

ELIMINATION DU CADMIUM PAR ADSORPTION SUR BENTONITES SODIQUE ET CALCIQUE

S. ACHOUR, L. YUCEF

Université de Biskra, B.P. 145, R.P, 07000 – Algérie
Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
(LARHYSS)
www.larhyss.org , info@larhyss.net

I. INTRODUCTION

La prise de conscience du problème des polluants minéraux dans les eaux destinées à la consommation humaine a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles).

Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal (INRA, 1995).

Parmi ces cations métalliques, le cadmium est un poison cumulatif très toxique. Il inhibe la respiration cellulaire et un certain nombre de mécanismes enzymatiques fondamentaux (Cousin, 1980).

Les seuils de toxicité du cadmium ne peuvent être encore évalués de façon précise car l'accord entre les chercheurs et entre les différents pays est loin de régner à ce sujet (Duchaufour, 1995).

Cependant, les teneurs en cadmium maximales admissibles dans les eaux potables sont de 5 µg/l aussi bien selon les normes européennes, américaines ou de l'organisation mondiale de la santé (Masschelein, 1996). Diverses réglementations fixent également les teneurs maximales en cadmium dans les rejets industriels, les boues d'épuration et les sols cultivés (Robert, 1996).

Afin de satisfaire à ces différentes normes, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années.

Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption (Degrémont, 1989).

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avaient l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir de solutions (Abdelouahab et al., 1987; Benguella et Benaïssa, 2002; Cousin, 1980; Renaud et al., 1980).

L'objectif de cette étude est d'examiner les pouvoirs de rétention de deux argiles bentonitiques vis-à-vis du cadmium en vue de son élimination.

Après une description de la procédure expérimentale suivie, notre travail 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 et du pH des solutions a été observée sur les rendements d'élimination du cadmium.

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1. PREPARATION DES SOLUTIONS DE CADMIUM

La solution mère de cadmium est préparée à raison de 1g/l de cadmium en faisant dissoudre 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 l'étalonnage de l'électrode spécifique au cadmium, soit pour la préparation des solutions synthétiques de cadmium utilisées dans le cadre des essais.

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

II.2. CARACTERISTIQUES DES BENTONITES TESTEES

Les argiles que nous avons utilisées sont des bentonites riches en montmorillonite et provenant du Nord – Ouest de l'Algérie.

La première bentonite provient du gisement de M'Zila (Mostaghanem). C'est une bentonite calcique, de couleur gris clair, légèrement bleuâtre à l'état sec et verdâtre à l'état humide.

La seconde bentonite provient du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia). C'est une bentonite sodique, de couleur blanche. Les tableaux 1 et 2 présentent quelques caractéristiques de ces bentonites.

Tableau 1 : Caractéristiques physico – chimiques des bentonites testées (Seghairi, 1998)

Bentonites	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (meq./100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Mostaghanem	65	9,1	46,7	8,1	7,8	6
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5

Tableau 2 : Composition chimique (en %) des bentonites testées (Bendjama, 1982)

	Bentonite de Maghnia	Bentonite de Mostaghanem
SiO ₂	58,61	64,63
Al ₂ O ₃	21,18	14,35
Fe ₂ O ₃	2,22	3,44
CaO	1,23	4,02
MgO	5,33	3,35
Na ₂ O	1,50	1,50
K ₂ O	1,05	1,01

II.3. METHODES DE DOSAGE

II.3.1. Dosage du cadmium

Le cadmium en solution a été dosé en utilisant une méthode potentiométrique grâce à une électrode spécifique aux ions cadmium (ELIT 8241 Cd²⁺ 55670). L'étalonnage de l'électrode spécifique est effectué à l'aide d'une série de solutions étalons dont les concentrations en cadmium sont connues (4.10⁻³ à 50 mg/l). La force ionique de l'échantillon à doser est maintenue constante en ajoutant une solution tampon ISAB à 5 M de NaNO₃.

Pour chaque concentration en ions cadmium, nous pouvons effectuer la lecture du potentiel (en mV) correspondant sur le potentiomètre. L'ajustement des points expérimentaux, par la méthode des moindres carrés, aboutit à la relation suivante avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9923$.

$$E = 10,7 \text{ Ln}(Cd^{2+}) - 195,77$$

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

II.3.2. Dosage des paramètres physico – chimiques des eaux

Les paramètres physico – chimiques des solutions aqueuses sont déterminés par les méthodes standard d'analyse (Rodier, 1984; APHA, 1992).

