



UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
FACULTE DES SCIENCES et TECHNIQUES
TANGER

Centre d'Etudes Doctorales : « Sciences et Techniques de l'Ingénieur »
Formation Doctorale : « Sciences et Techniques de l'Ingénieur »

THESE DE DOCTORAT

Présentée

Pour l'obtention du

DOCTORAT EN SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGENIEUR

Par :

Khaled Cheikh NEBAGHE

Discipline : Chimie

Spécialité : Génie des Procédés

**Adsorption de Cu(II) par le sable de Martil : Études des paramètres
influençant la réaction d'adsorption et modélisation**

Soutenue le 11 Juillet 2016 devant le Jury :

Président et rapporteur :

Pr. A. El YAHYAOUI (Université Mohamed V)

Rapporteurs :

Pr. N. ALLALI (Université Abdelmalek Essaâdi)

Pr. A. BOUKIR (Université Sidi Mohamed Ben Abdellah)

Examineurs :

Pr. A. Naji (Université Abdelmalek Essaâdi)

Pr. L. RGHIOUI (Université Moulay Ismaïl)

Pr. M. SAIDI (Université Abdelmalek Essaâdi)

Directeur de thèse :

Pr. K. ZIAT (Université Abdelmalek Essaâdi)

Structure de recherche accréditée d'accueil :

UAE/L04FST : Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement de la FST de Tanger

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger sous la direction du Professeur Khadija ZIAT.

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de recherche Madame le Professeur K. ZIAT, qui a dirigé avec dynamisme, abnégation et dévouement les travaux de ma thèse. Je lui suis reconnaissant pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, ses conseils, ses qualités pédagogiques et scientifiques, son écoute permanente, son encouragement, sa patience et sa franchise. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur A. EL YAHYAOUÏ EL IDRÏSSI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de participer au jury en tant que rapporteur et président du Jury de l'évaluation de cette thèse.

Je voudrais remercier également Monsieur N. ALLALI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger pour sa contribution à l'interprétation des résultats des analyses MEB/EDX et pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de le juger.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur A. BOUKIR, Professeur à la Faculté des Sciences de Fès, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être rapporteur de ce travail et de le juger.

Je suis très reconnaissant à Monsieur L. RGHIOÏ, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, pour son aide continue surtout dans l'interprétation des spectres infrarouges, pour ses remarques et suggestions pertinentes. Je tiens à le remercier également pour avoir accepté de mobiliser son temps et ses compétences afin d'examiner ce travail.

Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur M. SAÏDI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger d'avoir participé à l'interprétation des diffractogrammes de diffraction des rayons X et aussi pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'aimerais également remercier Monsieur A. NAJI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, pour son aide précieuse pour la partie modélisation et optimisation, sa collaboration efficace, ses compétences scientifiques, ses conseils judicieux et constructifs qui nous ont permis d'améliorer la qualité de ce travail. Je le remercie aussi pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à remercier vivement Madame K. ABOUMARIA, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, de m'avoir accepté au Laboratoire de Stratigraphie et Sédimentologie Quantitative et mettre à ma disposition tout le matériel d'analyse nécessaire. J'aimerais également la remercier pour sa contribution à l'interprétation de la partie d'analyse granulométrique.

Mes remerciements sont adressés au Professeur A. El HOURCH, pour m'avoir accueilli au sein de l'Equipe d'Electrochimie et Chimie Analytique à la Faculté des Sciences de Rabat, pour la réalisation des mesures potentiométriques et de la surface spécifique.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Je souhaiterais enfin finir par une pensée envers mes proches, ma famille bien sûr pour le soutien tout au long de mes études et mes plus chers amis qui m'ont accompagné durant toutes ces années.

Résumé

Le présent travail a pour objectif d'examiner l'efficacité d'adsorption de Cu(II) par le sable de Martil traité (SMT). Le matériau adsorbant a été examiné par différentes techniques de caractérisation dont : FX, DRX, IRTF, MEB/EDX et la méthode BET. L'effet des paramètres tels que le pH, le temps de contact, la masse d'adsorbant, la force ionique, la température et la concentration initiale de Cu(II) a été étudié. L'adsorption de Cu(II) est fortement influencée par le pH du milieu. Les valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° indiquent que la réaction d'adsorption de Cu(II) par SMT est spontanée et endothermique. Les résultats de modélisation de l'équilibre d'adsorption, en utilisant les régressions linéaire et non-linéaire, des isothermes d'adsorption suivants : Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan et Fritz–Schlunder, montrent que l'adsorption de Cu(II) par SMT est mieux représentée par le modèle de Fritz–Schlunder que par les autres modèles. Dans le but d'améliorer les résultats de modélisation, nous avons modifié l'équation de Fritz–Schlunder et nous l'avons appelé modèle de Fritz–Schlunder modifié. Les résultats de modélisation ont montré que l'équilibre d'adsorption de Cu(II) par SMT était mieux décrit par le modèle de de Fritz–Schlunder modifié. Le modèle cinétique du premier ordre, le modèle cinétique du deuxième ordre, le modèle intraparticule de diffusion et le modèle cinétique d'Elovich ont été utilisés pour décrire les données cinétiques. Les résultats ont montré que l'adsorption de Cu(II) par SMT suit le modèle de pseudo-deuxième ordre, ce qui suggère que l'étape limitante de cette réaction est une chimisorption.

Mots clés : Adsorption, Sable de Martil, Cuivre(II), Cinétique, Isotherme d'équilibre, Modélisation.

Abstract

This study investigated the efficiency of treated Martil sand (TMS) in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions. TMS was characterized by different techniques such as XRF, XRD, FTIR, SEM/EDX, and BET. The effects of pH, contact time, adsorbent dosage, ionic strength, temperature and initial Cu(II) concentration were investigated. Binding Cu(II) was found to be highly pH dependent. The thermodynamic analysis indicated that the adsorption was endothermic and the computation of the parameters, ΔH° , ΔS° and ΔG° , indicated that the interaction was thermodynamically favorable. The modeling of adsorption equilibrium, using linear and non-linear regression methods, of isotherms namely: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan and Fritz-Schlünder, showed that Fritz-Schlünder model was more suitable to describe the equilibrium data. Based on this result and in order to optimize the equilibrium model results for more accurate parameters values, the Fritz-Schlünder equation was modified and called modified Fritz-Schlünder model. As a comparison of such developed modified model to existing mentioned ones, the results showed that the adsorption equilibrium of Cu(II) onto TMS was better described by the modified Fritz-Schlünder model than by others. The pseudo-first-order kinetic model, pseudo-second-order kinetic model, intraparticle diffusion model and Elovich equation model were used to describe the kinetic data and the data constants were evaluated. The pseudo-second-order model was the best choice among all the kinetic models to describe the adsorption behavior of Cu(II) onto TMS, suggesting that the adsorption mechanism might be a chemisorption process.

Keywords: Adsorption, Martil sand, Copper(II), Kinetic, Equilibrium isotherm, Modeling.

المخلص

يهدف هذا العمل الى دراسة فعالية امتزاز وفصل أيونات النحاس(II) من المحاليل المائية بواسطة رمل مرتيل المعالج. وقد تمت دراسة الرمل المستعمل بواسطة التقنيات الفيزيائية و الكيمائية المتعددة بما في ذلك: XRF، XRD، FTIR، SEM/EDX و BET. كما تمت أيضا دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز، كتأثير الحموضة ووقت التلامس وكتلة الرمل الماز والتركيز الأولي للنحاس ودرجة الحرارة. حيث يتضح أن عملية الامتزاز تعتمد أساسا على درجة حامضية الوسط. من جهة أخرى، أجرينا دراسة على العوامل الديناميكية الحرارية للنظام حيث أظهرت نتائج (ΔG° ، ΔS° ، ΔH°) أن عملية امتزاز النحاس(II) بواسطة رمل مرتيل المعالج هي عملية عفوية وماصة للحرارة. إن نتائج نمذجة التوازن الامتزازي بواسطة الطريقتين الخطية وغير الخطية حسب إيزوثرم: لانغموير وفريندليش، ودوبنين-رادوشكفيتش وتمكين وردليك-بترسون وكوبل-كاريكان وفريتز-شليندر، أظهرت أن نموذج فريتز-شليندر هو الأفضل لتمثيل عملية امتزاز أيونات النحاس(II) بواسطة رمل مرتيل المعالج مقارنة بباقي النماذج. من أجل تحسين النتائج المتحصل عليها فقد أجرينا تعديلا على معادلة هذا النموذج وأسميناه نموذج فريتز-شليندر المعدل. حيث أظهرت نتائج هذا الأخير أنه الأفضل لوصف عملية امتزاز النحاس بواسطة رمل مرتيل المعالج. شمل هذا العمل أيضا دراسة حركية النظام عن طريق النموذج الحركي للنظام الاول والنموذج الحركي للنظام الثاني ونموذج الانتشار الجزيئي وكذلك نموذج ألوفيتش. حيث بينت النتائج أن حركية الامتزاز تتبع للقانون الحركي للنظام الثاني، مما يشير الى أن آلية امتزاز أيونات النحاس(II) بواسطة رمل مرتيل هي أساسا من النوع الكيميائي.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، رمل مرتيل، النحاس(II)، الحركية، إيزوثرم التوازن، النمذجة.

Sommaire

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xi
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES FIGURES	xiiv
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Bibliographie	4
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1. Généralités sur le sable	6
1.1.1. Introduction	6
1.1.2. Origine du sable	6
1.1.3. Classification du Sable	6
1.2. Généralités sur le cuivre	7
1.2.1. Propriétés physico-chimique du cuivre	7
1.2.2. Sources du cuivre dans l'environnement	8
1.2.3. Effet du cuivre sur la santé	9
1.2.4. Impact du cuivre sur l'environnement	10
1.3. Généralités sur l'adsorption	10
1.3.1. Définition de l'adsorption	11
1.3.2. Adsorption physique (Physisorption)	11
1.3.3. Adsorption Chimique (Chimisorption)	11
1.3.4. Adsorption du cuivre sur supports naturels	12
Bibliographie	16
CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES	21
2.1. Méthodes analytiques	23
2.1.1. Diffraction des rayons X	23
2.1.1.1. Principe	23
2.1.1.2. Appareillage et protocole expérimental	24
2.1.2. Spectrophotométrie de fluorescence X : Principe et appareillage	25
2.1.3. Spectroscopie infrarouge	25
2.1.3.1. Principe	26

2.1.3.2. Appareillage et conditions d'enregistrement.....	26
2.1.4. Microscopie électronique à balayage et microanalyse par rayons X	26
2.1.4.1. Principe.....	27
2.1.4.2. Appareillage	28
2.1.5. Mesure de la surface spécifique	28
2.1.5.1. Principe de la méthode BET.....	28
2.1.5.2. Appareillage et mode opératoire	29
2.1.6. Spectrophotométrie UV–Visible : Principe et appareillage	29
2.1.7. Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP/AES) : Principe et instrumentation.....	30
2.1.8. Titration potentiométrique	31
2.1.9. Analyse granulométrique	31
2.1.9.1. Principe.....	31
2.1.9.2. Appareillage et protocole expérimental	32
2.2. Conditions expérimentales	32
2.2.1. Traitement de l'adsorbant.....	32
2.2.2. Préparation des solutions aqueuses	33
2.2.3. Manipulation de la réaction d'adsorption.....	33
2.2.4. Expériences de désorption et régénération.....	34

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION DU SABLE DE MARTIL ET PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉACTION D'ADSORPTION DE Cu(II).....

