



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies  
Hydraulique  
Hydraulique Urbaine

Réf. : .....

---

Présenté et soutenu par :  
**BOUAINAH Nabil**

Le : dimanche 24 juin 2018

## Etude de l'adsorption des ions cadmium par une bentonite modifiée

---

### Jury :

Mme. MIMECHE Leila	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. SEGHAIRI Nora	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mme. Youcef Leila	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2017 - 2018

## REMERCIEMENTS

Avant tous, je remercie Allah, le tout grand et puissant qui m'a aidé et donnée la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Les travaux de recherche de cette mémoire ont été réalisés dans le laboratoire de recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface *LARHYSS* à l'Université Mohamed Khider Biskra. Je tiens à remercier tout d'abord le professeur **GEURGAZI saâdia** chef d'équipe « qualité et traitement des eaux » au laboratoire. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame **YOUCEF Leila**, professeur à l'Université de Biskra, pour ses enseignements et l'aide très précieuse qu'elle m'a apporté.

Je tiens à remercier également mon Co-encadreur Monsieur **OOUAKOUAK Abdel Kader**, Doctorant en Hydraulique, pour le suivi au cours de la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire, son soutien et ses conseils

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à mes enseignants, à mes collègues et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

# DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma mère et mon père, (que dieu ait pitié de lui) qui m'ont permis de découvrir  
cet univers,*

*A mes chers frères et mes chères sœurs,*

*A ma fiancée pour sa patience,*

*A tous mes collègues et amis,*

*A tous ceux que j'aime.*

## Résumé

L'objectif de ce travail a été d'étudier la rétention du cadmium par adsorption sur la bentonite de Maghnia à l'état brut (B brute) et modifiée (B modifiée) par imprégnation dans une solution concentrée de chlorure de calcium. Les essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée.

Une désorption du cadmium ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/l}$ ) a été observée au-delà du temps d'équilibre en présence de 50 mg/l de l'adsorbant. Ce temps est de 15 minutes pour la bentonite brute et de 20 minutes pour la bentonite modifiée. A l'équilibre, la quantité maximale adsorbée (qm) du cadmium était respectivement de 28,56 mg/g pour la bentonite brute et 38,95 mg/g pour la bentonite modifiée. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption.

Le pH de traitement influe considérablement sur le rendement d'élimination du polluant, les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique. L'efficacité de l'adsorption a subi une nette diminution dans l'intervalle de concentration initiale allant de 5 à 100 mg/l en présence de 0,5 g/l de l'adsorbant. En faisant augmenter la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,4 à 4 g/l, une amélioration des rendements d'élimination du cadmium a été constaté.

Il semble que la modification de la bentonite de Maghnia permis d'aboutir à une amélioration de son pouvoir d'adsorption vis à vis la rétention du cadmium.

**Mots clés :** Cadmium, bentonite de Maghnia, bentonite modifiée,  $CaCl_2$ .

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار إزالة الكاديوميوم عن طريق الامتزاز باستعمال بنتونيت مغنية على الشكل الخام أو المعدل في محلول مركز لكلوريد الصوديوم . أجريت التجارب في محاليل محضرة باستعمال الماء المقطر.

أظهرت التجارب نقصان في مردود إزالة الكاديوميوم بعد زمن التوازن من أجل تركيز أولي  $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ مغ/ل}$ . هذا الزمن يعادل 15 دقيقة من اجل البنتونيت الخام و 20 دقيقة من أجل البنتونيت المعدلة . عند التوازن ، الكمية القصوى الممتزة من الكاديوميوم (qm) كانت على التوالي 28,56مغ/غ بالنسبة للبنتونيت الخام و 38,95مغ/غ بالنسبة للبنتونيت المعدلة. وشبه ثاني الترتيب هو أفضل نموذج حركي يصف حركية الامتزاز.

الأس الهيدروجيني للماء (pH) يؤثر بشكل كبير في مردودية إزالة المادة الملوثة، ويتم الحصول على أفضل مردودية في وسط قاعدي. فعالية الامتزاز تخضع لانخفاض ملحوظ بزيادة التركيز الأولي للكاديوميوم من 5 إلى 100 مغ/ل في وجود 0,5 غ/ل من البنتونيت. بزيادة كمية المادة المازة من 0,4 إلى 4 غ/ل لوحظ ازدياد في مردود إزالة الكاديوميوم. يبدو أن تعديل بنتونيت مغنية سمح بتحسين قدرتها على عملية امتزاز الكاديوميوم.

**الكلمات المفتاحية :** الكاديوميوم، الامتزاز، بنتونيت مغنية، بنتونيت معدلة،  $CaCl_2$ .

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique sur le cadmium**

I.1.Introduction.....	3
I.2.Généralités sur le cadmium.....	3
I.3.Caractéristiques Physico-chimiques du cadmium.....	4
I.4.Sources de pollution par le cadmium.....	4
I.5.Pollution des eaux par le cadmium.....	5
I.6.Toxicité du cadmium.....	7
I.6.1.Effets sur la santé.....	7
I.7.Normes de potabilité et de rejets.....	8
I.8. Conclusion.....	9

## **Chapitre II : Généralités sur l'adsorption**

II.1.Introduction.....	10
II.2. Définition.....	10
II.3.Aspects théoriques de l'adsorption .....	10
II.3.1.Facteurs influençant l'adsorption.....	11
II.3.1.1. Surface spécifique .....	11
II.3.1.2. Porosité de l'adsorbant .....	11
II.3.1.3.La température .....	12
II.3.1.4.La concentration .....	12
II.3.1.5.L'adsorption multi-composée.....	12
II.3.1.6.Charge de l'adsorbant .....	12
II.3.2. Isotherme d'adsorption.....	13
II.3.2.1. Isotherme de Langmuir.....	14
II.3.2.2. Isotherme de Freundlich.....	15
II.4. Notions générales sur les bentonites.....	16
II.4.1. Les montmorillonites.....	16

II.4.2. Bentonite.....	16
II.4.3.Caractéristique de bentonites.....	17
II.4.3.1. Hydratation et gonflement.....	17
II.4.3.2. Capacité d'échange cationique.....	17
II.4.3.3. Surface spécifique.....	18
II.5. Traitement et modification de la bentonite.....	18
II.6. Utilisation des bentonites.....	19
II.7. Conclusion.....	20

### **Chapitre III : Matériel et méthodes**

III.1.Introduction.....	21
III.2.Solution mère de cadmium.....	21
III.3.Dosage du cadmium .....	21
III.4.Mesure de pH .....	23
III.5. Essais d'adsorption .....	24
III.5.1.Préparation de l'agile modifiée .....	24
III.5.2. Description des essais d'adsorption.....	24
III.6. Conclusion.....	26

## **Chapitre IV : Résultats des essais d'adsorption**

IV.1. Introduction.....	27
IV.2. Adsorption du cadmium .....	27
IV.2.1. Étude cinétique.....	27
IV.2.1.1. Effet du temps d'agitation.....	27
IV.2.1.2. Étude des modèles de la cinétique d'adsorption .....	29
IV.2.1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre .....	29
IV.2.1.2.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	30
IV.2.1.2.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire .....	31
IV.2.1.3. Influence du pH de la solution.....	33
IV.2.1.4. Effet de la teneur initiale en cadmium.....	34
IV.2.2. Étude de l'équilibre d'adsorption du cadmium.....	35
IV.2.2.1. Isotherme d'adsorption.....	35
IV.2.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption .....	36
IV.2.2.3. Isotherme de Langmuir.....	36
IV.2.2.4. Isotherme de Freundlich.....	37
IV.2.3. Effet de la dose d'adsorbant .....	39
IV.3. Conclusion.....	41
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>42</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>44</b>



## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>page</b>
<b>Figure 1</b> : Schéma du cycle biogéochimique du cadmium et des principaux processus d'échange dissous-particulaire.....	6
<b>Figure2</b> : Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer.....	13
<b>Figure3</b> : Appareillage utilisé pour le dosage des ions Cd <sup>2+</sup> dans les solutions aqueuses.....	22
<b>Figure4</b> : Exemple de la courbe d'étalonnage pour le dosage des ions Cd <sup>2+</sup> .....	23
<b>Figure5</b> : pH-mètre utilisé pour la mesure du pH des solutions.....	24
<b>Figure6</b> : Système de séparation solide/liquide (filtration sous vide).....	25
<b>Figure7</b> : Évolution de la quantité de cadmium adsorbée en fonction du temps d'agitation ([Cd <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 50 mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume =50 mL, pH= 5).....	28
<b>Figure8</b> : Présentation du modèle de <b>pseudo-premier ordre</b> de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod ([Cd <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 50 mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume =50 mL).....	29
<b>Figure9</b> : Présentation du modèle de <b>pseudo-second ordre</b> de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod ([Cd <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 50 mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume =50 mL).....	30
<b>Figure10</b> : Présentation du modèle de <b>la diffusion intraparticulaire</b> de l'adsorption de cadmium sur la B brute et la B mod ([Cd <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 50 mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume =50 mL).....	32
<b>Figure11</b> : Évolution du rendement d'élimination du cadmium et la quantité adsorbée en fonction du pH de la solution ([Cd <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 50 mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume =50 mL).....	33
<b>Figure12</b> : Évolution du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la concentration initiale (pH 5, B brute= B mod = 50mg/l, temps d'agitation= 40 minutes).....	34

**Figure13** : Évolution de la quantité du cadmium adsorbée (mg/g) en fonction de la concentration initiale (pH 5, B brute= B mod = 50mg/l, temps d'agitation= 40 minutes).....35

**Figure14** : Isotherme **expérimentale** d'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  sur les deux bentonites ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH= 5, T=  $292 \pm 1$  K).....36

**Figure15** : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium sur B brute et B mod par l'équation de **Langmuir** ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH= 5, temps d'agitation = 40 min ).....37

**Figure16** : Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium sur B brute et B mod par l'équation de **Freundlich** ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH= 5, temps d'agitation = 40 min ).....38

**Figure17**: Effet de la dose sur La quantité adsorbée du cadmium ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH= 5, temps d'agitation = 40 min ).....39

**Figure18**: Effet de la dose sur le rendement d'élimination du cadmium ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH= 5, temps d'agitation = 40 min ).....40

**Liste des tableaux**

Tableau	page
<b>Tableau1</b> : Les propriétés chimiques du Cadmium.....	4
<b>Tableau2</b> : Surface spécifique et capacité d'échange cationique de quelques types d'argile..	18
<b>Tableau3</b> : Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage du cadmium.....	22
<b>Tableau4</b> : Résultats optima de l'étude cinétique ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , $pH= 5$ ).....	28
<b>Tableau5</b> : Paramètres du modèle <b>de pseudo-premier ordre</b> de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod (traitée) ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg, volume =50 ml).....	30
<b>Tableau6</b> : Paramètres du modèle <b>de pseudo-second ordre</b> de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod (traitée) ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg, volume =50 mL).....	31
<b>Tableau7</b> : Paramètres du modèle de <b>la diffusion intraparticulaire</b> de l'adsorption de cadmium sur la B brute et la B mod ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg, volume =50 mL).....	32
<b>Tableau8</b> : Constantes des isothermes et des valeurs d'erreurs calculées de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod .....	39

## ***Introduction générale***

## **Introduction générale**

La contamination des ressources en eaux naturelles par des éléments traces métalliques rejetés dans l'environnement constitue un sérieux problème pour la santé publique et l'environnement. Ces métaux sont toxiques et persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. Parmi ces éléments, le cadmium est un poison cumulatif très toxique. Il inhibe certain nombre de mécanismes enzymatiques pour l'être vivants.

Le traitement des effluents chargés par des métaux lourds nécessite souvent le recours à des techniques spécifiques et particulièrement efficaces pour satisfaire aux valeurs limites données par la réglementation.

Il existe plusieurs méthodes pour la récupération des éléments traces métalliques dans des solutions aqueuses. Ces méthodes sont basées sur la précipitation chimique, l'échange d'ions, les processus électrochimiques, les processus membranaires, l'osmose inverse et la coagulation. L'application de ces techniques est souvent limitée en raison de plusieurs contraintes techniques ou économiques [1].

L'adsorption est une technique simple, disponible et efficace pour l'élimination de micropolluants tels que métaux lourds, elle a prouvé son efficacité pour l'élimination des métaux lourds dans des solutions aqueuses [2, 3]. Les travaux de (Youcef et Achour ,2005) [4] sur le cadmium, (Ouakouak et Youcef, 2016) [5] sur le cuivre, (Dridi et al., 2016) [6] sur le plomb, (Larakeb et al., 2015) [7] ont montré l'efficacité des argiles pour l'adsorption des métaux lourds.

Les bentonites sont des argiles naturelles de bonnes caractéristiques texturales et structurales, elles ont une grande aptitude de retenir des micropolluants cationiques tels que les métaux lourds dans les solutions aqueuses.

Le but principal de ce travail est d'étudier l'adsorption des ions cadmium en utilisant une bentonite sodique, cette argile a été utilisée à l'état brut et après traitement par une solution d'un sel minéral (chlorure de calcium). Les essais d'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques de cadmium dans l'eau distillée. Le programme de recherche de ce mémoire est comme suit:

Dans la première partie nous allons donner un aperçu sur le problème de la pollution des eaux naturelles par le cadmium et les différents aspects théoriques d'adsorption. Ensuite, les

caractéristiques des bentonites et leurs applications dans le domaine de traitement des eaux seront mises en évidence.

