

III-1 Introduction

Divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle avaient l'aptitude de fixer des quantités importantes de métaux lourds à partir de solutions aqueuses (Cousin, 1980; Abdelouhab et al., 1987; Ulmanu et al., 2001; Abollino et al., 2003). Il en est de même pour l'élimination des phosphates (Ioannou et al., 1994; Boulmoukh et al., 2003; Benzizoune et al., 2004).

Dans ce chapitre, nous allons examiner les pouvoirs de rétention des deux bentonites de Maghnia et de Mostaghanem, déjà testées vis-à-vis de fluor, vis-à-vis du cadmium et des phosphates en vue de leur élimination.

Après une description de la procédure expérimentale suivie, la première étape a consisté à tester les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem en vue de la rétention de solutions de cadmium en eau distillée. Différents paramètres réactionnels ont été considérés et variés. Ainsi, l'influence du temps de contact entre l'argile et le cadmium, des masses de bentonite introduites, des teneurs initiales en cadmium, du pH des solutions et la présence des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et PO_4^{3-} a été observée sur les rendements d'élimination du cadmium.

La seconde étape des essais d'élimination du cadmium a été consacrée à l'incidence d'un paramètre particulier aux eaux algériennes et notamment celles du sud algérien. Il s'agit de l'impact de la présence de sels minéraux dans les eaux sur l'efficacité du procédé d'adsorption du cadmium sur la bentonite. Pour cela, les essais ont été conduits sur des solutions de cadmium dissous dans les eaux souterraines de minéralisation variable.

Les essais préliminaires d'élimination des phosphates ont été limités à l'étude de la cinétique d'élimination des phosphates (5 mg/l) sur solutions synthétiques d'eau distillée. Ceci en utilisant les deux bentonites à l'état brut et activées chimiquement.

III-2 Procédure expérimentale

III-2-1 Solutions mères de chlorure de cadmium

La solution mère de cadmium est préparée à raison de 1 g/l de cadmium par utilisation du sel CdCl_2 (Cf. Chapitre I; partie II).

III-2-2 Solutions mères de phosphates

En utilisant le sel Na_2HPO_4 de poids moléculaire 141,96 g/mole, nous avons préparé une solution mère de 1000 mg PO_4^{3-} / l d'eau distillée. Cette solution a été utilisée pour la préparation des solutions synthétiques plus diluées en eau distillée.

III-2-2 Description des milieux de dilution du cadmium

Les caractéristiques de l'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais sont déjà décrites dans les chapitres précédents. Par contre, les eaux minéralisées sont représentées par l'eau d'Ifri, eau de source commercialisée et par deux eaux de forage destinées à l'alimentation en eau potable et provenant de la région de Biskra (Sidi Khelil et Bir Naâm). Le tableau 65 présente les principales caractéristiques physico-chimiques de ces eaux.

Tableau 65: Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution du cadmium

Eaux	pH	Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)	TAC ($^{\circ}\text{F}$)	TH ($^{\circ}\text{F}$)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Cl^{-} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	PO_4^{3-} (mg/l)	Cd^{2+} ($\mu\text{g/l}$)
Ifri	7,87	550	21	48	144	29	68	42	0,64	nd
Sidi Khelil	7,65	1330	18	86	218	76	135	580	0,58	nd
Bir Naâm	7,71	1470	17	96	208	106	205	330	0,78	nd

nd : non détecté

III-2-3 Bentonites testées

Les argiles que nous avons utilisées sont les bentonites de Maghnia et de Mostaghanem. Les caractéristiques de ces deux matériaux à l'état brut (Tableaux 29 et 30) ainsi que la méthode d'activation chimique de la bentonite ont été déjà décrites dans le chapitre III de la partie I.

III-2-4 Méthodes de dosages

Comme indiqué dans le chapitre précédent, le cadmium en solution a été dosé en utilisant une méthode potentiométrique grâce à une électrode spécifique.

Pour les phosphates nous avons opté pour la méthode colorimétrique en utilisant un photomètre PALINTEST dont la gamme de détection des phosphates est entre 0 et 4 mg/l.

Les paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses (pH, conductivité, TH, TAC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-}) sont déterminés par les méthodes standard d'analyse (Tardat-Henry, 1984; Rodier, 1996).

III-2-5 Description des essais d'adsorption

III-2-5-1 Cadmium

Les essais sont réalisés en réacteur statique par mise en contact de 500 ml de solutions de cadmium avec des doses croissantes (0,1 à 10 g/l) de chacune des bentonites brutes, non traitées (Maghnia et Mostaghanem). Les solutions sont agitées durant 06 heures en solutions synthétiques d'eau distillée et pendant 27 heures en solutions synthétiques d'eaux minéralisées. Les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage du cadmium résiduel permettent de suivre les cinétiques d'adsorption du cadmium sur la bentonite. Le temps d'équilibre est déterminé à partir du moment où la concentration de cadmium en solution reste constante et au-delà duquel l'on peut observer une désorption de l'élément.

Les échantillons de solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 μm de porosité. On effectue ensuite la mesure du potentiel correspondant à la teneur de cadmium résiduel.

Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels ont été variés. L'influence de la dose de bentonite (0,1 à 10 g/l), du temps d'agitation (2 minutes à 6 heures) ainsi que la teneur initiale en cadmium (0,5 à 50 mg/l) a été observée sur l'efficacité du procédé d'adsorption du cadmium en eau distillée. L'effet du pH a été aussi considéré en ajustant le pH initial des solutions de cadmium et en le maintenant constant tout au long de l'essai (pH égal 4 à 10).

L'influence des ions Ca^{2+} (0 à 600 mg/l), Mg^{2+} (0 à 600 mg/l), PO_4^{3-} (0 à 20 mg/l) a été examiné sur des solutions de cadmium (20 mg/l) en eau distillée enrichie par des teneurs croissantes en ces éléments séparément. Les essais ont été ensuite poursuivis par l'étude de l'influence de la minéralisation totale en préparant et en testant des solutions de cadmium (20 mg/l) en eaux minéralisées dont les caractéristiques ont été précédemment décrites (Ifri, Sidi Khelil, Bir Naâm). L'influence de la dose de bentonite (0,1 à 10 g/l) ainsi que de la cinétique d'adsorption a été observée.

III-2-5-2 Phosphates

Les essais sont réalisés en réacteur statique par mise en contact de 1000 ml de solution de phosphates (5 mg/l) avec une masse constante de bentonite (2 g/l). Les solutions synthétiques de phosphates sont agitées durant 27 heures. Les prélèvement au cours du temps ainsi que le dosage des ions PO_4^{3-} résiduelles permettent de suivre les cinétiques d'adsorption des phosphates sur la bentonite. Les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sous vide à

l'aide d'une membrane à 0,45 μm de porosité. On effectue ensuite la mesure du pH et la teneur résiduelle de l'élément.