II.4. DESCRIPTION DES ESSAIS D'ADSORPTION

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 de Maghnia et de Mostaghanem. Les solutions sont agitées durant 06 heures et 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 et du temps d'agitation 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).

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. EFFET DE LA DOSE DE BENTONITE SUR L'EVOLUTION DES CINETIQUES 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'évaluation de la teneur résiduelle de cadmium (Cd_r en mg/l) et par le calcul du rendement d'élimination du composé :

$$R (\%) = \left(1 - \frac{Cd_r}{Cd_o} \right) \times 100$$

où Cd_o est la concentration initiale en cadmium (mg/l).

Les résultats obtenus apparaissent sur les figures 1 et 2 et montrent l'évolution du cadmium résiduel et du rendement à la fois en fonction du temps (2 minutes à 6 heures d'agitation) et en fonction de la dose de bentonite. Ils montrent que la variation de la dose de bentonite influe notablement sur les rendements d'élimination du cadmium ainsi que sur l'évolution des cinétiques de la réaction.

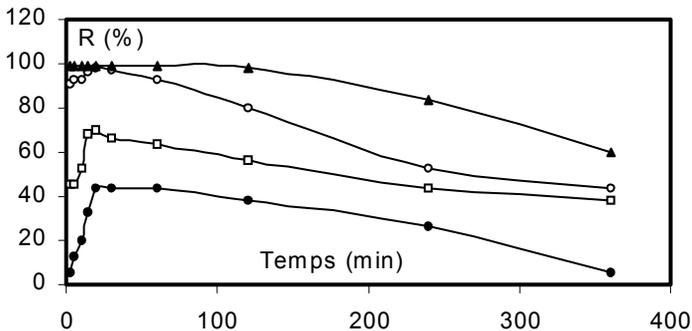


Figure 1 : Cinétique d'élimination du cadmium en eau distillée pour des doses variables en bentonite de Maghnia.

(●) 0,1 g/l ; (□) 2 g/l ; (○) 6 g/l ; (▲) 10 g/l

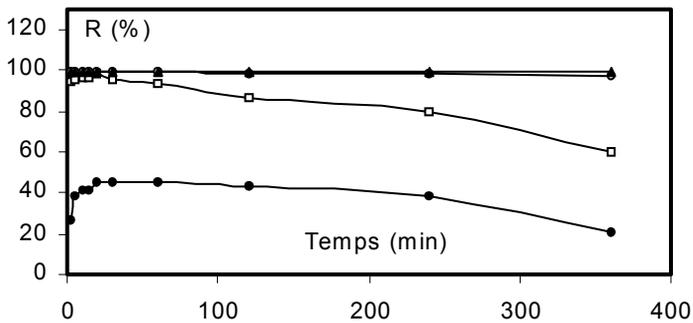


Figure 2 : Cinétique d'élimination du cadmium en eau distillée pour des doses variables en bentonite de Mostaghanem.

(●) 0,1 g/l ; (□) 2g/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. 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.

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 Maghnia.

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 matériaux tels que le cuivre, le zinc ou le mercure confirment la rapidité des réactions de rétention de ces éléments par les argiles (Bendjama, 1982; Steger, 1973).

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 de la concentration 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.

Les cations métalliques pourraient ainsi jouer le rôle d'ions compensateurs d'un excès de charges négatives à l'intérieur de la structure des feuilletts.

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.

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 3 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.

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).

Tableau 3: 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

D'autres mécanismes de fixation du métal peuvent se superposer à celui-ci. Ainsi, les sites hydroxylés à la surface de l'argile peuvent conduire, par un mécanisme d'échange de proton, à la formation de complexes de surface (Serpaud et al., 1994).

De même, compte tenu des pH atteints 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 cuivre ou du zinc sur la montmorillonite est considérée (Abdelouahab et al., 1987; Cousin, 1980).

Cependant, il apparaît clairement que quelque soit la dose de bentonite et quelque soit le temps d'agitation des solutions, la bentonite de Mostaghanem permet une meilleure rétention du cadmium que la bentonite de Maghnia (Figure 3). Les différences observées résulteraient essentiellement de la nature du cation majoritaire et de sa taille.