La deuxième partie du travail sera consacrée aux essais expérimentaux d'adsorption des ions de cadmium en laboratoire. Nous allons tester le pouvoir adsorbant de la bentonite traitée en comparant les résultats obtenus avec ceux de la bentonite brute. L'effet de quelques paramètres influant l'adsorption tels que le pH, la concentration du polluant et la dose d'adsorbant seront examinés avec modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption. Les résultats de cette étude seront discutés dans cette partie et comparés avec les résultats trouvés par des études similaires.

## **Chapitre I**

# ***Synthèse bibliographique sur le cadmium***

## I.1.Introduction

La concentration maximale acceptable de cadmium dans l'eau potable a été fixée à 0,003mg/L (3µg/L) selon le journal officiel Algérien N° 13 apparu le 9 mars 2014. C'est la nourriture qui constitue la principale source de cadmium pour les personnes qui ne sont pas exposées à ce métal dans leur travail. Un comité mixte d'experts de la FAO et de l'OMS a proposé, à titre provisoire, que l'apport hebdomadaire maximal admissible de cadmium pour l'adulte se situe entre 0,4 et 0,5 mg. Comme il est difficile de réduire la teneur en cadmium des aliments, il faut diminuer autant que possible l'apport de ce métal dans l'eau potable. Dans ce chapitre, nous allons donner un aperçu bibliographique sur le cadmium, leur toxicité, les textes législatifs et la contamination des eaux par le cadmium.

## I.2.Généralités sur le cadmium

Le cadmium est un métal d'une couleur blanc argenté, brillant mais qui se ternit; il est malléable et ductile, et sa pression de vapeur est assez élevée. Il se manifeste presque toujours à l'état divalent; chimiquement, il ressemble beaucoup au zinc et le remplace isomorphiquement dans presque tous ses minerais [8]. On rencontre en général le cadmium à l'état de sulfure, ou greenockite, et il est souvent présent comme impureté dans le minerai de zinc appelé sphalérite (ZnS) ; [9, 10] son extraction est rentable seulement lorsqu'on grille ce minerai ou qu'on traite d'autres minerais métalliques non ferreux comme ceux de plomb et de cuivre. Le minerai de zinc canadien contient de 0,001 à 0,067% de cadmium récupérable; normalement, les concentrés de zinc contiennent de 0,1 à 0,3 % de cadmium, mais il existe des concentrés qui en contiennent jusqu'à 0,7 % [9, 10].

Au début du siècle, la demande de cadmium était minime, et on ne faisait aucune tentative pour le récupérer au cours de la métallurgie du zinc. Par conséquent, le cadmium contaminait les objets en zinc ou était rejeté dans l'environnement au cours du grillage du minerai de zinc [11]. Depuis les années 1930, la demande mondiale de cadmium a augmenté constamment, au point qu'actuellement sa consommation est limitée en fait par la faible concentration de ce métal dans les minerais de zinc cadmifères et par la production de zinc affiné [10, 11]. Selon certaines estimations, la production et la consommation canadiennes de cadmium en 1982 atteignaient respectivement 890 et 34 tonnes [12]. Le cadmium parvient également au Canada sous forme d'impuretés dans les concentrés de plomb et de zinc importés, dans des objets contenant une teneur inconnue de cadmium et sous forme d'impuretés dans d'autres métaux ou alliages [10].

### I.3. Caractéristiques Physico-chimiques du cadmium

Le cadmium élémentaire a un numéro atomique de 48, une masse atomique de 112,4 g/mol (Tableau1), son point de fusion et d'ébullition sont respectivement 321 °C et 765 °C, de configuration électronique [Kr] 4d105s2. Il possède 8 isotopes stables 106Cd (1,22%), 108Cd, (0,88%), 110Cd (12,39%), 111Cd (12,75%), 112Cd (24,07%), 113Cd (12,26%), 114Cd (28,86%) et 116Cd (7,58%). Dans la nature le cadmium se trouve sous la forme oxydée (+II) de manière stable.

Le cadmium est un métal mou, malléable plus volatil que le zinc, il est stable à température ordinaire et à sec, mais s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité. Les composés du cadmium sont insolubles dans l'eau, comme l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le carbonate de cadmium (CdCO<sub>3</sub>), ils peuvent être solubilisés dans des conditions d'oxydation ou d'acidité élevée. En outre, le cadmium se combine directement avec les halogènes, l'oxygène et le soufre avec dégagement de chaleur [13, 14, 15].

**Tableau 1 : Les propriétés chimiques du Cadmium [16].**

<b>Numéro atomique</b>	48
<b>Masse atomique</b>	112,4 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,7
<b>Masse volumique</b>	8,7 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	321°C
<b>Température d'ébullition</b>	767°C
<b>Rayon atomique (Van Der Waals)</b>	0.154nm
<b>Rayon ionique</b>	0,097 nm (+2)
<b>Configuration électronique</b>	[Kr] 4d10 5s2
<b>Energie de première ionisation</b>	866 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1622 kJ.mol
<b>Potentiel standard</b>	-0,402 V
<b>Découverte</b>	1817. Son nom vient de la mine de zinc de Cadmos près de Thèbes

### I.4. Sources de pollution par le cadmium

Les sources de pollution au cadmium sont constituées par les eaux usées domestiques et par certains effluents industriels, dont les rejets de l'industrie minière, de la galvanoplastie (cadmiage), la fabrication des batteries, des colorants, de la photographie et de la synthèse de certains produits organiques comme les insecticides, les engrais phosphatés, les solvants et les fibres textiles [17].

Parmi les autres sources de cadmium dans l'eau, on distingue aussi les eaux de lessivage par les pluies, les rejets des cimenteries, des raffineries de pétrole, et enfin les sources accidentelles des canalisations galvanisées ou soudées avec des alliages en argent cadmium.

En plus de l'intoxication professionnelle, le cadmium est aussi présent dans :

-Les aliments: l'essentiel de cadmium ingéré provient des végétaux à feuillage vert (salade, choux, épinards) et dans une moindre mesure les céréales.

-L'air atmosphérique urbain (le niveau peut être près des centres de production).

-Les cendres et résidus d'incinération, après combustion d'objets contenant du cadmium (peintures, PVC, etc.) comme colorant, additif ou catalyseur.

### **I.5.Pollution des eaux par le cadmium**

La publication de Gonzalez sur le comportement du cadmium dans les estuaires a indiqué que le cadmium est un élément non conservatif que l'on rencontre en milieu aquatique sous diverses forme physiques (dissoute, colloïdale et particulaire) et sous différentes formes chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physico-chimiques du milieu (salinité, pH...) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement» [18].

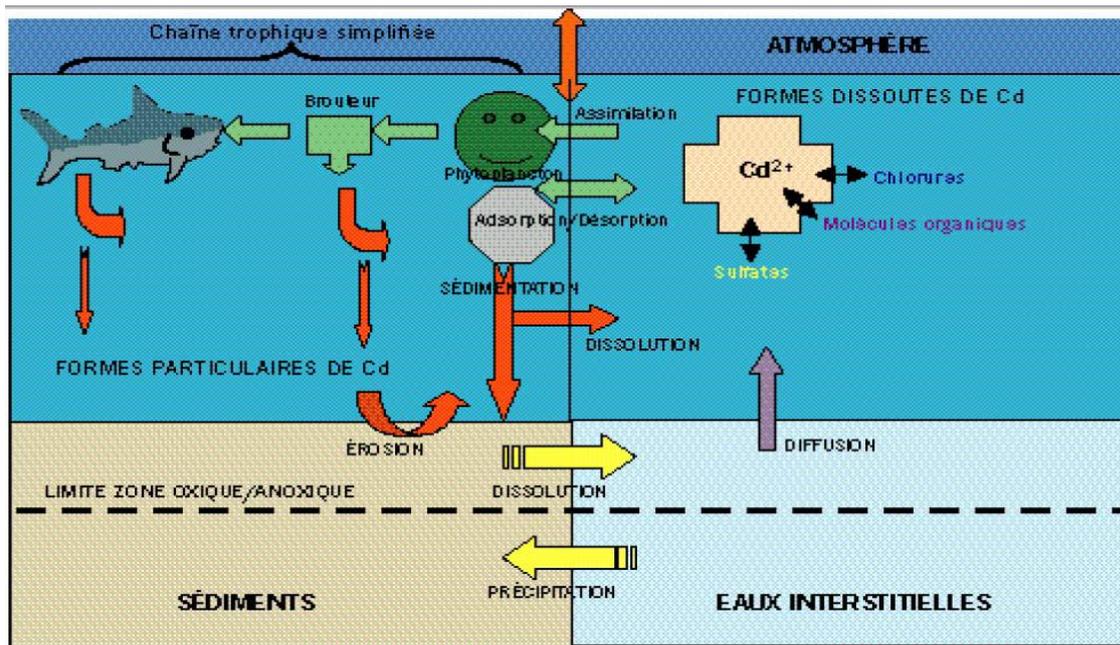
Le cadmium se présente donc sous différentes formes selon le type de milieu aquatique :

**-En zone côtière :** le cadmium se trouve sous forme dissoute car il est associé aux ions chlorure [18]. En effet, le cadmium présent dans les matières en suspension se retrouve soluble au-delà d'une salinité de 5 à 7 pour mille. Il est alors bio disponible pour les espèces bivalves des zones côtières et estuariennes [19].

**Les remises en suspension** du cadmium dans le milieu sont dues au curage des sédiments dans les rivières ou aux crues lors d'épisodes pluvieux. Plus ces épisodes seront importants, plus ils seront capables de mobiliser des sédiments très anciens, contaminés et stockés depuis de nombreuses années [19]. Par exemple, dans la rivière du Lot, une tonne de cadmium a été stockée dans les sédiments fluviaux en 2004, alors que 9 tonnes ont été transférées vers l'aval en 2003. La majorité de ce transfert a eu lieu lors la crue de décembre 2003[20].

**-Dans les bouchons vaseux des estuaires ou les colonnes sédimentaires (zones anoxiques) :** « le cadmium est immobilisé sous forme de sulfures particulaires ». Toutefois, les remises en suspension en milieu toxique peuvent entraîner une dissolution du cadmium

La figure suivante présente de façon synthétique l'évolution du cadmium selon les différents milieux et les principaux processus d'échange dissous-particulaire.



**Figure 1:** Schéma du cycle biogéochimique du cadmium et des principaux processus d'échange dissous-particulaire [18].

## I.6.Toxicité du cadmium

On n'a pas déterminé la dose létale de cadmium absorbé par voie orale chez l'homme; on estime qu'elle atteint plusieurs centaines de milligrammes [21]. Des doses de seulement 15 à 30 mg provenant d'aliment sa ci des conservés dans des boîtes cadmiées ont provoqué des gastro-entérites aiguës [22, 23].La consommation de boissons contenant de 13 à 15 mg de cadmium par litre a entraîné des vomissements et des crampes gastro-intestinales chez l'homme [24, 25].

Des empoisonnements aigus au cadmium ont été produits par l'inhalation de fumées délétères pendant la fusion ou la coulée du cadmium [26].Des décès sont survenus après 5 heures d'exposition à de l'air contenant 8 mg de cadmium par mètre cube. Cependant, certains travailleurs se sont rétablis après avoir respiré pendant 2 heures de l'air contenant 11 mg de cadmium par mètre cube [27].Certains ont souffert de pneumonie aiguë après avoir respiré de l'air contenant du cadmium à des concentrations de 0,5 à 2,5 mg/m<sup>3</sup> pendant 3 jours [28].

Les symptômes d'empoisonnement aigu sont l'œdème pulmonaire, des maux de tête, des nausées, des vomissements, des frissons, un état de faiblesse et de la diarrhée [29].

### I.6.1.Effets sur la santé

Chez l'homme, le cadmium s'accumule au cours de la vie essentiellement dans les reins et le foie. Le cadmium et ses composés sont fortement toxiques et ont des effets cumulatifs similaires à ceux de l'empoisonnement au mercure.

Le cadmium est facilement absorbé par voie digestive et pulmonaire chez l'homme. L'accident d'intoxication au cadmium le plus connu, a été décrit au Japon, durant les années 1950, au cours duquel plus de 200 malades ont été intoxiqués, après avoir consommé du riz en riche en cadmium. L'affection liée à ces intoxications a été dénommée « Itai-itai ».

C'est une maladie qui se traduit principalement par une déminéralisation osseuse, avec des fractures multiples. L'ingestion par voie orale d'une dose unique de 10 mg de métal conduit à des troubles intestinaux et à une insuffisance rénale. Si la dose ingérée est plus importante, la mort peut survenir dans les 24 h [30].

L'exposition chronique au cadmium, par inhalation ou ingestion, se traduit par des désordres sévères au niveau des reins, des poumons et des os incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie (rachitisme adulte) [31, 32]. Ces effets négatifs sur la santé humaine sont dus à une vitesse d'excrétion lente (demi-vie de 15 à 20 ans) et à son accumulation dans l'organisme [33]. Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont l'hypertension artérielle [34].

Une perturbation des organes reproducteurs [35,36] et un dysfonctionnement du foie [31]. Une augmentation des cas de certains cancers, en particulier des poumons, est observée chez les populations exposées au cadmium [37].

Le cadmium est classé par le Centre International sur la Recherche sur le Cancer(CIRC) en terme de substance « cancérogène possible » [38].