Dans ce cas de traitement, nous avons limité nos essais seulement au suivi de la cinétique d'adsorption des PO_4^{3-} sur les deux bentonites de Maghnia et Mostaghanem (à l'état brut et activées chimiquement pendant 1 heure à des rapports acide / bentonite égaux à 0,2 puis 0,6)

III-3 Résultats des essais d'élimination du cadmium

III-3-1 Effet de la dose de bentonite sur l'évolution des cinétiques d'adsorption

Les cinétiques des réactions sont suivies pour une teneur initiale constante en cadmium (20 mg/l) et pour des doses variables de chaque bentonite (0,1 à 10 g/l).

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évolution de la teneur résiduelle de cadmium (Cdr en mg/l) et par le calcul du rendement d'élimination de cet élément.

Nous représentons sur la figure 47 l'évolution du rendement à la fois en fonction du temps d'agitation (2 minutes à 6 heures) et en fonction de la dose de bentonite.

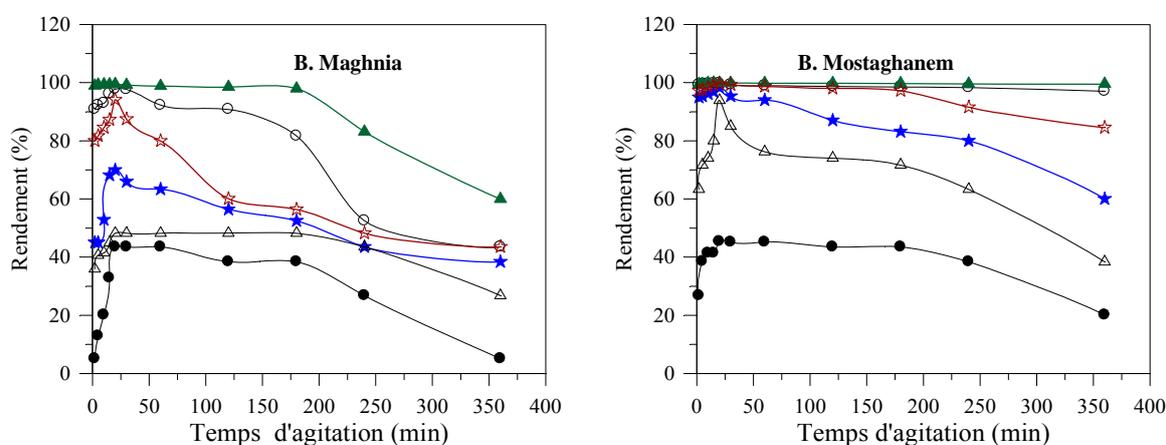


Figure 47 : Cinétiques d'élimination du cadmium en eau distillée pour des doses variables en bentonite. (●) 0,1 g/l ; (Δ) 1 g/l ; (★) 2 g/l ; (☆) 4 g/l ; (○) 6 g/l ; (▲) 10 g/l

L'examen des résultats obtenus permet de déduire que la cinétique de fixation du cadmium sur les bentonites est très rapide en eau distillée. Le temps d'équilibre peut être estimé à 20 minutes d'agitation quelque soit le type de bentonite (Maghnia ou Mostaghanem) et pour toutes les doses d'adsorbant testées. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption du cadmium et donc au minimum des teneurs en cadmium résiduel. Au-delà de ce

laps de temps, nous pouvons néanmoins observer une remontée des teneurs du cadmium en solution, caractéristique d'une désorption du polluant par les bentonites.

L'évolution des cinétiques de fixation du cadmium sur les argiles démontre avant tout la réversibilité des échanges mis en jeu et la nature physique des interactions bentonite-cadmium. Diverses études réalisées sur des métaux tels que le cuivre, le zinc ou le mercure confirment la rapidité des réactions de rétention de ces éléments sur les argiles (Steger, 1973; Bendjama, 1982).

Sur des sédiments, la fixation de métaux tels que le cadmium, le zinc et le cuivre est également relativement rapide et la fixation se déroule en quelques heures. Toutefois, cette réaction aboutit à un état de pseudo-équilibre. Cette perturbation de l'équilibre par des phases d'adsorption et de désorption successives pourrait être attribuée aux différences d'énergie de liaison site sédimentaire/métal, résultat de la variation en sédiment (Serpaud et al., 1994).

Au cours de nos essais, nous avons pu observer un phénomène similaire. Pour une dose constante de bentonite, le relargage du cadmium fixé est observé lorsque l'agitation est prolongée au-delà de 20 minutes. Ce phénomène est d'autant plus important que la dose d'adsorbant est faible. Cet aspect peut s'expliquer par le fait que les argiles sont capables d'adsorber certains cations et de les fixer sous forme échangeable ultérieurement (Alloway, 1995; Gadras, 2000; Achour et Youcef, 2004). Le relargage des ions adsorbés peut ensuite se produire s'il y'a un déplacement des équilibres entre les différentes formes ioniques de l'élément dans l'eau. Le pH pourrait jouer un rôle important dans le déplacement de l'équilibre.

En effet, nous avons pu observer, tout au long de l'agitation, et pour tous les essais, une diminution du pH entre 2 minutes et 6 heures (Tableau 66).

Tableau 66: Evolution du pH en fonction du temps d'agitation
(dose de bentonite égale à 2 g/l)

Temps d'agitation (min)		2	10	20	60	120	240	360
pH	Maghnia	9,41	9,04	8,79	8,59	7,85	7,65	7,46
	Mostaghanem	9,63	9,08	8,97	8,84	8,26	8,06	7,82

Cette diminution du pH des suspensions argileuses pourrait s'expliquer par une migration d'ions H^+ de la phase solide argileuse vers la solution. De même, le passage d'ions Al^{3+} en solution peut expliquer également la baisse du pH engendrée par la réaction d'hydrolyse :



Le tableau 67 illustre cet aspect et montre une augmentation de l'aluminium résiduel en solution d'une part en relation avec la dose de bentonite utilisée et la composition chimique de l'argile d'autre part.

Tableau 67 : Effet de l'agitation sur la dissolution d'aluminium et de silice

Dose de bentonite (g/l)	Bentonite de Maghnia			Bentonite de Mostaghanem		
	0,1	2	6	0,1	2	6
SiO ₂ (mg/l)	1,84	2,7	4	2,24	5,16	8
Al ³⁺ (mg/l)	0	0,49	0,56	0	0,02	0,14

Le pH pourrait donc notablement influencer la fixation du cadmium sur la bentonite comme il est signalé pour d'autres métaux tels que le zinc (Cousin, 1980) ou le cuivre (Steger, 1973). L'augmentation du pH pourrait améliorer l'adsorption de certains cations métalliques (Abdelouahab et al., 1987; Serpaud et al., 1994; Abollino et al., 2003)

Le tableau 68 montre que le pH à l'équilibre accuse des valeurs croissantes au fur et à mesure de l'augmentation de la dose de chacune de bentonite.

