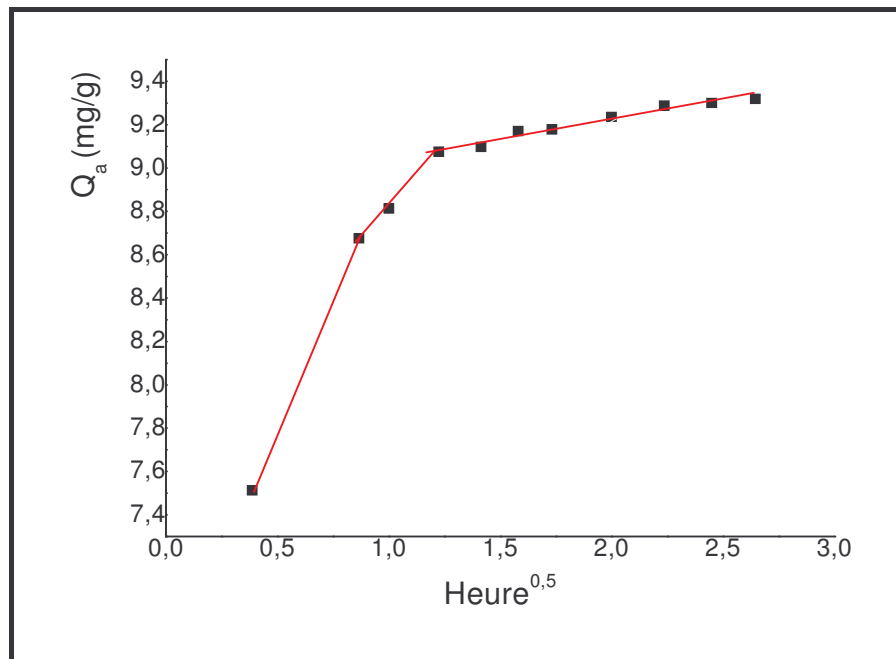


Figure V- 13: Variation de la quantité du cadmium restante en fonction de $t^{0.5}$ pour l'argile naturelle

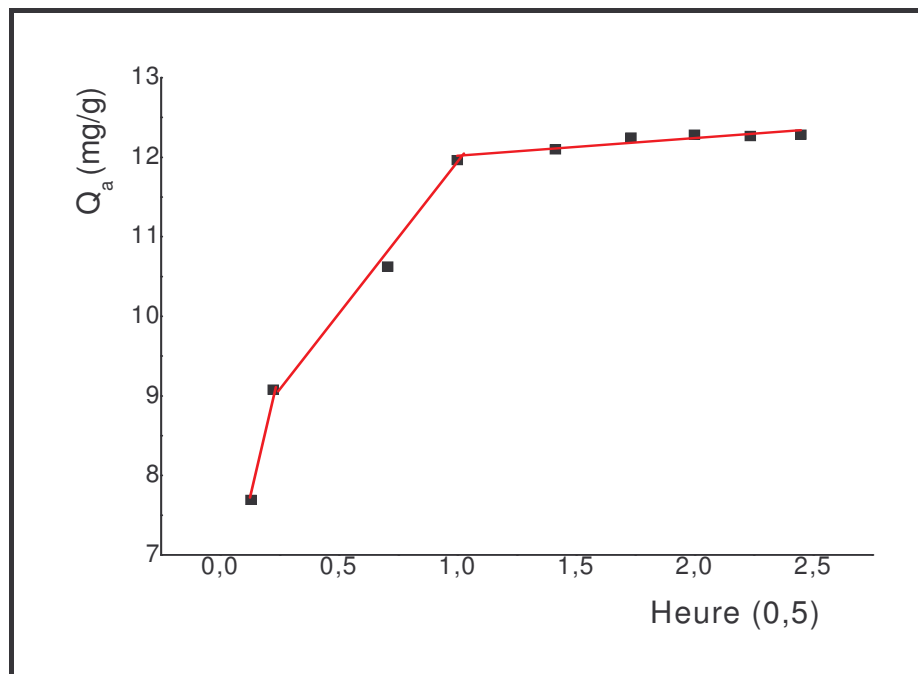


Figure V- 14: Variation de la quantité du cadmium restante en fonction de $t^{0.5}$ pour l'argile traitée.

Les valeurs des constantes de diffusion interne de l'argile naturelle et traitée obtenues pour chaque intervalle (étape) sont résumées dans les tableaux V- 8 et V- 9 respectivement

Tableau V- 8 : Constante de vitesse de diffusion interne de l'argile naturelle

Intervalle de temps (heure)	$0 < t < 0.75$	$0.75 < t < 1.5$	$1.5 < t < 9$	$0 < t < 6$
K_i (mg/g. h ^{-0.5})	$K_1 = 2.4279$	$K_2 = 1.1206$	$K_3 = 0.1939$	$K_{\text{moy}} = 1.2474$

Tableau V- 9: Constante de vitesse de diffusion interne pour l'argile traitée.

Intervalle de temps (heure)	$0 < t < 0.5$	$0.5 < t < 1$	$1 < t < 6$	$0 < t < 6$
K_i (mg/g. h ^{-0.5})	$K_1 = 14.8349$	$K_2 = 3.6657$	$K_3 = 0.3372$	$K_{\text{moy}} = 6.2792$

- **Modèle de transfert de matière externe**

La constante de vitesse de diffusion externe K_{ex} (transfert de la phase liquide vers la surface des grains) est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\frac{C}{C_o} = K_{\text{ex}} \cdot t \quad (\text{V-3})$$

Où

C : concentration du métal à l'instant t (ppm).

C_o : concentration initiale du métal (ppm).

K_{ex} : constante de diffusion externe (h⁻¹).

En portant C / C_o en fonction du temps, figures V-15 et V- 16 nous déduisons les valeurs obtenues de vitesse de diffusion K_{ex} .

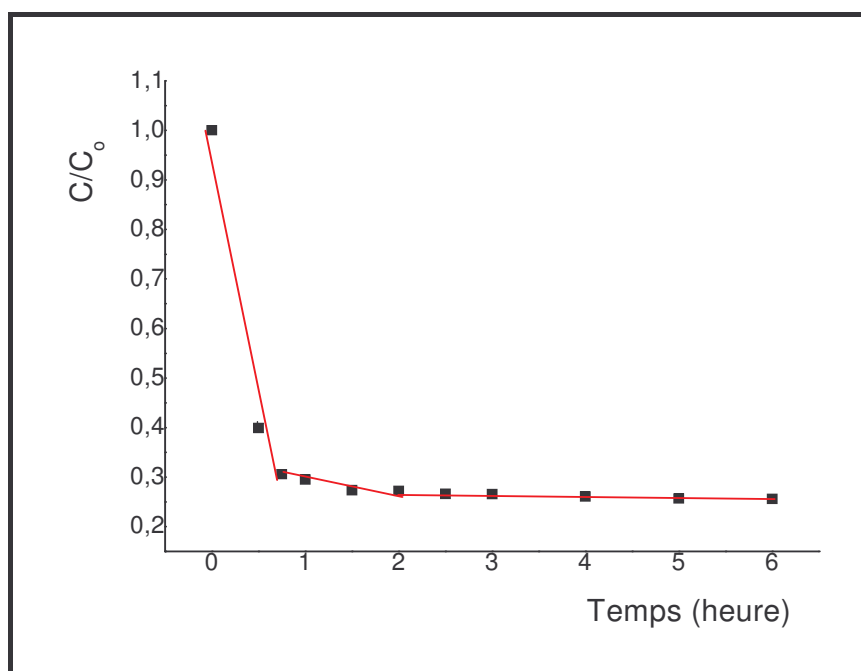
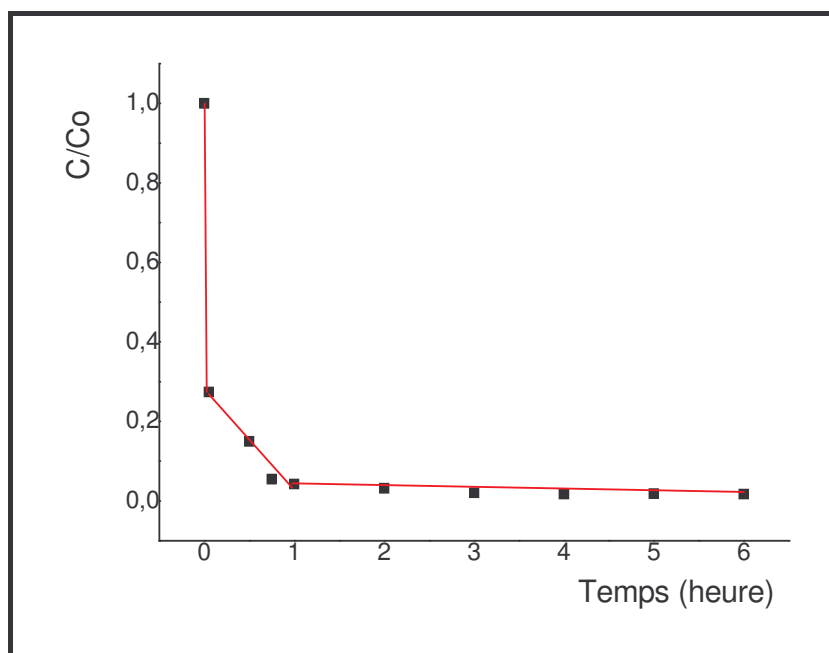


