

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DE MECANISME D'ADSORPTION – DESORPTION DES IONS $\text{Co}^{2+}$ ET $\text{Ni}^{2+}$ PAR UNE ARGILE ACTIVEE A PARTIR D'UN SYSTEME AQUEUX (\*)

Melle ASSAMEUR Hayet (\*\*)

Laboratoire d'Electrochimie -Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale  
Faculté de Chimie, U.S.T.H.B.

## Résumé

Ce travail consiste à activer par l'acide chlorhydrique, à température ambiante, une argile de Maghnia (Nord Ouest d'Algérie). L'objectif de cette activation est d'étudier l'influence du traitement acide, à différentes concentrations de HCl (0,05M, 0,5M et 1M), sur les propriétés physico-chimiques de l'argile.

La caractérisation des argiles activée et non activée est réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie Infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) et de la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les différents échantillons, des argiles activée, ont été utilisés pour l'élimination des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par adsorption à partir de solutions aqueuses. L'étude du mécanisme d'adsorption, sur les argiles activée, a été examinée à l'aide des modèles empiriques, celui de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles permettent de décrire le comportement d'adsorption des ions métalliques sur une argile activée.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que plus de 95% des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , à température ambiante, sont éliminés pour un pH effectif de 5, une concentration (ions métalliques) de 10mg/L, une masse d'argile activée de 1g et un temps d'agitation de 1 heure.

Les isothermes d'adsorption indiquent que le modèle de Freundlich convient mieux et décrit de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$ . L'étude cinétique de l'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  sur l'argile activée montre que l'équation du pseudo-second ordre donne une meilleure corrélation des données expérimentales que le pseudo-premier ordre.

\*\* Mémoire de Magister

\*Directeur de thèse: **Mr BOUFATIT Makhlof**, Maître de Conférences (A) à l'U.S.T.H.B.

## INTRODUCTION

L'accumulation de métaux lourds dans les eaux, l'air et les sols constitue un sérieux problème environnemental. Cette accumulation, due au déversement de déchets contenant des métaux lourds, notamment en milieu aquatique (mer, rivière), conduit à leur transfert à l'homme via la chaîne alimentaire (poisson, ... [1].

Des métaux lourds tels que Cd, Hg, Pb sont très toxiques même à l'état de trace. Il est donc indispensable d'éliminer totalement leurs ions présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous de seuils admissibles définis par les normes de rejets [2,3].

D'autres métaux lourds, bien qu'ils soient des oligo-éléments grâce au rôle important qu'ils jouent dans les différents systèmes biologiques ( $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , ..), peuvent engendrer des effets toxiques lorsqu'ils sont présents en grand quantités.

La récupération de métaux toxiques à partir d'effluents industriels ou des eaux contaminées fait appel à des techniques communément utilisées : la précipitation, l'extraction liquide-liquide, la flottation, la séparation membranaire, l'échange d'ions, la récupération électrolytique [4-6].

Parmi les différentes méthodes de séparation et de pré-concentration d'ions métalliques, l'extraction solide-liquide (ou adsorption) reste l'un des procédés les plus utilisés. Cette méthode présente les avantages suivants : - la possibilité de réutilisation de la phase solide ;

- la non utilisation de solvants toxiques - et génère peu de déchets.

Comme phase solide, une grande variété de matériaux naturels ou synthétique sont utilisés comme adsorbants de métaux lourds (silicates, zéolites, argiles, biomasses, résines échangeuses d'ions,..) [7- 9].

Dans le domaine de la dépollution, l'utilisation de la bentonite comme adsorbant des polluants organiques et minéraux a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs pour son faible cout (disponibilité...) [10-13].

L'objectif de ce travail est d'examiner le pouvoir absorbant d'une bentonite algérienne après activation par l'acide HCl et son utilisation pour l'élimination des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  présents en solution aqueuse.

## **I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### **I.1. Caractérisation de l'argile**

Différentes techniques physico-chimiques ont été utilisées pour l'analyse et la caractérisation des matériaux argileux avant et après activation acide à savoir : l'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### **I.1.1. Diffractions des rayons X (DRX)**

Les spectres de la diffraction des rayons X (DRX) des argiles naturelle et activées ont été obtenus à l'aide d'un diffractogramme de type X'Pert PRO panalytical, avec anticathode de cuivre et des radiations  $\text{K}\alpha_1 = 1,5405\text{\AA}$  et  $\text{K}\alpha_2 = 1,5444\text{\AA}$  avec une alimentation de 30 mA, 45 kV.

#### **I.1.2. Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier**

L'étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer Spectrum One. La méthode consiste en la préparation des pastilles de 0,15g en KBr spectroscopique (pur et sec) contenant 1% en poids de l'échantillon. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **I.1.3. Microscopie électronique à balayage MEB**

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est réalisée à l'aide d'un microscope philips ESEMXL30 à filament de tungstène (W) sous une tension de 0,2-30 kv. Il a deux modes de fonctionnement :

-mode conventionnel : HIVAC pour les analyses des échantillons conducteur.