Tableau 68 : Evolution du pH en fonction de la dose de bentonite (t = 20 min)

Dose de bentonite (g/l)		0,1	1	2	4	6	8	10
pH	Maghnia	6,25	7,78	8,79	9,60	9,83	9,99	10,41
	Mostaghanem	7,80	8,11	8,97	10,17	10,39	10,66	10,71

En parallèle, nous observons une nette amélioration des rendements d'élimination du cadmium, qui peut être liée à la formation supplémentaire des formes hydratées du cadmium telles que Cd(OH)⁺ ou Cd(H₂O)₂²⁺ qui s'adsorbent plus facilement que Cd²⁺ sur les sites négatifs de la bentonite.

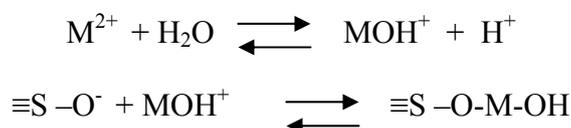
La présence de charges à la surface du solide (la bentonite dans notre cas) provient soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (remplacement d'un ion trivalent par un ion divalent), soit de réactions chimiques de surface telles que (Gadras, 2000):



S: Fe, Mn, Al, Si

Selon Gadras (2000), l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des sols montre que l'association formée entre l'ion adsorbé et l'argile est faible. En raison de cette faible association, les ions adsorbés, sont facilement échangés avec d'autres cations en solution. C'est ce qu'on appelle une adsorption non spécifique. Ces mêmes ions adsorbés peuvent être mis en solution suite à un apport d'ions compétiteurs présentant de plus grandes affinités pour l'argile. L'augmentation de la force ionique favorise également l'échange ionique.

Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement d'oxydes ou d'hydroxydes de fer d'aluminium ou de manganèse (Alloway, 1995). En effet cette adsorption spécifique peut être décrite selon le processus suivant (Basta et Tabatabai, 1992; Gadras, 2000):



M: metal

De plus, après avoir été adsorbés à la surface du minéral, les métaux lourds peuvent diffuser à l'intérieur de l'argile puis il se produit une adsorption interne (Alloway, 1995). Le pH est le principal paramètre pouvant influencer la stabilité de ces liaisons et par suite favoriser ou nuire à ce mécanisme de fixation.

Par ailleurs, il faut noter que l'utilisation de la bentonite calcique de Mostaghanem aboutit dans tous les cas à de meilleurs rendements d'élimination du cadmium que la bentonite sodique de Mostaghanem. Ceci est illustré par la figure 48 et les résultats du tableau 69 qui présentent les valeurs du cadmium résiduel, du rendement et du pH obtenus à l'optimum du traitement, à 20 minutes d'agitation.

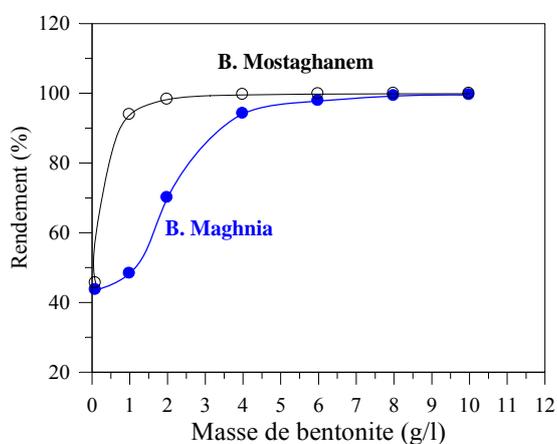


Figure 48 : Effet de la dose de bentonite sur les rendements d'élimination du cadmium en eau distillée ($C_{do} = 20 \text{ mg/l}$; $t = 20 \text{ minutes}$)

Tableau 69 : Résultats optima de l'élimination du cadmium par adsorption sur des doses variables de bentonite.

Masse de bentonite (g/l)		0,1	1	2	4	6	8	10
Bentonite de Maghnia	Cadmium résiduel (mg/l)	11,29	10,35	6,00	1,17	0,44	0,15	0,10
	Rendement (%)	43,55	48,25	70,00	94,15	97,80	99,25	99,50
	pH	6,25	7,78	8,79	9,60	9,83	9,99	10,41
Bentonite de Mostaghanem	Cadmium résiduel (mg/l)	10,90	1,23	0,35	0,08	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
	Rendement (%)	45,25	93,85	98,25	99,6	99,81	99,86	99,91
	pH	7,80	8,11	8,97	10,17	10,39	10,66	10,71

Les différences observées entre les rendements d'élimination du cadmium par les deux bentonites résulteraient essentiellement de la teneur du cation majoritaire et de sa taille. Pour la bentonite de Mostaghanem, le cation prédominant est le calcium qui présente une capacité de s'entourer d'un plus grand nombre de molécules d'eau que le sodium (Grim, 1968). Cette meilleure solvatation permet un écartement plus grand des feuillets et peut conduire à une capacité d'échange de cations plus importante (Cousin, 1980).

De même, compte tenu des pH atteints (Tableau 69) pour des doses de bentonite élevées (supérieures à 2 g/l), un phénomène de précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde peut aussi se produire. Les mêmes hypothèses sont formulées lorsque l'adsorption du zinc ou du cuivre sur la bentonite est considérée (Cousin, 1980; Abdelouahab et al., 1987; Abollino et al., 2003).

D'après Sposito (1989), la précipitation et la co-précipitation font partie des principaux mécanismes de rétention des éléments traces métalliques dans les sols. Elles correspondent au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les phénomènes de précipitation peuvent avoir lieu sur la surface des phases solides du sol ou dans la phase aqueuse interstitielle du milieu. Sur les phases solides, elles se traduisent soit par un accroissement de la surface du solide, soit par la formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel. A la surface des particules, des réactions de précipitation ont lieu quand le transfert de solutés de la phase aqueuse vers l'interface se traduit par l'accumulation d'une nouvelle substance sous forme d'une nouvelle phase solide soluble (Young et al., 1992).

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée d'un agent chimique conjointement avec d'autres éléments (Alloway, 1995). Cela se produit quand par exemple les

alumino-silicates précipitent et incorporent du cadmium dans leurs structures pour remplacer l'aluminium (Gadras, 2000).

La précipitation comme la co-précipitation sont des phénomènes réversibles, pouvant intervenir à la fois dans les procédés de rétention ou de désorption des éléments métalliques traces, car ils dépendent de paramètres pouvant être modifiés lors de changements des conditions physico-chimiques du milieu comme le pH et la concentration d'éléments en solution (Gadras, 2000)

III-3-2 Isothermes d'adsorption

En considérant les résultats d'élimination du cadmium en fonction de la masse de l'adsorbant, nous avons pu exploiter les résultats selon les lois de Freundlich et de Langmuir. Sur la figure 49 nous présentons les deux isothermes aussi bien en utilisant la bentonite de Mostaghanem que de Maghnia.