### **I.7. Normes de potabilité et de rejets**

Au Canada, ce sont les aliments qui font la plus forte contribution à l'apport total de cadmium. On a évalué l'apport quotidien moyen dans un certain nombre de pays: il oscille entre 0,02 et 0,06 mg [39]. Une étude de la ration alimentaire des Canadiens a montré que l'apport quotidien moyen de cadmium atteint environ 0,014 mg, dans une plage de 0,007 à 0,034 mg, moins de 4 % de l'apport quotidien provient des boissons [40]. Aux États-Unis, les apports quotidiens moyens sont de l'ordre de 0,010 à 0,040 mg [41, 42,43].

La consommation d'eau potable provenant de sources d'approvisionnement non polluées ne fournit qu'une faible contribution à l'apport total de cadmium de la ration alimentaire. En fait, la contamination de l'eau et la dissolution du cadmium en provenance des tuyauteries ou des joints pourraient constituer des sources plus importantes. L'utilisation de la première eau sortie du robinet pour remplir le biberon pourrait faire un apport important de cadmium au nourrisson. Les quelques données disponibles montrent que, la plupart du temps, l'eau fait un apport de cadmium inférieur à 0,01 mg par jour si l'on suppose qu'elle contient la concentration maximale de 0,005 mg/L et que l'adulte en boit 1,5 L par jour [44]. Certains Canadiens ingèrent de cette façon plus de 0,02 mg de cadmium par jour. Il faudrait effectuer des études plus poussées sur les concentrations de cadmium dans l'eau prise au robinet avant de pouvoir les mesurer avec précision.

En supposant qu'une personne inhale 20 m<sup>3</sup> d'air par jour, le cadmium qui y est contenu ne devrait pas contribuer pour plus de 0,0006 mg à l'apport total quotidien aux habitants des régions non urbaines. Selon des données recueillies aux États-Unis, les citoyens inhalent de 0,0001 à 0,0007 mg de cadmium par jour; les habitants des alentours des usines rejetant du cadmium inhalent une quantité de métal pouvant atteindre de 0,002 à 0,01 mg par jour [45].

Par conséquent, l'apport quotidien de cadmium par la nourriture, l'eau et l'air à l'adulte canadien non exposé à ce métal dans son travail va de moins de 0,01 à environ 0,05 mg; les teneurs des aliments en cadmium dépendent en grande partie de ses concentrations dans l'air et l'eau, lesquelles à leur tour dépendent de l'emplacement géographique. Les fumeurs risquent d'être plus exposés. Une cigarette contient environ 0,001 mg de cadmium, dont 10% à

20% sont inhalés [46], la consommation de 20 cigarettes par jour entraîne donc un apport quotidien supplémentaire de 0,002 à 0,004 mg de métal. On a estimé que la charge corporelle totale de cadmium et la concentration de cadmium dans le rein sont environ deux fois plus élevées chez les grands fumeurs que chez les non-fumeurs[47, 48]. Aux États-Unis, on a relevé de fortes concentrations de cadmium dans des échantillons de poussière des maisons d'une petite ville des États- Unis[49], le métal provenait de tapis de caoutchouc ou de tapis à l'envers caoutchouté actuellement utilisés dans de nombreuses maisons de rapport et autres bâtiments. On croit qu'un enfant portant ses mains poussiéreuses à sa bouche peut ingérer 0,002 mg de cadmium par jour dans ces appartements.

### **I.8. Conclusion**

Cette étude bibliographique a souligné que le cadmium n'est pas un élément indispensable au métabolisme chez l'homme. Ce sont les aliments qui font le principal apport de cadmium chez les personnes non exposées à ce métal dans le milieu de travail. Comme il est difficile de diminuer la teneur en cadmium des aliments, il faut réduire autant que possible sa teneur dans l'eau potable.

Un comité mixte d'experts de la FAO et de l'OMS a estimé qu'un apport hebdomadaire de 0,4 à 0,5 mg de cadmium serait provisoirement admissible. La consommation quotidienne de 1,5 L d'eau contenant du cadmium à une concentration de 0,005 mg/L contribue pour environ 12 % à l'apport admissible provisoirement.

Par conséquent, la concentration maximale acceptable de cadmium dans l'eau potable est de 0,003 mg/L.

## **Chapitre II**

# ***Généralités sur l'adsorption***

## II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Ce chapitre a pour objectif de présenter tous les aspects théoriques des mécanismes d'adsorption et les paramètres influençant ce processus. Nous donnerons également un aperçu sur les principales caractéristiques de la bentonite, leurs propriétés sorptionnelle et ses applications dans le domaine de traitement des eaux.

## II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [50].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide **adsorbant**, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat** [51].

## II.3. Aspects théoriques de l'adsorption

L'adsorption d'un élément dissous dans l'eau dépend de l'existence d'un champ de force sur la surface d'une particule solide. Cette fixation de l'adsorbat met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals...etc. Il est utile de distinguer deux grandes catégories d'adsorption (adsorption physique et adsorption chimique) selon la nature des forces attractives de surface.

Lors de l'adsorption physique (physisorption), les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, rapide et réversible. La rétention est le résultat des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches de l'adsorbat [52].

L'adsorption chimique (chimi-sorption) est un phénomène généralement lent et irréversible. Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbant et la surface d'adsorbant. La formation de liaisons chimiques de forte énergie (25-400 kcal/mole) se déroule entre des composés ionisables et des groupements fonctionnels présents en bordure de microcristaux de graphite [53]. Au cours de la formation d'une liaison chimique spécifique, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée [54].

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Le phénomène d'adsorption peut être influencé par plusieurs facteurs.

### **II.3.1. Facteurs influençant l'adsorption**

#### **II.3.1.1. Surface spécifique**

L'efficacité d'un adsorbant est liée au rapport surface/masse exprimé en ( $m^2/g$ ) dite surface spécifique. Cette surface est indépendante de la granulométrie du matériau et dépend plutôt de sa porosité. L'aire spécifique d'un solide détermine l'efficacité de l'adsorbant, elle est mesurée généralement par la méthode BET. Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant.

Les argiles, comme la bentonite a une surface spécifique varie de 40 à 800  $m^2/g$ . Par contre les charbons actifs peuvent développer des surfaces spécifiques très importantes (400 à 2000  $m^2/g$ ) [55].

#### **II.3.1.2. Porosité de l'adsorbant**

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50nm), aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores ou nanopores (avec un rayon inférieur à 2 nm) [55]. La sélectivité géométrique des molécules à adsorber dépend de la porosité du solide adsorbant et le diamètre des pores.

### **II.3.1.3. La température**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

### **II.3.1.4. La concentration**

Plus la concentration du soluté est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante. Une isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse.

### **II.3.1.5. L'adsorption multi-composée**

L'air ou l'eau à traiter est souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorbés. La capacité d'adsorption d'un polluant peut, de ce fait, être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. C'est le cas notamment de l'adsorption de vapeurs de solvant en présence d'humidité. La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables.

### **II.3.1.6. Charge de l'adsorbant**

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente. Lorsqu'un adsorbant atteint la saturation, on procède généralement à sa régénération. À l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par les hautes températures et les faibles concentrations.

Cependant, il reste toujours une charge résiduelle de composé adsorbé qui réduit d'autant la capacité d'adsorption. Lorsqu'elle est trop élevée, on procède parfois à la réactivation de l'adsorbant.

### II.3.2. Isotherme d'adsorption

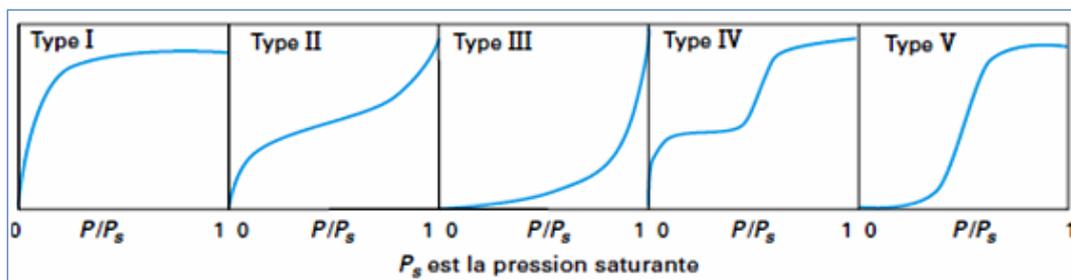
Une isotherme d'adsorption est une courbe expérimentale qui représente la variation (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elle est exprimée généralement sous forme d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [56]. Une isotherme d'adsorption permet essentiellement :

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ✓ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ✓ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

Dans une isotherme d'adsorption, on représente la quantité adsorbée par le solide à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle du soluté [57]. IL en résulte différents type d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant-adsorbat. Ces différents types sont au nombre de cinq selon la classification de Brunauer et al. (1943) [58].



**Figure 2 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer [55].

- ✓ **Isotherme type I** : appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux comme les charbons.
- ✓ **Isotherme de type II** : correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- ✓ **Isotherme de type III** : caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon. À des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.
- ✓ **Isotherme de type IV et V** : décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat. Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (isotherme de type VI), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium [59].

### II.3.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de (Langmuir, 1918) [60] a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [61]:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante [60] :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + (b \cdot C_e)}$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mg/g).

**C<sub>e</sub>** : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L).

**a** : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

**b** : coefficient d'adsorption (L/mg), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

Parmi plusieurs formes citées dans la littérature, la forme linéaire suivante est très utilisée:

$$m/x = 1/q_m + ((1/q_m \cdot b) \cdot (1/C_e)) \quad \text{Langmuir forme I}$$

Le modèle de Langmuir est souvent caractérisé par un rapport adimensionnel  $R_L$  (facteur de séparation), il est donné par (Hall et al., 1974) [62]:

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0)$$

Avec,  $C_0$  est la concentration initiale du substrat.

La valeur de  $R_L$  indique la nature de l'adsorption. Elle peut être défavorable ( $R_L > 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) ou irréversible ( $R_L = 0$ ).

### II.3.2.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich a proposé un modèle donné par l'équation liant deux paramètres (**K<sub>f</sub>** et **n**), il consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Elle est donnée par l'équation suivante [63]:

$$x/m = Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** et **C<sub>e</sub>** étant la capacité d'adsorption (en mg/g) et la concentration du substrat en soluté à l'équilibre (en L/mg) respectivement. **K<sub>f</sub>** et **n**, constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich **K<sub>f</sub>** et **n** peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + n \text{ Log } C_e$$

## II. 4. Notions générales sur les bentonites

### II.4.1. Les montmorillonites

Ce sont des phyllosilicates de formule de base :  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , plus riches en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches (TOT) : couche tétraèdre, couche octaèdre et couche tétraèdre d'épaisseur  $10\text{Å}$  avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où  $\text{Al}^{3+}$  est remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ .

La capacité d'échange cationique (CEC) est élevée et varie de 100 à 130 meq/100g pour la montmorillonite calcinée à  $900^\circ\text{C}$  [64].

### II.4.2. Bentonite

Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. C'est une argile qui se compose essentiellement de minéraux du type smectite (groupe de la montmorillonite) et est formée à partir de cendres, de tufs ou de verres volcaniques, ou bien de roches sédimentaires [65].

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites de formule brute :



Avec :  $\mathbf{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$ .



En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [66].

### II.4.3. Caractéristique de bentonites

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs...).

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, une argile dont son nom dérive d'un dépôt chez Montmorillon, en France méridionale [67]. Les bentonites présentent d'excellentes propriétés d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [68].

#### II.4.3.1. Hydratation et gonflement

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance inter foliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [69,70].

#### II.4.3.2. Capacité d'échange cationique

La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type di octaédrique. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [71,72].

### II.4.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire [73]. Le tableau 2 donne les valeurs de la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques argiles.

**Tableau 2:** Surface spécifique et capacité d'échange cationique de quelques types d'argile [54].

Argile	Surface interne ( $\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ )	Surface externe ( $\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ )	Surface totale ( $\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ )	C.E.C ( $\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ )
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150

### II.5. Traitement et modification de la bentonite

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite naturelle, plusieurs méthodes d'activation et de modification ont été appliquées.

L'activation avec des acides comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [54]. Les protons de l'acide sulfurique ( $\text{H}^+$ ) remplacent les cations échangeables tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , qui est entre les couches, afin de fournir la charge d'équilibre. Ceci augmente la surface spécifique de la montmorillonite [74].

Plusieurs auteurs ont étudié l'amélioration des caractéristiques sorptionnelle de la bentonite par traitement par des solutions de sels. Markou et al., (2016) [75] ont testé le traitement de la bentonite par le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ces auteurs ont confirmé que cette traitement a amélioré considérablement la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis des ortho phosphates. Moharami et Jalali (2015) [76] ont proposé le traitement de la bentonite par des sels  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , ils ont constaté une amélioration de l'efficacité de cette bentonite pour adsorber

des phosphates après son traitement par les sels minéraux. L'étude de Siéwé et al. (2015) [77] suggère l'activation des sites de l'argile par des ions phosphates afin d'augmenter sa capacité de rétention des ions cuivre. Ces auteurs ont confirmé une grande adsorption de cuivre après la fixation des anions phosphates.

Essomba et al, (2014) [78] ont étudié l'adsorption des ions cadmium sur la kaolinite, ces auteurs ont indiqué que le mécanisme de sorption est très rapide et le meilleur rendement est obtenu à pH 8. La quantité maximale calculée suivant le modèle de Langmuir est de 7,407 mg/g.