-mode environnemental : ESEM pour l'analyse des échantillons non conducteurs, sans aucune préparation (sans métallisation). Ce microscope est couplé à un système complet de micro analyse EDSX par dispersion d'énergie.

## I.2. Analyse des solutions

### I.2. 1. pH-métrie

Un pH-mètre, de type Cyber Scan 500, a été employé pour mesurer les valeurs de pH dans la phase aqueuse.

### I.2.2. Spectromètre d'absorption atomique (S.A.A)

Les conditions de dosage par absorption atomique, à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique, type Analyst 700 Perkin Elmer, sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau1** : Conditions de dosage par absorption atomique

Elément	Gamme de mesure (mg/L)	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Ni <sup>2+</sup>	2 - 20	Air / acétylène	230
Co <sup>2+</sup>	0,2 - 25		240

## I.3. Activation acide de l'argile

Dans ce travail, nous disposons d'une bentonite, provenant du gisement de Maghnia (Nord Ouest d'Algérie), commercialisée par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux (E.N.O.F.). Toutes les expériences ont été réalisées sur le même lot.

L'argile utilisée a subi un traitement acide par HCl (0.05M ; 0.5M et 1M) afin d'éliminer les principales impuretés.

Dans un erlenmeyer de 1000 mL, on met 5g d'argile avec 500 mL d'une solution acide (0.05M ; 0.5M et 1M HCl). Le mélange est agité pendant 24 heures à l'aide des agitateurs mécaniques. Après décantation de quelques minutes la suspension argileuse est centrifugée pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse de type «Hettich, EBA S» à une vitesse de 4000 tours/minutes. Enfin, l'argile récupérée est séchée à l'air libre puis finement broyée et stockée pour la suite des analyses et les utilisations dans les essais d'adsorptions.

## I.4. Adsorption des ions Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>

### I.4.1. Influence du pH

Pour étudier l'influence de pH sur l'adsorption de cobalt et de nickel par une argile activée ; à différentes concentrations de HCl ; nous avons opté pour le mode opératoire suivant :

Dans un erlenmeyer de 100 mL, on introduit 1g d'argile dans 50 mL de la solution des ions métallique (10 mg/L) maintenus à une agitation constante et, à une température ambiante. Nous avons préparé deux séries ; une est maintenue à une agitation de 1h et l'autre à une agitation de 2h afin de prévoir l'influence du temps. Le pH est ajusté avec des solutions de HCl (0.1 M) et de NaOH (0,1M) ; en faisant varier le pH de 1 à 9. Un pH- mètre de marque « Cyber scan pH 500» a été utilisé pour la mesure du pH.

Après agitation, la suspension argileuse est séparée du solide par centrifugation pendant 10 min à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich (EBAS). Le filtrat est analysé par absorption atomique.

#### **I.4.2. Influence du temps d'agitation**

Pour examiner l'influence du temps sur l'élimination des ions métalliques nous avons introduits 1g d'argile dans 50 mL de la solution des ions métalliques (10mg/L). On fixe le pH à 5 et la masse d'argile à 1g. Toutes les manipulations sont exécutées à température ambiante, en faisant varier le temps d'agitation de 0 à 120 minutes.

#### **I.4.3. Influence de la masse d'argile**

Dans cette partie de notre travail, nous avons examiné l'influence de la masse d'argile activée par HCl (0.05M ; 0.5M et 1M) sur l'élimination du cobalt et du nickel. Le pH a été fixé à 5, la concentration des ions métalliques est de 10mg/L et la masse d'argile activée varie de 0,1g à 5g.

#### **I.4.4. Influence de la concentration des ions métalliques**

Pour examiner l'influence de la concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'élimination de ces derniers par une argile activée. On fait varier la concentration de l'ion métallique de 5 mg/L jusqu'à 100 mg/L, et les autres paramètres sont maintenus constants :

- le pH = 5 ;
- la masse d'argile = 1g ;
- le volume de la solution = 50mL ;
- la température ambiante.

#### **I.5. Isothermes et équilibres d'adsorption**

Pour étudier les équilibres d'adsorption, nous nous sommes intéressés à l'effet de la variation de la concentration initiale du métal sur l'adsorption par une argile activée (0,05M ;

0,5M et 1M HCl). Pour cela, nous avons introduit dans des solutions de 50 mL de différentes concentrations (de 5 mg/L à 100 mg/L) en métal, 1g d'argile en fixant le pH à 5, et maintenu l'agitation constante pendant 1heure. Les expériences ont été réalisées à température ambiante.

La concentration restante, dans le surnageant après adsorption et centrifugation est déterminée par absorption atomique (SAA). La différence entre la concentration initiale  $C_i$  (mg/L) et à l'équilibre  $C_e$  (mg/L) des ions métalliques en solution était utilisée pour calculer la quantité adsorbée  $q_{ads}$  (mg /g d'argile activée) donnée par la relation suivante :

$$Q_{ad} = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

Tel que :

$V$  : est le volume de la solution aqueuse (L) et  $m$  : la masse de l'argile (g).