Figure V- 15: Application du modèle de résistance de transfert de matière externe pour l'argile naturelle



FigureV-16: Application du modèle de résistance de transfert de matière externe pour l'argile traitée

Les valeurs des constantes de diffusion externe obtenues de l'argile naturelle et l'argile traitée pour chaque intervalle (étape) sont résumées dans les tableaux V-10 et V-11

Tableau V-10 : Constante de vitesse de diffusion externe pour l'argile naturelle

Intervalle de temps	$0 < t < 0.75$	$0.75 < t < 2$	$2 < t < 6$	$0 < t < 6$
$K_{ex} (h^{-1})$	$K_1 = 0.9703$	$K_2 = 0.0279$	$K_3 = 0.9424$	$K_{moy} = 0.6468$

Tableau V- 11: Constante de vitesse de diffusion externe pour l'argile traitée

Intervalle de temps	$0 < t < 0.05$	$0.05 < t < 1$	$1 < t < 6$	$0 < t < 6$
$K_{ex} (h^{-1})$	$K_1 = 3.3557$	$K_2 = 0.2581$	$K_3 = 0.0088$	$K_{moy} = 1.2075$

En comparant les valeurs des constantes de diffusion interne et externe on constate que le transfert de matière interne est plus important.

La cinétique d'adsorption du cadmium par l'argile naturelle et traitée est régie par le phénomène de diffusion intraparticulaire.

V- 4. 2. 2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de l'argile naturelle et traitée sont représentées respectivement sur les figures V-17 et V-18, en portant Q_a en fonction de C . avec :

$$Q_a = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V$$

Où

Q_a : quantité du soluté adsorbée par 1 g d'argile (mg/g).

C_o : concentration du soluté initiale (ppm).

C : concentration du soluté à l'équilibre (ppm).

V : volume de la solution mise en contact 25.10^{-3} L

m : masse d'argile 0.1 g.

L'allure des courbes, montre que les isothermes d'adsorption de l'argile naturelle et traitée sont caractérisées par une forte adsorption aux concentrations faibles et tendent vers un palier de saturation, c'est-à-dire qu'une augmentation de la concentration n'importe aucune adsorption additionnelle.

Ce plateau correspond à la formation d'une monocouche de soluté sur la surface du solide [103, 104].

Ces isothermes sont de types L selon la classification de Gilles [53]. Dans ce type L, il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant [93].

On remarque aussi que l'adsorption du cadmium de l'argile traitée est nettement supérieure à celle de l'argile naturelle pour l'ensemble des concentrations.

Ce résultat confirme le rôle sorptionnel de l'argile traitée et l'efficacité de notre traitement.

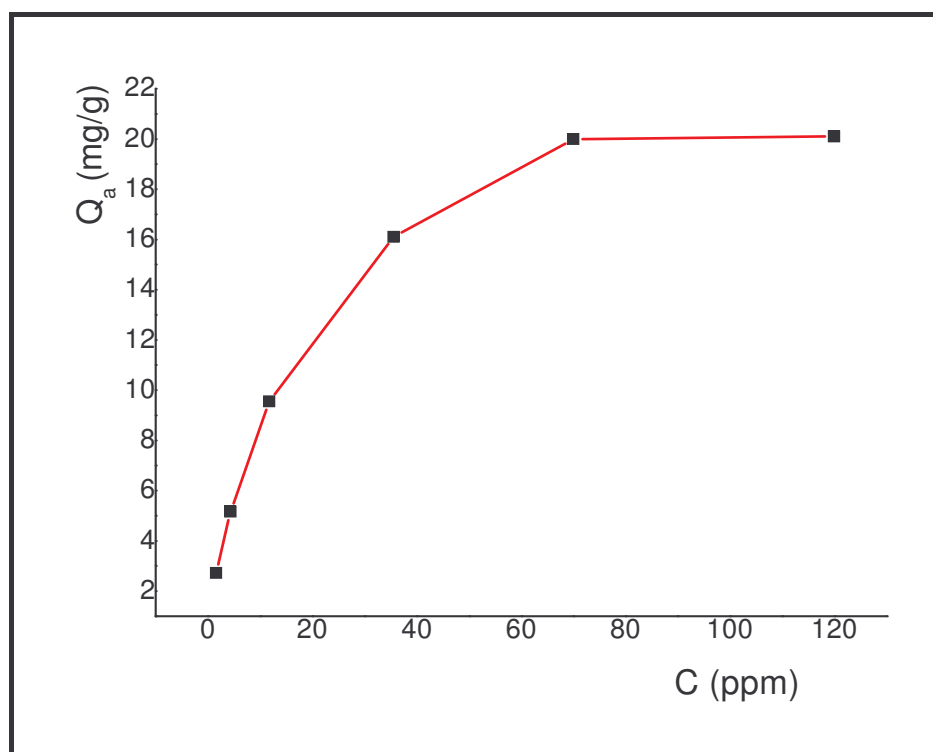


Figure V- 17: Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'argile naturelle

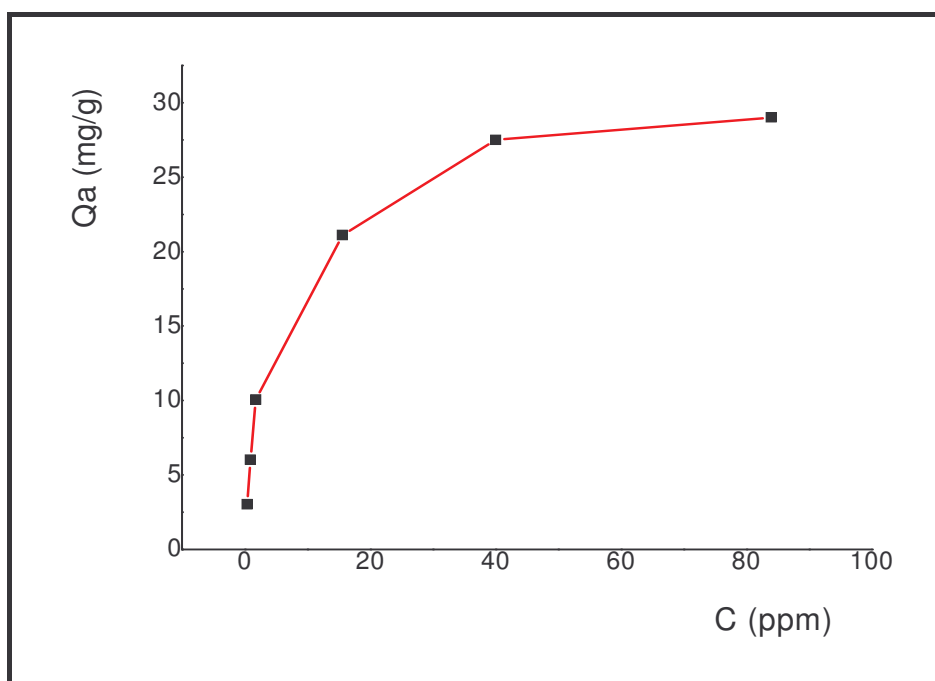


Figure V- 18: Isotherme d'adsorption du cadmium sur l'argile traitée

V- 4. 2. 2. a. Linéarisation des isothermes d'adsorption

Pour déterminer les constantes de ces deux systèmes, nous avons utilisé les équations linéaires relatives aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

$$\frac{C}{Q_a} = \frac{K_D}{Q_m} + \frac{C}{Q_m} \quad (\text{III-2})$$

$$\ln Q_a = \ln K + n \ln C \quad (\text{III- 4})$$

Les linéarisations des isothermes d'adsorption selon le modèles de Freundlich et Langmuir pour l'argile naturelle et traitée sont représentées respectivement sur les figures V-19, V- 20, V-21 et V-22