3.1. Caractérisation du sable de Martil.....	37
3.1.1. Analyse granulométrique	37
3.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	38
3.1.3. Analyse par fluorescence des rayons X et mesure de la surface spécifique.....	39
3.1.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	40
3.1.5. Analyse MEB/EDX.....	43
3.1.6. Détermination du point de charge zéro (<i>PZC</i>)	46
3.2. Paramètres influençant la réaction d'adsorption	48
3.2.1. Effet de la granulométrie et du temps de contact	48
3.2.2. Effet de la masse du sable	50
3.2.3. Effet du pH initial.....	51
3.2.4. Effet de la force ionique	52

3.2.5. Effet des ions étrangers	54
3.2.5.1. Cations monovalents	54
3.2.5.2. Cations bivalents	55
3.2.5.3. Effet des anions	56
3.2.6. Effet de la concentration initiale du cuivre	56
3.2.7. Effet de la température	57
Bibliographie	60

CHAPITRE 4 : ÉTUDE CINÉTIQUE ET MODÉLISATION DE L'ADSORPTION DU CUIVRE(II) PAR LE SABLE DE MARTIL..... 65

4.1. Etude cinétique d'adsorption.....	67
4.1.1. Etude théorique	67
4.1.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	67
4.1.1.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.....	68
4.1.1.3. Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire	68
4.1.1.4. Modèle cinétique d'Elovich	69
4.1.2. Etude expérimentale	69
4.1.2.1. Régression linéaire	70
4.1.2.2. Régression non-linéaire.....	73
4.2. Isothermes d'adsorption	77
4.2.1. Etude théorique	77
4.2.1.1. Modèle de Langmuir	77
4.2.1.2. Modèle de Freundlich.....	78
4.2.1.3. Modèle de Temkin	78
4.2.1.4. Modèle de Dubinin–Radushkevich.....	79
4.2.1.5. Modèle de Redlich–Peterson	79
4.2.1.6. Modèle de Koble–Corrigan.....	80
4.2.1.7. Modèle de Fritz–Schlunder	81
4.2.1.8. Fonctions d'erreur	81
4.2.2. Résultats et discussions	82
4.2.2.1. Méthode linéaire.....	82
4.2.2.2. Méthode non-linéaire	83
i. Modèle de Fritz–Schlunder modifié.....	84

ii. Validation du modèle de Fritz–Schlunder modifié	84
iii. Choix des valeurs initiales des paramètres	89
iv. Application du modèle de Fritz-Schlunder modifié aux données d'adsorption de Cu(II)	90
4.3. Désorption et régénération	91
4.3.1. Désorption	91
4.3.2. Régénération.....	93
Bibliographie.....	95
CONCLUSION GÉNÉRALE	98

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	Absorbance
A _F	paramètre de l'équation de Fritz–Schlunder
A _i	aire occupée par une molécule d'adsorbat
A _K	paramètre de l'équation de Koble–Corrigan
A _R	constante d'équilibre de l'équation de Redlich–Petersen
B	constante caractéristique du système gaz-solide étudié
BET	méthode de Brunauer, Emmett et Teller
B _F	paramètre de l'équation de Fritz–Schlunder
B _K	paramètre de l'équation de Koble–Corrigan
b _T	variation d'énergie d'adsorption (J.mol ⁻¹)
C	concentration de la solution à doser (mol.L ⁻¹)
Cu	cuivre
c	vitesse de la lumière ($c = 3.10^8$ m.s ⁻¹)
C _a	concentration de l'acide (mol.L ⁻¹)
C _b	concentration de la base (mol.L ⁻¹)
C _e	concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.L ⁻¹)
C _t	concentration de l'adsorbat à l'instant t (mg.L ⁻¹)
C ₀	concentration initiale d'adsorbat (mg.L ⁻¹)
D	coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹)
DRX	diffraction des rayons X
D–R	Dubinin-Radushkevich
d _{hkl}	distance inter-réticulaire (Å) pour la famille de plans (hkl)
E	énergie du photon (J)
E _D	énergie libre moyenne d'adsorption de Dubinin–Radushkevich
EDX	microanalyse dispersive en énergie des rayons X
ERM	erreur relative moyenne
F	constante de Faraday (96500 C)
f	constante de force de la liaison (dyne cm ⁻¹ , 1 dyne = 10 ⁻⁵ N)
g _e	vitesse initiale d'adsorption du modèle d'Elovich (g.g ⁻¹ .min ⁻¹)
g ₂	vitesse initiale d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième ordre (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
HYBRID	erreur fractionnaire
h	constante de Planck ($h = 6,626.10^{-34}$ J.s)

I	constante du modèle de Webber et Morris (mg.g^{-1})
ICP/AES	spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
IR	infrarouge
IRTF	infrarouge à transformée de Fourier
j	nombre de données
K-C	Koble-Corrigan
k	paramètre de l'équation de Koble-Corrigan
KB _r	bromure de potassium
K _D	constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption par mole d'adsorbat ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$)
K _F	constante de Freundlich
K _L	constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.g^{-1})
K _R	constante d'équilibre de l'équation de Redlich-Petersen
K _T	constante d'équilibre de Temkin (L.mg^{-1})
K _d	coefficient de distribution (mL.g^{-1})
k _i	constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$)
k ₁	constante de vitesse d'adsorption pseudo-premier ordre (min^{-1})
k ₂	constante de vitesse d'adsorption de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min)
l	épaisseur de la cuve (cm)
MEB	microscopie électronique à balayage
m	masse du solide analysé (g)
M _x	masses des atomes X (g)
M _y	masses des atomes Y (g)
N	nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
1/n	constante de Freundlich
P	pression du gaz N ₂ à l'équilibre (mmHg)
PDS	pourcentage de déviation standard
PZC	point de charge zéro
p	nombre de paramètres de l'isotherme utilisée
P ₀	pression atmosphérique
q	nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction
Q ₀	capacité théorique d'adsorbat adsorbée (mg.g^{-1})
q _e	capacité d'adsorption du matériau (mg.g^{-1})

$q_{e,cal}$	capacité d'adsorption calculée du matériau ($mg.g^{-1}$)
$\bar{q}_{e,cal}$	capacité d'adsorption moyenne calculée du matériau ($mg.g^{-1}$)
$q_{e,exp}$	capacité d'adsorption expérimentale du matériau ($mg.g^{-1}$)
q_s	capacité théorique de saturation ($mg.g^{-1}$)
q_t	capacité d'adsorption du matériau à l'instant t ($mg.g^{-1}$)
R	constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
RT	refus des tamis (%)
R–P	Redlich–Peterson
r	constante de désorption du modèle d'Elovich
R^2	coefficients de corrélation
r^2	coefficient de détermination
r_0	rayon des particules de l'adsorbant (cm)
S	surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
SCE	somme du carré de l'erreur
SEA	somme de l'erreur absolue
SMN	sable de Martil naturel
SMT	sable de Martil traité
SMT–Cu	sable de Martil traité après adsorption du cuivre
T	température (K)
t	temps (min)
$t_{1/2}$	temps de demi-réaction (min)
UV	ultraviolet
V	volume de la solution (L)
V_M	volume molaire ($22414 cm^3.mol^{-1}$).
V_m	volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm^3/g d'adsorbant)
X	constante de correction de l'équation de Fritz-Schlünder modifiée

Lettres grec

α	constante d'équilibre de l'équation de Redlich–Petersen
β	paramètre de l'équation de Fritz–Schlünder
χ	paramètre de l'équation de Fritz–Schlünder
θ	angle de diffraction ($^\circ$)

λ	longueur d'onde du rayonnement incident (\AA)
ε	coefficient d'extinction ($\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
ω	potentiel de Polanyi (kJ.mol^{-1})
$\bar{\nu}$	nombre d'onde de vibration (cm^{-1})
σ_{H}	densité de charge de surface (C.m^{-2})
ΔG°	enthalpie libre standard (J.mol^{-1})
ΔH°	enthalpie standard (J.mol^{-1})
ΔS°	entropie standard (J.mol^{-1})

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 : Classification de Folk et Ward.

Tableau 1.2 : Propriétés chimiques du cuivre.

Tableau 1.3 : Résultats d'adsorption du cuivre(II) sur les différents sables.

Tableau 1.4 : Comparaison des capacités d'adsorption de Cu (II) par différents types de charbon actif.

Tableau 1.5 : Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types de sciures de bois.

Tableau 1.6 : Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types d'argiles.

Tableau 1.7 : Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types de chitosanes.

Tableau 1.8 : Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types de coquilles.

CHAPITRE 3

Tableau 3.1 : Corrélation entre les différents types de sédiments et la taille des grains.

Tableau 3.2 : Données statistiques de l'échantillon analysé.

Tableau 3.3 : Nombres d'ondes infrarouges et leurs attributions.

Tableau 3.4 : Point de charge zéro (PZC) de quelques sables.

Tableau 3.5 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cu(II) par SMT.

CHAPITRE 4

Tableau 4.1 : Paramètres cinétiques linéaires d'adsorption de Cu(II) par SMT pour différents modèles et différentes concentrations initiales de Cu(II).

Tableau 4.2 : Paramètres cinétiques non-linéaires d'adsorption de Cu(II) par SMT pour différents modèles et différentes concentrations initiales de Cu(II).

Tableau 4.3 : Différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir.

Tableau 4.4 : Expressions mathématiques des fonctions d'erreur.

Tableau 4.5 : Valeurs des paramètres des isothermes testées et des fonctions d'erreur obtenue par la méthode linéaire, pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

- Tableau 4.6 : Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.
- Tableau 4.7 : Valeur de r^2 obtenue par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié et celles des isothermes testées dans l'exemple 1.
- Tableau 4.8 : Valeur de r^2 obtenue par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié et celles des isothermes testées dans l'exemple 2.
- Tableau 4.9 : Coefficient de détermination r^2 du modèle de Fritz–Schlunder modifié et ceux des isothermes testées dans l'exemple 3.
- Tableau 4.10 : Comparaison des valeurs des fonctions d'erreur obtenues par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié aux données d'équilibre de l'exemple 4 et celles de cet exemple.
- Tableau 4.11 : Résultats de simulation des valeurs initiales testées du modèle de Fritz–Schlunder modifié pour les données d'adsorption de Cu(II) par SMT.
- Tableau 4.12 : Comparaison des valeurs des fonctions d'erreur des différentes isothermes obtenues par régression non-linéaires pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1 : Aspect du cuivre.

CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Représentation schématique des deux configurations géométriques de diffraction X.

Figure 2.2 : Principe de la microscopie électronique à balayage et microanalyse (MEB/EDX).

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Distribution des tailles des grains de SMN.

Figure 3.2 : Diagrammes de poudre du sable de Martil.

Figure 3.3 : Spectres infrarouge du sable de Martil.

Figure 3.4 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage du sable de Martil.

Figure 3.5 : Spectres de l'EDX du sable de Martil.

Figure 3.6 : Courbes d'évolution de la densité de charge de surface σ_H en fonction du pH pour SMN et SMT.

Figure 3.7 : Effet de la granulométrie et du temps de contact sur l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 3.8 : Effet de la masse de SMT sur l'adsorption de Cu(II).

Figure 3.9 : Effet du pH initial sur l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 3.10 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 3.11 : Effet des cations monovalents sur l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 3.12 : Effet des cations bivalents sur l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 3.13 : Effet des anions sur l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 3.14 : Effet de la concentration initiale du cuivre(II) sur l'adsorption.

Figure 3.15 : Effet de la température sur le coefficient de distribution de Cu(II).

CHAPITRE 4

Figure 4.1 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 4.2 : Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 4.3 : Représentation linéaire du modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Cu (II) par SMT.

Figure 4.4 : Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption de Cu (II) par SMT.

Figure 4.5 : Représentation non-linéaire du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 4.6 : Représentation non-linéaire du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Figure 4.7 : Représentation non-linéaire du modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Cu (II) par SMT.

Figure 4.8 : Représentation non-linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption de Cu (II) par SMT.

Figure 4.9a : Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 1.

Figure 4.9b : Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 1.

Figure 4.10a : Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 2.

Figure 4.10b : Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 2.

Figure 4.11a : Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 3.

Figure 4.11b : Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 3.

Figure 4.12a : Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 4.

Figure 4.12b : Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 4.

Figure 4.13 : Pourcentage de désorption de Cu(II) à partir de SMT–Cu en présence des désorbants utilisés.

Figure 4.14 : Performance de SMT par multiples cycles de régénération.

Introduction générale

Les métaux lourds sont présents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais généralement en quantités très faibles. Cependant ces quantités peuvent être renforcées par accumulation sous l'effet des activités humaines, et par conséquence constituent une source importante de contamination des eaux. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...).

En outre, le développement de l'activité industrielle (industries métallurgiques et chimiques) et de l'activité agricole (pesticides, engrais, ...) depuis le siècle dernier a entraîné des apports parfois intenses de ces éléments qui deviennent des polluants pour l'environnement. Même à faibles concentrations, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont toxiques et non dégradables avec le temps [1,2]. Généralement, ces contaminants métalliques peuvent s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutanée et l'exposition quotidienne aux innombrables produits chimiques dispersés et rejetés dans le sol, l'eau et l'air. C'est le résultat de la modification défavorable de l'équilibre naturel, plus précisément par la pollution qui est une cause de la dégradation de l'environnement résultant de la dissémination de produits toxiques ou de l'abandon de matériaux non biodégradables comme les métaux lourds. Toutefois ces derniers, à de faibles concentrations et sous forme d'oligoéléments, sont indispensables à la vie. Par contre à de fortes concentrations, ils sont dangereux pour les systèmes vivants et parfois mortels sur la faune et la flore [3].