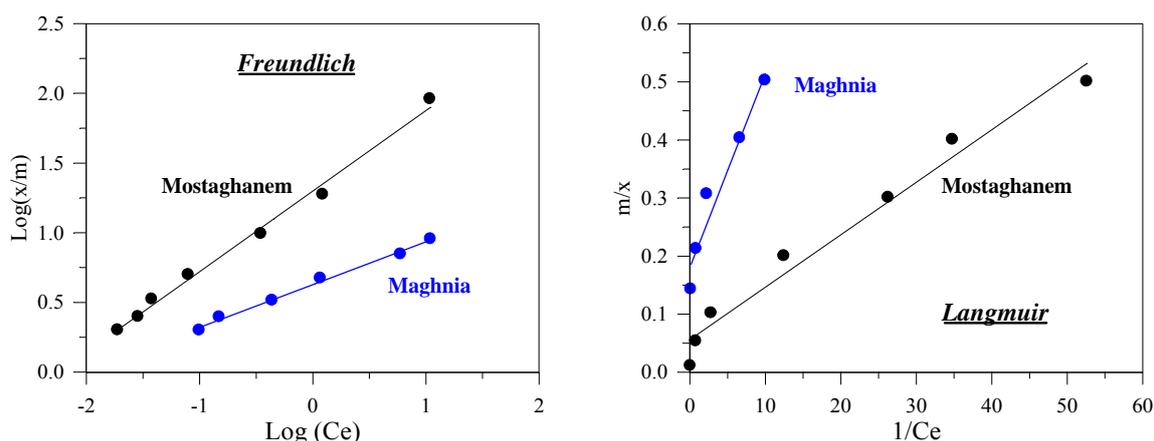


Figure 49 : Isothermes de Freundlich et de Langmuir en eau distillée

Les droites obtenues avec un bon coefficient de corrélation montrent que dans nos conditions expérimentales, l'adsorption du cadmium en eau distillée suit les deux lois précitées d'une façon satisfaisante pour les deux types de bentonite. Les différents paramètres relatifs à ces lois sont regroupés dans le tableau 70 .

Tableau 70 : Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir

Bentonite	Freundlich			Langmuir		
	n	k	Corrélation (%)	q_m (mg/g)	b (l/mg)	Corrélation (%)
Maghnia	3,26	4,25	99,40	5,54	5,41	96,53
Mostaghanem	1,73	19,93	99,290	17,82	6,21	97,31

On constate également une meilleure adsorbabilité dans le cas de la bentonite de Mostaghanem par rapport à celle de Maghnia. En particulier, les valeurs des capacités maximales q_m sont de 17,82 mg/g et 5,54 mg/g respectivement pour la bentonite de Mostaghanem et de Maghnia. Abdelouahab et al. (1987) et Ulmanu et al. (2003) confirment également que l'adsorption du cadmium sur la bentonite peut être décrite par les lois de Langmuir et de Freundlich. Quant à Cousin (1980), elle signale que la loi de Freundlich est bien suivie lors des essais d'adsorption du cadmium sur différentes doses de bentonite.

III-3-3 Effet de la teneur initiale en cadmium

Nous avons réalisé cet essai pour des teneurs initiales en cadmium variant de 0,5 à 50 mg/l. La dose de bentonite introduite est de 2 g/l.

Selon les résultats représentés sur la figure 50, nous pouvons constater que les rendements s'améliorent progressivement jusqu'à une teneur initiale en cadmium de 10 mg/l pour les deux bentonites utilisées. Au-delà, il y a une diminution du rendement qui peut être liée à la baisse du pH, comme le montrent les résultats regroupés dans le tableau 71.

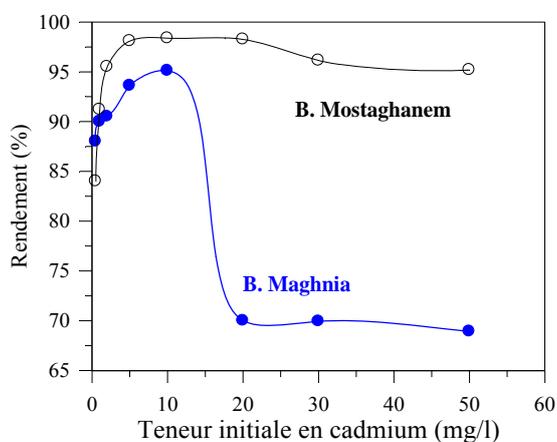


Figure 50 : Variation du rendement d'élimination du cadmium par adsorption sur bentonite en fonction de la teneur initiale en cadmium

Tableau 71: Effet de la teneur initiale en cadmium sur l'adsorption sur la bentonite de Maghnia et de Mostaghanem

Teneur initiale en cadmium (mg/l)		0,5	1	2	5	10	20	30	50
Bentonite de Maghnia (2 g/l)	Cadmium résiduel (mg/l)	0,06	0,10	0,19	0,32	0,49	6	9,02	15,54
	Rendement (%)	88,00	90,00	90,50	93,60	95,10	70	69,93	68,92
	pH	9,12	9,00	9,01	9,04	8,97	8,79	8,70	8,45
Bentonite de Mostaghanem (2g/l)	Cadmium résiduel (mg/l)	0,08	0,088	0,09	0,096	0,102	0,35	1,16	2,41
	Rendement (%)	84,00	91,20	95,50	98,08	98,36	98,25	96,13	95,18
	pH	9,68	9,55	9,53	9,51	9,46	9,38	9,22	9,13

D'après les résultats obtenus par Ulmanu et al. (2003), pour des concentrations initiales en cadmium plus élevées (65 à 200 mg/l) que celle que nous avons testées (0,5 à 50 mg/l), il s'est avéré que les rendements d'élimination diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale de l'élément. Ce traitement a été effectué en introduisant 20 g d'une bentonite calcique par litre de solution.

III-3-4 Effet du pH

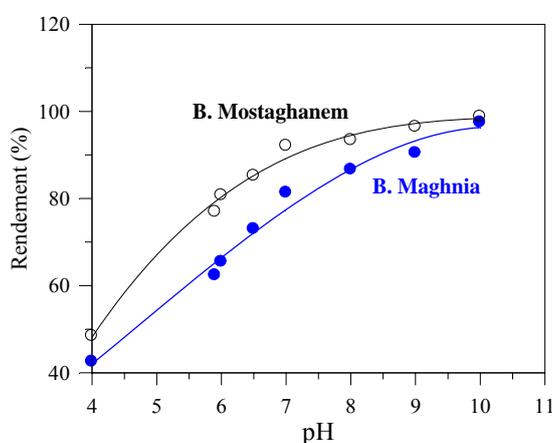
Selon la bibliographie et les résultats obtenus précédemment, le pH représente un paramètre important lors de l'élimination du cadmium sur les argiles.

Pour étudier l'effet de ce paramètre sur le déroulement de la réaction de fixation du cadmium sur la bentonite, nous avons réalisé des essais d'adsorption du cadmium (20 mg/l) en présence de 2 g de bentonite par litre. Pendant 20 minutes d'agitation, le pH a été maintenu constant en ajoutant du NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M). La gamme de pH a été variée de 4 à 10.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 72. Sur la figure 51 nous présentons l'évolution des rendements d'élimination du cadmium à différents pH. Ces résultats mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un pH égal à 7, notamment pour la bentonite de Maghnia. Par ailleurs, ces résultats confirment que la bentonite calcique aboutit à une meilleure adsorption du cadmium que la bentonite sodique de Maghnia.