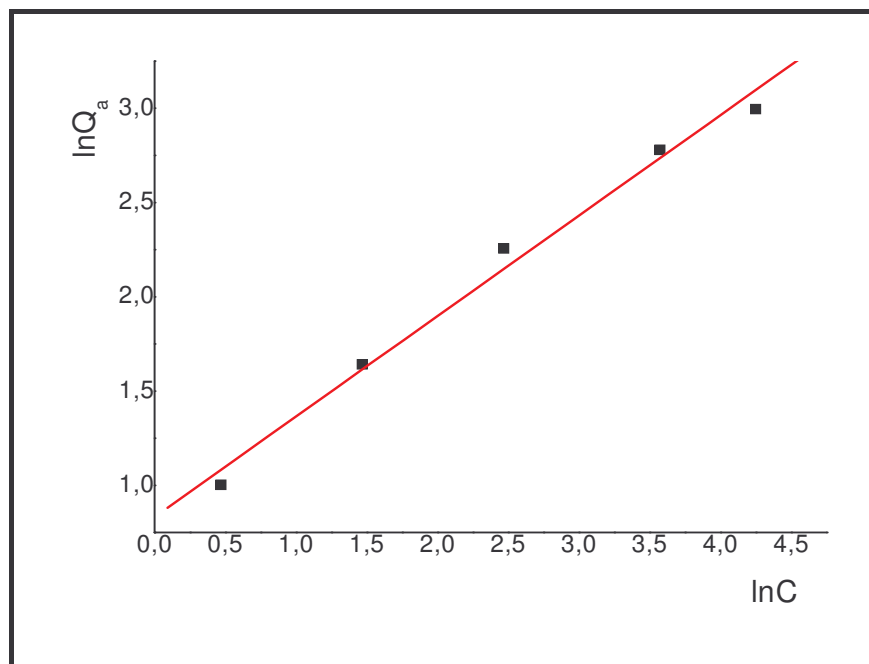


Figure V- 19: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich pour l'argile naturelle

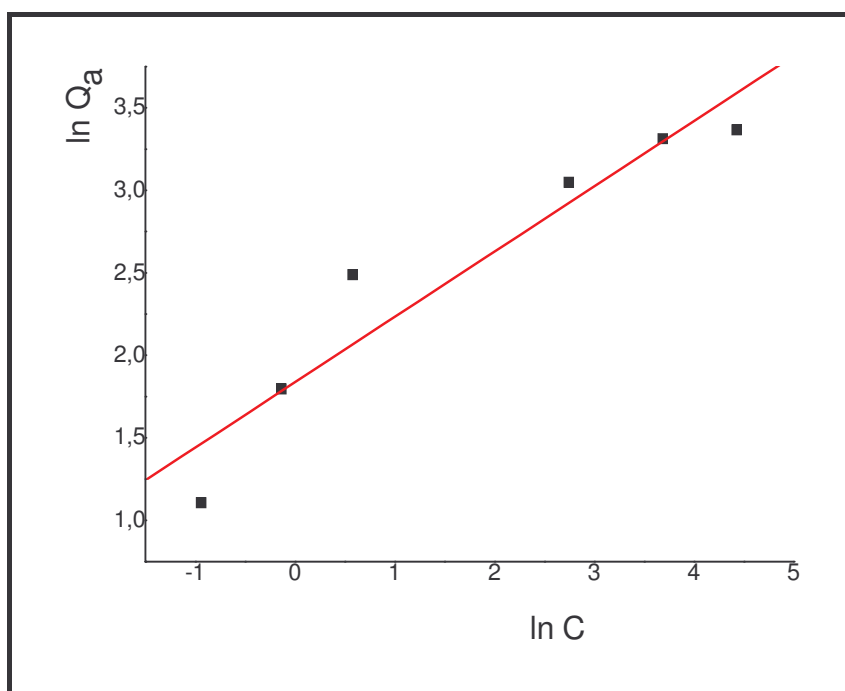


Figure V- 20: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich pour l'argile traitée

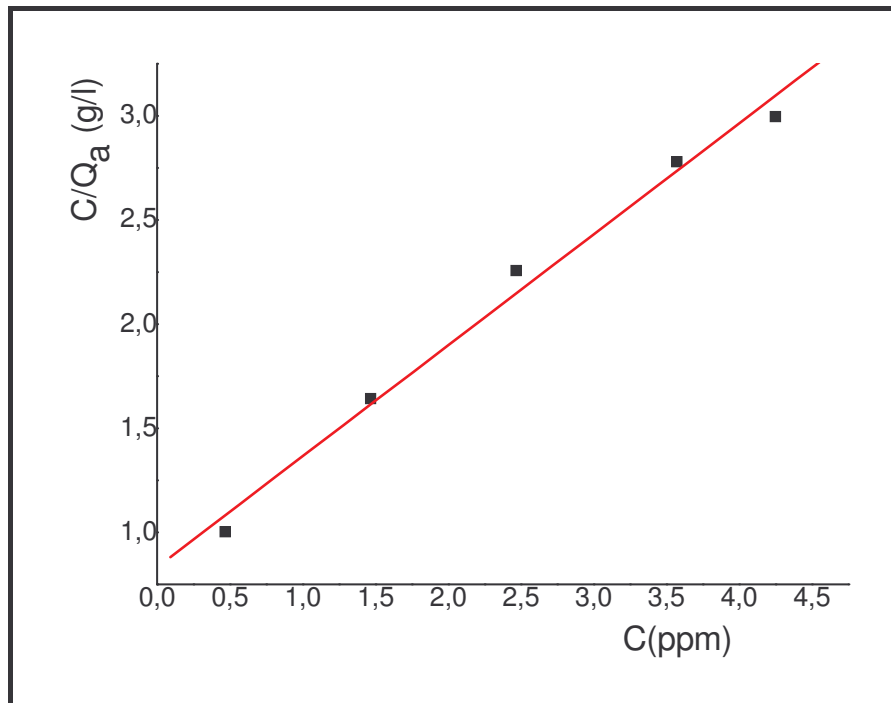


Figure V- 21: Linéarisation de l' isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir pour l'argile naturelle

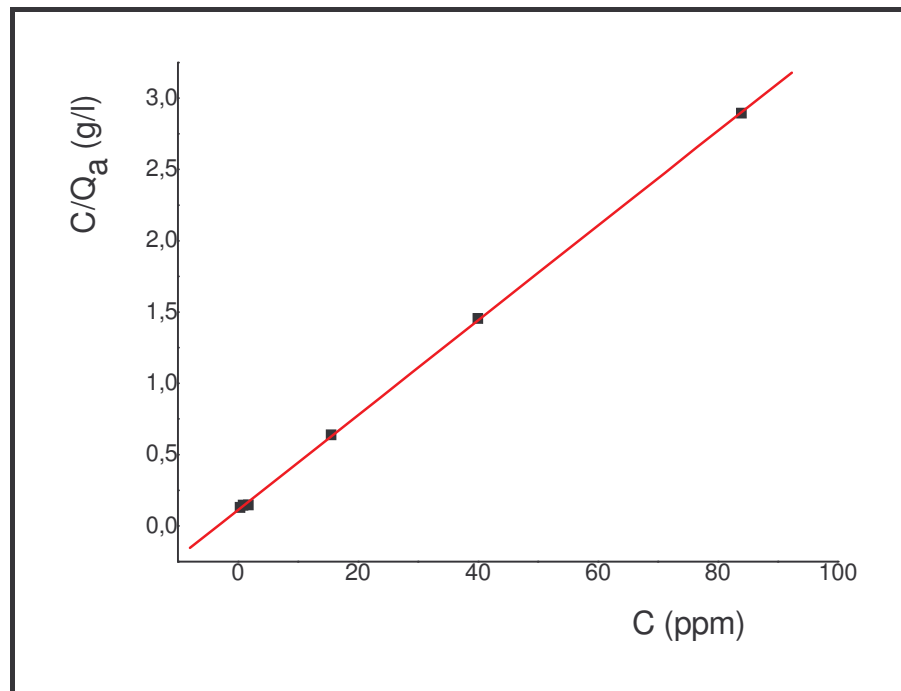


Figure V- 22: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir pour l'argile traitée

Les tableaux V-12 et V-13 donne les valeurs des constantes de Freundlich et Langmuir pour l'argile naturelle et traitée

Tableau V-12: Les valeurs des constantes de Freundlich

	Pente	Ordonnée à l'origine	R^2	K	N
Argile naturelle	0.5329	0.8325	0.9941	2.2990	1.8765
Argile traitée	0.3956	1.8373	0.9539	6.2795	2.5278

Tableau V-13: Les valeurs des constantes de Langmuir

	Pente	Ordonnée à l'origine	R^2	b	Q_0
Argile naturelle	0.0441	0.6025	0.9983	0.0731	22.6757
Argile traitée	0.0332	0.1116	0.9999	0.2974	30.1204

V- 4. 2. 2. b. Modélisation des isothermes d'adsorption

Après la linéarisation des isothermes d'adsorption et le calcul des constantes de chaque système, on représente les modèles expérimentaux et théoriques des isothermes d'adsorption pour l'argile naturelle et traitée sur les figures V- 23 et V- 24.

On remarque que pour les deux argiles, la description des isothermes d'adsorption par le modèle de Freundlich n'est pas parfaite. En revanche les isothermes théoriques à partir du modèle de Langmuir sont confondues avec les isothermes expérimentales.

Nous confirmons que l'adsorption du cadmium sur l'argile naturelle et traitée est régie par le modèle de Langmuir.