Le cuivre est l'un de ces métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie [4]. Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm). Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le

Sulfate de Cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement [5]. De sources réelles et potentielles de la pollution par le cuivre existent. Il peut être trouvé comme contaminant dans la nourriture surtout dans le foie, les champignons, les noix, et le chocolat comme il peut être aussi dans l'eau et les boissons. Des objets renfermant du cuivre (pièce de monnaie, ustensiles de cuisine...etc.), sont rencontrés quotidiennement, où il est établi qu'une personne ordinaire digère environ 2mg de cuivre par jour, à partir des sources variées [6,7].

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure [5]. Cependant, comme les autres métaux lourds il est potentiellement toxique car, par exemple, l'inhalation continue de la vapeur du cuivre entraîne le cancer des poumons. Il freine la biosynthèse des protéines et ralentit le transfert d'éléments en diminuant l'activité membranaire. Il entraîne la détérioration des globules rouges des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques : ce sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre [8].

En effet, plusieurs procédés ont été développés pour l'élimination de ces métaux contenus dans les eaux usées. A savoir, l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, l'évaporation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire, etc [9]. Parmi toutes ces techniques, le procédé d'adsorption a été trouvé comme le plus efficace et le plus économique, en raison de la disponibilité des adsorbants, la possibilité de régénération, faible coût d'exploitation, la capacité d'élimination de très faibles concentrations, l'absence de risque de contamination secondaire, ainsi qu'une grande souplesse dans la conception et l'exploitation [10–12].

L'adsorption sur le charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la préoxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels et moins coûteux.

L'objectif de cette thèse est l'utilisation d'un adsorbant naturel abondant, qui est le sable de Martil pour l'adsorption des ions de cuivre(II) en milieux aqueux. Ce travail est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons effectué une synthèse bibliographique portée sur des généralités sur les sables et ses principales propriétés. Puis, nous avons présenté les caractéristiques générales de cuivre et ses impacts sur l'environnement. Un rappel sans exhaustivité sur l'adsorption et sur les différents supports naturels utilisés pour l'adsorption de cuivre est donné.

Le deuxième chapitre présente dans une première partie l'ensemble des techniques expérimentales qualitatives et quantitatives utilisées pour la caractérisation de l'adsorbant et la quantification de l'adsorbat. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons détaillé les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences d'adsorption.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus de caractérisation des différents échantillons du sable de Martil : naturel (SMN), traité (SMT) et après adsorption du cuivre (SMT-Cu). Ensuite, dans un second temps, une étude détaillée sur les différents paramètres influençant la réaction d'adsorption est également présentée dans ce chapitre.

Le quatrième et dernier chapitre est divisé en deux parties. La première partie s'attèle à l'étude de modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption du cuivre (II) par SMT au moyen de divers modèles d'isothermes et cinétiques. Quand à la deuxième partie, elle est consacrée à la discussion des résultats obtenus de la désorption et la régénération de SMT.

Bibliographie

- [1] S. A. S. Mohammed, Studies on surface complexation modeling of Zn on soil and soil mixtures as a proposed liner material for waste containment facilities, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol 3, p. 1117–1122 (2012).
- [2] OCDE, Examens des performances environnementales : Islande, Paris (2001).
- [3] J-C. Duplessy, P. Morel, Gros temps sur la planète, Editions Odile Jacob, Paris (1990).
- [4] J-C. Amiard, Les risques chimiques environnementaux : Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, Editions Tec&Doc Lavoisier, Paris (2011).
- [5] A. Pichard, M. Bisson, N. Houeix, G. Gay, G. Lacroix, J.P. Lefevre, H.Magaud, V. Migne, A. Morin, S. Tissot, Cuivre et ses dérivés, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, Verneuil-en-Halatte (2005).
- [6] L.M. Klevay, Coronary heart disease: The zinc/copper hypothesis, *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 28, 764–774 (1975).
- [7] Y. Motarjemi, G. Moy, E. Todd, Encyclopedia of food safety, Elsevier/Academic Press, London (2014).
- [8] B. Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, Shyam S., Kenneth L., M. Dorris, The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption–removal of copper, *J. Hazard. Mater.*, vol. B80, p. 33–42 (2000).
- [9] N. Li, R. Bai, Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 42, p. 237–247 (2005).
- [10] X. Ma, X. Liu, D. P. Anderson, P. R. Chang, Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Food Chem.*, vol. 181, p. 133–139 (2015).
- [11] G. Crini, P-M. Badot, Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters, Presses universitaires de Franche-Comté (2010).
- [12] G. McKay, J. F. Porter, G.R. Prasad, The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water Air Soil Pollut.*, vol. 114, p. 423–482 (1999).

CHAPITRE 1
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralités sur le sable

1.1.1. Introduction

Le sable est l'un des matériaux les plus abondants sur l'écorce terrestre. L'importance de ce matériau est d'une grande vitalité dans différentes catégories du domaine industriel, y compris l'aménagement agricole, l'exploitation minière, la construction, la filtration des eaux usées, la transformation des aliments et les produits pharmaceutiques [1,2]. Grâce à ses propriétés de surface, mécanique et physicochimique, sa disponibilité ; il a été trouvé comme un bon adsorbant des ions métalliques [2–7].

1.1.2. Origine du sable

Le sable est un matériau du milieu granulaire provenant de la déségrégation et de l'altération des roches et des autres minéraux. Il est composé de petites particules dont la granulométrie est comprise entre 0,63 μm et 2 mm [8]. Les particules très fines qui peuvent être tenues en suspension sont donc classifiées comme des argiles ou poussière, alors que les particules plus lourdes qui ne peuvent pas être déplacées par le vent sont classifiées comme du gravier ou des cailloux [9,10]. Les sables sont souvent, du fait de l'érosion, le produit de la décomposition du granite et des roches carbonatées ainsi que des organismes à squelette calcaire ou siliceux [8]. Ils peuvent avoir différentes couleurs selon leur nature, la composition minéralogique et le degré d'oxydation.

1.1.3. Classification du sable

Les sables sont classés selon la taille des grains, il est à distinguer quatre catégories selon la granulométrie (Tableau 1.1) [11]. La classification des sables peut être aussi basée sur un certain nombre des propriétés physiques, tels que l'adhésion des éléments entre eux, mode de transport, percolation des eaux, pouvoir absorbant, coagulation, indice de plasticité [12].

Tableau 1.1. Classification de Folk et Ward [11].

Classement	Granulométrie (mm)
Sable grossier et gravier	0,5–1
Sable moyen	0,2–0,5
Sable fin	0,1–0,2
Sable très fin	0,1–0,063

1.2. Généralités sur le cuivre

1.2.1. Propriétés physico-chimique du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. C'est un métal ductile de couleur rougeâtre (Figure 1.1), avec une excellente conductivité thermique et électrique. Le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé.

C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.



Figure 1.1. Aspect du cuivre.

Le cuivre fait partie de la première série des métaux de transition et il est considéré aussi comme un métal lourd. Le tableau 1.2 rassemble les différentes propriétés chimiques du cuivre.

Tableau 1.2. Propriétés chimiques du cuivre [13].

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20 °C
Température de fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2595 °C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,128 nm
Rayon ionique	0,096 nm (Cu(I)) ; 0,072 nm (Cu(II))
Isotopes	29 isotopes : 27 radioactifs et les deux isotopes ⁶³ Cu et ⁶⁵ Cu sont les plus stables
Configuration électronique	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ¹
Energie de première ionisation	743,5 kJ/mol
Energie de deuxième ionisation	1946 kJ/mol
Potentiel standard	+0,522 V (Cu ⁺ /Cu) ; +0,345 V (Cu ²⁺ /Cu ⁺)
Découverte	Connu dès la préhistoire

1.2.2. Sources du cuivre dans l'environnement

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerai. Les sources anthropiques de cuivre dans l'environnement sont liées à la production, à l'utilisation ou à l'élimination du cuivre métallique (plus ou moins pur, affiné ou raffiné) et/ou des composés du cuivre et/ou des alliages du cuivre.

Le métal, ses alliages et ses composés sont présents dans les secteurs du bâtiment, d'industrie, de la marine, l'automobile, l'électronique et de la communication. Ils sont utilisés dans les équipements électriques (fils, câbles, etc.) et les équipements mécaniques.

Les apports de cuivre anthropique ont principalement pour origine :

- Les activités industrielles qui émettent dans les eaux et les sols.
- Les activités urbaines et le trafic routier qui émettent principalement dans l'air.
- Les activités agricoles (les épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles ; les traitements phytosanitaires des cultures des vignes et des arbres ; l'utilisation d'engrais minéraux) qui émettent principalement vers les sols.

1.2.3. Effet du cuivre sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé.

Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. L'organisation mondiale de la santé a recommandé une concentration maximale de 1,5 mg/L en cuivre dans l'eau potable [14].

La plupart des composés de cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près des fonderies de transformation des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition.

Les cas d'intoxication aiguë par le cuivre sont rares chez les mammifères supérieurs, car le cuivre est un émétique puissant (les émétiques, ou vomitifs, sont des substances capables de provoquer un vomissement). Chez les humains, la toxicité aiguë du cuivre se manifeste surtout dans des cas d'ingestion accidentelle ; ses symptômes sont les suivants : goût métallique dans la bouche, nausée, vomissement, douleur épigastrique, diarrhée, jaunisse, hémolyse, hémoglobinurie, hématurie et oligurie.

1.2.4. Impact du cuivre sur l'environnement

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles : poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que ce soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre.

Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les ovins se manifestent même à de très faibles concentrations [15].

1.3. Généralités sur l'adsorption

Parmi les procédés de traitement qui ont été utilisés pour la purification des eaux usées chargées en métaux lourds, l'adsorption a été considérée comme la technique la plus efficace et la plus économique pour le traitement des eaux usées [16,17].

Le procédé d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et la mise en œuvre. Les principales avantages de cette technique est la possibilité d'utilisation des adsorbants très abondants. En outre, certains de ces adsorbants sont caractérisés par la capacité de désorption et de régénération [18–20].

1.3.1. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption est apparu pour la première fois en 1881, utilisé par Kayser pour différencier le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel une molécule de gaz pénètre dans le solide sans interagir [21].

En générale l'adsorption peut être défini comme un phénomène physico-chimique interfacial provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz) [22]. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide.

On appelle généralement «adsorbat» l'entité chimique qui s'adsorbe et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat. Selon la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on peut distinguer l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [21].

1.3.2. Adsorption physique (Physisorption)

La physisorption ou l'adsorption physique est un phénomène dans lequel les forces mises en jeu entre l'adsorbant (solide) et adsorbat (liquide ou gaz) sont faibles, de type Van der Waals (interaction dipôle-dipôle). C'est un phénomène réversible et peu spécifique. L'état électronique de la molécule adsorbée est peu modifié.

1.3.3. Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans le cas de la chimisorption, des liaisons chimiques se forment entre les molécules de l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide : c'est une véritable réaction chimique. L'existence d'une telle réaction impose des conditions de localisation de l'adsorption à l'endroit où la formation de la liaison est la plus favorable : c'est un «site» d'adsorption.

1.3.4. Adsorption du cuivre sur supports naturels

Le cuivre est l'un des métaux lourds les plus toxiques pour les organismes vivants et l'un des métaux lourds les plus répandues dans l'environnement [23]. La pollution du cuivre provient des mines et de la fonte des mines de cuivre, de la fabrication de laiton, des industries de galvanoplastie et de l'utilisation excessive de produits agrochimiques à base de Cu.

Dès lors, bon nombre d'études sont orientées durant ces dernières années vers le développement de matériaux économiques adsorbants des ions de cuivre qui peuvent être utilisés même dans les pays en voie de développement. Ainsi, des résultats prometteurs ont été obtenus en évaluant la capacité de sorption du cuivre sur des matériaux tels que le sable naturel [24], le sable modifié [25–30], l'argile modifiée [31,32], les boues d'épuration [33], le charbon actif [34–37] et biomasses [38–48]. L'étude de Boujelben et al. [24] a montré que la capacité d'adsorption des ions du cuivre, à partir des solutions aqueuses, sur du sable naturel enrobé par l'oxyde de fer est de 2,04 mg/g.

Par ailleurs, il est bien connu que la surface et la distribution de taille des pores des adsorbants jouent un rôle important au cours des processus d'adsorption. En plus de la nature et la structure des pores, la capacité et le taux d'adsorption sur des adsorbants poreux dépendent aussi des groupes fonctionnels de surface [28]. Pour cette raison un bon nombre d'études d'adsorptions de cuivre sont réalisées sur des supports modifiés [25–31].