Deux modèles empiriques ont été choisis pour décrire les équilibres d'adsorption celui de Langmuir et Freundlich.

- Le modèle de Langmuir est donné par la relation suivante :

$$\frac{C}{Q_{ad}} = \frac{1}{Q^0 \cdot b} + \frac{C}{Q^0} \quad (2)$$

Où

- $Q_{ad}$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- $Q^0$  : Capacité maximale d'adsorption correspondante à l'occupation de tous les sites disponibles (mg/g).
- $C$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant t (mg/L).
- $b$  : Constante de Langmuir

- Le modèle de Freundlich est représenté par l'équation,

$$\log Q_{ad} = \log K_F + n \cdot \log C \quad (3)$$

Où

- $K_F$  et  $n$  : constantes caractéristiques.
- $C$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant t (mg/L).
- $Q_{ad}$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

## I.6. Modèle cinétique d'adsorption

### I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

La constante de vitesse d'adsorption des ions métalliques sur l'argile traitée est déterminée à partir de l'équation de pseudo- premier ordre dont l'expression est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

$k_1$  : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g);

$q_t$  : quantité de soluté adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g);

$t$  : temps de contact (min).

Après intégration et linéarisation de l'équation précédente on a :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Le tracé de  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , donne une droite de pente  $k_1$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln q_e$ .

### I.6.2. Modèle du pseudo- second ordre

Le modèle du pseudo- second ordre est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

$k_2$  : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption ( $\text{g/mg/min}$ ).

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g).

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$t$  : temps de contact (min),

Après intégration et linéarisation de l'équation précédente on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Le tracé de  $\frac{t}{q_t} = f(t)$  donne une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 \times q_e^2}$

## I. 7. La désorption

Les essais de la désorption sont réalisés comme suit:

Après adsorption à différents pH, l'argile de chaque échantillon est récupérée, séchée est broyée finement. 1g de cette argile est mis en contact avec 50 mL d'une solution de pH = 2.

Les mélanges sont agités pendant 1heure, puis centrifugés pour être analysés par absorption atomique.

## II. RESULTATS ET DISCUSSION

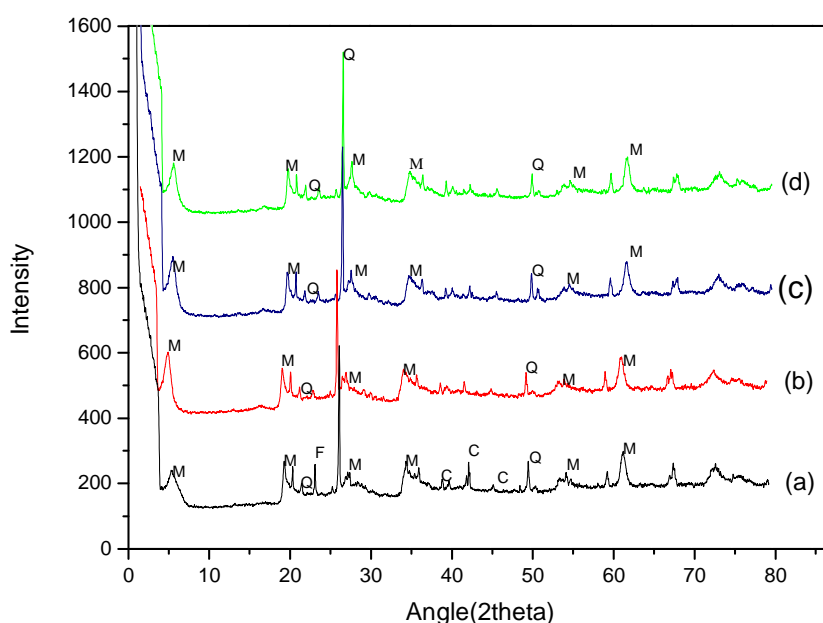
### II.1. Caractérisation de l'argile

#### II.1.1. Diffractions des rayons X (DRX)

La figure 1 permet de constater, comme impureté cristalline majeure, la prédominance du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) à  $2\theta$  :  $21^\circ$ ,  $26.8^\circ$  et  $50^\circ$  dans tous les échantillons [14].

La calcite se trouve dans l'argile non activée à  $2\theta = 39.5^\circ$ ,  $42.45^\circ$  et  $45.66^\circ$ , disparaît dans le cas de l'argile activées [15].

Les pics, à  $2\theta = 5^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $27.6^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $54^\circ$  et  $62^\circ$ , mettent en évidence la présence de la montmorillonite avec des pics plus ou moins intenses.