Les propriétés d'adsorption des montmorillonites peuvent être améliorées également par intercalation des molécules organiques ou inorganiques dans l'espace interlamélaire de l'argile. Yan et al, (2008) [79] ont étudié la modification de la montmorillonite par intercalation de  $Al_3$ , ce qui permet d'augmenter l'espacement basal, la surface spécifique et le volume poreux de l'argile.

## II.6. Utilisation des bentonites

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles qui constituaient le substrat de base de plusieurs recherches, c'est celle dénommée bentonite. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19<sup>siècle</sup> près de Fort-Benton dans le Wyoming. Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que l'épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, l'industrie des savons et détergents et dans l'industrie pétrolière [80].

**II.7. Conclusion**

Il en résulte de ce chapitre que le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué au traitement des eaux. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur le phénomène d'adsorption.

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites. La bentonite peut être utilisée comme adsorbant pour la dépollution des eaux naturelles contaminées par le cadmium. Il existe plusieurs méthodes pour l'amélioration des propriétés sorptionnelles de la bentonite tels que l'imprégnation de l'argile dans des acides ou de sels, modification par des surfactants, ...etc.

## **Chapitre III**

# ***Matériel et méthodes***

### III.1.Introduction

L'objectif de la partie expérimentale du travail est d'étudier la possibilité d'améliorer le pouvoir d'adsorption de la bentonite par son imprégnation dans une solution du chlorure de calcium. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système de batch avec étude de l'effet de plusieurs paramètres.

Dans ce chapitre, nous donnerons les principales caractéristiques de l'argile utilisée et la méthode du traitement et la préparation de la solution mère du cadmium. Nous allons ensuite décrire les méthodes de dosage adoptées et le mode opératoire des essais d'adsorption.

### III.2.Solution mère de cadmium

La solution mère de cadmium a été préparée à 1g/l de cadmium en diluant 1,631g de chlorure de cadmium  $CdCl_2$  à 99% de pureté (Produit ALDRICH) dans un litre d'eau distillée. Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives soit pour établir la courbe l'étalonnage et pour la préparation des solutions diluées utilisées dans les essais d'adsorption.

L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais est caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme de 3 à 7  $\mu S/cm$ .

### III.3.Dosage du cadmium

Nous avons fait le dosage du cadmium par la méthode potentiométrique grâce à une électrode spécifique aux ions cadmium (CONSORT, ISE 22B). L'étalonnage de l'électrode spécifique est effectué à l'aide d'une série de solutions étalons dont les concentrations en cadmium sont connues (0,2 à 100 mg/l). La force ionique de l'échantillon à doser est maintenue constante en ajoutant une solution tampon ISAB à 5 ml de  $NaNO_3$ .

Pour chaque concentration en ions cadmium, nous pouvons effectuer la lecture du potentiel (en mV) correspondant sur le potentiomètre (figure 3). L'ajustement des points expérimentaux, par la méthode des moindres carrés, aboutit à la relation suivante avec un coefficient de détermination  $R^2$ .

$$E = a \ln ([Cd^{2+}]) + b$$

$E$  : Potentiel en mV,  $Cd^{2+}$  : Concentration en cadmium en mg/L.



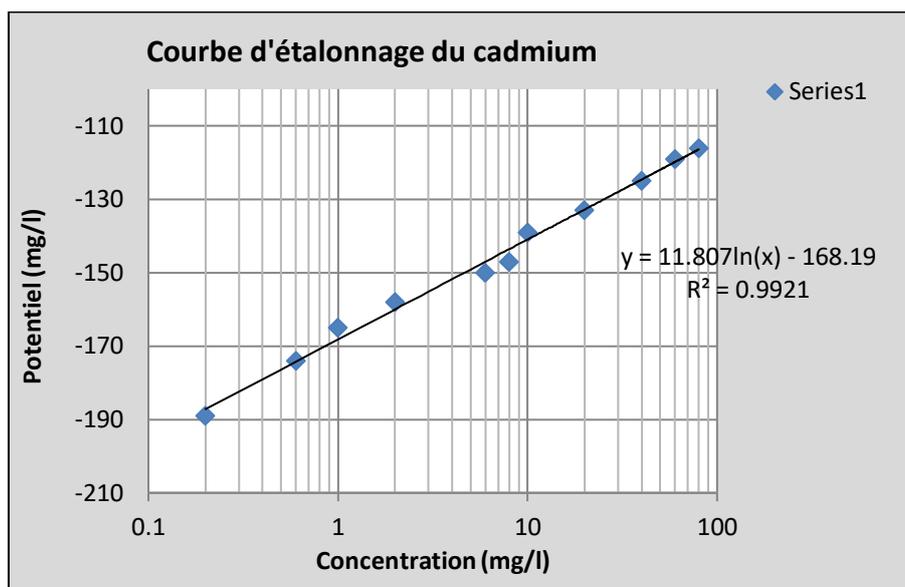
**Figure 3:** Appareillage utilisé pour le dosage des ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans les solutions aqueuses.

Nous avons mesuré le potentiel des solutions en commençant par la plus faible concentration et en agitant la solution à vitesse faible (vitesse constante). Les couples des points (concentration-potentiel) ensuite sont transformés en une courbe d'étalonnage en utilisant une échelle semi logarithmique.

Sur la figure 4 apparaît un exemple de courbe d'étalonnage obtenue, les données correspondantes sont présentées dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage du cadmium.

$[\text{Cd}^{2+}]$ (mg/l)	0,2	0,6	1	2	5	8	10	20	40	60	80	100
Potentiel en (mV)	-189	-174	-170	-154	-154	-149	-142	-134	-128	-124	-118	-115



**Figure 4** : Exemple de la courbe d'étalonnage pour le dosage des ions  $\text{Cd}^{2+}$

Selon cet exemple la droite obtenue a alors pour équation, en utilisant l'ajustement des points par la méthode des moindres carrés:

$$y = 11,807 \ln(x) - 168,19$$

Le coefficient de corrélation est  $R^2 = 0,9921$ , où (x) est la concentration en cadmium ; (y) est le potentiel.

Pour déterminer la teneur en cadmium de l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous mesurons le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue en cadmium.

L'établissement de la courbe d'étalonnage doit être répété avant chaque série d'essais.

#### III.4.Mesure de pH

Pour la mesure du pH des échantillons d'eau, nous avons utilisé un pH-mètre de laboratoire WTW (inolab pH 7310p) muni d'une électrode de pH combinée (WTW-pH-Électrode Sen Tix 41) qui nous indique la valeur du pH de la solution ainsi que sa température (figure 5). L'étalonnage de l'appareil est réalisé les solutions étalons à pH 4,01 et 7.



**Figure 5:** pH-mètre utilisé pour la mesure du pH des solutions.

### **III.5. Essais d'adsorption**

#### **III.5.1. Préparation de l'argile modifiée**

Pour la réalisation des essais d'adsorption du cadmium, nous avons utilisé séparément deux bentonites, étant la bentonite brute de Maghnia (B brute) et la bentonite traitée chimiquement (B modifiée). La bentonite brute provient des gisements de Hammam Boughrara (Maghnia), c'est une bentonite sodique, de couleur blanche, de pH égal à 6,2 et de surface spécifique égale à 80 m<sup>2</sup>/g

Le traitement de cette bentonite a été faite par imprégnation d'une quantité de la bentonite brute dans le sel du chlorure du calcium (CaCl<sub>2</sub>). La bentonite a été préalablement calcinée à 500 °C pendant 24 h. La bentonite calcinée est ensuite soumise à un traitement d'échange cationique avec du calcium. On fait mélanger 40 g d'argile calcinée avec 100 mL de CaCl<sub>2</sub> (2 fois la capacité d'échange cationique méq/L) sous une forte agitation. La capacité d'échange cationique de cette argile à l'état brut est de 30,6 méq de Ca<sup>+2</sup>/100g [4,7]. Après 4 heures d'agitation l'argile a été séparée est lavée plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer le résidu des sels. Après chaque lavage, la présence des ions chlorure a été testé par le nitrate d'argent (test de Morh). Ensuite, l'argile modifiée (B mod) a été séchée, broyée, et utilisée pour le reste comme adsorbant dans le reste du travail.

#### **III.5.2. Description des essais d'adsorption**

Les essais d'élimination du cadmium ont été réalisés en batch sur des agitateurs magnétique par mise en contact d'une solution de cadmium avec une masse connue de l'argile.

La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 µm de porosité (figure 7). Pour chaque échantillon filtré on a mesuré le pH et la concentration du cadmium résiduel.



**Figure 6:** Système de séparation solide/liquide (filtration sous vide).

L'efficacité d'adsorption a été évaluée par le calcul du rendement d'élimination du métal (R%) ou par la quantité adsorbée t (q), qui sont données par les relations suivantes :

$$R\% = ((C_0 - C_t)/C_0) \cdot 100$$

$$q = ((C_0 - C_t)/m) \cdot V$$

Avec,  $C_0$ : concentration initiale de la substance étudiée (mg/L),

$C_t$ : concentration résiduelle de la substance au temps t (mg/L),

m : dose d'adsorbant (g/L),

V : volume de la solution (50 mL).

Différents essais ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres sur l'élimination du cadmium sur les deux bentonites tels que le temps d'agitation (0 à 360 minutes), la teneur initiale en  $Cd^{2+}$  (5 à 100mg/l), la dose de l'adsorbant (0,4 à 4 g/L), ainsi que le pH de traitement (2 à 9). Tous les essais d'adsorption ont été réalisés dans des fioles de 50 mL à pH constant (pH 5, sauf les essais de l'effet de pH).

L'effet du pH a été étudié en tamponnant la solution synthétique de cadmium par utilisation des solutions HCl (0,1 N) et NaOH (0,1N) durant l'essai d'adsorption.

### **III.6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons essayé de donner les caractéristiques des produits, des réactifs et les appareils utilisées ainsi que la description des essais d'adsorption.

Nous avons commencé par une description de la préparation de la solution mère du cadmium, puis nous avons expliqué la méthode de dosage des ions cadmium en solution. Nous avons également présenté les principales caractéristiques de la bentonite utilisée et le protocole de son traitement chimique. En fin, nous avons terminé par la description des essais d'adsorption du cadmium et les paramètres étudiés.

## **Chapitre IV**

# ***Résultats des essais d'adsorption***

## IV.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons en premier lieu étudier l'élimination du cadmium en solutions synthétiques de l'eau distillée par adsorption. L'argile sodique de Maghnia a été testée comme adsorbant à l'état brut et après traitement chimique par le chlorure de calcium.

Comme deuxième étape, quelques essais d'adsorption seront également consacrés à l'étude de l'effet de quelques paramètres (temps d'agitation, pH de traitement, concentration initiale du cadmium, dose de l'argile). Plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

## IV.2. Adsorption du cadmium

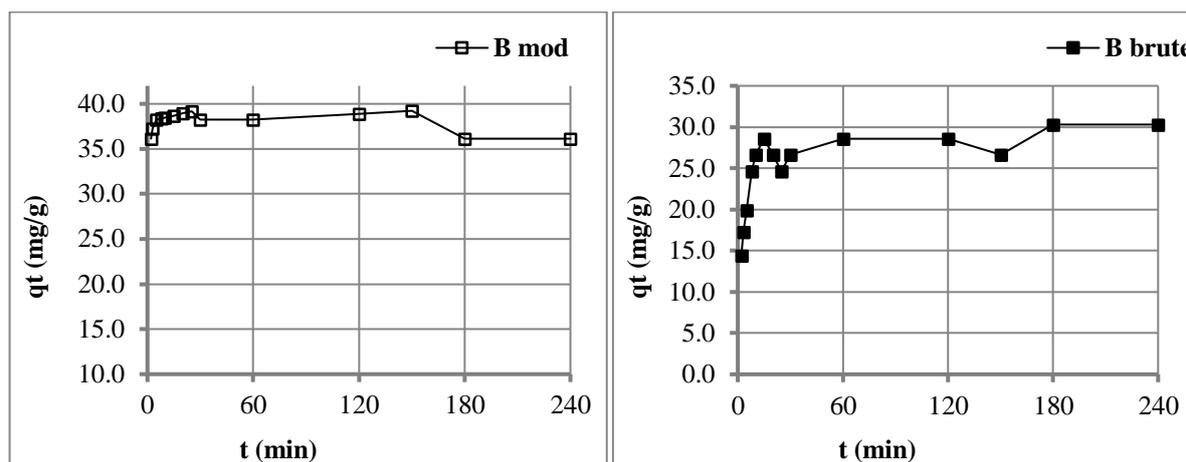
### IV.2.1. Étude cinétique

#### IV.2.1.1. Effet du temps d'agitation

Nous avons suivi la quantité des ions  $\text{Cd}^{2+}$  (50 mg/l) adsorbée par unité de masse de l'argile en fonction du temps d'agitation. La masse d'adsorbant introduite est de 50mg (dans 50 mL). Le pH initial des solutions a été fixé à 5.

Les résultats présentés sur (figure 7) montrent que l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur les deux bentonites est rapide. Le maximum d'élimination a été atteint après 15 minutes (28,56 mg/g) pour la bentonite brute et après 20 minutes (38,95mg/g) pour la bentonite modifiée.

Il semble que la bentonite traitée par le  $\text{CaCl}_2$  présente une meilleure affinité vis-à-vis du cadmium. Le mécanisme de sorption pourrait s'effectuer par un changement des ions du métal par les cations échangeables de l'inter feuillet.



**Figure7:** Évolution de la quantité de cadmium adsorbée en fonction du temps d'agitation ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume = 50 mL, pH= 5).