Lee et al. [26] ont étudié l'adsorption du cuivre contenu dans les eaux usées sur du sable enrobé par le manganèse. Les auteurs ont trouvé que la capacité d'adsorption du cuivre était de 1,025 mg/g pour une teneur de sable de 40 g/L. Han et al. [25] ont montré que la capacité d'adsorption du cuivre sur du sable enrobé par l'oxyde de manganèse est de 0.376 mg/g pour une teneur de sable de 20 g/L. Le tableau 1.3 rassemble les capacités d'adsorption du cuivre sur le sable naturel ou modifié.

Tableau 1.3. Résultats d'adsorption du cuivre(II) sur les différents sables.

Adsorbant	pH	T (°C)	% Ads ^a	Capacité d'adsorption (mg/g)	K _L (L/mg)	Référence
Sable naturel imprégné d'oxyde de fer	5	20	75	2,04	0,92	[24]
Sable modifié par les chitosanes	4,5	Température ambiante	100	8,18	N.F ^b	[29]
Sable imprégné de fer	6	25	N.F ^b	0,216	0,268	[30]
Sable imprégné d'oxyde de manganèse	4	15	30	0,376	0,491	[25]
Sable imprégné de manganese	5	25	70	1,025	0,538	[26]
Sable imprégné d'oxyde de fer	4,5	25	30	1,2649	1,0005	[27]

^a : Adsorption ; ^b : Non fourni.

L'oxyde de manganèse a été également utilisé pour fonctionnaliser l'argile. En effet, Eren [31] a étudié l'adsorption du cuivre sur la bentonite naturelle et modifiée par l'oxyde de manganèse. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption du cuivre sur la bentonite naturelle est de 42,41 mg/g alors qu'elle est de 105,38 mg/g pour la bentonite modifiée.

Par ailleurs des études ont montré que le charbon actif préparé à partir de la coquille de châtaigne et de pépins de raisin pourrait être utilisé comme adsorbant efficace pour l'élimination des ions de cuivre à partir des solutions aqueuses [34]. Imamoglu et Tekir [35] ont aussi testé la capacité d'adsorption du charbon actif préparé à partir des cosses de noisette. Le tableau 1.4 donne les capacités d'adsorption du cuivre par le charbon actif préparé à partir de différents matériaux.

Tableau 1.4. Comparaison des capacités d'adsorption de Cu (II) par différents types de charbon actif.

Adsorbant (Charbon actif)	pH	T (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Charbon actif des cosses de noisette	6,6	30	37,17	[35]
Charbon actif de coquille de noisette	6	30	51,52	[36]
Charbon actif de balle de riz	5,3	20	3,92	[37]

Ofomaja et al. [38] ont étudié la biosorption des ions du cuivre sur la sciure de bois *Mansonia*. Les auteurs ont trouvé que la capacité d'adsorption de Cu(II) est de 42,37 mg/g. Le tableau 1.5 présente les capacités d'adsorption des ions Cu(II) par différentes sciures de bois.

Tableau 1.5. Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types de sciures de bois.

Adsorbant (Sciure de bois)	pH	T (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Mansonia	6	26	42,37	[38]
Sciure des feuilles des arbres	5,1	Température ambiante	9,90	[39]
Sciure de bois et de caoutchouc	6	30	5,73	[40]
Meranti	6	30	32,05	[41]
Acacia Arabica	6	30	5,64	[42]
Erable	6	23	9,19	[43]

Les déchets végétaux provenant des coquilles ont été également trouvés comme de bons adsorbants des ions de Cu(II) à partir des solutions aqueuses [44-48]. Le tableau 1.6 donne les capacités d'adsorption de Cu(II) par des coquilles.

Tableau 1.6. Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types de coquilles.

Adsorbant (Coquille)	pH	T (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Coquille de noix de cajou	5	30	20	[44]
Coquille de noisette	6	25	6,65	[45]
Coquille d'amande	6	25	3,62	[45]
Coquille de blé	5	25	8,26	[46]
Coquille d'arachide	5,24	35	4,46	[47]
Coquilles de lentille	6	20	8,977	[48]

Les argiles constituent également un matériau qui a été largement utilisé pour la rétention des ions Cu(II) en milieu aqueux [31,32,49-53]. Le tableau 1.7 rassemble les capacités d'adsorption des ions Cu(II) par certains exemples d'argile.

Tableau 1.7. Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types d'argiles

Adsorbant (Argile)	pH	T (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Bentonite	7	23	44,84	[49]
Montmorillonite	7-8	25	18,69	[50]
Sépiolite	7-8	25	19,01	[50]
Vermiculite pur	-	25	43,668	[51]
Kaolinite	7	30	1,22	[52]
Bentonite brute	6	22	42,41	[31]
Palygorskite activée	6	30	32,24	[32]
Muscovite	6	20	0,618	[53]

L'adsorption des ions du cuivre sur les chitosanes, selon leurs origines, a été aussi largement étudiée par différents auteurs [54–59]. Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau 1.8.

Tableau 1.8. Comparaison des capacités d'adsorption des ions du cuivre par différents types de Chitosanes.

Adsorbant (Argile)	pH	T (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Chitosane/perlite	5	Température ambiante	196,07	[54]
Chitosane/cellulose	5,8	25	26,50	[55]
Chitosane/céramique alumine	4	25	86,2	[56]
Chitosane/alginate	4,5	Température ambiante	67,66	[57]
Chitosane/sable	4,2	Température ambiante	10,87	[58]
Chitosane/PVA	6	Température ambiante	47,85	[59]

Bibliographie

- [1] I. Peterson, Dry Sand, Wet Sand. Digging into the physics of sand piles and sand castles, *Sci. News*, vol. 152, p. 186–187 (1997).
- [2] L. Rizzo, A. Fiorentino, M. Grassi, D. Attanasio, M. Guida, Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, p. 122–128 (2015).
- [3] D. Gusain, V. Srivastava, Y. C. Sharma, Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, p. 841–847 (2014).
- [4] S. Yadav, V. Srivastava, S. Banerjee, C-H. Weng, Y.C. Sharma, Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Catena*, vol. 100, p. 120–127 (2013).
- [5] M. Khamis, F. Jumean, N. Abdo, Speciation and removal of chromium from aqueous solution by white, yellow and red UAE sand, *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, p. 948–952 (2009).
- [6] M.A. Awan, I.A. Qazi, I. Khalid, Removal of heavy metals through adsorption using sand, *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 15, p. 413–416 (2003).
- [7] C. Varlikli, V. Bekiari, M. Kus, N. Boduroglu, I. Oner, P. Lianos, G. Lyberatos, S. Icli, Adsorption of dyes on Sahara desert sand, *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, p. 27–34 (2009).
- [8] J. Chauchat, Contribution à la modélisation diphasique du transport sédimentaire en milieux côtiers et estuariens, Thèse de doctorat, Université de Caen (2007).
- [9] R. A. Bagnold, *The Physics of Blown Sand and Desert Dunes*, Courier Corporation (1941).
- [10] R. U. Cooke and A. Warren, *Geomorphology in Deserts*, University of California Press (1973).
- [11] R.L Folk, W.C. Word, Brazos River bar a study in the significance of grain size parameters, *J. Sedim. Petrol.*, vol. 27, p. 3–26 (1957).
- [12] A. Vatan, *Manuel de sédimentologie*, Editions Technip - Paris (1967).
- [13] J. Emsley, *The Elements*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford, USA (1992).
- [14] C.S. Rao, *Environmental Pollution Control Engineering*, Wiley Eastern, New Delhi (1992).

- [15] J.D. Nadeau, L'importance pratique des oligoéléments nutritifs, *Canad. Vet. J.*, vol. 2, p. 241–249 (1961).
- [16] H.H. Tran, F.A. Roddick, J.A. O'Donnell, Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions—I. adsorption and kinetics, *Water Res.* vol. 33, p. 2992–3000 (1999).
- [17] Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang, Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochem.*, vol. 37, p. 1421–1430 (2002).
- [18] A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, and T. Matsuura, Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption, *Chem. Eng. J.*, vol. 165, p. 46–55 (2010).
- [19] J-Y. Tseng, C-Y. Chang, C-F. Chang, Y-H. Chen, C-H. Chang, D-R. Ji, C-Y. Chiu, P-C. Chiang, Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, p. 370–377 (2009).
- [20] M. Abat, M. J. McLaughlin, J. K. Kirby, and S. P. Stacey, Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia, *Geoderma*, vol. 175–176, p. 58–63 (2012).
- [21] H. Kayser, *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 248, p. 526–537 (1881).
- [22] A. Dąbrowski, Adsorption—from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, p. 135–224 (2001).
- [23] Z. Aksu, İ.A. İsoğlu, Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochem.*, vol. 40, p. 3031–3044 (2005).
- [24] N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, p. 376–382 (2009).
- [25] R. Han, W. Zou, Z. Zhang, J. Shi, J. Yang, Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study, *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, p. 384–395 (2006).
- [26] C. Lee, W. Yang, C. Hsieh, Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor, *J. Hazard. Mater.*, vol. 114, p. 45–51(2004).
- [27] S.-M. Lee, C. Laldawngliana, D. Tiwari, Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters, *Chem. Eng. J.*, vol. 195-196, p. 103–111 (2012).

- [28] M.S. Al-Sewailem, E.M. Khaled, A.S. Mashhady, Retention of copper by desert sands coated with ferric hydroxides, *Geoderma*, vol. 89, p. 249–258 (1999).
- [29] M-W. Wan, C-C. Kan, B.D. Rogel, M.L.P. Dalida, Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand, *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, p. 891–899 (2010).
- [30] C.H. Lai, C.Y. Chen, Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses, *Chemosphere*, vol. 41, p. 1249–1255 (2000).
- [31] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J. Hazard. Mater.*, vol. 59, p. 235–244 (2008).
- [32] H. Chen, Y. Zhao, and A. Wang, Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite, *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, p. 346–354 (2007).
- [33] T. Phuengprasop, J. Sittiwong, F. Unob, Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge, *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, p. 502–507 (2011).
- [34] D. Ozçimen, A. Ersoy-Meriçboyu, Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, p. 1118–1125 (2009).
- [35] M. Imamoglu, O. Tekir, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, vol. 228, p. 108–113 (2008).
- [36] E. Demirbas, N. Dizge, M.T. Sulak, M. Kobya, Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chem. Eng. J.*, vol. 148, p. 480–487 (2009).
- [37] M. Tekir, M. Imamoglu, O. Saltabas, Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls, *Turk. J. Chem.*, vol. 23, p. 185–191 (1999).
- [38] A.E. Ofomaja, E.I. Unuabonah, N.A. Oladoja, Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, p. 3844–3852 (2010).
- [39] D. Bozic̃, V. Stankovic̃, M. Gorgievski, G. Bogdanovic̃, R. Kovac̃evic̃, Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, p. 684–92 (2009).

- [40] M.H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubberwood sawdust, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 292, p. 354–362 (2005).
- [41] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of copper(II) chromium(III) nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, p. 969-77 (2009).
- [42] A.K. Meena, K. Kadirvelu, G.K. Mishra, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, p. 604–611 (2008).
- [43] M.S. Rahmana, , M.R. Islam, Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. *Chem. Eng. J.*, vol. 149, p. 273– 280 (2009).
- [44] P. SenthilKumar, S. Ramalingam, V. Sathyaselvabala, S. D. Kirupha, and S. Sivanesan, Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell, *Desalination*, vol. 266, p. 63–71 (2011).
- [45] T. Altun and E. Pehlivan, Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solutions by Walnut-, Hazelnut- and Almond-Shells, *Clean – Soil, Air, Water*, vol. 35, p. 601–606 (2007).
- [46] N. Basci, E. Kocadagistan, and B. Kocadagistan, Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, vol. 164, p. 135–140 (2004).
- [47] S. R. Shukla and R. S. Pai, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 43, p. 1–8 (2005).
- [48] H. Aydın, Y. Bulut, and Ç. Yerlikaya, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *J. Environ. Manag.*, vol. 87, p. 37–45 (2008).
- [49] S. Veli and B. Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, p. 226–233 (2007).
- [50] S. Çoruh and F. Geyikçi, Adsorption of copper (II) ions on montmorillonite and sepiolite clays: equilibrium and kinetic studies, *Desalin. Water Treat.*, vol. 45, p. 351–360 (2012).
- [51] A. A. El-Bayaa, N. A. Badawy, and E. A. AlKhalik, Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral, *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, p. 1204–1209 (2009).
- [52] M. Jiang, X. Jin, X.-Q. Lu, and Z. Chen, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, *Desalination*, vol. 252, p. 33–39 (2010).