Tableau 72: Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur la bentonite de Maghnia

pH		4	5,9	6	6,5	7	8	9	10
Bentonite de Maghnia	Cadmium résiduel (mg/l)	11,49	7,52	6,90	5,40	3,72	2,66	1,90	0,50
	Rendement (%)	42,55	62,40	65,50	73,00	81,40	86,70	90,50	97,50
Bentonite de Mostaghanem	Cadmium résiduel (mg/l)	10,31	4,60	3,84	2,94	1,57	1,31	0,70	0,23
	Rendement (%)	48,45	77	80,80	85,30	92,15	93,45	96,50	98,85

**Figure 51:** Effet du pH sur les rendements d'élimination du cadmium

L'effet du pH sur l'adsorption des métaux a été particulièrement étudié (Basta et Tabatabai, 1992; Serpaud et al, 1994; Altin et al., 1999; Abollino et al., 2003; Srivastava et al., 2004).

Une augmentation systématique du taux d'adsorption est notée dans le cas du cadmium (75/90%), du cuivre (70/90%) pour des pH variant de 5 à 8.

Des expériences de référence réalisées en absence de sédiment ou d'adsorbant avec une solution de chaque métal révèle qu'une précipitation chimique partielle n'apparaît qu'à partir de pH égal à 9 (Serpaud et al., 1994). De ce fait, l'évolution du cadmium au cours de nos essais peut être interprétée ainsi:

- A faible pH (inférieur à 6) il y'a compétition entre les ions H^+ en solution et les ions Cd^{2+} . Ce sont les H^+ qui sont préférentiellement fixés. Il y'aurait également compétition entre les ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} relargués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide (Cousin, 1980).

- A pH élevé (supérieur à 6), il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux argileux (Serpaud et al., 1994). D'après Cousin (1980), les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente.



Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives.

Tesseir et al.(1990) et Abollino et al.(2003) indiquent par contre que l'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates et par conséquent l'adsorption du métal sur ces phases en suspension.

III-3-5 Effet des ions calcium, magnésium et phosphates

Nos essais ont été réalisés avec des sels de calcium ($\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) de magnésium ($\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) et de phosphates (KH_2PO_4). Ainsi, pour une solution synthétique d'eau distillée contenant 20 mg/l de Cd^{2+} et traitée avec 2 g/l de bentonite pendant 20 min nous pouvons constater que:

- l'augmentation de la teneur de l'un des deux ions calcium ou magnésium de 0 à 600 mg/l inhibe l'élimination du cadmium dans le cas du traitement avec les deux bentonites (Figure 52). Cette inhibition est plus marquée dans le cas de la bentonite sodique de Maghnia. Il semble que plus la dureté de l'eau augmente plus le rendement d'élimination du cadmium est moindre (Youcef et Achour, 2004). Ceci rejoint la constatation faite par Lagerwerf et Brower (1972), que l'adsorption du cadmium sur les argiles diminue quand les concentrations des ions aluminium et calcium dans les eaux augmentent.

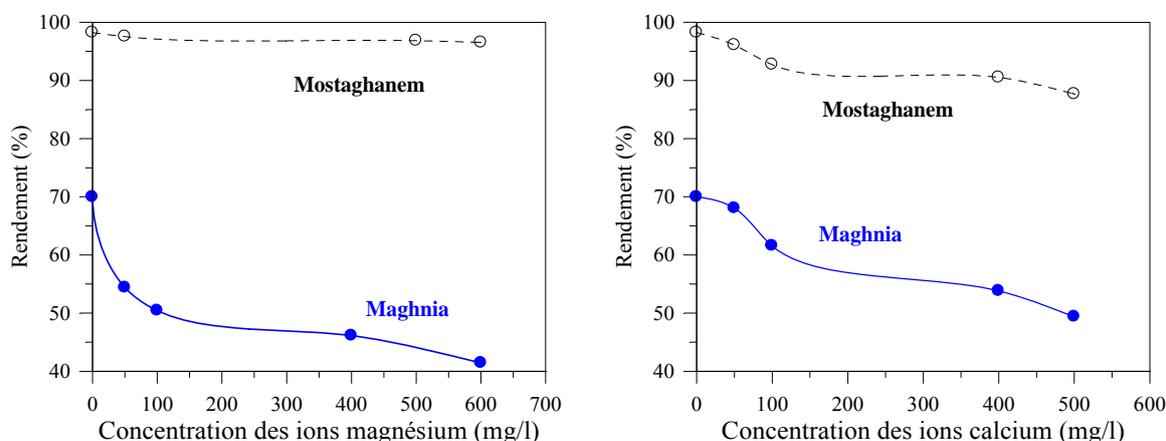


Figure 52: Variation du rendement d'élimination du cadmium par utilisation de bentonite en fonction de la concentration du magnésium et du calcium en eau distillée

- la présence de teneurs croissantes de phosphates, de 0 à 20 mg/l, a un rôle inhibiteur sur l'élimination du cadmium (Figure 53).

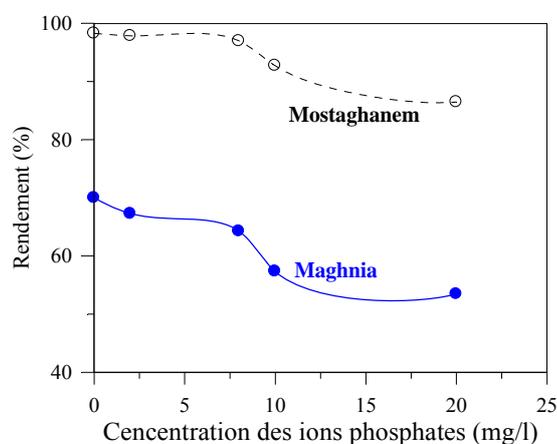
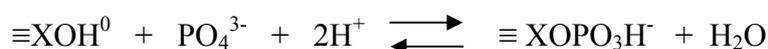


Figure 53 : Variation du rendement d'élimination du cadmium par utilisation de bentonite en fonction de la concentration des ions phosphates en eau distillée

Le rôle inhibiteur peut s'expliquer par l'occupation des sites de l'argile par les ions phosphates en formant des complexes de surface (Sarkar et al., 2000). En se basant sur les modèles proposés par ces derniers auteurs on peut écrire :



X: Si ou Al

Nos résultats montrent que la quantité de phosphates fixée par l'argile de Maghnia est supérieure à celle fixée par la bentonite de Mostaghanem. Ce résultat sera confirmé par les essais réalisés sur l'élimination des phosphates et présentés dans le paragraphe suivant.

Le tableau 73 montre ainsi que les teneurs résiduelles en phosphates en solution sont plus faibles lorsque le cadmium est éliminé par adsorption sur la bentonite de Maghnia. La quantité de phosphates fixée par cette bentonite serait supérieure à celle retenue par la bentonite de Mostaghanem. La bentonite de Maghnia aurait donc plus d'affinité vis-à-vis des ions phosphates et le cadmium sera moins retenu en présence de teneurs constantes en ces ions.