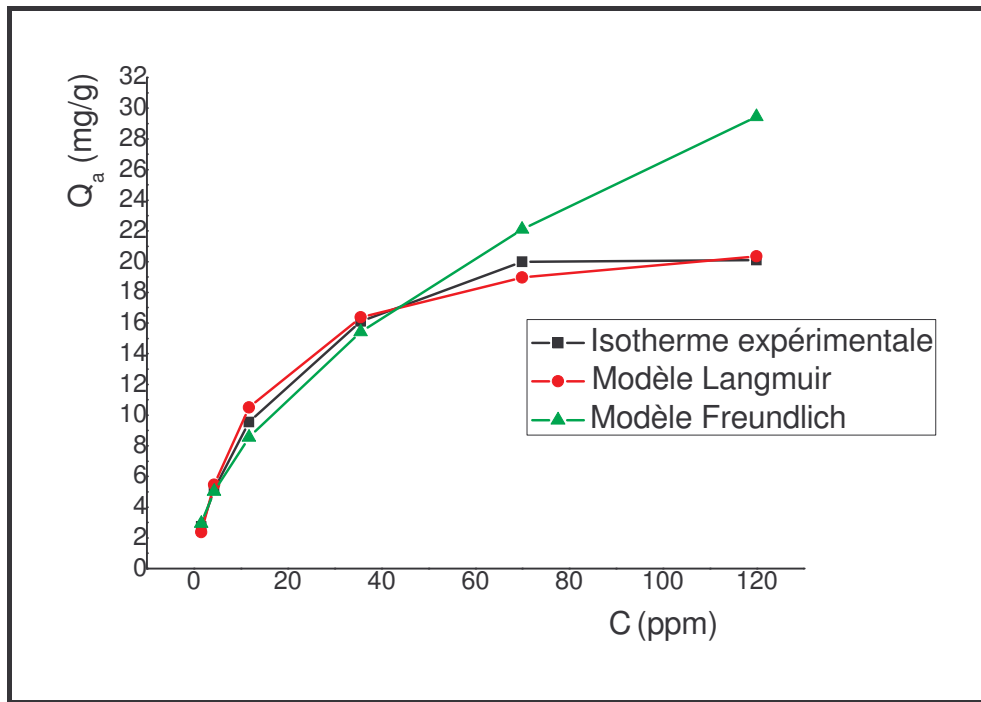


Figure V- 23: Comparaison de l'isotherme expérimentale avec les modèles Freundlich et Langmuir pour l'argile naturelle

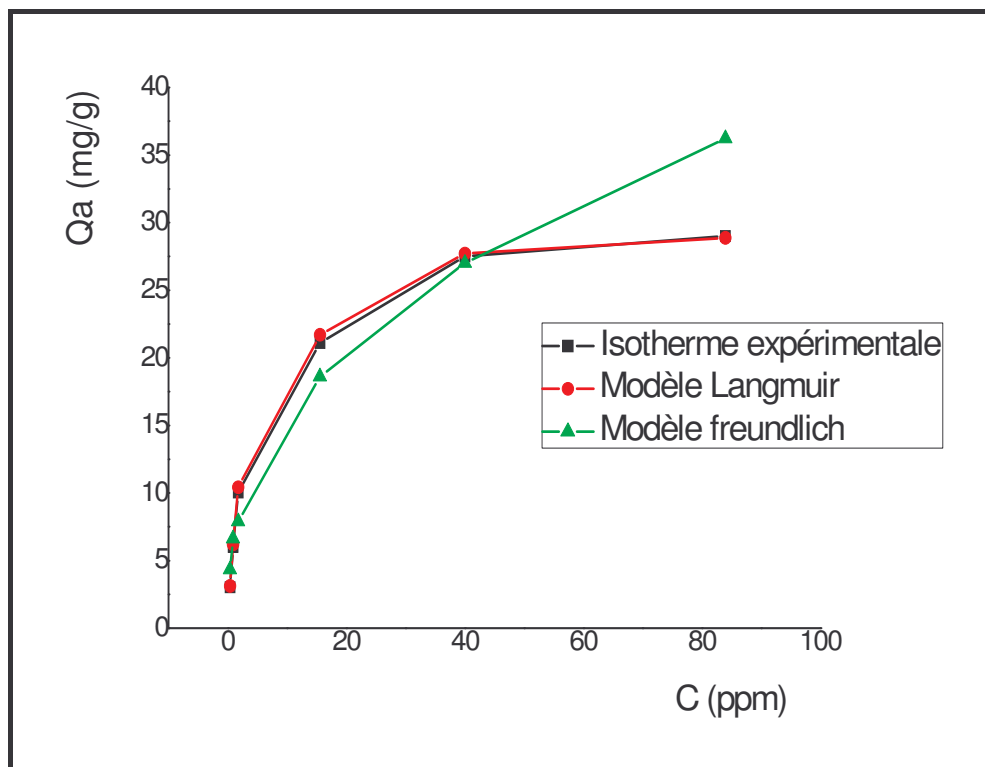


Figure V- 24: Comparaison de l'isotherme expérimentale avec les modèles Freundlich et Langmuir pour l'argile traitée

V- 4. 2. 3. Facteurs influençant l'adsorption**V- 4. 2. 3. a. Effet du pH**

Les résultats expérimentaux sont représentés sur les figures V- 25 et V-26.

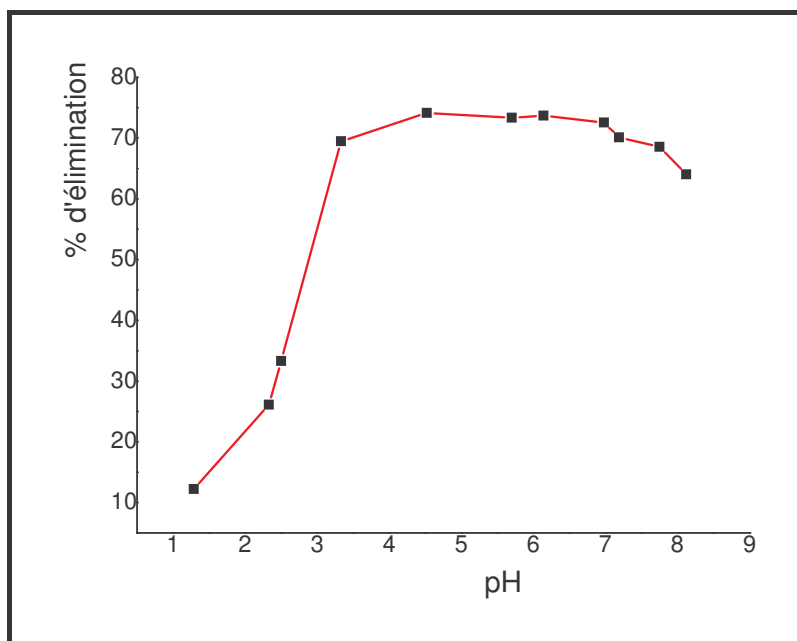


Figure V- 25: Evolution de la quantité adsorbée de cadmium en fonction du pH sur l'argile naturelle.

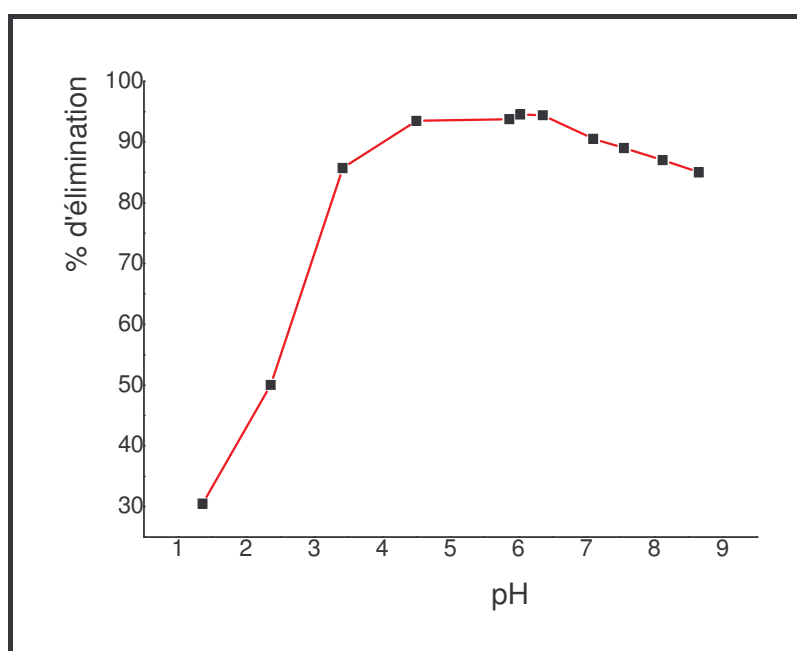


Figure V- 26: Evolution de la quantité adsorbée de cadmium en fonction du pH sur l'argile traitée.