- [53] J.-S. Yang, J. Y. Lee, Y.-T. Park, K. Baek, and J. Choi, Adsorption of As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), and Pb(II) from Aqueous Solutions by Natural Muscovite, *Separ. Sci. Technol.*, vol. 45 p. 814–823 (2010).
- [54] S. Kalyani, J. A. Priya, P. S. Rao, and A. Krishnaiah, “Removal of Copper and Nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent,” *Separ. Sci. Technol.*, vol. 40, p. 1483–1495 (2005).
- [55] X. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, and D. Li, Chitosan (chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption, *AIChE J.*, vol. 55, p. 2062–2069 (2009).
- [56] V. M. Boddu, K. Abburi, A. J. Randolph, and E. D. Smith, Removal of copper (II) and nickel (II) Ions from aqueous solutions by a composite chitosan biosorbent,” *Separ. Sci. Technol.*, vol. 43, p. 1365–1381 (2008).
- [57] W. S. W. Ngah and S. Fatinathan, Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads, *Chem. Eng. J.*, vol. 143, p. 62–72 (2008).
- [58] M.-W. Wan, C.-C. Kan, C.-H. Lin, B. D. Rogel, and C.-H. Wu, Adsorption of copper (II) by chitosan immobilized on sand, *Chia-Nan Annual Bulletin*, vol. 33, p. 96–106 (2007).
- [59] W. Wan Ngah, A. Kamari, and Y. Koay, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 34, p. 155–161 (2004).

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre nous présenterons dans une première étape, les différentes techniques permettant la caractérisation du matériau (adsorbant) et la quantification du soluté (adsorbat). Les techniques de caractérisations que nous avons utilisées dans ce travail sont : la spectrophotométrie de fluorescence X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse dispersive en énergie des rayons X (MEB/EDX), la méthode BET pour la mesure de la surface spécifique, le titrage potentiométrique pour la mesure de la densité de charge de surface (σ_H) et l'analyse granulométrique. Pour la quantification du soluté qui n'a pas réagi, nous avons utilisé la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP) et la spectrophotométrie UV visible.

Dans une seconde étape, nous détaillerons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences d'adsorption du cuivre(II).

2.1. Méthodes analytiques

2.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'importance capitale dans la détermination de la structure de substances naturelles complexes. Elle est une méthode commode, pratique et exceptionnelle pour fournir des informations qualitatives et quantitatives concernant les composés présents dans un échantillon solide. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le pouvoir diffusant du rayonnement X par un atome dépend de sa densité électronique, située autour de son noyau. Le phénomène de diffraction résulte des interférences entre des ondes diffusées par la distribution périodique des nuages d'électrons correspondants aux atomes du cristal.

2.1.1.1. Principe

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident (Figure 2.1). Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = q\lambda \quad (2.1)$$

q est un nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ; θ est l'angle de diffraction ($^\circ$) ; λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement incident (\AA) et d_{hkl} (\AA) se réfère à la distance inter-réticulaire pour la famille de plans (hkl).

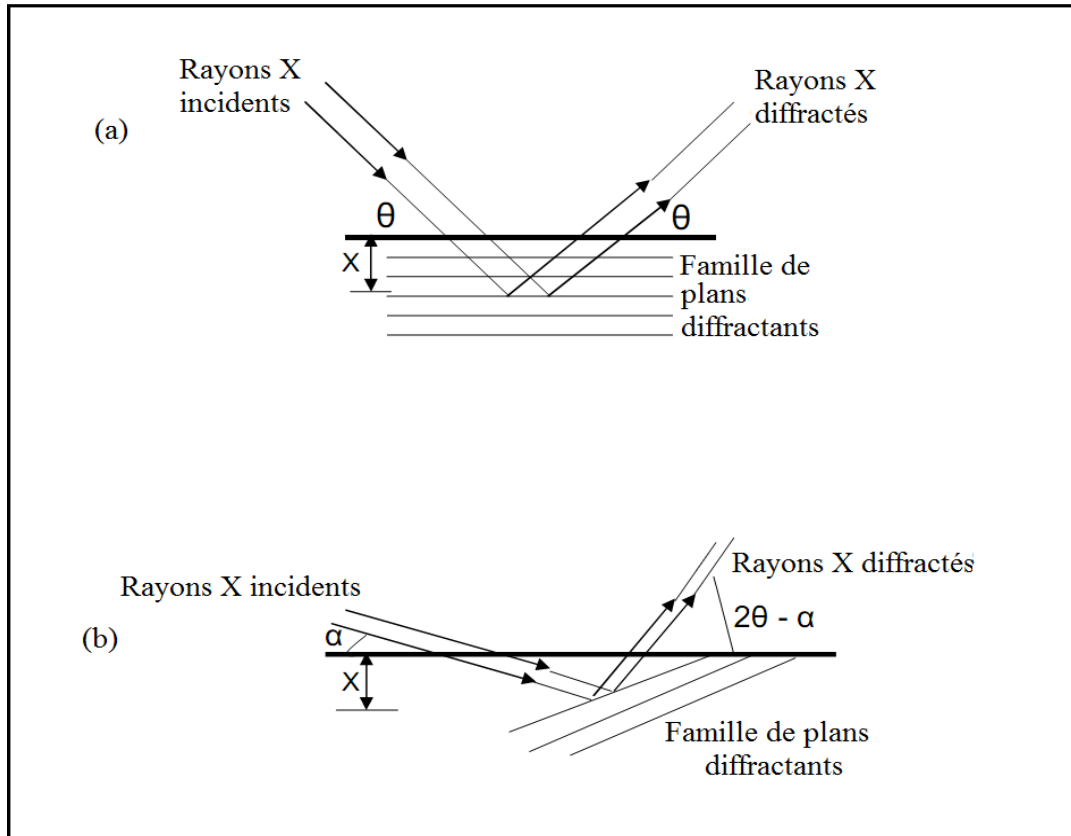


Figure 2.1. Représentation schématique des deux configurations géométriques de diffraction X : (a) Position de Bragg symétrique ; (b) Position de Bragg asymétrique (incidence rasante).

2.1.1.2. Appareillage et protocole expérimental

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons du sable de Martil (avant traitement, après traitement et après adsorption) ont été obtenus à l'aide du diffractomètre PANalytical X'Pert- Pro MPD (Centre National de Recherche Scientifique et Technique, Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique). Ce diffractomètre est muni d'une anticathode de cuivre délivrant une radiation filtrée $\text{CuK}\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, sous une tension d'accélération de 45 kV et une intensité de 40 mA. Le domaine d'enregistrement est de 3 à 90° en mode (2θ) avec un pas de $0,067^\circ$. Les mesures ont été réalisées à une température de 298 K.

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

2.1.2. Spectrophotométrie de fluorescence X : Principe et appareillage

La spectrophotométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés, (minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres) sous forme solide ou liquide. L'analyse des rayonnements X secondaires caractéristiques émis par l'échantillon renseigne sur la composition de ce dernier. En effet, l'énergie des rayonnements informe sur la nature des éléments contenus dans l'échantillon, alors que l'intensité mesurée, pour une énergie donnée, est reliée à la concentration massique de l'élément concerné.

L'analyse est basée sur le phénomène de fluorescence X. Lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X, une partie des rayons va conduire à l'ionisation des atomes constituant le matériau en arrachant un électron d'une orbitale atomique interne. L'atome alors ionisé va tendre à revenir à l'état d'équilibre: un électron d'une couche plus externe va venir combler la lacune laissée par l'électron qui a été éjecté. Cette transition électronique s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome. L'intensité du signal émis par un élément dans un échantillon étant proportionnelle à sa teneur dans la partie de l'échantillon irradiée par les rayons X.

Les analyses chimiques du sable de Martil ont été effectuées, sur des pastilles, à l'aide du spectromètre de fluorescence X type PANalytical Axios (Centre National de Recherche Scientifique et Technique, Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique). La composition chimique du matériau est donnée sous forme de pourcentage massique.

2.1.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) est un outil d'étude très utile pour l'identification qualitative de la composition et de la structure chimique du matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau. Cette absorption provoque une diminution de l'intensité lumineuse transmise.

2.1.3.1. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge consiste à sonder la matière au moyen d'un rayonnement infrarouge et à analyser en retour l'absorption du rayonnement émis par les molécules. Ces dernières, en réponse, se mettent à vibrer. Ces absorptions sont quantifiées. La fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force de liaison. Cette fréquence est donnée par la loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(M_x + M_y)}{M_x M_y}} \quad (2.2)$$

$\bar{\nu}$ est le nombre d'onde de vibration (cm^{-1}), λ correspond à la longueur d'onde du photon incident (cm), c représente la vitesse de la lumière : $c = 3.0 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, E est l'énergie du photon (J), h étant la constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, f indique la constante de force de la liaison (dyne cm^{-1} , $1 \text{ dyne} = 10^{-5} \text{ N}$) et M_x et M_y sont les masses des atomes X et Y (g).

2.1.3.2. Appareillage et conditions d'enregistrement

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Vertex 70 à transformée de Fourier série 1600 (Centre National de Recherche Scientifique et Technique, Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique). L'acquisition des spectres s'est faite par accumulation de 20 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} sur une plage de longueur d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

L'analyse infrarouge des échantillons a été réalisée en utilisant la technique du pastillage dans le bromure de potassium. Les pastilles dans KBr ont été réalisées à partir de 1 mg de poudre cristalline finement broyée dans 100 mg d'agent dispersif.

2.1.4. Microscopie électronique à balayage et microanalyse par rayons X

La microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse dispersive en énergie des rayons X (MEB/EDX) avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X, contribue à la caractérisation morphologique et à l'analyse chimique des échantillons. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. Elle apporte des informations sur la forme et la taille des grains. En complément, la microanalyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) donne des informations qualitatives et quantitatives sur les constituants du matériau.

2.1.4.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). L'analyse chimique par EDX consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. On obtient un spectre de raies (en réalité une succession de pics), chacune correspondant à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. La figure 2.2 donne un schéma explicatif du principe de la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse dispersive en énergie des rayons X.

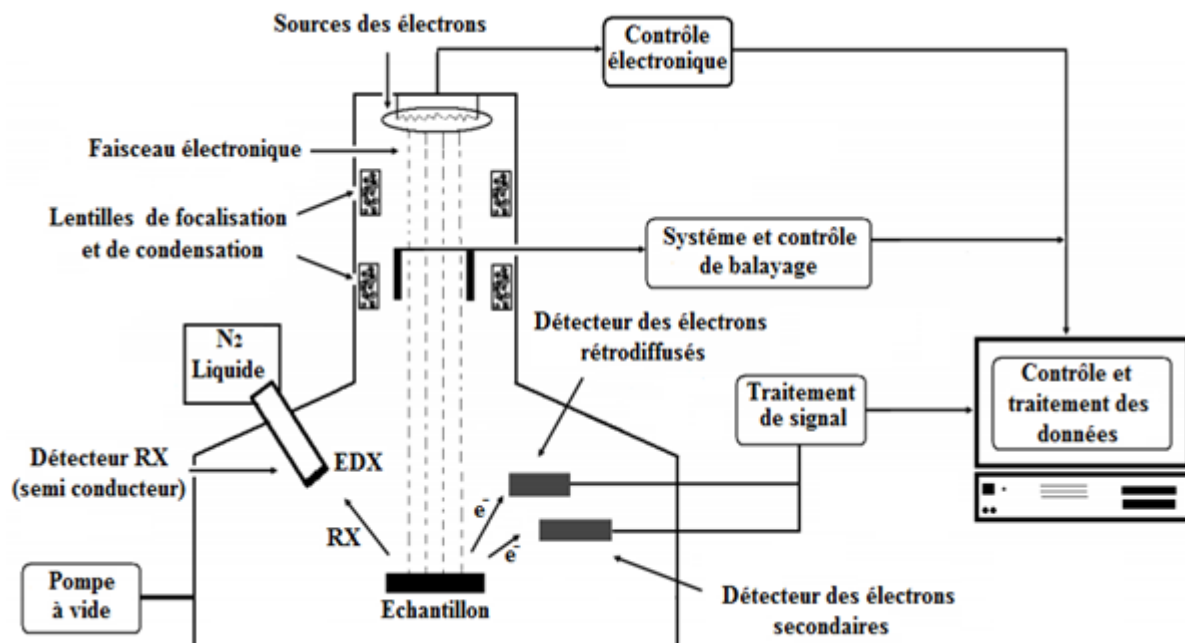


Figure 2.2. Principe de la microscopie électronique à balayage et microanalyse (MEB/EDX).

2.1.4.2. Appareillage

Dans le présent travail, les micrographies des échantillons ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEI couplé d'une sonde d'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) pour la microanalyse de surface (Centre National de Recherche Scientifique et Technique, Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique). Les analyses ont été faites sur des grains de sable de Martil avant traitement, après traitement et après adsorption avec une granulométrie comprise entre 125–180 μm .