Tableau 73: Teneurs en cadmium et phosphates résiduels en solution pour des ajouts variables en phosphates au cours des essais d'adsorption du cadmium sur bentonite

		PO_4^{3-} rajouté (mg/l)	0	2	8	10	20
Maghnia	Cd résiduel (mg/l)		6	6,55	7,15	8,53	9,31
	PO_4^{3-} résiduel (mg/l)		1,14	1,62	1,92	3,44	8,4
Mostaghanem	Cd résiduel (mg/l)		0,35	0,43	0,61	1,46	2,71
	PO_4^{3-} résiduel (mg/l)		1,4	1,68	5,36	6,4	12,2

III-3-6 Influence de la minéralisation du milieu de dilution

Les essais ont pour objectif de tester l'impact des sels minéraux présents dans les eaux de dilution du cadmium (Eaux d'Ifri, de Sidi Khelil et de Bir Naâm), ceci par rapport au pouvoir adsorbant de chacune des bentonites considérées précédemment. La teneur initiale du cadmium (Cdo) de chacune de ces eaux a été fixée à 20 mg/l.

Les solutions de cadmium sont soumises au contact avec de doses croissantes en bentonites (0,1 à 10 g/l), tout comme en eau distillée. Pour chaque dose de bentonite testée, la cinétique d'élimination du cadmium a été suivie pour des temps allant jusqu'à 27 heures.

Les figures 54 et 55 représentent l'évolution de la teneur du cadmium résiduel en fonction du temps d'agitation pour l'eau d'Ifri dans le cas du traitement par les deux bentonites à des doses variables (0,1; 2 et 6 g/l). La même évolution du cadmium résiduel a été observée en utilisant les eaux de Sidi Khelil et Bir Naâm.

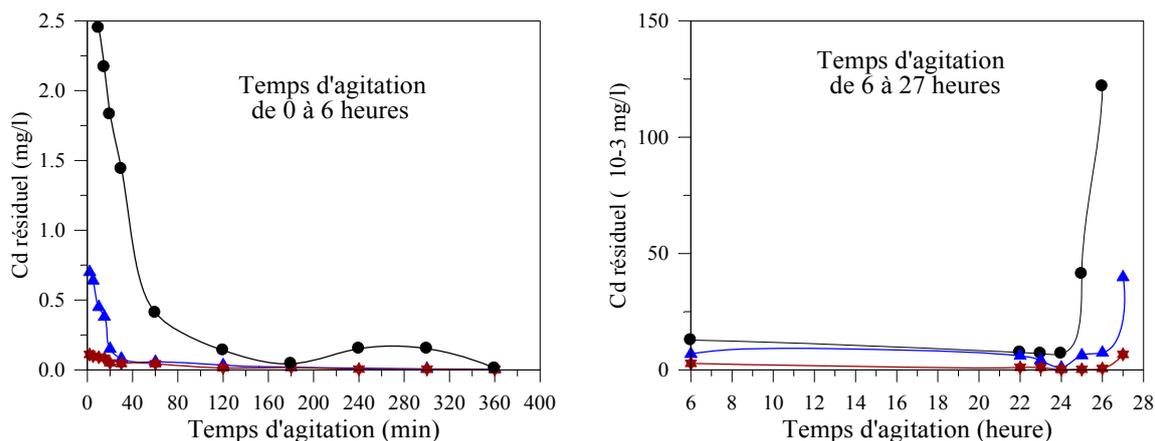


Figure 54: Cinétique d'élimination du cadmium en eau d'Ifri pour des doses variables de la bentonite de Maghnia. (●) 0,1 g/l ; (▲) 2 g/l ; (★) 6 g/l

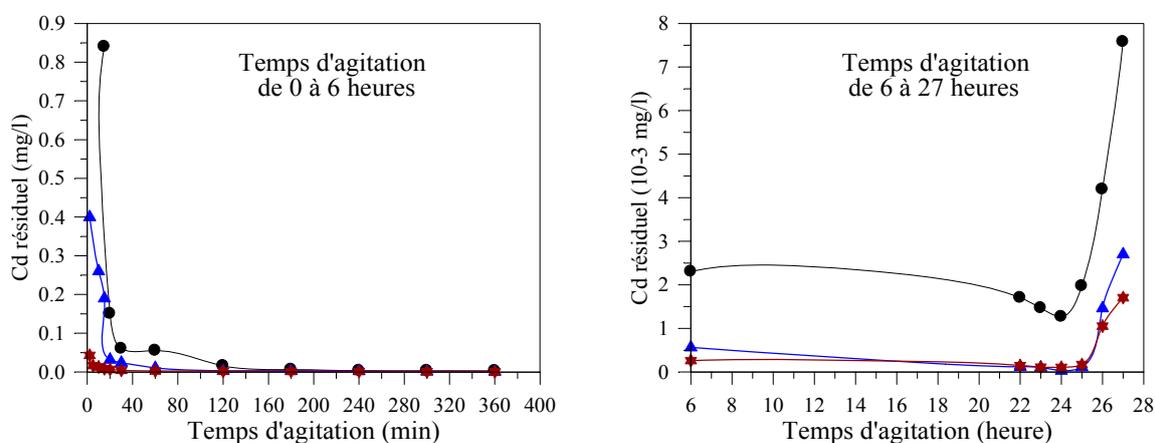


Figure 55: Cinétique d'élimination du cadmium en eau d'Ifri pour des doses variables de la bentonite de Mostaghanem. (●) 0,1 g/l ; (▲) 2 g/l ; (★) 6 g/l

Contrairement au cas des solutions synthétiques de cadmium en eau distillée, le temps d'équilibre est devenu plus long et atteint 24 heures quelle que soit la dose et le type de bentonite. Au-delà de ce temps, nous constatons une réaugmentation de la teneur résiduelle du cadmium.

Sur les tableaux 74 et 75, nous présentons pour chaque eau de dilution la variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de bentonite à 20 minutes, 6 heures et à 24 heures. Ces résultats montrent que les rendements d'élimination s'améliorent lorsque la dose de bentonite augmente quelque soit l'eau de dilution utilisée. Cet aspect avait déjà été mis en évidence lors des essais en eau distillée.