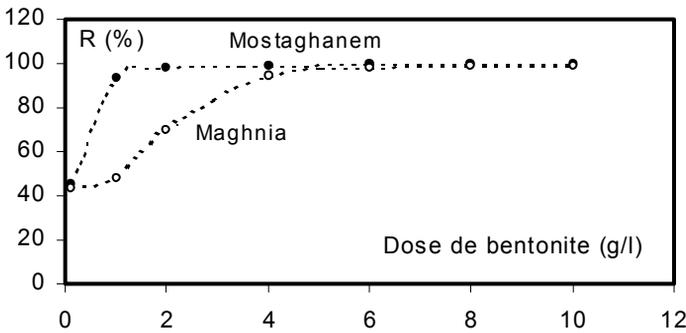


Figure 3 : Effet de la dose de bentonites sur les rendements d'élimination du cadmium en eau distillée

III.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION DU CADMIUM

L'exploitation des résultats selon les lois de Freundlich et de Langmuir est réalisée en considérant une concentration initiale fixe en cadmium (20 mg/l) et des doses de bentonites variables. Rappelons que ces lois s'expriment par :

Loi de Freundlich : $x/m = K C_e^{1/n}$

Loi de Langmuir : $x/m = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e}$

C_e est la concentration de cadmium à l'équilibre (mg/l)

$x = (C_0 - C_e)$ est la quantité de cadmium fixée (mg/l)

m est la masse de bentonite (g)

q_m est la capacité ultime d'adsorption (mg/g)

K, n, b sont des constantes d'adsorption

Les figures 4 et 5 montrent la représentation de ces isothermes sous leurs formes linéarisées :

Loi de Freundlich : $\log(x/m) = \log(K) + (1/n)\log(C_e)$

Loi de Langmuir : $m/x = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \left(\frac{1}{C_e} \right)$

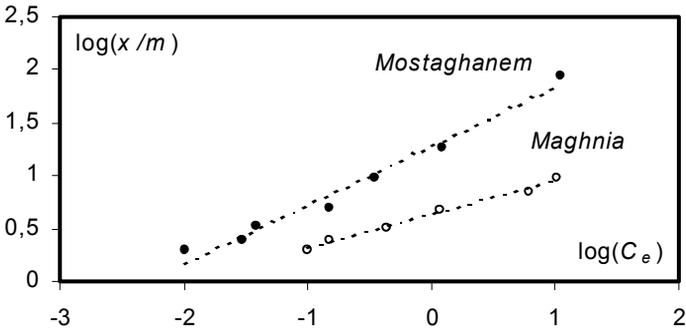


Figure 4 : Isothermes de Freundlich en eau distillée

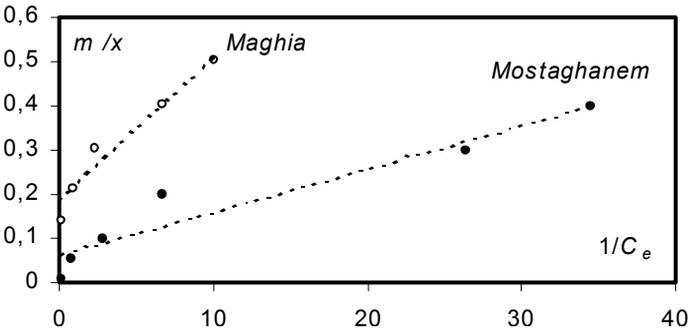


Figure 5 : Isothermes de Langmuir en eau distillée

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque loi étudiée et pour chaque bentonite testée des droites avec des coefficients de corrélation très satisfaisants.

Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres des isothermes de *Freundlich* et de *Langmuir*

Bentonite	F r e u n d l i c h			L a n g m u i r		
	<i>n</i>	<i>K</i>	Corrélation (%)	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>b</i> (l/mg)	Corrélation (%)
Maghnia	3,137	4,316	99,50	5,54	5,40	97,00
Mostaghanem	1,810	19,04	98,70	16,31	6,25	96,00

L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables et que les rendements d'élimination du cadmium varient dans le même sens avec les deux modèles. 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 16,31 mg/g et 5,54 mg/g respectivement pour la bentonite de Mostaghanem et de Maghnia. Abdelouahab et al. (1987) confirment également que l'adsorption du cadmium sur différentes bentonites peut être décrite par les lois de Langmuir et de Freundlich. Quant à Cousin (1980), elle signale que le loi de Freundlich est bien suivie lors des essais d'adsorption du cadmium sur différentes doses de bentonite.

III.3. EFFET DU pH

Au vu des résultats précédents, il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cadmium sur la bentonite.

Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais d'adsorption du cadmium (20 mg/l) en présence d'une dose de bentonite à 2g/l. Le pH est ajusté dans une gamme de 4 à 10 et est maintenu constant durant les 20 minutes d'agitation.