**Figure 1:** Diffractogramme de argile avant et après activation avec HCl

(a : non activée ; (b : 0.05M, c : 0.5M, d : 1M)

#### II.1.2. Spectroscopie infra- rouge a transformé de Fourier (IR-TF)

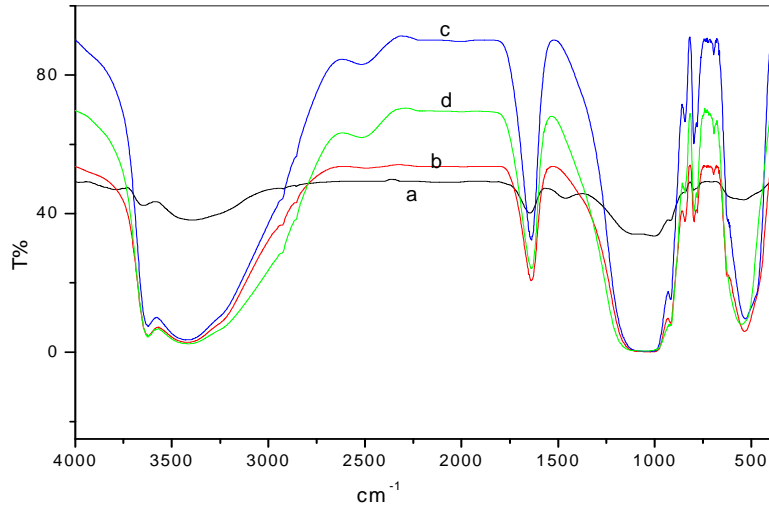
Les principales bandes d'absorption IR de l'argile naturelle et activée (HCl : 0.05M ; 0.5M et 1M), sont représentées sur la figure 2. L'ensemble des valeurs des résultats de l'analyse FT-IR et l'attribution des principaux pics sont regroupés dans le tableau 2.

Les plus importantes liaisons rencontrées dans la structure des argiles bentonitiques sont de type : Si-O, Si-O-Si, Si-O-M, M-OH (M = Al, Mg, Fe) ainsi que le groupement OH [16,17].

**Tableau 2 :** Principales bandes d'absorption IR de l'argile naturelle et activée (HCl)

a : argile non activée ; argile activée (b : 0,05M ; c : 0,5M ; d : 1M)

a	b	c	d	Attribution
3647-917	3626	3626	3626	vibration de valence de groupement Al-OH
3401	3417,20	3430	3411	OH : vibration O-H de H <sub>2</sub> O d'hydratation
2980-2875				vibrations de valence et de déformation des carbonates CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1645	1639	1636	1638	vibration de déformation angulaire des molécules de H <sub>2</sub> O
1004-1118	1004-1118	1004-1118	1004- 1118	vibrations de valence Si-O
840 - 770	840 - 770	840 - 770	840 - 770	Impuretés de Silice et de Quartz
539	535	530	550	vibrations de déformation des liaisons Si-O-M (M : Al, Mg)



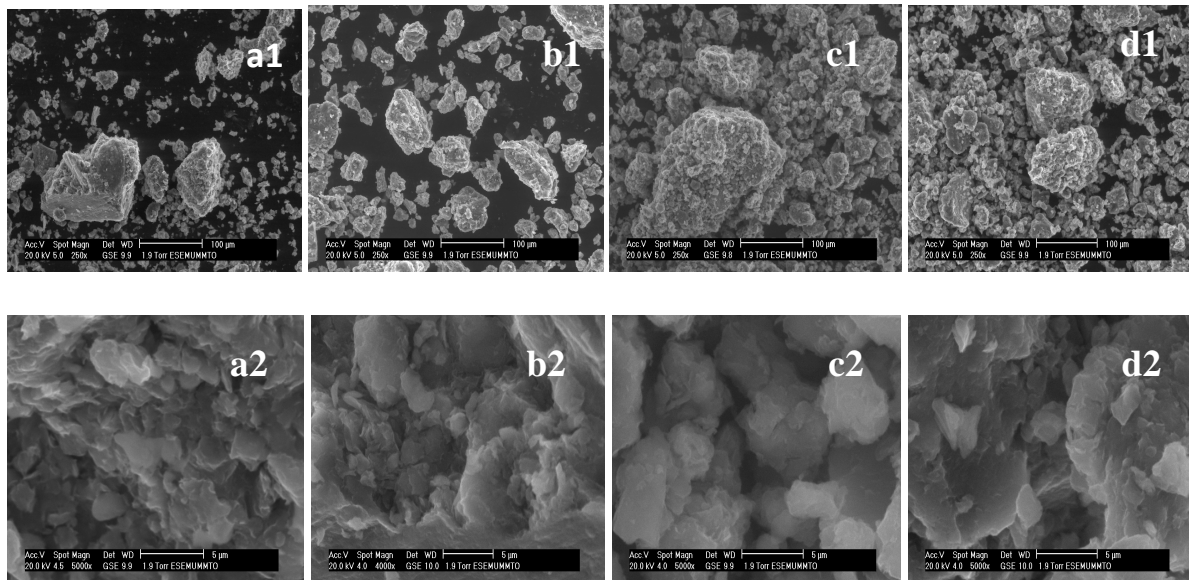
**Figure 2 :** Spectre IR de l'argile avant et après activation par HCl

(a : avant activation, b : 0.05M, c : 0,5M, d : 1M)

### II.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies, figure 3, montrent l'existence des grains à différentes dimensions avec un espace très important entre eux dans le cas de l'argile non activée.