Tableau 74 : Effet de la dose de bentonite de Maghnia sur l'élimination du cadmium en eaux minéralisées (Cdo = 20 mg/l)

Dose de bentonite (g/l)		0,1	1	2	4	6	8	10	
Eau Ifri	20 min	Cd résiduel (µg/l)	1830	250	150	83	50	31	25
	6 heures	Cd résiduel (µg/l)	12,8	10,7	6,86	5,74	2,81	2,57	2,35
	24 heures	Cd résiduel (µg/l)	6,99	-	1,012	-	0,183	-	-
Eau Sidi Khelil	20 min	Cd résiduel (µg/l)	8000	750	290	50	33	22	19
	6 heures	Cd résiduel (µg/l)	20	12,3	10	8,33	6,5	5,71	5
	24 heures	Cd résiduel (µg/l)	13,58	-	1,072	-	0,215	-	-
Eau Bir Naâm	20 min	Cd résiduel (µg/l)	3160	4000	130	50	31	21	17
	6 heures	Cd résiduel (µg/l)	90	15,8	11	5	4,6	4	2,01
	24 heures	Cd résiduel (µg/l)	58	-	2,8	-	0,28	-	-

Tableau 75 : Effet de la dose de bentonite de Mostaghanem sur l'élimination du cadmium en eaux minéralisées (Cdo = 20 mg/l)

Dose de bentonite (g/l)		0,1	1	2	4	6	8	10	
Eau Ifri	20 min	Cd résiduel (µg/l)	1570	150	31,6	12,5	6,34	5	3,59
	6 heures	Cd résiduel (µg/l)	2,23	1,75	0,56	0,418	0,259	0,126	0,17
	24 heures	Cd résiduel (µg/l)	1,263	-	0,026	-	0,105	-	-
Eau Sidi Khelil	20 min	Cd résiduel (µg/l)	3980	200	100	35,7	12,6	10,2	7,36
	6 heures	Cd résiduel (µg/l)	15,6	4,06	2,31	1,36	1	0,684	0,583
	24 heures	Cd résiduel (µg/l)	4,188	-	1,052	-	0,107	-	-
Eau Bir Naâm	20 min	Cd résiduel (µg/l)	880	100	31,6	6,67	5	3,47	2,26
	6 heures	Cd résiduel (µg/l)	35	3,9	3,26	6,32	0,406	0,264	0,199
	24 heures	Cd résiduel (µg/l)	28	-	2,281	-	0,247	-	-

Par ailleurs, il y'a lieu de signaler que la présence de sels minéraux semble notablement améliorer les rendements comparés à ceux obtenus en eau distillée. Le tableau 76 récapitule, à titre d'exemple, les résultats pour différents milieux de dilution du cadmium en présence de 2 g/l de chaque bentonite. Nous pouvons observer que la bentonite de Mostaghanem reste plus performante que celle de Maghnia quelque soit le milieu de dilution. Toutefois, des différences de comportement de ces bentonites sont apparues en fonction de la composition minérale des eaux utilisées.

Pour les deux types de bentonites et à partir de 6 heures d'agitation, l'élimination du cadmium est améliorée selon l'ordre suivant :

Eau Ifri > Eau Sidi Khelil > Eau Bir Naâm > Eau distillée

L'influence inhibitrice de la dureté totale (Ca^{2+} et Mg^{2+}) des eaux minéralisées et de la présence des ions phosphates devient évidente car l'amélioration du rendement suit l'ordre de la diminution de la dureté totale ainsi de la teneur en PO_4^{3-} . Ceci rejoint les constatations faites en eau distillée dopée en sels minéraux (Cf. III-3-5)

Tableau 76 : Variation du cadmium résiduel dans différents milieux de dilution
(Dose de bentonite = 2 g/l ; Cdo = 20 mg/l)

Eaux de dilution	Cadmium résiduel ($\mu\text{g/l}$)					
	Bentonite de Maghnia			Bentonite de Mostaghanem		
	t = 20 min	t = 6 h	t = 24 h	t = 20 min	t = 6 h	t = 24 h
Eau distillée	600	$1,231.10^4$	-	350	$7,99.10^3$	-
Eau Ifri TH=48 °F ; PO_4^{3-} =0,64 mg/l	150	6,86	1,012	31,6	0,56	0,026
Eau Sidi Khelil TH=86 °F ; PO_4^{3-} =0,58 mg/l	290	10	1,072	100	2,31	1,052
Eau Bir Naâm TH=96 °F ; PO_4^{3-} =0,78 mg/l	130	11	2,8	31,6	3,26	2,281

Il faut également signaler, qu'en milieu minéralisé, l'évolution du pH accuse de faibles variations même pour des doses importantes de bentonites, comme le montrent les résultats du tableau 77. Ceci revient au fait que les eaux minéralisées utilisées sont fortement tamponnées. Les pH finaux n'atteignent jamais la valeur de 9. Il est donc peu probable qu'un phénomène de précipitation ait pu contribuer à l'amélioration des rendements de fixation du cadmium, par rapport à l'eau distillée. De ce fait, les résultats observés en eaux minéralisées peuvent être attribués à l'effet bénéfique des sels minéraux.

Tableau 77 : Variation du pH final d'élimination du cadmium par adsorption sur bentonite en eaux minéralisées (dose de bentonite = 6 g/l)

Eaux de dilution	pH final					
	Bentonite de Maghnia			Bentonite de Mostaghanem		
	t = 20 min	t = 6 h	t = 24 h	t = 20 min	t = 6 h	t = 24 h
Eau Ifri ; pH ₀ = 7,87	7,89	8,11	8,12	8,04	8,16	8,19
Eau Sidi Khelil ; pH ₀ = 7,65	8,06	8,25	8,38	8,20	8,25	8,36
Eau Bir Naâm ; pH ₀ = 7,71	7,97	8,20	8,24	8,02	8,23	8,25

Cependant, il y'a lieu d'être prudent et ne pas généraliser ce résultat. En effet, les résultats pourraient sensiblement varier en fonction de la présence d'une composante minérale très différente de celles que nous avons étudiées. Le comportement de l'argile peut également différer en fonction des éléments minéraux présents dans l'eau et en fonction de la structure propre de cette argile.

III-4 Résultats des essais d'élimination des phosphates

Au cours de cette étape de l'étude, nous nous intéressons à l'adsorption d'un autre polluant minéral, fréquemment rencontré aussi bien dans les eaux potables que dans les eaux résiduaires. Il s'agit des ions phosphates pour lesquels quelques essais sont présentés.

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption, de 2 min à 27 heures, pour une teneur initiale constante en phosphates (5mg/l) et pour une masse de 2 g/l de bentonite. Les bentonites testées sont celles de Mostaghanem et de Maghnia à l'état brut et activées chimiquement pendant 1 heure pour les rapports massiques H₂SO₄ / bentonite égaux à 0,2 et 0,6.

Sur la figure 56 apparaît l'évolution du rendement d'élimination des phosphates en fonction du temps d'agitation. Nous pouvons constater que les rendements d'élimination des phosphates varient avec le temps de contact. Pour toutes les bentonites testées et pendant les 27 heures d'agitation, l'équilibre n'a pas été atteint. Il faut noter que l'activation chimique améliore les rendements d'élimination des phosphates et que les bentonites activées à un rapport 0,2 sont plus efficaces que celles activées à un rapport 0,6 ainsi que les bentonites brutes. Comme le montrent les résultats du tableau 78, l'évolution de ces rendements varie dans le sens suivant : Maghnia (0,2) > Mostaghanem (0,2) > Maghnia (0,6) > Maghnia (Brute) > Mostaghanem (0,6) > Mostaghanem (Brute).

Nous pouvons constater également que le pH final des suspensions est plus acide dans le cas des bentonites activées chimiquement.