La figure 6 montre l'évolution des rendements d'élimination du cadmium en fonction de la variation du pH.

Les résultats obtenus 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 Mostaghanem. Par ailleurs, ces résultats confirment que la bentonite calcique aboutit à une meilleure adsorption du cadmium que la bentonite sodique de Maghnia.

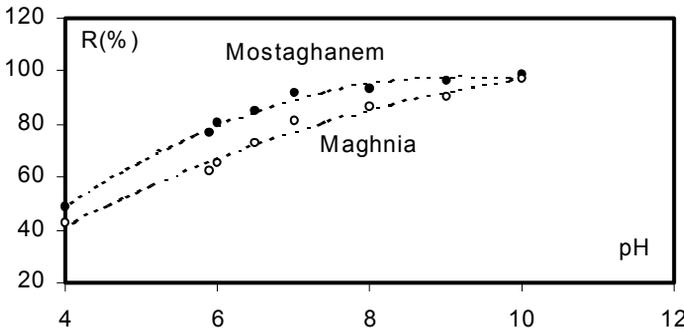


Figure 6 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du cadmium en eau distillée

Au cours de nos essais, l'évolution du cadmium 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.

II.4. CONCLUSION

L'objectif de notre étude a été de tester et de comparer le pouvoir adsorbant de deux bentonites (sodique et calcique) vis-à-vis de l'élimination du cadmium.

Notre choix s'est porté sur l'adsorption par l'utilisation de bentonites du fait que ce procédé se rapproche beaucoup des phénomènes naturels lors des interactions *sédiments/polluants* ou *argiles/polluants*.

L'étude expérimentale a alors consisté en la réalisation d'essais d'élimination du cadmium au moyen de la bentonite calcique de Mostaghanem ainsi que la bentonite sodique de Maghnia.

En eau distillée, l'étude des cinétiques d'élimination du cadmium a montré que les phénomènes d'adsorption sur les argiles étaient réversibles mais que la réaction est néanmoins très rapide. Cette réaction mène également à une amélioration des rendements d'élimination du cadmium au fur et à mesure de l'augmentation des doses de bentonite.

Par ailleurs, il faut signaler que la rétention du cadmium sur la bentonite semble s'effectuer selon plusieurs mécanismes compétitifs. Le cadmium peut ainsi se comporter comme un cation échangeable, se complexer à des groupements fonctionnels à la surface de l'argile et subir une précipitation sous forme d'hydroxydes par élévation du pH.

D'une façon générale, les essais réalisés ont pu montrer que la bentonite de Mostaghanem était plus performante que la bentonite de Maghnia quelque soit la variation des paramètres réactionnels testés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABDELOUAHAB C., AÏT AMMAR H., OBREtenov T.Z., GAÏD A. (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles – Ces du Cd et du Zn, *Rev. Int. Sci. Eau*, 3, 2, 33 – 40.

APHA (1992). *Standard methods for the examinations of water and wastewater*, 18th Ed., Washington D.C., American Public Health Association.

BENDJAMA Z. (1982). Sorption du mercure par des bentonites algériennes activées, Thèse de Magister en Génie – Chimique, E.N.P.

BENGUELLA B., BENAÏSSA H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin, *Wat. Res.*, 36, 2463 – 2474.

COUSIN S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation, Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle, Université Paris V, France.

DEGREMONT (1989). *Mémento technique de l'eau*, 9^{ème} Ed., Ed. Lavoisier, Paris.

DUCHAUFOR P. (1995). *Pédologie – Sol, végétation, environnement*, Ed. Masson, Paris.

INRA (1995). *Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines*, Institut de la Recherche Agronomique, France.

MASSCHELEIN W.J. (1996). *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Ed. Cebedoc, Liège.

RENAUD C., LE CLOIREC P., BLANCHARD G., MARTIN G. (1980). Possibilité d'élimination de cations toxiques dans les eaux au moyen de clinoptilolite, *TSM L'Eau*, 75, 6, 259 – 264.

ROBERT M. (1996). *Le sol – Interface dans l'environnement. Ressource pour le développement*, Ed. Masson, Paris.

RODIER J. (1984). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, Paris.

SEGHAIRI N. (1998). Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.

SERPAUD B., AL – SHUKRY R., CASTEIGNEAU M. (1994). Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau, Rev. Sci. Eau, 7, 4, 343 – 365.

STEGER H.F. (1973). On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, Clays and Clays minerals, 21, 429 – 436.