Dans le cas de l'argile activée, on observe l'homogénéité des grains et la diminution de l'espace entre eux.



**Figure 3 :** Micrographie de l'argile non activée (a), et activées par HCl (0,05M, 0 ,5M et 1M), (b, c, d), respectivement).

L indice 1: grossissement 250 ; L'indice 2 : grossissement 5000

## II.2. Adsorptions des ions $\text{Co}^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+}$ par l'argile activée

### II.2.1. Cas des ions $\text{Co}^{2+}$

#### II.2.1.1. Influence du pH

La figure 4 montre le pourcentage d'élimination du cobalt en fonction du pH par une argile activée. Pour un temps de contact préalablement fixé à 1h et à 2 h. Le pourcentage d'élimination est calculé par la relation suivante :

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (8)$$

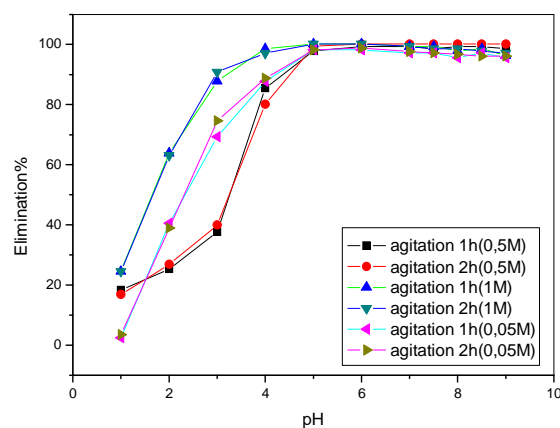
$C_i$  : concentration initiale des ions métallique ;

$C_e$  : concentration des ions métallique a l'équilibre ;

Le pourcentage d'élimination croît graduellement dans la gamme de pH : 1-5 pour atteindre 95 % à pH 5 pour un temps d'agitation à la fois de 1 heure et de 2 heures.

En effet, pour les faibles valeurs de pH, la présence de charges positives (proton) sur la surface de l'argile entraîne la répulsion électrostatique entre l'ion métallique et cette surface chargée positivement [18]. En milieu moins acide ( $\text{pH} > 5$ ), la surface de l'argile devient moins chargée, et les répulsions électrostatiques diminuent.

Les valeurs 5 et 1 heure, comme valeurs du pH des solutions aqueuses et du temps d'agitation respectivement, ont été choisies pour la suite de l'étude expérimentale.

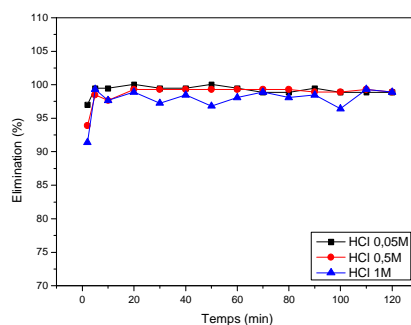


**Figure 4 :** Influence du pH sur l'élimination des ions  $\text{Co}^{2+}$  par une l'argile activée (0.05M, 0.5M et 1M HCl); ( $[\text{Co}^{2+}]$  :10 mg/L; temps d'agitation : 1h et 2H ; masse d'argile : 1g; T : ambiante)

#### II.2.1.2. Influence du temps d'agitation

Les résultats de la cinétique d'adsorption pour les ions  $\text{Co}^{2+}$  par l'argile activée sont représentés, en pourcentage d'élimination en fonction du temps d'agitation, sur la figure 5.

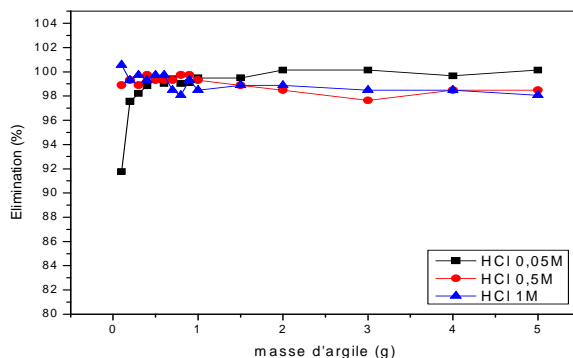
L'allure de la courbe permet de mettre en évidence que l'équilibre est atteint au bout de 5 min et 20 min (l'adsorption est rapide) pour l'argile activée par HCl (0,05M, 1M) et 0,5M respectivement avec des taux d'adsorption de 98%.



**Figure 5:** Influence du temps d'agitation sur l'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  par une l'argile activée (HCl : 0.05M, 0.5M et 1M ; (masse d'argile : 1g ;  $[\text{Co}^{2+}]$ :10 mg/L ; pH : 5 ; T : ambiante)

### II.2.1.3. Influence de la masse d'argile activée

Les résultats de la variation de la masse, de 0.1 à 5 g, de l'argile activée sur l'adsorption du cobalt indiquent que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse d'argile pour atteindre (99 %) pour une masse d'argile activée de 0.5g. En effet le pourcentage d'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  augmente avec l'augmentation du nombre de sites disponibles [19].