2.1.5. Mesure de la surface spécifique

La méthode la plus couramment utilisée pour mesurer la surface externe de sédiments est la méthode de Brunauer, Emmett et Teller, connue généralement sous les initiales BET. Elle permet de mesurer à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative, la quantité d'azote nécessaire pour disposer une monocouche de molécules d'azote sur cette surface.

2.1.5.1. Principe de la méthode BET

Le principe de la méthode de BET est basé sur l'adsorption physique d'un gaz inerte à température constante, généralement celle de l'azote liquide. La mesure consiste à repérer le moment où une monocouche de gaz recouvre la surface du matériau, puis calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique du matériau.

Le calcul de la surface spécifique peut être réalisé au moyen de l'équation BET :

$$S_{BET} (m^2 / g) = \frac{NA_i V_m 10^{-20}}{m V_M} \quad (2.3)$$

N : nombre d'Avogadro ;

A_i : aire occupée par une molécule d'adsorbat (0,162 \AA^2 pour N_2) ;

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm^3/g d'adsorbant) ;

m : masse du solide analysé ;

V_M : volume molaire (22414 cm^3/mol).

L'expression de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) peut être donnée par la formule suivante :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{B.P}{(P_0 - P)[1+(B-1)(P/P_0)]} \quad (2.4)$$

En pratique, on utilise l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m B} + \frac{B-1}{V_m B} \frac{P}{P_0} \quad (2.5)$$

P : pression du gaz N_2 à l'équilibre ;

V : volume de la vapeur adsorbée par gramme de solide (cm^3/g) à la pression P ;

P_0 : pression atmosphérique ;

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (cm^3/g d'adsorbant) ;

B : constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

Le tracé de $P/(V(P_0-P))$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(a+b)$ et $C = (a/b)+1$; a est la pente de la droite et b correspond à l'ordonnée à l'origine.

2.1.5.2. Appareillage et mode opératoire

La surface spécifique de notre matériau a été déterminée sur les fractions utilisées pour les essais d'adsorption (125 à 180 μm). L'instrument de mesure utilisé est un appareil de marque Quantachrome Autosorb, qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches d'azote liquide à température 77,4 K selon la méthode BET (Institut de Chimie Inorganique, Hanovre). Un dégazage est effectué sous vide, à la température de 100 °C pendant 24 h, afin de libérer les pores de toutes formes d'impuretés atmosphériques ou de l'eau physisorbée (adsorbée à la surface de l'échantillon). Le chauffage permet d'accélérer la durée de dégazage.

2.1.6. Spectrophotométrie UV–Visible : Principe et appareillage

La spectrophotométrie UV–Visible est une méthode spectroscopique qui utilise l'interaction rayonnement–matière. Grâce à la loi de Beer–Lambert, il est possible de déterminer la concentration d'un constituant selon la relation :

$$A = \varepsilon.l.C \quad (2.6)$$

A : absorbance (ou densité optique D.O) ;
 ε : coefficient d'extinction ($L. mol^{-1}. cm^{-1}$) ;
 l : épaisseur de la cuve (cm) ;
 C : concentration de la solution à doser ($mol.L^{-1}$).

Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-Visible type JASCO V-630 à double faisceaux, piloté par un ordinateur. C'est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques à la longueur d'onde $\lambda = 732$ nm. Deux cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur sont utilisées : une contenant la solution à doser et l'autre contenant la solution de référence. La concentration de cuivre non adsorbé est déterminée directement à l'aide de la courbe d'étalonnage.

2.1.7. Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP/AES) :

Principe et instrumentation

La spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif est une méthode physique d'analyse chimique permettant de mesurer les teneurs des éléments présents dans les solutions aqueuses. Dans cette technique, l'échantillon est introduit dans un plasma d'Ar à une haute température (entre 7500 et 8000°K), où il est vaporisé, atomisé et excité. L'émission des atomes excités est mesurée pour déterminer la quantité d'élément à analyser présent dans l'échantillon.

ICP/AES utilise le fait que les atomes excités émettent de l'énergie à une longueur d'onde donnée quand ils retournent à leur état d'équilibre (fluorescence). La caractéristique fondamentale de ce processus est que chaque élément émet une longueur d'onde spécifique. L'intensité émise à longueur d'onde choisie est proportionnelle à la quantité (concentration) de l'élément dans l'échantillon analysé.

Cette technique nous a permis dans ce travail de doser des éléments en solution. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique par couplage en plasma induit (ICP-AES) de marque Ultima 2 Jobin Yvon. Les analyses ont été effectuées au laboratoire du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (UATRS-CNRST) de Rabat.

2.1.8. Titration potentiométrique

La mesure de la densité de charge de surface du sable de Martil naturel noté SMN et du sable de Martil traité nommé SMT a été déterminée, à température ambiante, par titration potentiométrique. Ce titrage a été effectué à l'aide d'un pH-mètre type Hach Sension+pH3. Avant chaque série de mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide de trois solutions tampon : pH = 4,1 ; pH = 7 et pH = 10. Les suspensions de SMN et SMT ont été préparées par ajout de 0,5 g de sable à 2 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 mol L⁻¹ dans 50 mL d'une solution de NaCl à différentes concentrations (0,001, 0,01 et 0,1 mol L⁻¹). Une agitation pendant 2 heures a été maintenue pour déterminer avec précision le pH initial. Ensuite les suspensions ont été titrées par une solution 0,1 M de NaOH.

2.1.9. Analyse granulométrique

Cette analyse est définie par la répartition numérique des particules élémentaires en fonction de leur forme géométrique.

2.1.9.1. Principe

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer la composition élémentaire du matériau en classant les particules constituant les agrégats dans un certain nombre de fractions (ou classe) de taille, et en dosant la quantité de particules appartenant à chacune d'elles.

L'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse granulométrique est la méthode de granulométrie par tamisage. Cette méthode est basée sur la répartition de l'échantillon en plusieurs fractions de granulométrie différente par tamisage successif de l'échantillon à travers un jeu de tamis à différentes ouvertures de maille. A chaque étape, le poids des éléments séparés rapporté au poids total de l'échantillon fournit la proportion des grains dont la taille se trouve comprise dans la gamme définie par les deux derniers diamètres utilisés comme critère de séparation. Le cumul des compléments à 100% des diverses proportions ainsi obtenues dans le sens des diamètres des particules croissants, permet de tracer un graphique donnant la proportion pondérale des grains de taille inférieure à un diamètre donné. Les résultats d'une analyse granulométrique se présentent sous la forme d'une courbe granulométrique.

2.1.9.2. Appareillage et protocole expérimental

L'analyse granulométrique est effectuée, sur des échantillons du sable de Martil naturel décalcifiés et traités à l'eau oxygénée, après tamisage à sec pendant 20 min à l'aide d'une colonne de 12 tamis de type AFNOR. Les tamis sont emboîtés les uns sur les autres, en ordre d'ouverture de maille décroissante du haut vers le bas. Une quantité $m_0 = 980$ g du sable est versée graduellement en partie supérieure des tamis et le classement des grains s'obtient par vibration de la colonne de tamis. En partie inférieure, nous disposons d'un fond étanche qui permettra de récupérer les particules fines. Un couvercle est disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte de matériau pendant le tamisage.

A la fin du tamisage, la quantité m retenue par chaque tamis est pesée, ensuite les valeurs obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel GRADISTAT 4.0. Le refus tamis (RT) est calculé à partir de l'expression suivante :

$$RT(\%) = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (2.7)$$

2.2. Conditions expérimentales

Le matériau utilisé comme adsorbant est le sable de Martil. Il provient du littoral de Martil situé au Nord-Est de Tétouan sur la façade Méditerranéenne au nord du Maroc. C'est un sable de couleur brune-dorée. Le choix de cet adsorbant est justifié par sa grande disponibilité, son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre et par le fait qu'il soit respectueux de l'environnement.

2.2.1. Traitement de l'adsorbant

Le sable de Martil utilisé dans cette étude, noté SMN, est soumis à certaines opérations préliminaires avant son utilisation. Il a été tout d'abord lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché à l'étuve (WTB Binder 1505) à 100°C pendant 24 h. Le sable sec a été mis en contact avec l'acide nitrique concentré (Sigma-Aldrich ; de pureté ≥ 65 %) pendant 30 minutes, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à l'étuve pendant 24 h. Le traitement du sable par l'acide nitrique est essentiellement effectué pour éliminer toute trace de matières qui peuvent poser un problème d'augmentation du pH lors du processus d'adsorption. L'échantillon obtenu est nommé sable de Martil traité noté SMT.

2.2.2. Préparation des solutions aqueuses

La solution aqueuse contenant les ions de cuivre, à différentes concentrations, a été préparée à partir du sel métallique sulfate de cuivre penta hydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën de pureté 99 %). Ce sel est choisi pour sa grande solubilité dans l'eau.

Les différentes concentrations des solutions basiques ont été préparées à partir de l'hydroxyde de sodium NaOH en pastille (Fluka ; de pureté $\geq 97,0$ %). Les solutions acides ont été préparées à partir de l'acide HNO_3 concentré.

2.2.3. Manipulation de la réaction d'adsorption

Les expériences d'équilibre d'adsorption sont réalisées, en mode batch à température ambiante, par la mise en contact d'une masse de 5 g du sable de Martil traité (SMT) avec 25 mL de la solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à la concentration $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH a été ajusté par des solutions 0,1 M de HCl ou de NaOH. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique (modèle AREX Heating) à la vitesse de 400 tr/min jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le solide noté SMT-Cu est séparé par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse type MIXTASEL pendant 10 min à 4000 tr/min. Le surnageant est complexé par une solution 0,1 M d'éthylène diamine tétra-acétique EDTA (Riedel-de Haën ; de pureté 99,0 %). Le complexe est ensuite analysé par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la concentration résiduelle du cuivre. Le surnageant a été également dosé par la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau (Eq. 2.8) ou par le taux d'adsorption du cuivre (exprimé en pourcentage) selon l'équation 2.9 :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.8)$$

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2.9)$$

C_0 et C_e (mg L^{-1}) sont respectivement les concentrations des solutions initiale et à l'équilibre du cuivre. V est le volume de la solution exprimé en litre et m est la masse d'adsorbant en gramme.

2.2.4. Expériences de désorption et régénération

Les expériences de désorption ont été réalisées, à température ambiante, en utilisant une masse de 5 g du sable de Martil SMT–Cu. En effet, après les manipulations d'adsorption, le solide SMT–Cu a été séparé par filtration puis lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour enlever toutes traces de Cu(II) résiduel sur la surface du sable. Il a été ensuite séché dans l'étuve pendant 24 h pour la préparation de la désorption.

La désorption de Cu(II) a été réalisée en utilisant 50 mL des éluants suivants : l'eau distillée, HCl (Sigma-Aldrich 37 %), HNO₃, CH₃COOH (Sigma-Aldrich ; de pureté 99,8 %), NaCl (SDS ; de pureté 99 %), Na₂SO₄ (Riedel-de Haën ; de pureté 95,0 %) et EDTA. La concentration des acides et sels utilisés est de 0,1 M. Le sable SMT–Cu a été mis en agitation avec ces éluants pendant 24 h. Les suspensions ont été ensuite centrifugées et analysées pour déterminer la concentration du cuivre(II).

Dans le but de la régénération de l'adsorbant, nous avons lavé le matériau SMT–Cu par de l'eau distillée plusieurs fois. Après séchage à l'étuve pendant 24 h, l'adsorbant régénéré a été ensuite utilisé pour les études de désorption. La même procédure (adsorption/désorption) a été répétée trois fois.

CHAPITRE 3

**CARACTÉRISATION DU SABLE DE
MARTIL ET PARAMÈTRES
INFLUENÇANT LA RÉACTION
D'ADSORPTION DE Cu(II)**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation des différents échantillons du sable de Martil : le sable de Martil naturel (SMN), le sable de Martil traité (SMT) et le sable de Martil traité après adsorption du cuivre (SMT-Cu). Ensuite, nous discutons les différents paramètres influençant la réaction d'adsorption.

3.1. Caractérisation du sable de Martil

3.1.1. Analyse granulométrique

Les indices granulométrique permettent de déterminer la texture d'un sédiment. Dans le tableau 3.1, nous présentons la corrélation entre les différents types de sédiments et les diamètres de leurs grains [1].

Tableau 3.1. Corrélation entre les différents types de sédiments et la taille des grains.

Diamètre (mm)	1024–64	64–2	2–0,063	0,063–0,002	<0,002
Type	Rocher	Gravier	Sable	Limon	Argile

Les résultats de l'analyse granulométrique que nous avons effectuée sur une masse de 980 g de notre échantillon sont donnés dans le tableau 3.2. Le traçage des courbes granulométriques a été effectué à l'aide du programme GRADISTAT version 4.0. La distribution des tailles des grains est représentée sur la figure 3.1.