Nous remarquons que la quantité adsorbée est faible pour des pH acide et elle augmente avec le pH jusqu'à pH=7. Au delà de cette valeur, l'adsorption diminue. Ceci implique que l'adsorption se fait mieux dans un milieu neutre.

L'argile possède une surface négative en solution, ce qui entraîne une attraction électrostatique entre les charges positives des ions métalliques et la charge négative de la surface argileuse [93, 105].

A faible pH, il y a l'excès de H_3O^+ en solution entraîne une compétition avec le métal. Ceci se traduit par une faible adsorption du cadmium.

Pour des pH élevés, la présence des OH^- donne un précipité $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et la faible adsorption du cadmium dans ce cas peut être due à un effet de masquage.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans des travaux antérieurs [61, 106].

V- 4. 2. 3. b. Effet de la température

Les figures V-27 et V-28 représentent l'évolution des rendements d'adsorption en fonction du temps à différentes températures.

On remarque que pour les différentes températures, l'allure des courbes de cinétique est la même. Cependant on voit qu'il y a une légère amélioration de la rétention du cadmium en augmentant la température de 25 à 40°C, mais au delà de cette température la capacité d'adsorption diminue.

On pourrait expliquer cela à travers la structure philliteuse des argiles. Aux températures élevées l'espace interfoliaire des bentonites a tendance à diminuer, ce qui empêchait l'insertion du cadmium entre les feuillets du minéral. Surag et Iyer supposent qu'à haute température, Il y a un phénomène de désorption [107].

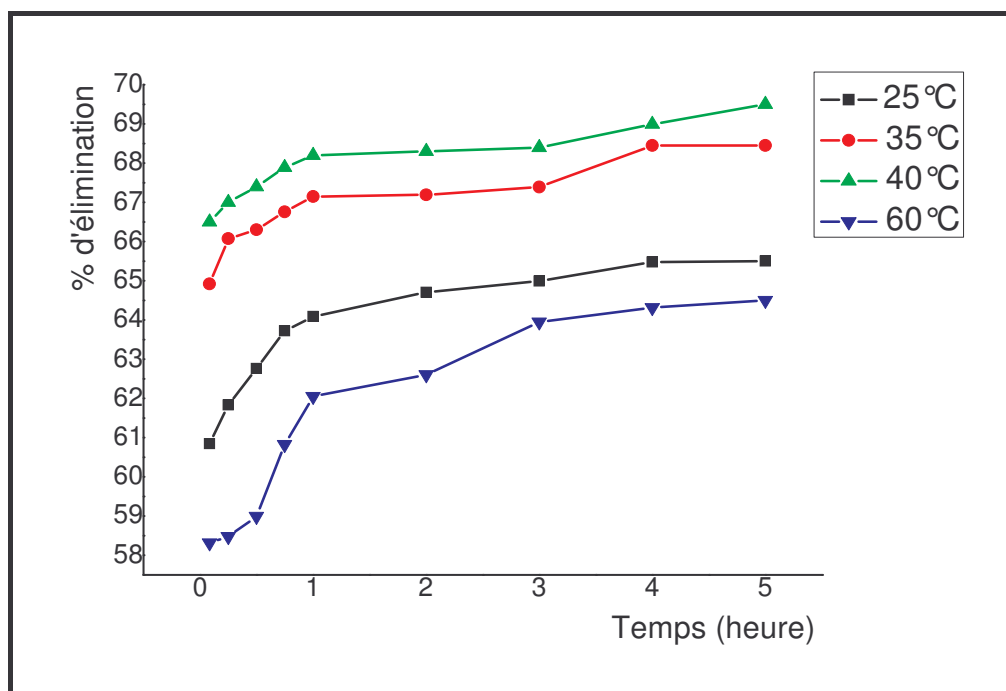


Figure V- 27: Effet de la température sur l'adsorption du cadmium sur l'argile naturelle

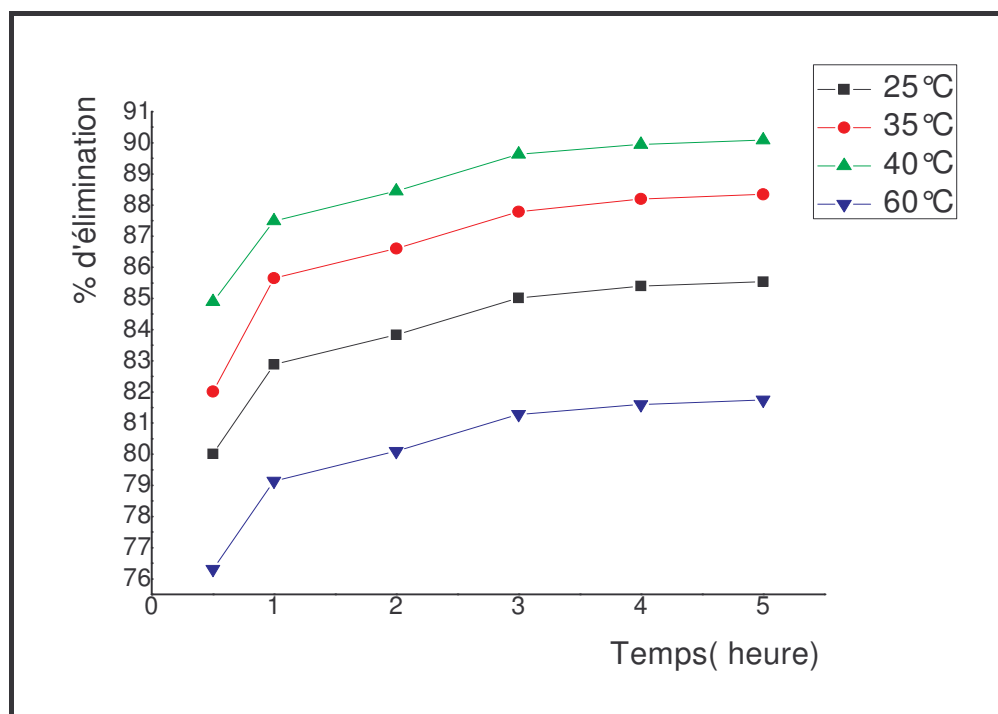


Figure V- 28: Effet de la température sur l'adsorption du cadmium sur l'argile traitée

V- 4. 2. 3. c. Influence de la vitesse d'agitation

Les figures V-29 et V-30 représentent l'évolution de la quantité adsorbée du cadmium en fonction de la vitesse d'agitation pour l'argile naturelle et traitée.

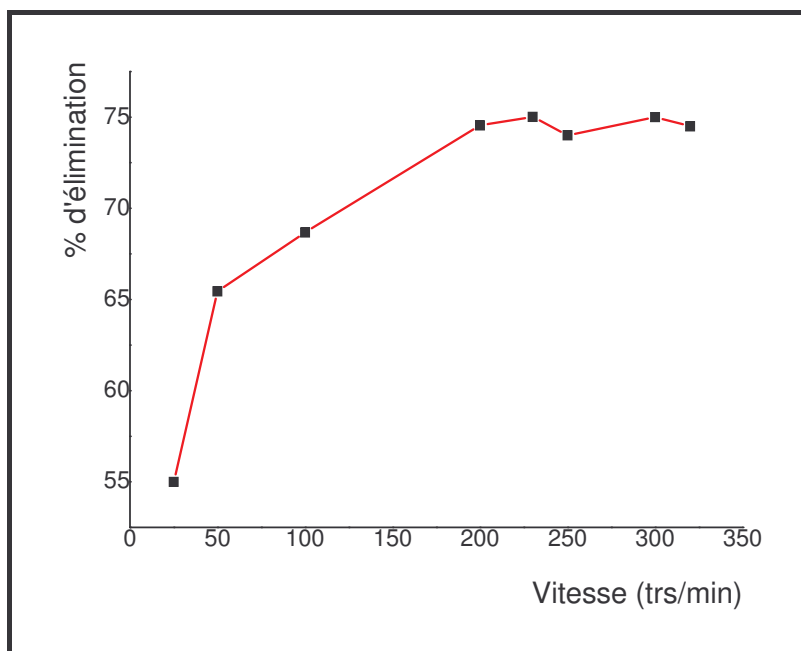


Figure V- 29: Evolution de la quantité adsorbée du cadmium en fonction de la vitesse d'agitation sur l'argile naturelle