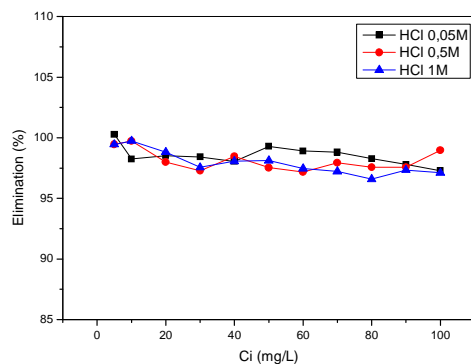


**Figure 6 :** Influence de la masse d'argile activée sur l'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $[\text{Co}^{2+}]$  : 10 mg/L; temps d'agitation : 1heure ; pH : 5 ; T : ambiante)

### II.2.1.4. Influence de la concentration de l'ion métallique

Le pourcentage d'adsorption est maximal pour des concentrations faibles en métal, figure 7. Ce pourcentage diminue avec l'augmentation de la concentration initiale mais reste élevé et supérieur à 70 % pour 100 mg/L. Aux faibles concentrations, les ions ont un grand nombre de sites disponibles et s'adsorbent mieux. Cependant, nous constatons que la

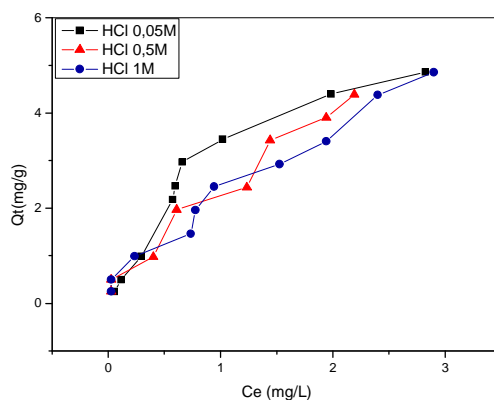
compétition pour l'adsorption spécifique n'est pas importante avec l'augmentation de la concentration du métal. Les sites spécifiques ne sont pas saturés pour 100 mg/L (concentration maximale fixée dans notre travail), [20]. En effet, cette partie de notre étude nécessite une plus large gamme de concentration.



**Figure 7:** Influence de la concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  sur l'adsorption par l'argile activée (masse d'argile : 1g; temps d'agitation : 1h ; pH : 5 ; T : ambiante)

### II.2.1.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$ , par une argile activée (0,05M ; 0,5M et 1M HCl), représente la quantité des ions métalliques adsorbée en fonction de la concentration de ces ions à l'équilibre. L'allure des courbes de la figure 8, donnant  $Q_{ad}$  en fonction de  $C_t$  pour l'argile activée (0,05M ; 0,5M et 1M HCl), indique que les isothermes sont de type « S » selon la classification de Gilles [21].

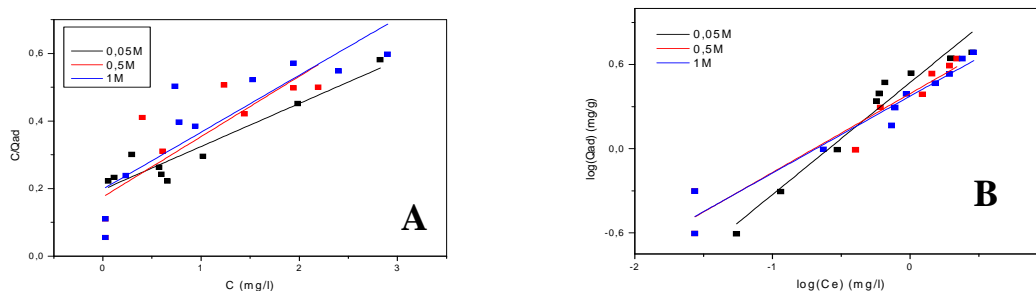


**Figure 8 :** Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  pour une argile activée (temps d'agitation : 1h ; pH : 5 ; masse d'argile : 1g ; température ambiante)

### II.2.1.6. Modélisation de l'adsorption

Deux modèles ont été testés, celui de Langmuir et de Freundlich, parmi plusieurs d'entre eux (Elovitch, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Langmuir, Freundlich etc....), pour décrire le comportement d'adsorption des ions métalliques sur une argile activée.

Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich sont regroupées dans le tableau 3. Ces valeurs permettent de conclure que le modèle de Freundlich décrit de manière satisfaisante l'équilibre d'adsorption relatif aux ions  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figure 9 :** Isothermes de Langmuir (a) et Freundlich (b) pour une argile activée (temps d'agitation : 1h ; pH : 5 ; masse d'argile : 1g ; T : ambiante)