Les travaux de (Ahour et Youcef ,2003) [81] ont montré que le mécanisme d'adsorption de cadmium sur des bentonites est très rapide (de l'ordre de quelques minutes de contact). Nous avons observé une amélioration de l'efficacité d'adsorption de la bentonite après son traitement par solution de  $CaCl_2$  ; ceci peut être expliqué par l'influence des cations  $Ca^{2+}$  sur la capacité d'échange cationique de la bentonite (les ions calcium sont facilement échangés avec les ions du métal).

Les résultats optima des essais d'adsorption de cadmium sur le B brute et le B mod sont récapitulés dans le tableau 4.

**Tableau 4:**Résultats optima de l'étude cinétique ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/L, pH= 5).

Adsorbant	$Cd^{2+}$ initiale (mg/l)	$Cd^{2+}$ résiduelle (mg/l)	Rendement (%)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
<b>B brute</b>	50	21,44	57,13	28,56	15 minutes
<b>B mod</b>	50	11,04	77,91	38,95	20 minutes

Les cations de calcium peuvent être échangés par d'autres cations lors du traitement de l'argile. Lors de l'adsorption les cations métalliques peuvent remplacer les cations de calcium. Pour le reste des essais, nous allons fixer le temps d'agitation à 40 minutes pour assurer l'établissement de l'équilibre (pour les deux bentonites étudiées).

### IV.2.1.2. Étude des modèles de la cinétique d'adsorption

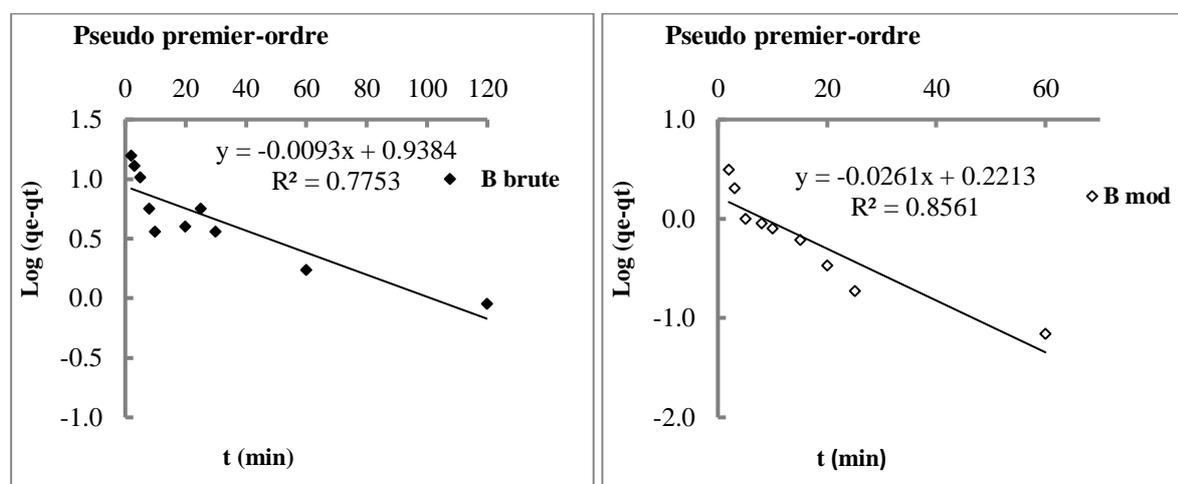
L'analyse de la courbe cinétique a pour objectif la compréhension des mécanismes d'adsorption qui entrent en jeu. Pour cela, nous avons analysé les données de la cinétique d'adsorption du cadmium sur la bentonite sur la base de différents modèles discutés dans la partie bibliographique.

#### IV.2.1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante [82] :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

La validité de l'équation de Lagergren est testée en traçant la courbe de **log (qe-qt)** en fonction de **t**. La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de cadmium sur la B brute et la B mod par ce modèle est présentée sur la figure 8, et les paramètres calculés du modèle sont regroupés dans le tableau 5.



**Figure 8:** Présentation du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod ( $[\text{Cd}^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg, volume = 50 mL).

Les paramètres calculés pour ce modèle ont montré qu'il y a une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental bien que les coefficients de corrélation obtenus sont importants, ce qui explique le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales.

**Tableau 5:** Paramètres du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod (traitée) ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg, volume = 50 mL).

Bentonite	qe Exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
		K1 (l/min)	qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>B. brute</b>	28,56	0,021	8,678	0,775
<b>B. mod</b>	39,22	0,06	1,665	0,856

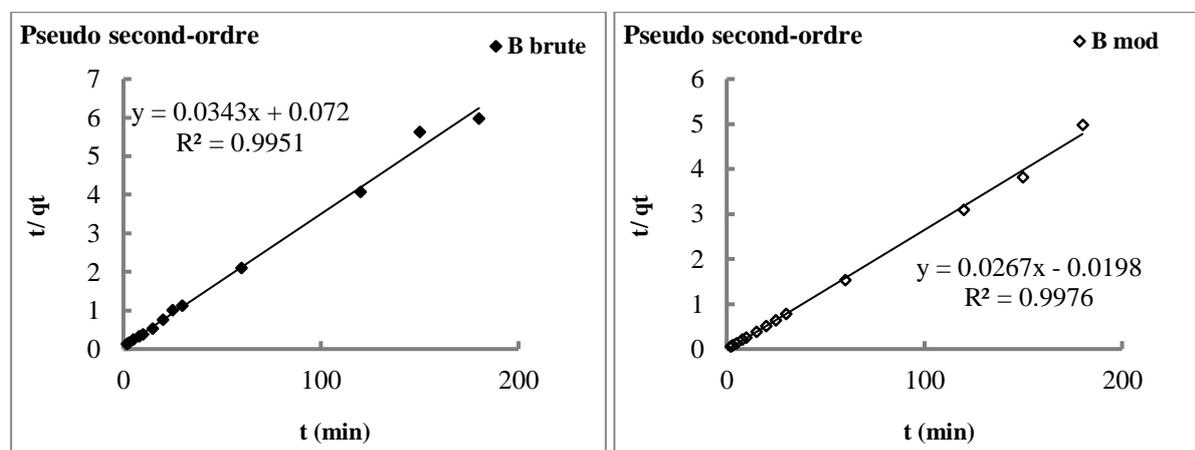
#### IV.2.1.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle est donné par l'équation suivante [83]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), peuvent être obtenus en représentant la droite :

$t/q_t = f(t)$ , où :  $1/q_e$  est la pente de cette droite (figure 9).



**Figure 9:** Présentation du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg, volume = 50 mL).

Au vu des résultats que nous avons obtenus, il semble clairement que les quantités expérimentales coïncident avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre.

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est très proche de l'unité (tableau 6), ce qui montre que les données expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par ce modèle.

**Tableau 6:** Paramètres du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption du cadmium sur la B brute et la B mod ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg, volume = 50 mL).

Bentonite	qe Exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
		K <sub>2</sub> (g/min. mg)	qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>B. brute</b>	28,56	0,016	29,15	0,995
<b>B. mod</b>	39,22	0,036	37,45	0,997

#### IV.2.1.2.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Pour étudier les étapes caractérisant le transfert de cadmium lors de son adsorption sur la bentonite et vérifier l'existence de la diffusion intra-particulaire dans le processus d'adsorption, Nous avons utilisé l'équation suivante [84] :

$$qt = k_{int}t^{1/2} + Ci$$

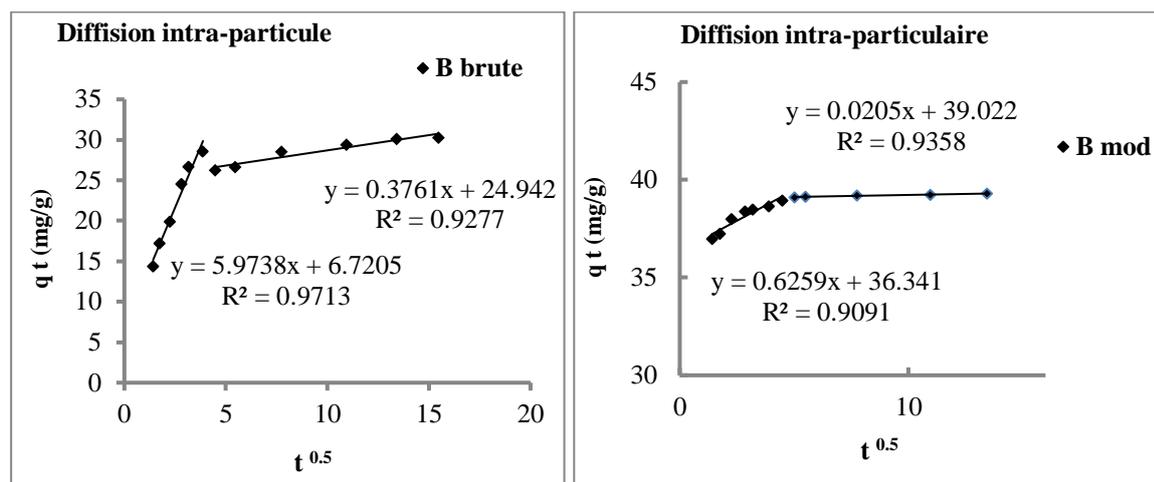
Lorsque la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe  $qt=f(t^{1/2})$  sera linéaire.

Les droites présentées de la fonction  $qe = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine (figure 10), ce qui nous indique que la diffusion de  $Cd^{2+}$  dans à travers la porosité de la bentonite n'est pas la seule étape qui limite la cinétique de sorption [85].

Nous pouvons distinguer une double linéarité indiquant l'existence de deux étapes au cours de l'adsorption :

Dans un premier temps, la diffusion du film externe, cette étape rapide commence à prendre place pendant les premières minutes du contact argile-métal, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé par rapport à la deuxième étape.

Dans la deuxième étape, le mécanisme de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire, cette étape est caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle limite la vitesse d'adsorption [85]. Les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire sont illustrés dans le tableau 7.



**Figure 10:** Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cadmium sur la B brute et B mod ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume = 50 mL).

Les valeurs du coefficient de détermination ( $R^2$ ) indiquent que ce modèle peut décrire les points expérimentaux de la cinétique. Suivant les constantes de la vitesse de diffusion  $k_{int}$  obtenus, nous pouvons confirmer que la diffusion externe est plus rapide que la diffusion interne.

Diffusion intra-particule				
	Étape	$K_{int}$ (mg /g/min <sup>1/2</sup> )	$C_i$ (mg/g)	$R^2$
<b>B. brute</b>	1 <sup>ère</sup> étape	5,974	6,721	0,971
	2 <sup>ème</sup> étape	0,376	24,942	0,928
<b>B. traitée</b>	1 <sup>ère</sup> étape	0,626	36,341	0,909
	2 <sup>ème</sup> étape	0,021	39,022	0,936

**Tableau 7:** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cadmium sur la B brute et B mod ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/L, masse d'argile = 50 mg, volume = 50 mL).

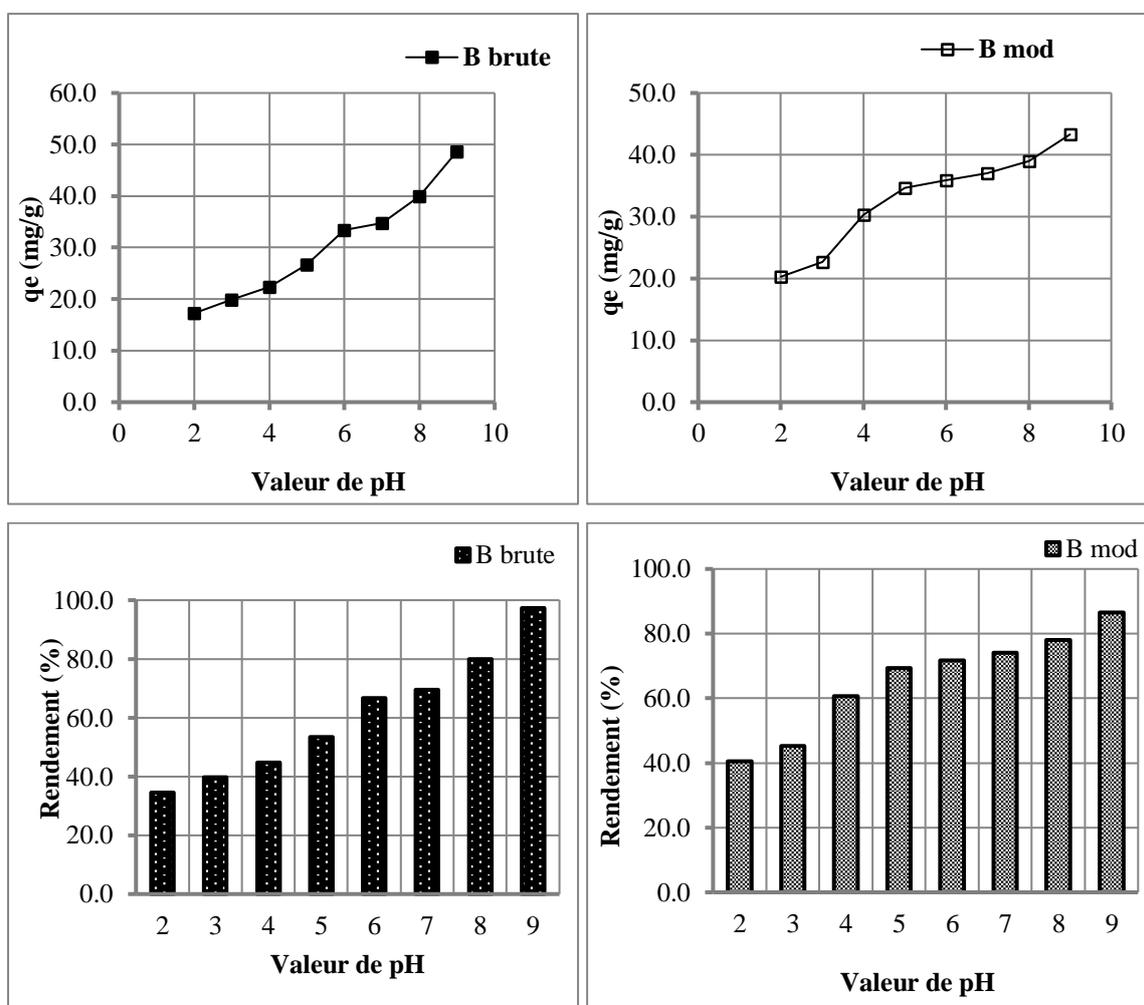
L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire a montré que le mécanisme d'adsorption des ions cadmium par la bentonite se déroule en deux étapes. De plus, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape qui détermine le processus d'adsorption. De même, plusieurs chercheurs ont confirmé l'existence de la diffusion intra-particulaire lors de l'adsorption des métaux par la bentonite [86].