Tableau 3.2. Données statistiques de l'échantillon analysé.

Sample identity :	Sable de Martil
Analyst :	
Date :	
Initial simple weight :	980 g
Aperture	Class Weight
(microns)	Retained (g)
2000,000	
1250,000	
800,000	
500,000	9,26
400,000	79,9
315,000	291,86
250,000	428,6
200,000	145,12
180,000	12,77
125,000	10,03
80,000	1,24
63,000	1,22

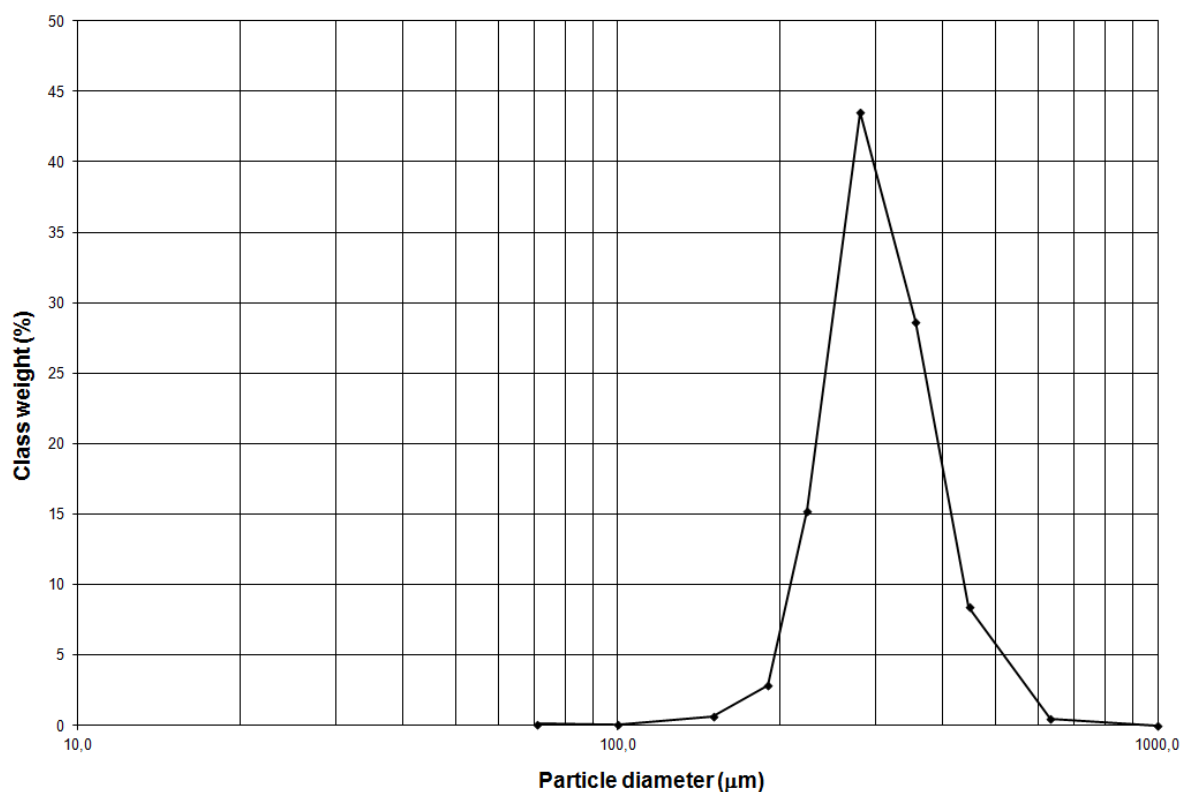


Figure 3.1. Distribution des tailles des grains de SMN.

D'après l'examen du tableau 3.2 et de la figure 3.1 et par comparaison avec le tableau 3.1, nous déduisons que notre échantillon est 100 % sable. Selon les paramètres de Folk et Ward [1] (cf. Chapitre 1 Tableau 1.1), notre sable est divisé en quatre catégories réparties selon les pourcentages suivants : 1 % sable grossier, 81,65 % sable moyen, 17,1 % sable fin et 0,25 % sable très fin. Le tableau 3.2 montre également que la majeure partie du sable présente principalement des tailles de grains situées entre 200 et 400 µm.

3.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans notre sable. La figure 3.2a montre le diagramme de poudre du sable de Martil naturel (SMN). Le dépouillement de ce diagramme, à l'aide de la base des données, montre que le quartz SiO_2 (JCPD n° 01-085-0457) est la phase minérale dominante avec la présence de la muscovite $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (JCPD n° 01-007-0032). Le diagramme montre aussi la présence de la calcite CaCO_3 (JCPDS n° 01-083-0578) et de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (JCPD n° 01-036-0426) en faibles proportions.

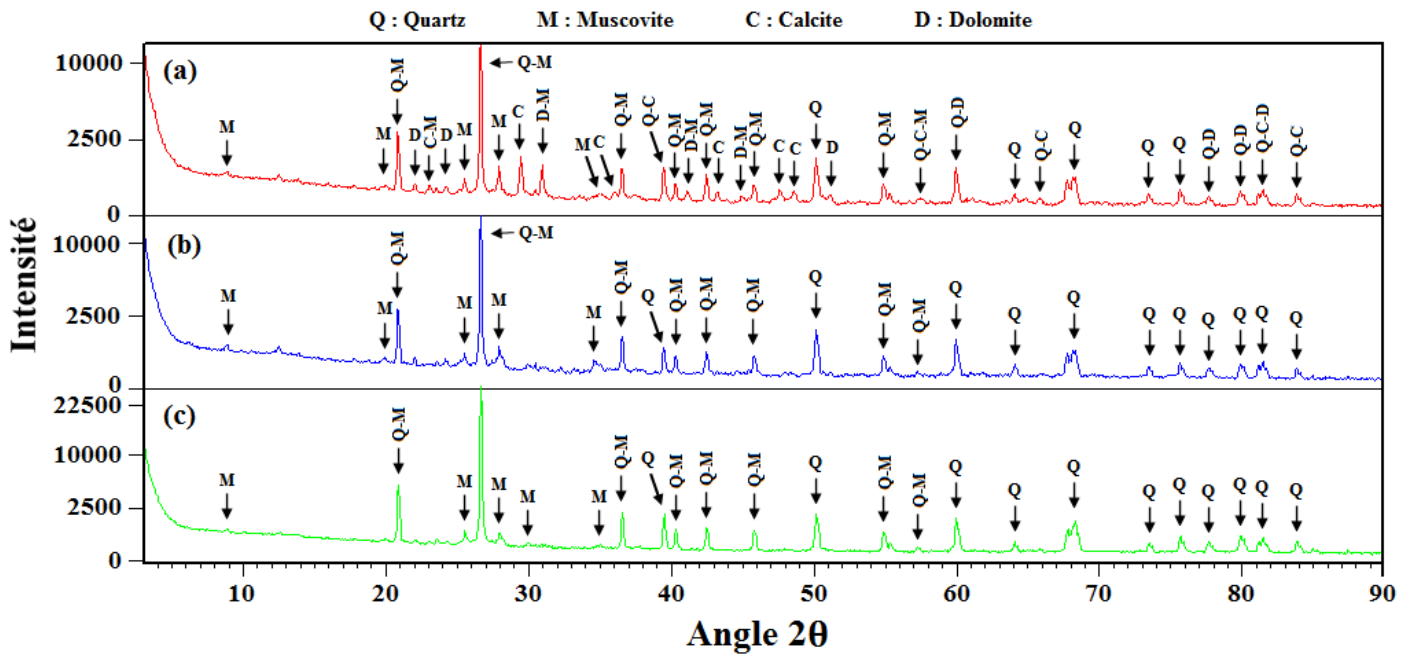


Figure 3.2. Diagrammes de poudre du sable de Martil : (a) naturel ; (b) après traitement ; (c) après adsorption du cuivre(II).

Afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lors des tests d'adsorption, nous avons procédé à un traitement de notre sable. Le protocole expérimental a été donné dans le chapitre II (cf. paragraphe 2.1).

Le diagramme de poudre du sable de Martil traité (SMT) est présenté sur la figure 3.2b. Il est marqué par la disparition des raies caractéristiques des phases minérales de la dolomite ($2\theta = 22,0068^\circ, 24,1887^\circ, 30,9099^\circ, 41,1011^\circ, 44,9257^\circ$ et $51,0969^\circ$) et de la calcite ($2\theta = 23,0182^\circ, 29,4141^\circ, 35,9868^\circ, 43,1926^\circ$ et $48,5914^\circ$), sous l'effet du traitement par l'acide nitrique. Les phases du quartz et de la muscovite persistent. Les résultats du traitement par l'acide sont semblables avec ceux des travaux de Al-Degs et al. [2].

Après adsorption du cuivre(II) par SMT, le diagramme de poudre SMT-Cu (Figure 3.2c) est identique à celui après traitement.

3.1.3. Analyse par fluorescence des rayons X et mesure de la surface spécifique

L'analyse chimique de SMT a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X, qui permet d'identifier les éléments chimiques présents dans le sable. Les résultats de cette analyse exprimés en pourcentage massique de chaque élément sont 51,1 % pour l'oxygène,

40,5 % pour le silicium, 2,53 % pour le fer et 2,17 % pour l'aluminium. Les éléments dont le pourcentage massique est inférieur à 1 % ne sont pas mentionnés. Ces résultats montrent que l'oxygène et le silicium sont présents dans le sable en proportion majoritaire (91,6 %).

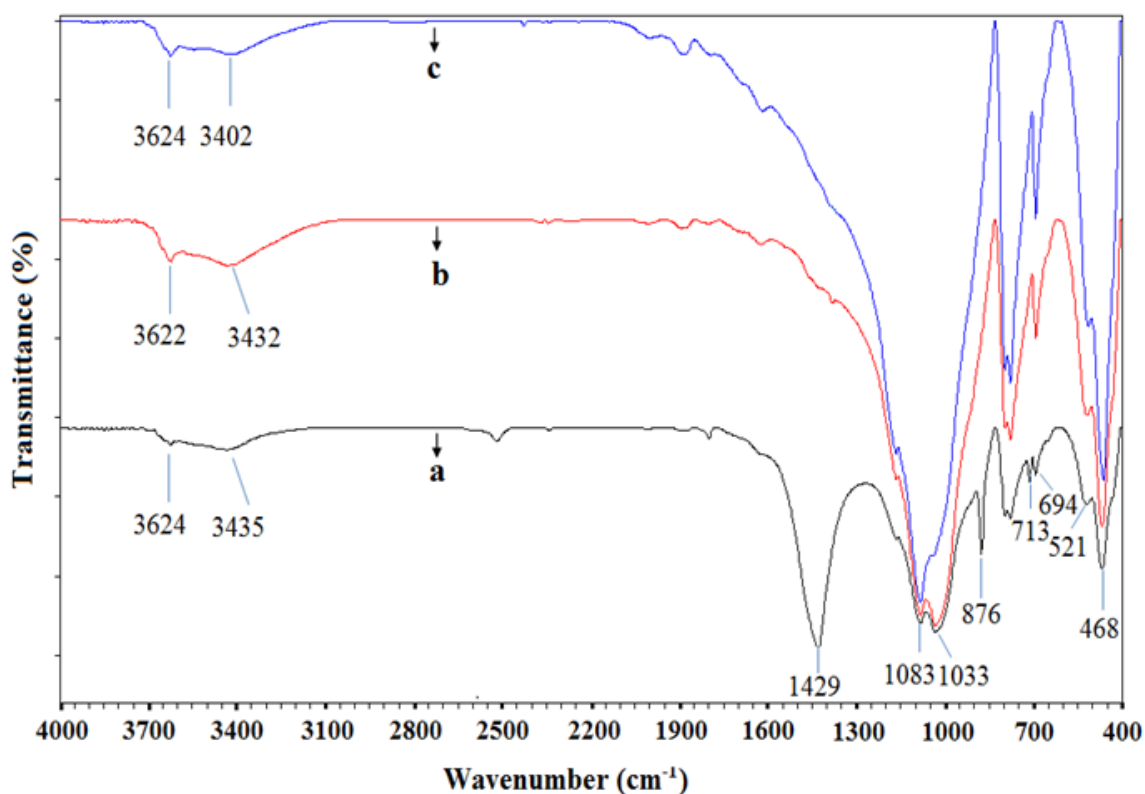
La mesure de la surface spécifique du sable de Martil (SMT) a été effectuée en utilisant la méthode BET. La valeur mesurée est de $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est comparative à celles trouvées pour d'autres sables [3,4].