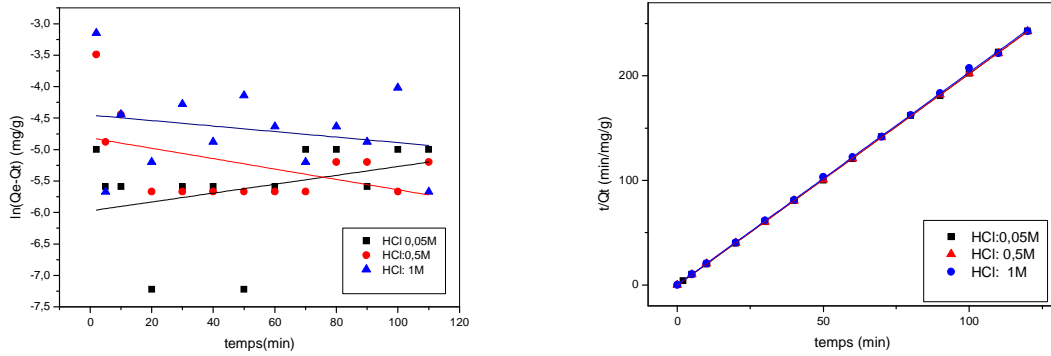
**Tableau 3 :** Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich

Argile activée (HCl)	Freundlich			Langmuir		
	n	K	R <sup>2</sup>	q <sub>0</sub> (mg/g)	b (mg)	R <sup>2</sup>
0.05M	0.80	2,95	0.95	7,87	0,03	0.89
0.5M	0,56	2,46	0,95	5,62	0,03	0,66
1M	0,55	2,37	0,95	5,95	0,03	0,72

### II.2.1.7. Modèle cinétique d'adsorption

L'étude cinétique a été réalisée pour une concentration constante en ions métalliques  $\text{Co}^{2+}$  et égale à 10 mg/L. Le tableau 4 regroupe les valeurs des constantes de vitesse  $K_1$  et  $K_2$  ainsi que les capacités d'adsorption expérimentales ( $Q_e$ ) et leur coefficient de corrélation ( $R^2$ ) du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, respectivement.

Ces résultats montrent que l'élimination des ions  $\text{Co}^{2+}$  par adsorption suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.



**Figure 10 :** Pseudo- premier ordre (a) et pseudo-second ordre (b) pour l’argile activée

**Tableaux 4 :** Les valeurs des constantes relatif au deux modèles (pseudo- premier ordre et pseudo-seconde ordre

Argile Activée (HCl)	Pseudo - premier ordre			Pseudo- seconde ordre		
	$Q_e$	$K_1$	$R^2$	$Q_e$	$K_2$	$R^2$
0.05M	$2.55 \cdot 10^{-3}$	0.007	0.34	0.494	-1.470	0,999
0.5M	$8.14 \cdot 10^{-3}$	0,008	0,15	0,495	0,246	0,999
1M	0,016	0,004	0,03	0,492	9,418	0,999

## II.2.2. Cas des ions $Ni^{2+}$

Les essais d’élimination des ions  $Co^{2+}$  par l’argile activée (0,05 M, 0,5 M et 1 M HCl), ont montré que l’argile activée avec 0,5M HCl donne de meilleurs rendements.

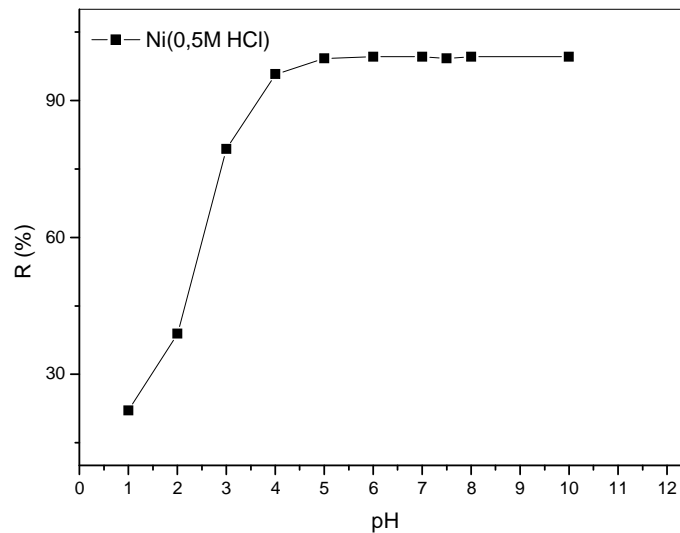
Nous avons alors choisi l’argile activée avec 0,5M HCl pour les essais d’adsorption des ions  $Ni^{2+}$ .

### II .2.2.1. Influence du pH

La figure 11 montre que le pourcentage d’élimination croît graduellement dans la gamme de pH : 1-5 pour atteindre 90 % à pH 5. Ce résultat expérimental confirme le

comportement similaire des ions  $\text{Ni}^{2+}$  à celui des ions  $\text{Co}^{2+}$ . Cette similitude est due à la position particulière qu'occupe chacun des éléments dans le tableau périodique.

La valeur de pH 5, est choisie pour la suite de l'étude expérimentale.