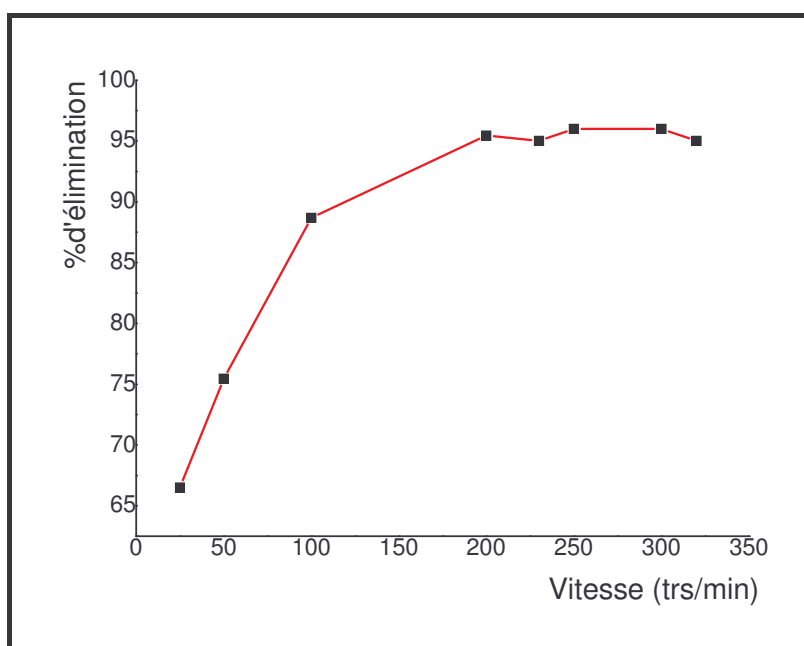


Figure V- 30: Evolution de la quantité adsorbée du cadmium en fonction de la vitesse d'agitation sur l'argile traitée

Les résultats expérimentaux, montrent l'influence de la vitesse d'agitation sur le taux d'adsorption.

Nous remarquons que le rendement d'élimination du métal pour l'argile naturelle et traitée augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 200 tours par minutes. Au delà de cette valeur le taux d'élimination reste inchangé et l'agitation semble n'avoir aucun effet.

V- 4. 2. 3. d. Influence de la quantité d'adsorbant

Les figures V- 31 et V-32 représentent le pourcentage d'élimination en fonction de la masse d'argile respectivement pour l'argile naturelle et traitée.

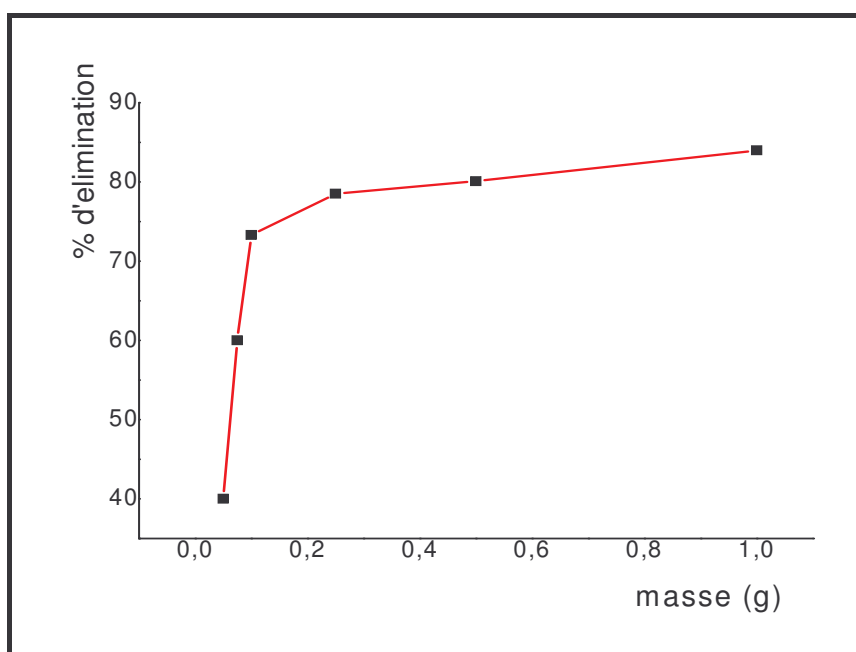


Figure V- 31: Effet de la masse sur le taux d'élimination sur l'argile naturelle

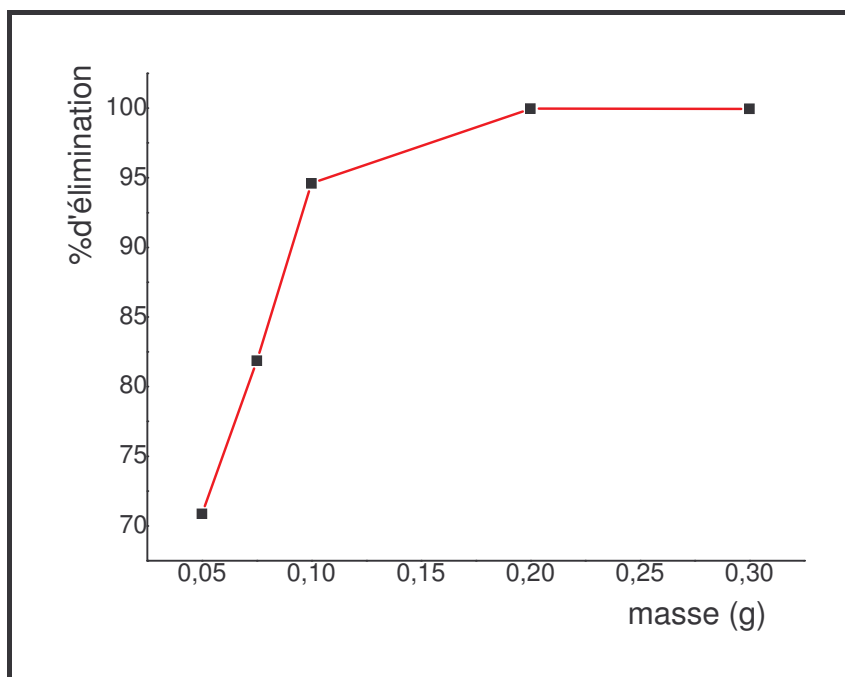


Figure V- 32: Effet de la masse sur le taux d'élimination sur l'argile traitée

Les courbes montrent que le pourcentage d'élimination du cadmium augmente avec la masse de l'argile.

La concentration initiale en cadmium est constante, l'augmentations de la masse d'argile en solution accroît la surface de transfert et par conséquent l'accroissement des sites actifs. Cependant le diamètre des particules solides est constant et donc l'aire d'échange sera directement proportionnelle à la masse d'argile en solution.

V- 4. 2. 3. e. Effet de la présence d'un cation métallique sur l'adsorption du cadmium

Le résultat de l'adsorption du cadmium et le zinc sur l'argile traitée est donné sur la figure V- 33.

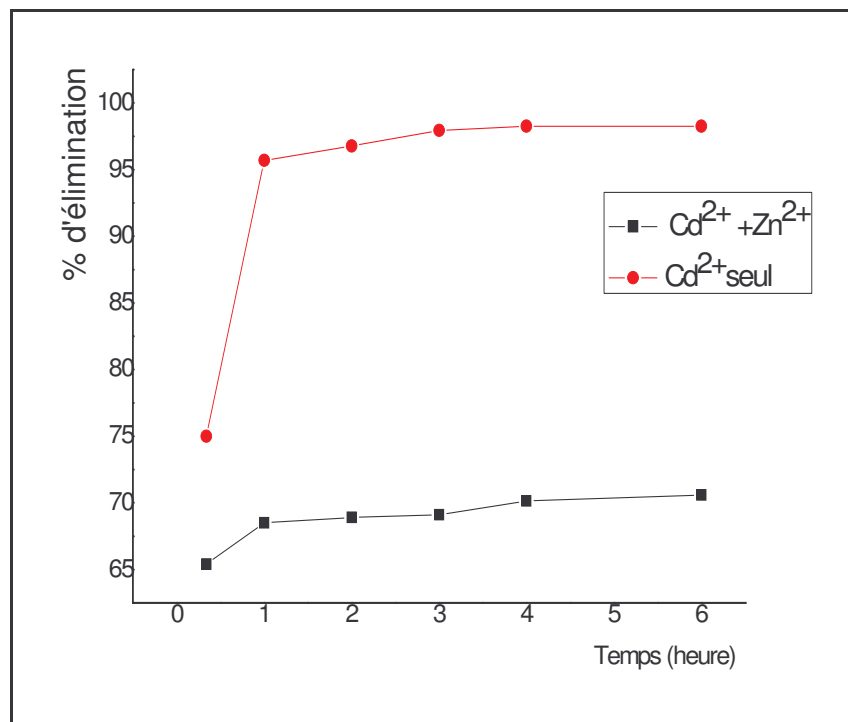


Figure V- 33: Evolution de l'adsorption du cadmium seul et cadmium lié au zinc en fonction du temps

Le pourcentage d'élimination du cadmium a baissé en présence du zinc. Ceci peut être expliqué par une compétition qu'il y a entre les deux métaux.

On conclut que la présence du zinc dans la solution cadmiée a influencé l'adsorption du cadmium (diminution du rendement lorsque on a une co-adsorption).

Ces résultats sont similaires que ceux obtenus dans des travaux antérieurs [108, 109].