### IV.2.1.3. Influence du pH de la solution

Nous avons réalisé les essais en fixant la concentration initiale en cadmium à 50 mg/l. La masse de la bentonite introduite dans chaque bécher est de 50 mg/l et la durée de l'essai a été maintenue à 40 minutes.

Le pH de traitement a été varié entre 2 et 9. Le pH des solutions a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 N).

La figure 11 présente l'évolution des rendements d'élimination du cadmium et la quantité adsorbée en fonction du pH de la solution. Nous constatons que le rendement d'élimination du cadmium et la quantité adsorbée à l'équilibre augmentent avec l'augmentation de pH de traitement. Ce qui mène à dire que le procédé est plus efficace à pH basique.



**Figure 11:** Évolution du rendement d'élimination du cadmium et la quantité adsorbée en fonction du pH de la solution ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , masse d'argile = 50 mg,  $v = 50 \text{ mL}$ ).

Les résultats obtenus par (Achour et Youcef, 2003) [81], (Youcef et Achour, 2014) [87], (Larakeb et Youcef, 2016) [88] et (Ouakouak et Youcef, 2016) [89] ont montré que les argiles sont des adsorbants efficaces des métaux lourds et que l'adsorption est influencée par la variation de pH.

Selon ces études, à des pH acides la surface de la bentonite devient chargée positivement et il y'aurait une compétition entre les ions  $H^+$  et le  $Cd^{2+}$  pour les sites d'adsorption de cette argile. Ceci peut engendrer des forces électrostatiques de répulsion (cation-surface positive).

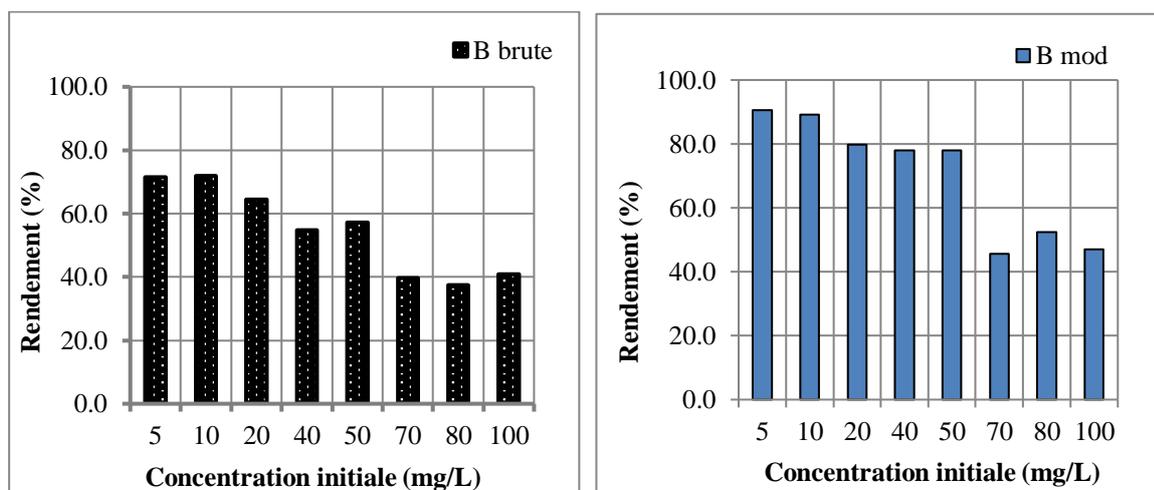
Par contre, avec l'augmentation de pH, la surface de l'adsorbant devient de plus en plus chargée négativement et il y'aurait une diminution de la compétition (entre les cations métalliques et les  $H^+$ ).

Ceci favorise l'adsorption des ions métalliques chargés positivement par attraction électrostatique.

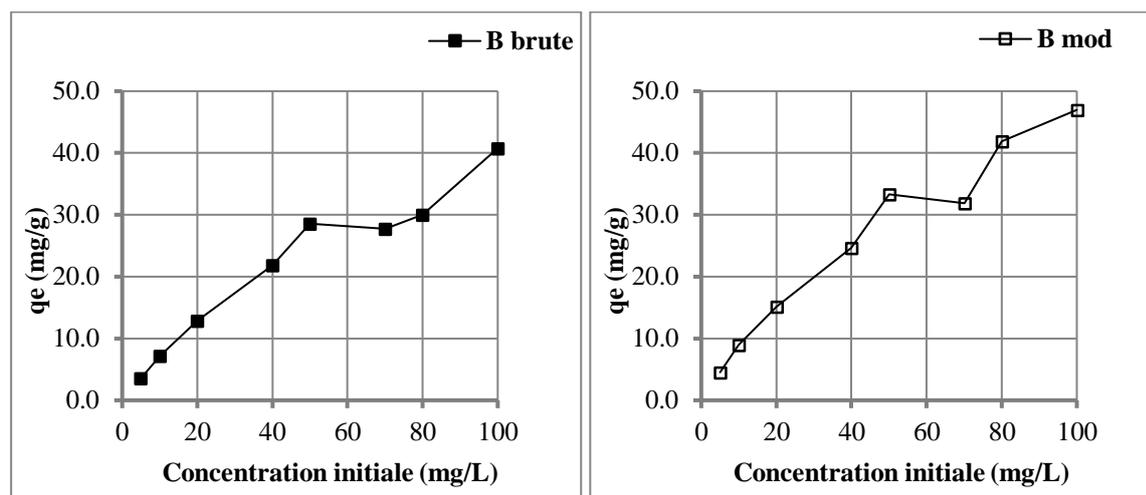
#### IV.2.1.4. Effet de la teneur initiale en cadmium

Pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en cadmium sur le mécanisme d'adsorption, nous avons fixé la dose de chaque bentonite à 50 mg/l et on fait varier la concentration initiale des ions  $Cd^{2+}$  dans la gamme de 5 à 100 mg/l.

La figure 12 présente l'évolution du rendement d'élimination du cadmium en fonction de sa concentration initiale en utilisant les deux bentonites. La figure 14 met en évidence l'évolution la quantité de cadmium adsorbée ( $q_e$  en mg/g) en fonction de la concentration initiale en cadmium.



**Figure 12:** Évolution du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la concentration initiale (pH 5, B brute = B mod = 50mg/l, temps d'agitation= 40 minutes).



**Figure 13:**Évolution de la quantité du cadmium adsorbée (mg/g) en fonction de la concentration initiale (pH 5, B brute= B mod = 50 mg/l, temps d'agitation = 40 minutes).

Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement que la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) augmente avec la concentration initiale en cadmium quel que soit la bentonite utilisée. Ceci est interprété par l'augmentation du nombre des cations du métal en solution.

La diminution du rendement d'élimination est expliquée par le fait que la quantité de bentonite mise en œuvre est fixe (50 mg/l), ce qui nous donne un nombre de sites d'adsorption limité (les cations du métal ne sont pas adsorbés complètement).

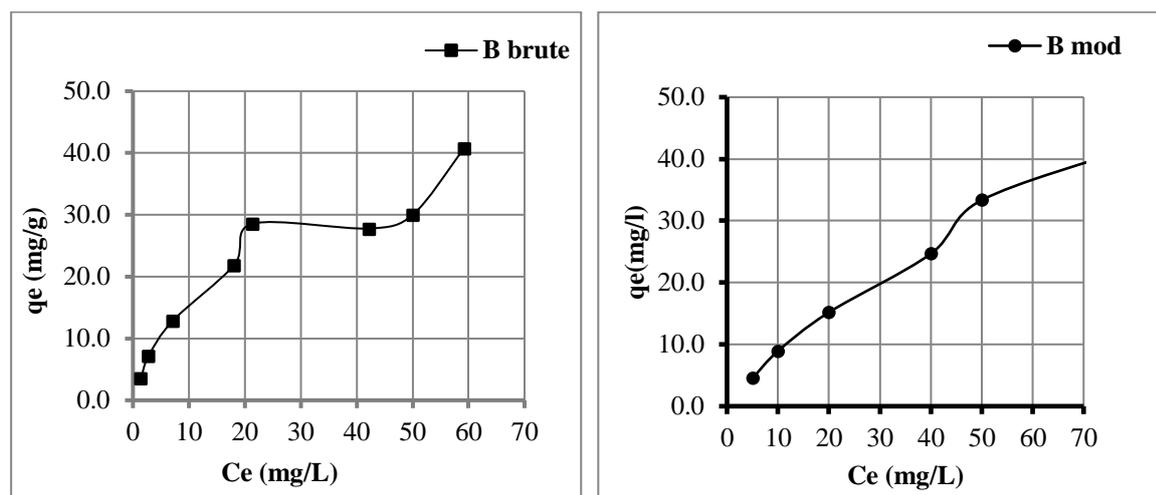
#### IV.2.2. Étude de l'équilibre d'adsorption du cadmium

Les résultats de la variation de la concentration initiale du cadmium ont été exploités pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

##### IV.2.2.1. Isotherme d'adsorption

La détermination de la quantité de cadmium adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) nous permet de construire la courbe  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  à une température constante (entre 19 °C) (courbe d'isotherme).

Les courbes présentées sur la figure 14 ont presque la même allure aussi bien pour la bentonite brute que celle traitée chimiquement. Ces courbes correspondent presque à l'isotherme de type I selon la classification de (Brunauer et al., 1943) présentés précédemment dans le chapitre 2.



**Figure 14:** Isotherme expérimentale d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur la B brute et B mod ( $[\text{Cd}^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $T = 292 \pm 1 \text{ K}$ ).

#### IV.2.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles d'adsorption utilisés (équations mathématiques) pour décrire la répartition des molécules d'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Dans notre travail, les données expérimentales ont été projetés sur deux modèles les plus cités en littérature; le modèle de Langmuir, de Freundlich.

#### IV.2.2.3. Isotherme de Langmuir

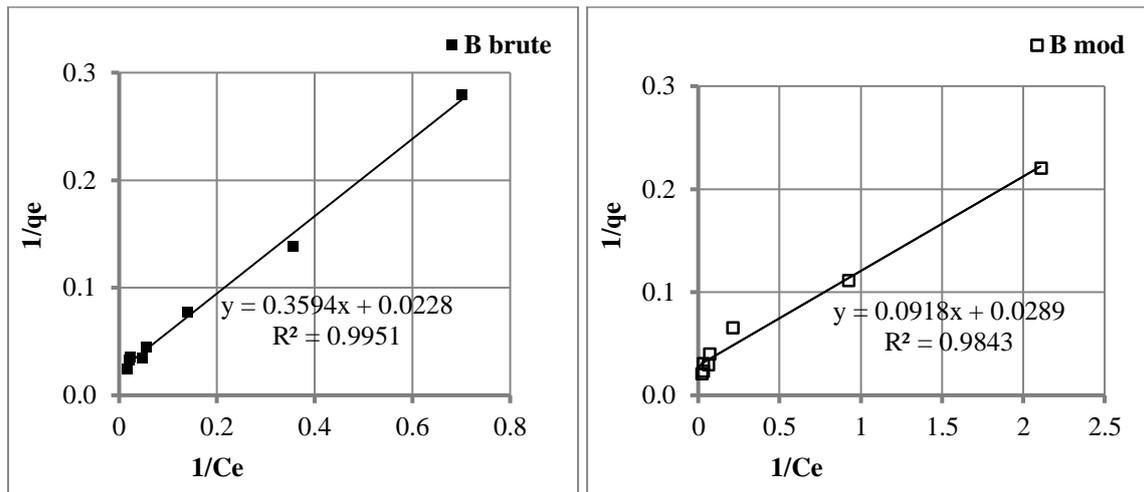
L'expression de la loi de Langmuir (Forme I) est donnée par l'équation suivante [60] :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

Le facteur adimensionnel  $R_L$  est calculé par :  $R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir une droite en traçant la courbe  $m/x = f(1/C_e)$ . Ensuite, l'équation linéaire de cette droite nous permet de déterminer  $q_m$ ,  $b$  et les valeurs des erreurs relatives à ce modèle.

L'ajustement linéaire des données expérimentales à l'équilibre en utilisant le modèle de Langmuir est donné par la figure 15. Le tableau 8 résume les paramètres d'adsorption de ce modèle.