**Figure 11:** Influence du pH sur l'élimination des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par l'argile activée (0,5M HCl) ( $[\text{Ni}^{2+}]$  :10 mg/L; temps d'agitation : 1h ; masse d'argile : 1g; T : ambiante)

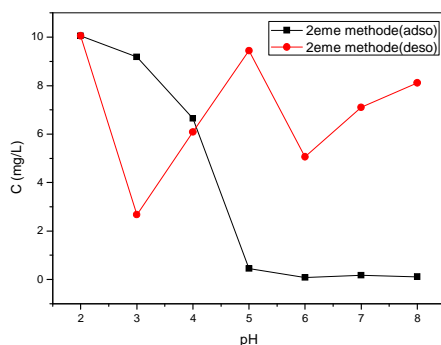
### II.3. Adsorption - désorption

Cette partie expérimentale, effectuée dans le cadre du présent travail, avait pour objectif essentiel l'initiation à l'étude d'un bilan basé sur des résultats quantifiés. Elle se veut une initiation aux mesures de quantités obtenues à partir de solutions réelles et fréquemment utilisées dans le domaine de l'industrie.

#### II.3.1. Désorption du cobalt

La figure 12 représente la concentration à l'équilibre en fonction du pH après l'adsorption et la désorption dans le cas des ions  $\text{Co}^{2+}$ .

Les résultats expérimentaux montrent que les valeurs des concentrations, obtenues du couple adsorption-désorption, permettent d'envisager leur exploitation dans l'analyse des données dans le cas d'un schéma de traitement des effluents issus des rejets industriels.



**Figures 12 :** Adsorption-désorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  par l'argile activée par 0,5M de HCl

## CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif une contribution à l'étude de mécanisme d'adsorption-désorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par une argile activée de Maghnia (N.O. Algérie) à partir d'un système aqueux.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que plus de 95% des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , à température ambiante, sont éliminés pour:

- un pH effectif de 5 ;
- une concentration (ions métalliques) de 10mg/L ;
- une masse d'argile activée de 1g ;
- et un temps d'agitation de 1 heure.

Les isothermes d'adsorption indiquent que le modèle de Freundlich convient mieux et décrit de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$ . L'étude cinétique de l'adsorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  sur l'argile activée montre que l'équation du pseudo-second ordre donne une meilleure corrélation des données expérimentales que le pseudo-premier ordre.

## REFERENCES

- [1] Erdal Eren, Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 63–70.
- [2] Stephane Audry, Gerard Blanc, Jorg Schafer, Gwenaelle Chaillou, Se'bastien Robert. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 2264–2282
- [3] Sophie Cornua,, Colin Nealc, Jean-Paul Ambrosi, Paul Whitehead, Margaret Nealc, Joel Sigolo, Pierre Vachier. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (S~ao Paulo, Brazil). *The Science of the Total Environment* 271Ž2001.27\_48.
- [4] M. Taleb Ahmeda, T. Chaabanea, S. Taha, R. Maachi. Treatment of heavy metals by nanofiltration present in the lake Reghaïa. *Desalination* 221 (2008) 277–283
- [5] Stella Lacour, Jean-Claude Bollinger , Bernard Serpaud, Pierre Chantron, Richard Arcos. Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles. *Analytica Chimica Acta* 428 (2001) 121–132.
- [6] Jean-Maurice Cases, Jerzy Mielczarski, Ella Mielczarska, Laurent J. Michot, Frédéric Villiérás, Fabien Thomas. Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces. *C. R. Geoscience* 334 (2002) 675–688
- [7] Sergios K. Papageorgiou , Fotios K. Katsaros, Evangelos P. Kouvelos, Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1765–1772.
- [8] S. Chegrouche\*, A. Mellah, M. Barkat. Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 235 (2009)
- [9] Giovanni Toscano, Corrado Caristi, Giuseppe Cimino. Sorption of heavy metal from aqueous solution by volcanic ash. *C. R. Chimie* 11 (2008) 765e771.
- [10] Péter Sipos , Tibor Németh, Viktória Kovács Kis, Ilona Mohai. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere* 73 (2008) 461–469.
- [11] T.S. Anirudhan□, P.S. Suchithra. Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 146–156
- [12] M.H. Al-Qunaibit , W.K. Mekhemer, A.A. Zaghoul. The adsorption of Cu(II) ions on bentonite—a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 316–321.

- [13] Abidin Kaya, Ali Hakan O'ren. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials B125* (2005) 183–189
- [14]- N. Dali-youcef , B. Ouddanea, Z. Derriche , Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria), *Journal of Hazardous Materials A137* (2006) 1263–1270
- [15] A.M'leyeh, E. Srasra et A. Cheref Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunis Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.533-546.
- [16] M. Hajjaji , H. El Arfaoui, Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Applied Clay Science* 46 (2009) 418–42.
- [17] E. Eren, B. Afsin, An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 682–691
- [18] Krishna G. Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Applied Clay Science* 41 (2008) 1–9.
- [19] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied Clay Science* 31 (2006) 194–206
- [20] Mohammed A. Al-Anber. Removal of high-level Fe<sup>3+</sup> from aqueous solution using natural inorganic materials: Bentonite (NB) and quartz (NQ). *Desalination* 250 (2010) 885–891.
- [21] (C. H. Gilles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith, *Journal of Chemical Society* (1960) 3973-3.)