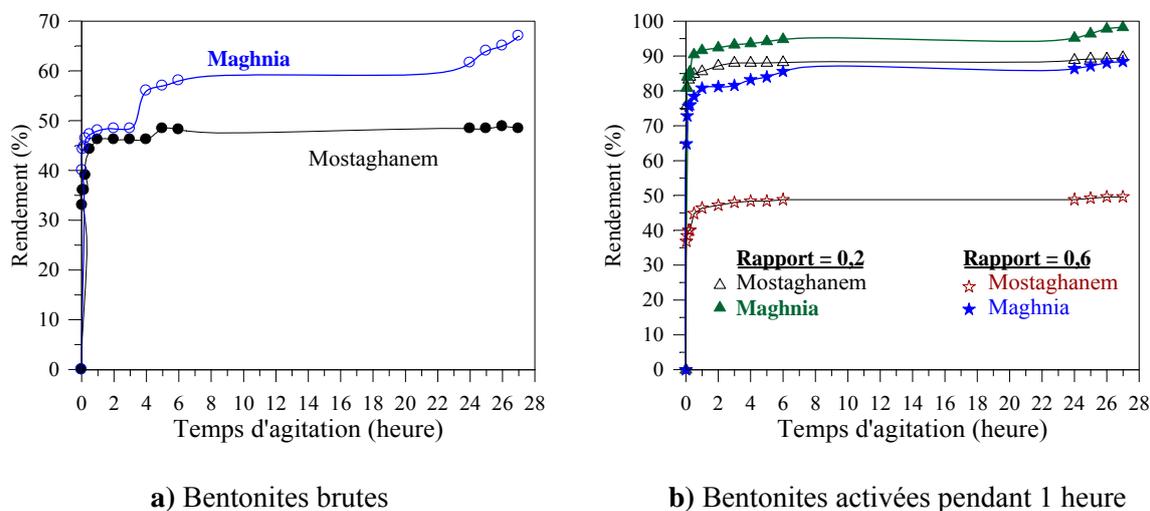


Figure 56: Cinétique d'élimination des phosphates par adsorption sur bentonites brutes et activées

Tableau 78 : Résultats optima de l'élimination des phosphates par adsorption sur bentonites brutes et activées (après 27 heures d'agitation)

Type de bentonite		PO ₄ ³⁻ résiduel (mg/l)	Rendement (%)	pH
Maghnia	Brute	1,65	67	6,02
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,2	0,09	98,2	2,58
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,6	0,58	88,4	2,60
Mostaghanem	Brute	2,58	48,4	7,46
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,2	0,52	89,6	3,05
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,6	2,52	49,6	3,56

Dans le cas des bentonites brutes, l'augmentation du rendement d'élimination des phosphates avec le temps d'agitation peut être reliée à l'adsorption des anions phosphates sur la bentonite, bien que celle-ci une fois introduite dans l'eau possède une charge négative (Mohallebi, 1983). D'après Won Wook (1979), un anion peut être adsorbé sur une surface neutre ou négative. Ceci peut être expliqué par l'affinité des anions pour les ions métalliques à la surface de l'adsorbant tel que Ca²⁺, Mg²⁺...

Comme nous l'avons cité lors de l'étude de l'adsorption des ions F^- sur bentonite (Cf. Chapitre III, Partie I), Cousin (1980) affirme que la seule possibilité d'échange d'anions en utilisant les argiles serait le remplacement dans la structure de l'argile des ions hydroxyles par d'autres anions.

Les bentonites activées ont permis d'obtenir de meilleurs rendements que ceux obtenus dans le cas des bentonites brutes, du fait que l'activation chimique a amélioré les propriétés sorptionnelles de la bentonite (Gonzalez Pradas et al., 1994; Koussa, 2003). Selon Gonzalez Pradas et al. (1994), le traitement acide de la bentonite neutralise une partie de la charge négative de la surface de l'argile et devient chargée positivement. Ceci rend plus facile la réaction avec les ions chargés négativement.

Il faut noter également que le pH joue un rôle important dans le mécanisme de rétention ou de libération des phosphates (Ioannou et al., 1994; Benzizoune et al., 2004). En effet, la mise en place des liaisons P-Fe, P-Ca, P-Al dépend du pH. Une augmentation du pH diminue la capacité de fixation de Fe^{3+} ou Al^{3+} de l'argile à cause de la compétition des ions OH^- et de PO_4^{3-} sur les complexes (Benzizoune et al., 2004).

Par ailleurs, les différences observées entre les rendements obtenus par les deux bentonites résulteraient essentiellement de la nature du cation majoritaire et de sa taille.

III-5 Conclusion

Au cours de cette étape de l'étude, l'importance de plusieurs paramètres expérimentaux a été mise en évidence lors des essais d'adsorption du cadmium ou des phosphates sur la bentonite :

- L'étude des cinétiques d'adsorption du cadmium a montré que la réaction de fixation sur l'argile non traitée était très rapide en eau distillée et qu'elle s'améliorait avec l'accroissement des doses de bentonite introduite. Toutefois, un phénomène de désorption a pu être observé quelle que soit la dose d'adsorbant utilisée et aussi bien pour la bentonite de Maghnia que celle de Mostaghanem. Aux doses testées au cours de cette étude, les rendements d'élimination du cadmium ont paru s'améliorer jusqu'à une teneur initiale de 10 mg/l en cadmium. La bentonite de Mostaghanem s'est avérée plus efficace que la bentonite de Maghnia vis-à-vis de la rétention du cadmium et cela, indépendamment de la variation des paramètres réactionnels (temps, dose d'adsorbant, teneur initiale en cadmium, pH et minéralisation).

Les mécanismes de fixation du cadmium pourraient fortement dépendre du pH de la solution. La variation de ce paramètre pourrait conditionner d'une part la forme prédominante du

cadmium (libre ou complexé) et d'autre part le mode de fixation du métal sur l'argile (adsorption sous forme de cations échangeables sur les sites négatifs de l'argile ou complexation avec les hydroxyles en surface). On a noté également une baisse de la fixation du cadmium lorsqu'il était en présence de quantités croissantes d'ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et PO_4^{3-} , selon l'affinité des bentonites considérées pour les ions testés.

La minéralisation du milieu aqueux semble améliorer la fixation du cadmium mais peut conduire à des résultats différents selon la composante minérale (TH , PO_4^{3-} , ...) de l'eau et selon le type d'argile.

- Les essais préliminaires d'élimination des phosphates en eau distillée, et par adsorption sur bentonite, ont montré que les rendements d'élimination des phosphates s'améliorent avec l'augmentation du temps de contact avec la bentonite. Le temps d'équilibre est assez long et il n'est pas atteint pendant la durée de nos essais d'adsorption (27 heures).

L'utilisation de la bentonite de Maghnia s'est avérée plus efficace que la bentonite de Mostaghanem et l'activation chimique a amélioré la capacité sorptionnelle de la bentonite vis-à-vis des phosphates. Ainsi, l'utilisation des bentonites activées à un rapport H_2SO_4 / bentonite égal à 0,2 et à un temps d'activation d'une heure aboutit à de meilleurs résultats.

Le phénomène prédominant pour l'élimination des phosphates par adsorption sur bentonite serait l'affinité des phosphates pour les ions métalliques à la surface de l'argile et l'échange d'ions.