V- 4. 3. Conclusion

Cette étude a permis d'examiner les possibilités d'élimination des métaux lourds, par adsorption sur des argiles de type bentonitique (montmorillonite) de charge industrielle.

Les résultats montrent que l'argile traitée possède une capacité d'adsorption plus élevée par rapport à celle de l'argile naturelle.

La capacité d'adsorption du cadmium par l'argile traitée a été appréciée par le tracé des isothermes d'adsorption qui sont régies par le modèle de langmuir.

L'élimination du cadmium dépend de plusieurs paramètres tels que:

- la durée de contact;
- pH du milieu;
- concentration du métal;
- la température;
- vitesse d'agitation;
- la masse de l'argile.
- Le pourcentage d'élimination du cadmium diminue en présence d'un autre métal (zinc).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les essais préliminaires de fixation du cadmium sur les quatre argiles bentonitiques différentes, nous ont permis de constater que l'argile de charge industrielle a un rendement d'adsorption plus élevé par rapport aux autres argiles de fonderie, de forage pétrolier et de forage hydraulique.

Les différentes techniques d'analyse physico-chimiques (DRX, IR, Analyse chimique et BET) ont montré que cette bentonite est constituée essentiellement de montmorillonite associée à d'autres minéraux non argileux comme le quartz et la calcite considérés comme des impuretés.

Les résultats obtenus montrent que l'argile traitée a une plus forte capacité d'adsorption que celle de l'argile naturelle.

La cinétique d'adsorption du cadmium obtenue indique que l'équilibre est atteint au bout de cinq heures, pour l'argile naturelle avec un taux d'élimination de 74% et au bout de trois heures, pour l'argile traitée avec un pourcentage d'élimination de 98%.

La cinétique d'adsorption du cadmium par les argiles naturelle et traitée est régie par le phénomène de diffusion intraparticulaire

L'isotherme d'adsorption obtenue pour les argiles naturelle et traitée est parfaitement décrite par le modèle de Langmuir (type L). Ce dernier traduit une adsorption en monocouches.

Les paramètres, qui influent sur le transfert du cadmium de la phase aqueuse vers la phase solide, permettent de conclure que:

- ✓ la fixation du cadmium se fait préférentiellement en milieu neutre;
- ✓ l'augmentation de la température de 25 à 40°C entraîne une légère amélioration de la rétention;
- ✓ Le taux d'adsorption du cadmium augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation;
- ✓ le pourcentage d'élimination du cadmium augmente en augmentant la masse d'argile;
- ✓ Le pourcentage d'élimination du cadmium diminue en présence d'un autre métal (zinc).

Il aurait été en effet intéressant de suivre au cours de ce travail, l'ordre de la cinétique d'adsorption du cadmium, et de définir de façon plus thermodynamique les mécanismes qui le régissent.

Enfin cette étude montre que les argiles bentonitiques constituent un meilleur moyen de traitements des eaux résiduaires industrielles en Algérie, grâce à sa disponibilité et à son pouvoir d'adsorption important.

REFERENCES
BIBLOGGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Organisation des Nations Unies (ONU), "L'avenir de l'environnement mondial 2000", Ed. De Boek Université, (2000)
- [2]: Maria NiKlinsKa, Marcin ChodaK, et Ryszard LasKowsKi, Applied Soil Ecology 32 (2006) 265-272
- [3]: Jan Scheirs, Inez Vandevyvere, Kjell Wllaert, Ronny Blust, et Luc De Bruyn, Environmental Pollution 143 (2006) 138-145
- [4]: Kurt Jordaens, Hans De Wolf, Bart Vandecasteele, Ronny Blust et Thierry Backeljau, Science of the Total Environment 363 (2006) 285–293
- [5]: Paolo Madoni, et Maria Giuseppa Romeo, Environmental Pollution 141(2006) 1-7
- [6]: R. Herrero, B. Cordero, P. Lodeiro et C. Rey-Castro, M.E. Sastre de Vicente, Marine Chemistry 99 (2006) 106–116
- [7] : Jianlong Wang, Can Chen, Biotechnologie Advances 24 (2006) 427-451
- [8]: M.J. Hsu, K. Selvaraj et G. Agoramoorthy, Environmental Pollution 143 (2006) 327-334
- [9]: Andrew Farmer, "Managing environmental pollution", Ed. RoutledgeUK, (1997)
- [10]: Nicholas P Cheremisinoff, "Handbook of pollution prevention practices", Ed. Marcel Dekker, (2001)
- [11]: M j Scoullou, Gerrit H VonKeman, I Thornton et Z MaKuch, "Mercury Cadmium, Lead", Ed. Springer, (2001).
- [12]: Marquita K. Hill, "Understanding environmental pollution", Ed. Cambridge University Press, (2004)
- [13]: Koji MATSUSAKI, Noriaki HASHIMOTO, Nobohiro KUROKI et Toshikatsu Sata, Analytical Sciences 13 (1997) 345-349
- [14]: Naader Alizadeh, Shabnam Salimi, et Ali Jabbari, Analytical Sciences 18 (2002) 307-311
- [15]: Bina Gupta, Akash Deep et Poonma Malik, Hydrometallurgy 61 (2001) 65-71

- [16]: J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, MRL Matip et P. Germain, African Journal of Science and Technology 2 (2001) 1-7
- [17]: Carlos Moreno-Castilla, Carbon 42 (2004) 83-94
- [18]: Nava Narkis et Bella Ben-David, Water Research 19 (1985) 815-824
- [19]: M. C. Fournier-Salaum, C. Vauclair, Desalination 144 (2002) 227-229
- [20]: L. A. V. Sarmiento, C.B. Spricigo, J.C.C. Petrus, L.H.C. Carlson, R.A.F. Machadoc, Journal of Membrane Science 237 (2004) 71-76.
- [21]: V. R. Ouhadi, R. N. Yong et M. Sedighi, Applied Clay Science 32 (2006) 217-231
- [22]: Kurt Lackovic, John D. Wells, Bruce B. Johnson et Michael J. Angove, Journal of Colloid and Interface Science 270 (2004) 86-93
- [23]: Gilberto Abate, Jaim Lichtig et Jorge C. Masini, Talanta 58 (2002) 433-443
- [24]: Edward H. Smith, Weipind Lu et Tomas Vengris Rima Binkiene, Water Research 30 (1996) 2883-2892
- [25]: Seung Yeop Lee et Soo Jin Kim, Applied Clay Science 22 (2002) 55– 63
- [26]: T. S. Anirudhan et M. Ramachandran, Journal of Colloid and Interface Science 299 (2006) 116-124
- [27]: Zahir Rawajfih et Najwa Nsour, Journal of Colloid and Interface Science 298 (2006) 39-49
- [28]: Su-Hsia Lin, Ruey- Shin Juang et Yuen-Hua Wang, Journal of Hazardous Materials 113 (2004) 195-200
- [29]: E. Sabah, M. Turan et M.S Celik, Water Research 36 (2002) 3957-3964
- [30]: S. Caillere. S, Henin, M Rautureau, « Minéralogie des argiles » 2^{ème} Ed. Masson, (1982)
- [31]: Tarek A.T.Aboul-kassim et Bernd R.T.Simoneit, “Pollutant-Solid Phase Interactions”, Ed. Springer, (2001)
- [32]: Nuclear Energy Agency, “Fluid Flow, Through faults and Faults and Fractures in Argillaceous formation”, Ed. Organisation for Economic Co-operation and Development (1998)

- [33]: R. E White, « Principals and Practice of Soil Science », Ed. Blackweel Publishing, (2005)
- [34]: Hsai-Yang Fang, Fang Fang, “Introduction to Environmental Geotechnology”, Ed. CRC Press, (1997)
- [35]: Velde, Origin and meralogy of clays, Ed. Springer, (1995)
- [36]: Eslinger et Peaver, Clay Minerals for Petrleom Geologists and Angineers, Ed. Tulsa, (1988)
- [37]: Mitsuyo Kondoh, Masanori Fukuda, Masayuki Azuma, Hiroshi Ooshima et Jyoji Kato, Journal of Fermentation Engineering 86 (1998) 197-201
- [38]: Bhskaran Subramanian et Gian Gupta, Journals of Hazardous Materials 128 (2006) 80-83
- [39]: Pawel Kapusta, Grazyna Szarek-lukaszewska et Babara Godzik, Environmental Pollution 143 (2006) 285-293
- [40]: A. Moutsatou, M. Gregou, D. Matsas et V. Protonotarios, Chemosphere 63 (2006) 1632-1640
- [41]: Ricardo Melamed, Adao Benvindo da Luz, Science of the totale environment 368 (2006) 403-406
- [42]: Choueiri Jihad, Procédures et Techniques de Dépollution du Cadmium dans l’Industrie », Ecole Nationale du Geni Rural des Eaux et des Forets (ENGREF), (2000)
- [43]: Angers. Ademe, « Les micropolluants métalliques dans les boues résiduairees des stations d’épurations urbaines », Institut National de la Recherche Agronomique, (1995)
- [44]: Sophi Manelli, « Cadmium: vers une enquête Epidémologique », La Provence, (1999)
- [45]: Jülide Hizal, Resat Apak, Applied Clay Science 32 (2006) 232–244
- [46]: Jack s. Watson et Watson Watson, “Separation Methods for Waste and Environmental Applications”, Ed. Marcel Dekker, (1999)
- [47]: G. Mckay, “Use of Adsorbents for the Removal of pollutants from Waste Water K Parameters”, Ed. CRC, (1996)