**Figure 15:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium sur B brute et B mod par l'équation de **Langmuir** ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH= 5, temps d'agitation = 40 min)

D'après les résultats obtenus, nous pouvons marquer que l'adsorption du cadmium suit bien la loi de Langmuir avec une bonne corrélation ( $R^2 \approx 0,99$ ) pour les deux bentonites testés.

La capacité  $q_m$  calculée égale à 43,86 et 34,60 mg/g respectivement en utilisant la bentonite brute et la bentonite traitée à une température de 292 K.

Les résultats que nous avons obtenus et présentés dans le tableau 8 mettent en évidence que les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  est favorable que ce soit pour la bentonite brute ou modifiée.

#### IV.2.2.4. Isotherme de Freundlich

Ce modèle d'isotherme décrit l'adsorption sur les surfaces hétérogènes. Il est donné par [63] (Freundlich, 1906):

$$\log \frac{x}{m} = \log kf + \frac{1}{n} \log C_e$$

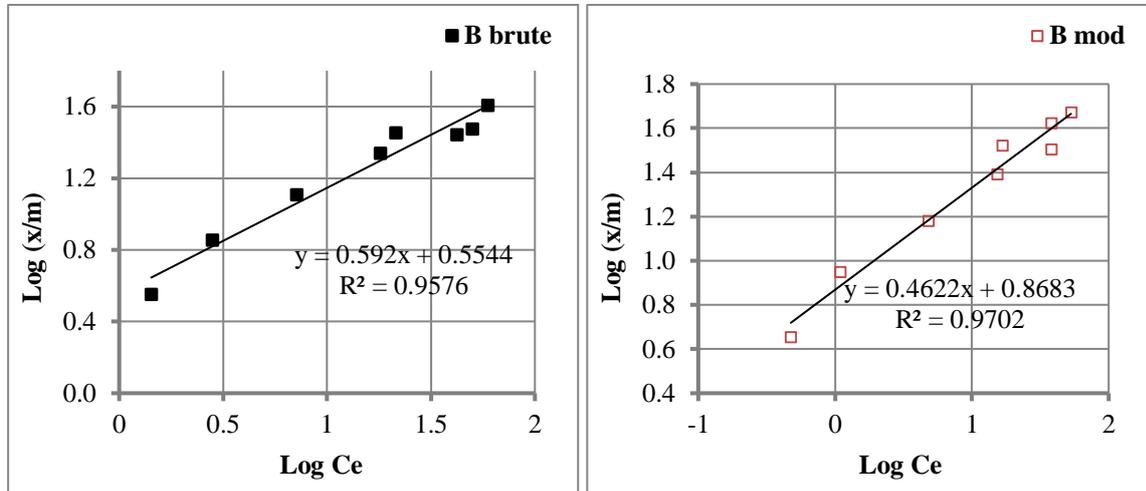
Avec,

**K<sub>f</sub>**: constante de Freundlich (définit la capacité de l'adsorbant quand **C<sub>e</sub>** est égal à 1).

**n** : constante indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ( $0 \leq n \leq 10$ ).

Les résultats obtenus sont représentés selon ce modèle par la courbe :  $\log q_e = f(\log C_e)$  (figure 16), avec,  $1/n$  est la pente de la droite,  $\log kf$  est l'ordonnée à l'origine.

Les paramètres du modèle de Freundlich sont récapitulés dans le tableau 8.



**Figure 16:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium sur BB et BM par l'équation de **Freundlich** ( $[Cd^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 5$ , temps d'agitation = 40 min).

Les résultats de la régression linéaire montrent qu'il y a une bonne concordance entre le modèle et les points expérimentaux en testant que ce soit la bentonite brute ou modifiée (traitée). Le coefficient de détermination est élevé dans le cas des deux argiles.

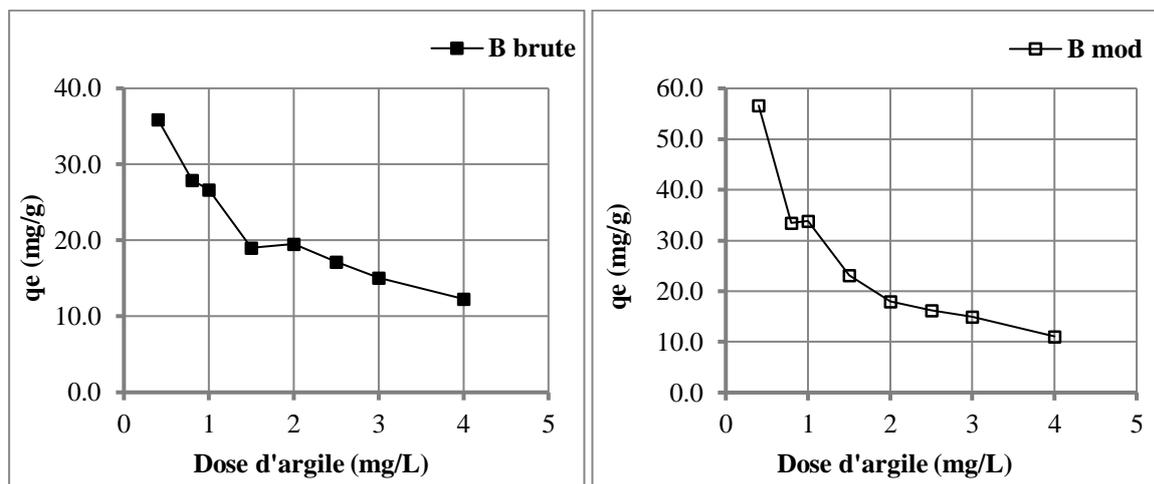
Les valeurs calculées de l'exposant de Freundlich  $n$  (entre 1 et 3) montrent que l'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  est favorable pour les deux bentonites.

**Tableau 8:** Constantes des isothermes et des valeurs d'erreurs calculées de l'adsorption du cadmium sur B brute et B mod.

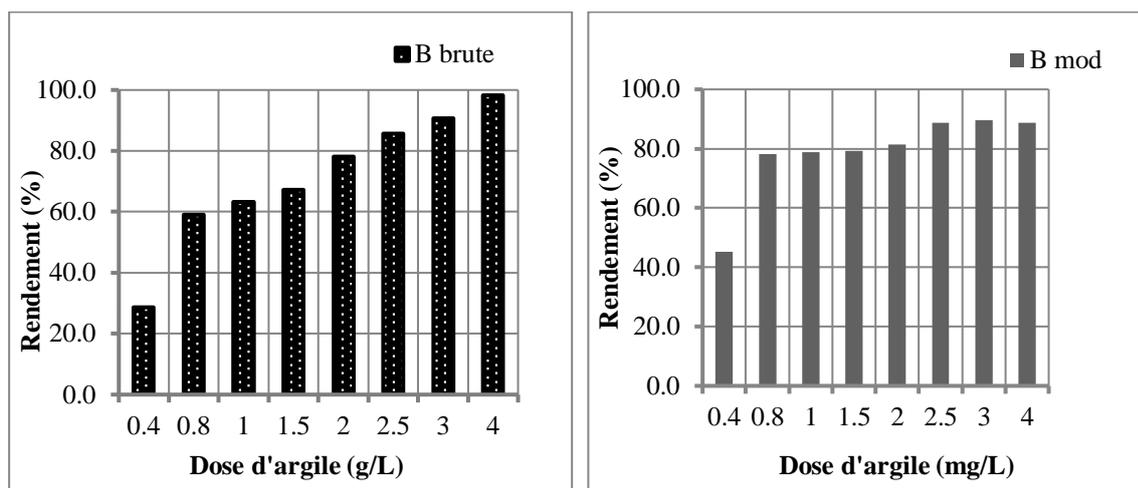
Argile	Freundlich		$R^2$	Langmuir			$R^2$
	n	k		$q_m$ (mg/g)	b (l/mg)	$R_L$	
Bentonite Brute	1,689	3,584	0,958	43,86	0,063	0,137 – 0,760	0,995
Bentonite traitée	2,164	7,384	0,970	34,60	0,315	0,031 – 0,388	0,984

#### IV.2.3. Effet de la dose d'adsorbant

Nous avons étudié l'évolution de la quantité des ions  $Cd^{2+}$  adsorbés en fonction de la dose de la bentonite (B brute et B mod). Les essais ont été réalisés en fixant la teneur initiale en  $Cd^{2+}$  à 50 mg/l et le temps d'agitation à 40 minutes pour les deux bentonites. La variation de  $q_e$  (mg/g) et le rendement d'élimination du cadmium sont présentés dans les figures 17,18.



**Figure 17:** Effet de la dose sur La quantité adsorbée du cadmium ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH = 5, temps d'agitation = 40 minutes).



**Figure 18:** Effet de la dose sur le rendement d'élimination du cadmium ( $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/l, pH = 5, temps d'agitation = 40 minutes).

Les résultats donnés par la figure 17, indiquent clairement que l'augmentation de la dose de la bentonite introduite a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant ainsi une diminution de la concentration finale de cadmium.

Par contre, le rendement d'élimination est amélioré, ce qui peut être interprété par le fait que le nombre de sites d'adsorption disponibles augmente lorsque la masse de la bentonite utilisée soit en plus, ce qui indique une élimination d'un nombre important des cations  $Cd^{2+}$ . Comme mentionné à l'étude cinétique, la bentonite modifiée présente la meilleure efficacité d'adsorption du cadmium.

### **IV.3. Conclusion**

Les essais d'adsorption que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination du cadmium en solutions synthétiques par adsorption sur deux bentonites.

Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'adsorption dépend de plusieurs paramètres.

L'étude des différents paramètres réactionnels a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination du cadmium par utilisation des deux bentonites est assez courte car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 15 minutes d'agitation pour la bentonite brute et 20 minutes pour la bentonite modifiée. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption.
- Les rendements d'élimination du cadmium augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,4 à 4g/l.
- Dans l'intervalle de concentration initiale de cadmium allant de 5 à 100 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (0,05 g/l), l'efficacité du traitement subit une nette diminution. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.
- Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du cadmium. Les rendements augmentent avec l'augmentation du pH.
- Le traitement est plus efficace à fortes doses de la bentonite, à pH élevé et pour des eaux faiblement chargées en cadmium.

## ***Conclusion générale***

## **Conclusion générale**

L'objectif de notre travail était d'étudier les possibilités d'élimination du cadmium par adsorption sur une bentonite modifiée.

L'étude bibliographique, présentée en deux chapitres, a permis dans le premier chapitre de faire une synthèse bibliographique sur le cadmium concernant ces propriétés physiques et chimiques, ses effets sur la santé et sa présence dans l'environnement et dans les eaux. Il en ressort que ce métal lourd peut présenter une toxicité potentielle pour la santé du consommateur. Chez l'homme, l'exposition chronique au cadmium porte atteinte surtout aux reins, organe cible du cadmium. Ce dernier est également suspecté de mutagénicité, voire de cancérogénicité.

Afin de réduire les effets néfastes du cadmium, la législation impose des teneurs limites en ce métal dans les eaux potables, dans les rejets industriels, dans les boues d'épuration et dans les sols cultivés.

Dans le deuxième chapitre, il nous a été possible de passer en revue des généralités sur l'adsorption puis de donner une idée générale sur la bentonite.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée a été structurée en deux chapitres.

Nous avons commencé par la description du mode opératoire suivi pour la préparation de la bentonite modifiée et des essais d'adsorption. Dans le deuxième chapitre nous avons présenté et discuté les résultats des essais réalisés.

Au cours de cette étude expérimentale, les essais en été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée.

Nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que la cinétique d'adsorption du cadmium atteint son équilibre pendant 15 minutes d'agitation. Au-delà du temps d'équilibre on a constaté un phénomène de désorption. La cinétique d'adsorption du cadmium sur la bentonite brute suit le modèle cinétique de

pseudo-second ordre du fait que la quantité calculée  $q_e$  (29,15mg/g) est très proche de  $q_e$  expérimentale (28,56mg/g).

En faisant augmenter la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,4 à 4 g/l, nous avons constaté une amélioration des rendements d'élimination du cadmium.

Dans l'intervalle de concentration initiale de cadmium allant de 5 à 100 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (0,05g/l) l'efficacité du traitement a subi une nette diminution. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du cadmium. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basique.

Il semble que la modification de la bentonite de Maghnia, calcinée par imprégnation dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  ( concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  2 fois la capacité d'échange cationique méq/L) sous une forte agitation, a permis d'aboutir à une amélioration du pouvoir adsorbant de la bentonite vis à vis de la rétention du cadmium.