- [48]: John J Mcketta, “Encyclopedia of Chemical Processing and Dessign, Waste Water Treatment with Ozone to Water and Wastewater Treatment”, Ed. Marcel DeKKer, (1999)
- [49]: Paul I Liu, “Energy, Technology, and the Environment”, Ed. ASME Press, (2004)
- [50]: John J Mcketta et McKetta J McKetta, “Encyclopedia of Chemical Processing and Design Volume 6, Calcinations Equipment to Catalysis”, Ed. Marcel DeKKer, (1978)
- [51]: J H Clark et C N Rhodes, “Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents”, Ed. Royal Society of Chemistry, (2000)
- [52]: James R. Couper, W. Roy Penney, James R. Fair Stanley M. Walas, “Chemical Process Equipment (Second Edition)”, Ed. Gulf professional publishing, (2005)
- [53]: C. H. Gilles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith, Journal of Chemical Society (1960) 3973-3993
- [54]: V. E. Borisenko, S. V. Gapnenko et V. S. Gurin “Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”, Ed. World Scientific, (2001)
- [55]: Hussein Magd Eldin Selim et I. K. Iskander, “Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone”, Ed. CRC Press, (1999)
- [56]: W. J. Weber, J. C. Morris, J. Sanit. Eng. Div., ASCE, 89 (SA2), (1963) 31-36
- [57]: K. A. Bolton et L. J. Evans, Canadian Journal of Soil Science 76 (1996) 183-189
- [58]: C. Breen, C. M. Bejarano-Bravo, L. Madrid et G. Thompson, B. E. Mann, Colloids and Surfaces (1999) 211-219
- [59]: Winnie Matthes, Fritz T. Madsen et Guenther Kahr, Clays and Clay Minerals 47 (1999) 617-629
- [60]: M.Kara, H. Yuzer, E. Sabah et M. S. Celik, Water Research 37(2003) 224-232

- [61]: J. H. Potgieter, S. S. Potgieter-Vermaak et P. D. Kalibantonga, Minerals Engineering 19 (2006) 463-470
- [62]: Kayode O. Adebowale, Iyayi E. Unuabonah et Bamidele I. Olu-Owolabi, Journal of Hazardous Materials B134 (2006) 130-139
- [63]: A. Bentouami et M. S. Ouali, Journal of Colloid and interface science 293 (2006) 270-277
- [64]: H. M. Pinheiro, E. Touraud et O. Thomas, Dyes and Pigments 61(2004) 121-139
- [65]: Zohra Dali-Yocef, Hassiba Bouabdasselemn et Nourredine Bettahar, Comptes Rendus Chimie 9 (2006) 1295-1300
- [66]: A.Safa Ozcan, Bilge Erdem et Adnan Ozcan, Colloid and Surfaces 266 (2005) 73-81
- [67]: P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi et S. Sivanesan, Journal of Hazardous Materials 128 (2006) 138-144
- [68]: S. S. Tahir et Nassem Rauf, Chemosphere 63 (2006)1842-1848
- [69]: Dipa Ghosh et Krishna G. Bhattacharyya, Applied Clay Science 20 (2002) 295-300
- [70]: Mohamed A. Eldib et Osama A. Aly, Water Research 10 (1976) 1051-1053
- [71]: L. P. Meier, R. Nueesch et F. T. Madsen, Journal of Colloid and Interface Science 238 (2001) 24-32
- [72]: O.Hocine, M. Boufatit et A. Khouider, Desalination 167 (2004) 141-145
- [73]: Z. Yaneva et B. Koumanova, Journal of Colloid and Interface Science 293 (2006) 303-311
- [74]: Wolfgang Kmaus Bachhaus, Erwin Klumpp, Hans-Dieter Narres et Milan Johann Schwuger, Journal of Colloid and interface science 242 (2001) 6-13
- [75]: Zofia Sokoowska, Magorzata Borowko, Joanna Reszko-Zygmunt, Stefan Sokoowski, Geoderma 107 (2002) 33– 54
- [76]: Crespo, Dennis, Yang, Ralph, Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (2006) 5524- 55

- [77]: S. Petit, D. Righi et J. Madejovan, *Applied Clay Science* 34 (2006) 22-23
- [78]: J. Mejova, *Vibration Spectroscopy* 31 (2003) 1-10
- [79]: S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *Journal of American Chemistry* 60 (1938) 309-316
- [80]: M. Boufatit, N. Iddir, A. Khouider, H. Ait-Amar, proceeding of XXIII International Mineral Processing Congress 2 Istambul Turkey (2006) 3-8
- [81]: Backsion D. Tembo, Kwenga Sichilongo, et Joseph Cernak, *Chemosphere* 63 (2006) 497–501
- [82]: Aysen Muezzinoglu et Sibel Cukurluoglu Cizmecioglu, *Atmospheric Research* 81 (2006) 1– 16
- [83]: N. Iddir, M. Boufatit, A. Khouider, 2^{ème} Symposium Maghrébin sur les Argiles S.M.A II, Maroc, 22-23 Avril (2006)
- [84]: M. H. Al-Qunaibit, W. K. Mekhemer et A. A. Zaghloul, *Journal of colloid and Interface Science* 283 (2005) 316-321
- [85]: Seung Yeop Lee¹ et Soo Jin Kim, *Journal of Colloid and Interface Science* 248 (2002) 231–238
- [86]: F. Ayaria, E. Srasrab et M. Trabelsi-Ayadi, *Desalination* 185 (2005) 391–397
- [87]: Ivan Dananaja, Jana Frankovska´a et Ivan Janotkab, *Applied Clay Science* 28 (2005) 223– 232
- [88]: Tomasz Kwolek, Maciej Hodorowicz, Katarzyna Stadnicka, et Jan Czapkiewicz, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 14–19
- [89]: Mervette El-Batouti, Olfat M. Sadek et Fayez F. Assaad, *journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 223-227
- [90]: Ali H. Gemeay, *Journal of colloid and Interface Science* 251 (2002) 235-241
- [91]: A. H. Germeay, A. S. El-Sherbing et A. B. Zaki, *Journal of colloid and Interface Science* 245 (2002) 116-125
- [92]: Yasser Z. El-Nahhal et Jamal M. Safi, *Journal of colloid and Interface Science* 269 (2004) 265-273

- [93]: S.-H. Lin et R.-S. Juang, Journal of Hazardous Materials B 92 (2002) 315-326
- [94]: S. Telmoune, Thèse magister, CRNA, 1993
- [95]: Liu Yun, Shen Xing Xian Qiming, Chen Haidong, Zou Huixian et Gao Shixiang, Journal of Hazardous Materials B 137 (2006) 1149-1155
- [96]: J. Madejova, J. Bujdak, et P. Komadel, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular Spectroscopy 55 (1999) 2467-2476
- [97]: V. C. Farmer, Mono Minerals Society. London 4 (1974) 331-339
- [98]: J. M. Hunt, M. P. Wisherd et L. C. Bonham, Anal Chemical 22 (1950) 1478-1483
- [99]: J. P. Launer, American Minerals 37 (1952) 764-771
- [100]: J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek et P. Komadel, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 54 (1998) 1397-1406
- [101]: N. Iddir, M. Boufatit, A. Khouider, 2^{ème} Séminaire Scientifique et Technique sur l'Environnement, Tizi Ouzou, 5-6 juin (2005)
- [102]: F. Barbier, G. Duc et M. Petit-Ramel, Colloid and surfaces 166 (2000) 153-159
- [103]: Mohamed Bagane, Sami Guiza, Annal of Chemical Society Materials 25 (2000) 615-626
- [104]: F. Perinau, J. Molinier, K. Farag, Canadian Journal of Chemistry Engineering 60 (1982) 377-383
- [105]: O. Abollino, M. Aceto, M. Malondrino, C. Sarzanini et E. Mentasti, Water Research 37 (2003) 1619-1627
- [106]: D. M. Manohar, F. Noeline et T. S. Anirudhan, Applied Clay Science 31 (2006) 194-206
- [107]: G. Suraj, C.S.P Iyer et M. Lalithambika, Applied Clay Science 13 (1998) 293-306
- [108]: S. S. Tahir et Nassem Rauf, Journal of Environmental Management 73 (2004) 285-292
- [109]: Maria G. da Fonseca, Michelle M. de Oliveira et Luiza N. H. Arakaki, Journal of Hazardous Materials 137 (2006) 288-292