## ***Références bibliographiques***

### Références bibliographiques

- (1) - **Vegliò F., Esposito. A., Reverberi .A.P., (2003).** Standardisation of heavy metal biosorption tests: Equilibrium and modelling study, *Process Biochemistry*. N° 38, pp. 953–961. Doi: 10.1016/S0032-9592(02)00235-2.
- (2) -**Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2003).** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, pp. 1619-1627.
- (3) -**Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J. (2012).** Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, N° 43, pp. 741–749.
- (4) -**AchourS., Youcef L., (2003).** Élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique. *Larhyss Journal*. N° 2, pp. 68–81.
- (5) -**Ouakouak A., Youcef L., (2016).** Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions on powder activated carbon and a sodique bentonite, *Larhyss Journal*. N° 27, pp. 39–61.
- (6) -**Dridi C., Youcef L., Ouakouak A.K., (2016).** Adsorption of Pb (II) From Synthetic Solutions Using Clays (Kaolin and Bentonite). *Sensor Letters Journal*, Vol 14. N° 11, pp. 1074-1078.
- (7) -**Larakeb M., Youcef L., AchourS., (2014).** Étude comparative de l'élimination du zinc par adsorption sur la goethite et sur la bentonite de maghnia. *Larhyss Journal*. N° 19, pp. 84–100.
- (8) -**Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1972).** Zinc, cadmium and mercury. Dans: *Advanced inorganic chemistry*. 3 éditions. Interscience Publishers. pp. 503.
- (9) -**Environnement Canada. , juin (1976).** National inventory of sources and emissions of cadmium (1972). Rapport APCD, pp76-2, Direction générale de lutte contre la pollution de l'air, Ottawa
- (10) -**Lymburner, D.B. (1974).** Environmental contaminants inventory study. N° 2. The production, use and distribution of cadmium in Canada. Report Series. N° 39, Centre canadien des eaux intérieures, Direction des eaux intérieures, Ottawa.

- (11) - **Hiatt, V., Huff, J.E. (1975)**. The environmental impact of cadmium: an overview. *Int. J. Environ. Stud.*, N° 7, pp 277
- (12) - **Gauvin, M.J. (1986)**. Cadmium. Dans: *Canadian minerals yearbook*. Direction des ressources minérales, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa.
- (13) – **Sigg. L., Behra. P., Stumm. W., (2000)**. Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l’environnement. 3<sup>ème</sup> édition. Paris, DUNOD.
- (14) – **Baize.D., (1997)**. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols Références et stratégies d’interprétation. (Ed INRA) France. Paris, p 408.
- (15) – **Godin. P. M., Feinberg. M. H., Ducauze. C. J., (1985)**. Modelling of soil contamination by airborne Lead and Cadmium around several emission sources *Environmental pollution*. N° 10, pp 97-114.
- (16) - **Emsley J. (1993)**. «Les éléments chimiques », Édition polytechnica, Paris.
- (17) **Bouziani. M., (2006)**.L’eau dans tous ses états, édition Dar El Gharb,
- (18) -**Gonzalez J.L., Chiffolleau J.F., Miramand P., Thouvenin B., (1999)**. Le cadmium : comportement d’un contaminant métallique en estuaire. Toulon, IFREMER, pp 32.
- (19) -**Agence de l’eau Adour-Garonne, (2010)**. Le défi Cadmium. Toulouse, Editions AEAG, N° 14, pp 6.
- (20) -**Blanc G., Schafer J., Robert S., Audry S., Bosy C., Lavaux G., Lissalde J.P., (2005)**. Comportement du cadmium dans le système Lot-Garonne-Gironde. AdourGaronne, N° 92, pp18-20.
- (21) -**Gleason, M., (1969)**. Clinical toxicology of commercial products. 3e édition. Williams and Williams, Baltimore, MD.
- (22) -**McKee, J.E., Wolf, H.W., (1963)**. Water quality criteria. 2e édition. Agency of California State Water Quality Control Board.
- (23) -**Fairhall, L.T., (1957)**. Industrial toxicology. 2e édition. Williams and Williams, Baltimore, MD
- (24) -**Fulkerson, W., Goeller, H.E., Gailer, J.S., Copenhaver, (1973)**. E.D. (dir. de publ.). Cadmium, the dissipated element. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, cité au renvoi 24.
- (25) -**Frant, S., Kleeman, (1941)**. I. Cadmium ‘food poisoning’. *J. Am. Med. Assoc.*, N° 117, pp86.

- (26) -**Organisation mondiale de la santé.** Juin (1974). Environmental health criteria for cadmium.
- (27) -**Friberg, L., Kjellstrom, T., Nordberg, G., Piscator, M. (1975).** Cadmium in the environment. III. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- (28) -**Hygienic Guides Committee., (1962).** Cadmium. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., N° 23: pp 518
- (29) -**Spolyar, L.W., Keppler, J.E., Porter, H.G. (1944).** Cadmium poisoning in industry: report of 5 cases including one death. J. Ind. Hyg., N° 26 : pp 232.
- (30) -**C. Juste, P. Chassin, A. Gomez, M. Linères., B. Mocquot, (1995) :** Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines. Convention Ademe / I.N.R.A. (contrat INRA N° 22/92.039-contrat Ademe N° 2750007).
- (31) - **Nomiyama. K., Nomiyama. H., (1998).** Cadmium-induced renal dysfunction: New mechanism, treatment and prevention. J. Trace Elem. Exp. Med. N°11, pp 275-288.
- (32) – **Kazantzis. G., (2004).** Cadmium, osteoporosis and calcium metabolism. BioMetals N°17, pp 493- 498.
- (33) – **Bertin. G., Averbek. D., (2006).** Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review). Biochimie, N°88, pp 1549-1559.
- (34) – **Nomiyama. K., Nomiyama. H., (2000)** Cadmium-induced elevation of blood pressure. J.Trace Elem. Exp. Med. N°13, pp 155-163.
- (35) – **Hew. K.W., Ericson. W.A.M.J. (1993),** Welsh, A single low cadmium dose causes failure of spermiation in the rat. Toxicol. Appl. Pharmacol. N°121, pp15-21.
- (36) – **Parizek., J., (1960).** Sterilization of the male by cadmium salts. J. Reprod. Fertil. , pp 294- 309.
- (37) – **Waalkes. M.P., (2000).** Cadmium carcinogenesis in review. J. Inorg. Biochem. N°79, pp 241- 244.
- (38) – **Ricoux. C., Gasztowtt. B., (2005).** Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de forts consommateurs de produits de la pêche de rivières contaminées par des toxiques de l'environnement. InVS, pp 124.
- (39) -**Sherlock, J.C. (1984).** Cadmium in foods and the diet. Experientia, N°40, pp 152.

- (40) -**Dabeka, R.W., McKenzie, A.D. Lacroix, G.M.A. (1987)**. Dietary intakes of lead, cadmium, arsenic and fluoride by Canadian adults: a 24-hour duplicate diet study. *Food Addit. Contam.*, N° 4(1): pp 89.
- (41) -**Gartrell, M.J., Craun, J.C., Podrebarac, D.S. Gunderson, E.L. (1984)**. Pesticides, selected elements and other chemicals in infant and toddler diet samples. October 1978 – September 1979. *Assoc. J. Off. Anal. Chem.*, N° 67(1): pp 176
- (42) -**Podrebarac, D. Pesticide, S. (1984)**. metal, and other chemical residues in adult diet total samples (XIV). October 1977 – September 1978. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, N° 67: pp 176.
- (43) -**U.S. Environmental Protection Agency. (1985)**. Cadmium. Health advisory draft, Office of Drinking Water.
- (44) -**Armstrong, V.C., Holliday, M.G. Schrecker, T.F. (1981)**. Tap water consumption in Canada. Environmental Health Directorate Report 82-EHD-80, Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social, Ottawa.
- (45) -**Friberg, L., Piscator, M., Nordberg, G.F., Kjellstrom, T. (1974)**. Cadmium in the environment. 2e édition. CRC Press, Cleveland, OH.
- (46) -**Nordberg, G.F. (1974)**. Health hazards of environmental cadmium pollution. *Ambio*, N° 3: pp 55.
- (47) -**Elinder, C. Kjellstrom, G., T., Friberg, L. (1976)**. Cadmium in kidney cortex, liver, and pancreas from Swedish autopsies. *Arch. Environ. Health*, N° 31: pp 292, cité au renvoi 38.
- (48) -**Hallenbeck, W. Human, H. (1984)**. health effects of exposure to cadmium. *Experientia*, N° 40: pp136.
- (49) -**Solomon, R.L., Hartford, J.W. (1976)**. Lead and cadmium in dusts and soils in a small urban community. *Environ. Sci. Technol.*, N° 10: pp773.
- (50) – **Ramade, F., (2000)** « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ed science International, Paris, pp110.
- (51) – **Atkins, P.W., (1994)**. physical chemistry, 5Th Edition, Oxford University Press, Oxford, pp25-30.
- (52) -**Krou N.J. (2010)**. Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel ad-ox d'élimination de polluants organiques. Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse. France.

- (53) -Cardot C., (2010). Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris.
- (54) -Bouziane N. (2007). Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de Constantine. Algérie.
- (55) -Sun L.M., Meunier F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, N° 2730-1, pp.1-16.
- (56) -Bellir K., (2002). Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère.
- (57) Dechow, F. J. (1989). «Separation and purification techniques in biothechnology. Noyes Publications».
- (58) -Brunauer S. (1943). The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption. Oxford University press, United States, pp511.
- (59) -Keller, J. U., Staudt, R (2005). «Gas adsorption equilibria, Experimental Methods Adsorptive Isotherms». Springer.
- (60) -Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc, N° 40, pp. 1361-1367,
- (61) -Duong D.D. (1998). Adsorption analysis: equilibrium and kinetics. Series on Chemical Engineering. Imperial College Press. London.
- (62) -Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966). Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fund. N° 5, pp. 212-223.
- (63) -Freundlich, H.M.F. (1906). Uber die adsorption in losungen. Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig), N° 57 (A), pp. 385-470.
- (64) – Zabbat, N. (2000). Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturels traités, Mémoire de magister, Université de Annaba,
- (65) – Grim, R. E., (1968) Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, pp 596.
- (66) – Abdelouahab, C., Ait Amar, H., Obretenov, T. Z., Gaid, A., (1988) Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. analisis, N° 16, pp292-299.

- (67) -**Katti, D.R., Shanmugasundaram, V., (2001)**. Influence of swelling on the microstructure of expansive clays, *Can. Geotech. N° 38*, pp 175-182.
- (68) -**Eren E. (2008)**. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials, N° 159*, pp. 235–244.
- (69) – **Norrish, K., (1954)** The swelling of montmorillonite, *Disc. Faraday Soc. N° 18*, pp120-134.
- (70) - **Ben Rhaïem, H., Tessier, D. Pons, C. H., (1986)** Comportement hydrique et evolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals, N° 21*, pp9-29.
- (71) – **Luckham, P. F., Rossi, S., (1999)** Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci. N° 82*, pp43-92.
- (72) - **Viallis-Terrisse, H., (2000)** Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- (73) -**Wakim J. (2005)**. Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat en technique et économie de l'exploitation du sous-sol. Ecole des Mines de Paris, France.
- (74) -**Özcan A.S., Özcan A. (2004)**. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science, N° 276*, pp. 39–46,
- (75) - **Markou, G. V. J. Inglezakis, Mitrogiannis, D., Efthimiopoulos, I., Psychoyou, M., Koutsovitis, P., Muylaert, K., Baziotis, I. (2016)**, Sorption mechanism(s) of orthophosphate onto Ca (OH)<sub>2</sub> pretreated bentonite. *RSC Adv., Journal, N° 6*, pp. 22295-22305.
- (76) -**Moharami S., Mohsen J., (2105)** Use of modified clays for removal of phosphorus from aqueous solutions. *Environ Monit Assess. Journal, N° 187*, pp. 639-650.
- (77) -**Siéwé J.M., Woumfo E.D., Djomgoue P., Njopwouo D. (2015)**. Activation of clay surface sites of Bambouto's Andosol (Cameroon) with phosphate ions: Application for copper fixation in aqueous solution. *Applied Clay Science, Vol. N° 114*, pp. 31–39.

- (78) -Essomba E.S., Nsami J.N., Belibi P.D., Tagne G.M., Mbadcam J.K., (2014). Adsorption of Cadmium (II) Ions from Aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite. Pure and Applied Chemical Sciences, Vol. N°2 (1), pp. 11 – 30.
- (79) -Yan L., Shan X., Wen B., Owens G., (2008). Adsorption of cadmium onto Al<sub>13</sub>-pillared acid-activated montmorillonite. Journal of Hazardous Materials N°156, pp. 499–508.
- (80) – Deribere, M., Esme, A., (1941). La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois Ed. Dunod, N°25, pp175-198.
- (81) – ACHOUR, S., YUCEF, L. (2003). Élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 02, Université de Biskra,
- (82) -Lagergren S. Svenska B.K (1998). Zur theories der sogenannten adsorption geloesterstoffe, VeternskapsakadHandlingar, N°24-4 pp 1-39.
- (83) – Ho, Y. S., McKay, G., (1999) Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat Equilibrium and kinetics, Trans. IChem E, part B, N° 77 pp 165.
- (84) -WEBER W.J., MORRIS J.C. (1962). Advances in water pollution research: Ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Symp., 2. 231-266.
- (85) –Deng L., Shi Z. (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg-Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. Journal of alloys and compound, N°637, pp. 188-196, doi : 10.1016/j.jallcom.2015.03.022.
- (86) -Arivoli S, Thenkuzhalib M, Prasath PMD (2009). Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. Orbital, N°1: pp138-155.
- (87) -Yucef L, Achour S (2014). Elimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates). Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Ouvrage édité par Presses Académiques Francophones, 208 pages. Lieu d'édition : Sarrebruck, Allemagne ISBN : 978-3-8381-4406-1.
- (88) -Larakeb M, Yucef L, (2016).Élimination du zinc par des procédés physico-chimiques: Application de l'adsorption et de la coagulation-floculation, Ouvrage édité par Presses Académiques Francophones, 176 pages Lieu d'édition : Sarrebruck, Allemagne ISBN-13: 978-3841639189.

- (89) -Ouakouak A.K., Youcef L. (2016).** Phosphates Removal by Activated carbon.  
Sensor Letters journal, Vol 14 N° 6, pp. 600-605, doi : 10.1166/sl.2016.3664.