3.1.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La figure 3.3 représente les spectres infrarouges du sable de Martil naturel, sable de Martil après traitement et du sable de Martil après adsorption du cuivre(II), enregistrés dans l'intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} . Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des nombres d'onde de vibration avec leurs attributions. Ces attributions ont été faites sur la base des travaux antérieurs [5–13]. Les spectres dans leur ensemble sont répartis en deux régions spectrales : la première comprend les principales bandes d'absorption distinctives et pointues s'étendant dans la région de 400 à environ 1450 cm^{-1} et la deuxième se situe entre 3400 et 3700 cm^{-1} qui révèle un pic à 3624 cm^{-1} et une large bande centrée autour de 3430 cm^{-1} .

Les bandes observées entre 1400 et 400 cm^{-1} sont dues principalement aux vibrations des groupements silicates et carbonates. Dans la région 4000 – 1400 cm^{-1} , nous relevons la présence des bandes des vibrations caractéristiques des groupements hydroxyles et silanols (Si–Si–OH et/ou Al–Al–OH).

La bande d'absorption à 3624 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de valence du groupement silanol [5,6]. La bande large observée vers 3430 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de la liaison O–H [8,9]. Cette vibration est influencée par l'adsorption du cuivre. En effet, elle s'est déplacée de 3432 à 3402 cm^{-1} (Tableau 3.3 et Fig. 3.3c). La bande intense et peu large observée vers 1429 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de SMN (Fig. 3.3a) est attribuée à la vibration de valence des ions carbonates (CO_3^{2-}). La vibration de déformation correspondante est observée vers 876 cm^{-1} [7,8]. De même la bande située vers 713 cm^{-1} est caractéristique des groupements CO_3^{2-} de la calcite. Ces trois bandes disparaissent dans le spectre infrarouge du sable traité (Fig. 3.3b). Ceci est expliqué par la réaction de l'acide



nitrique avec les carbonates en dégageant du gaz carbonique. Des résultats similaires ont été obtenus lors du traitement l'adsorbant jordanien naturel par l'acide nitrique [2].

Figure 3.3. Spectres infrarouge du sable de Martil : (a) avant traitement ; (b) après traitement (c) après adsorption.

La bande observée vers 1083 cm^{-1} est due à la vibration de valence antisymétrique de la liaison Si–O dans le tétraèdre SiO_4 de la matrice SiO_2 [10]. La présence de la bande vers 1033 cm^{-1} confirme bien que l'atome Si est en site tétraédrique [9]. Il est à signaler que cette bande s'est déplacée vers 1042 cm^{-1} après adsorption du cuivre (Tableau 3.3).

Le doublet observé vers 797 et 779 cm^{-1} ainsi que la bande située vers 694 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de valence des liaisons Si–O du quartz et aux vibrations des liaisons M–O (M = Fe, Al, ...) [7]. Les bandes relevées vers 521 et 468 cm^{-1} sont assignées aux vibrations de déformations angulaires O–Si–O, Si–O–Si et Si–O–Al [2,12,13].

Les fréquences des vibrations caractéristiques des groupements silicates n'ont pas changé après traitement par l'acide nitrique (Tableau 3.3) indiquant que ce traitement n'a aucun effet sur la structure silicatée de l'adsorbant.

Tableau 3.3. Nombres d'ondes infrarouges et leurs attributions.

		Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution
Sable de Martil Naturel	Sable de Martil traité	Sable de Martil après adsorption de Cu(II)		
3624	3622	3624		Si-Si-OH et/ou Al-Al-OH
3435	3432	3402		O-H
1429	-	-		CO ₃ ²⁻
1169	1169	1169		Si-O
1083	1082	1083		
1033	1033	1042		
876	-	-		CO ₃ ²⁻
Doublet	{ 797	800	797	Si-O du quartz et M-O
	{ 779	779	779	
713	-	-		CO ₃ ²⁻
694	693	693		Si-O du quartz et M-O
521	519	510		O-Si-O et
468	468	462		Si-O-Si

La comparaison des spectres du sable de Martil avant et après adsorption de cuivre montre que les vibrations des liaisons O-H et Si-O sont sensibles à la réaction d'adsorption. En effet, un déplacement remarquable de leurs nombres d'ondes de vibration est observé indiquant un changement dans l'énergie vibrationnelle du groupement fonctionnel. Ces résultats confirment l'implication de ces groupements dans la liaison de Cu(II) avec le sable de Martil.

Le déplacement de la bande de vibration de la liaison O-H vers les faibles nombres d'onde après adsorption implique une diminution de la constante de force et par suite une réduction du caractère covalent de cette liaison. En ce qui concerne la liaison Si-O, le phénomène inverse est observé. En effet, le nombre d'onde de vibration de valence de cette liaison a augmenté après adsorption indiquant une augmentation du caractère covalent.

3.1.5. Analyse MEB/EDX

La morphologie du sable de Martil a été caractérisée par la prise d'image en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 3.4 représente les images de SMN, SMT et SMT-Cu obtenues avec un grossissement de 10000X.

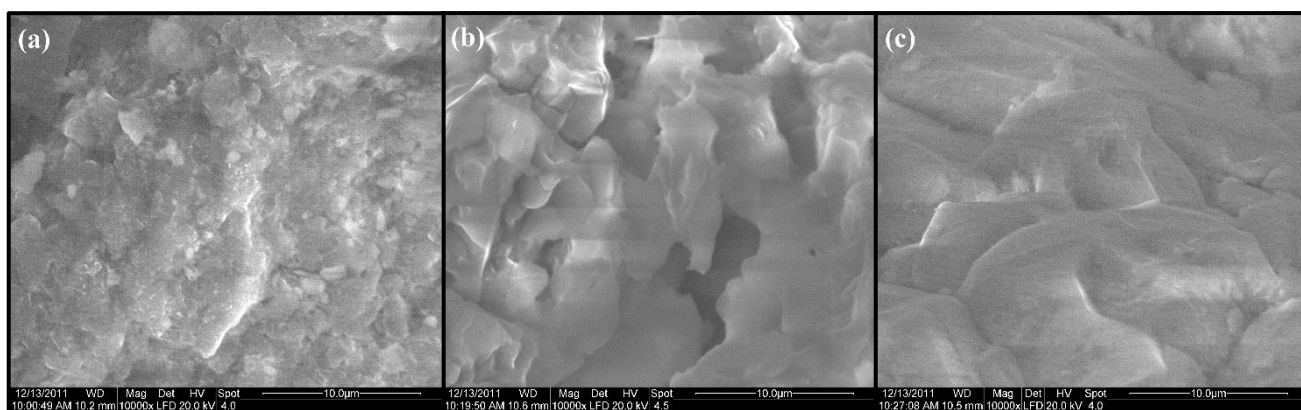
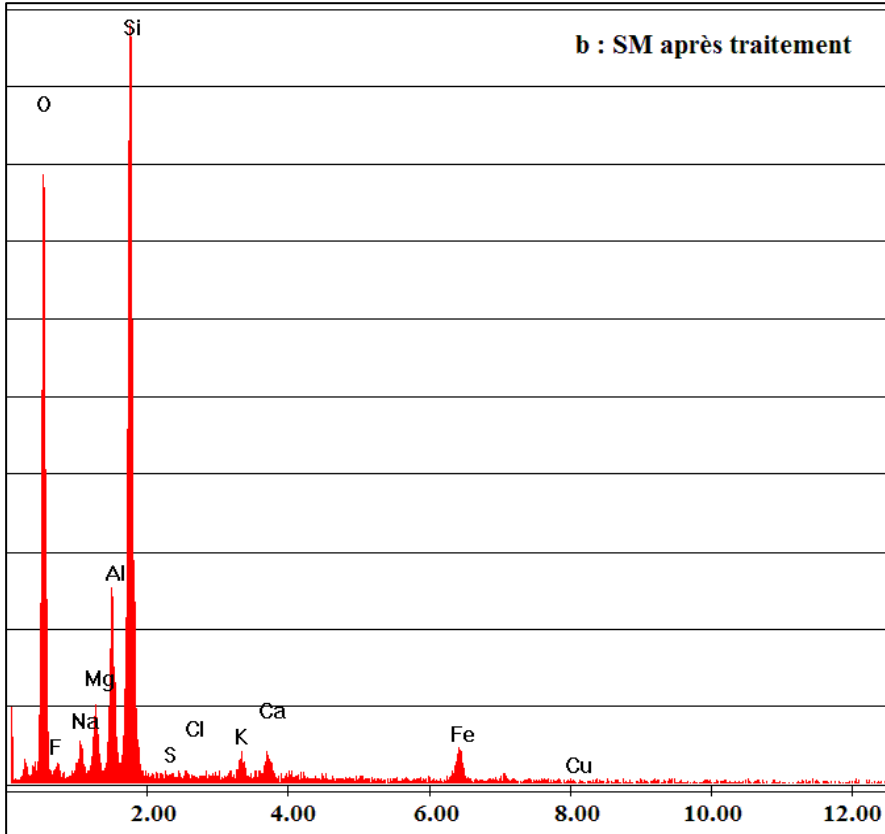
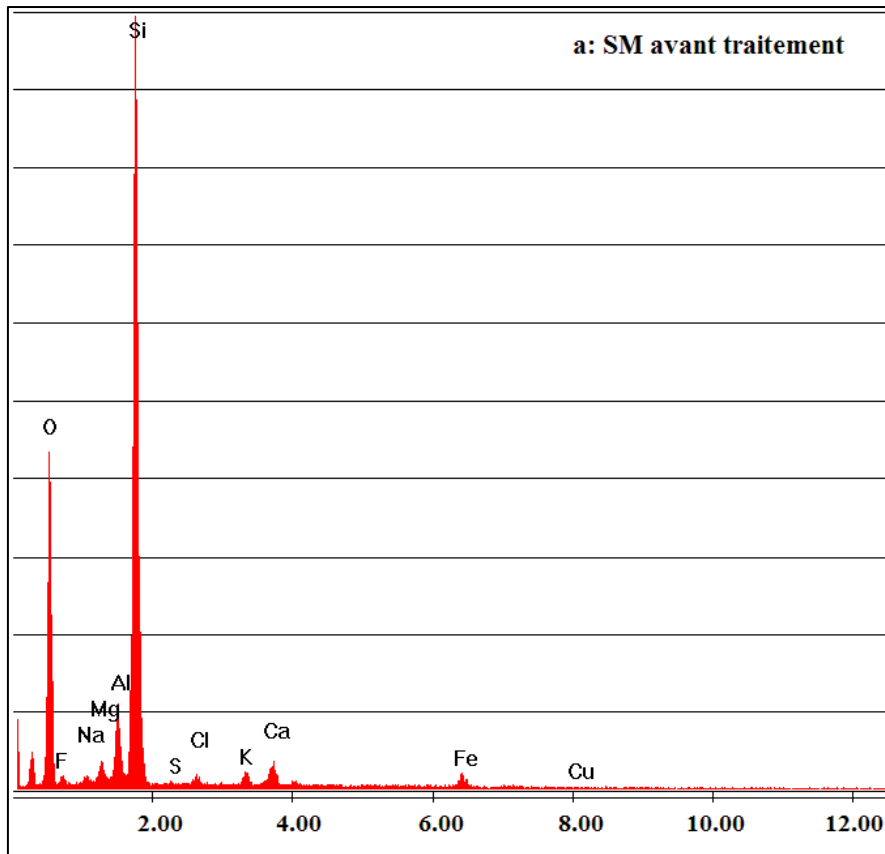


Figure 3.4. Images obtenues par microscopie électronique à balayage du sable de Martil :

(a) avant traitement ; (b) après traitement ; (c) après adsorption.

D'après les images de MEB obtenues, nous pouvons remarquer clairement une différence d'aspect et de rugosité entre les trois échantillons du sable de Martil. L'image du sable de Martil naturel présente une morphologie plaquettaire avec une structure rugueuse (Figure 3.4a). Après traitement par l'acide, la morphologie a changé en une structure uniforme avec apparition d'une porosité intergranulaire due à la disparition des phases de calcite et de dolomite sous l'effet du traitement par l'acide (Figure 3.4b). Après adsorption du cuivre, la surface du sable devient plus lisse avec la disparition de la porosité intergranulaire (Figure 3.4c). Les résultats de cette étude sont identiques avec d'autres travaux [14,15].

La technique analytique d'énergie dispersive des rayons X (EDX) a été également appliquée sur ces trois échantillons du sable de Martil. La figure 3.5 montre les spectres de l'EDX enregistrés pour le sable de Martil avant traitement (Figure 3.5a), après traitement (Figure 3.5b) et après adsorption de Cu(II) (Figure 3.5c).



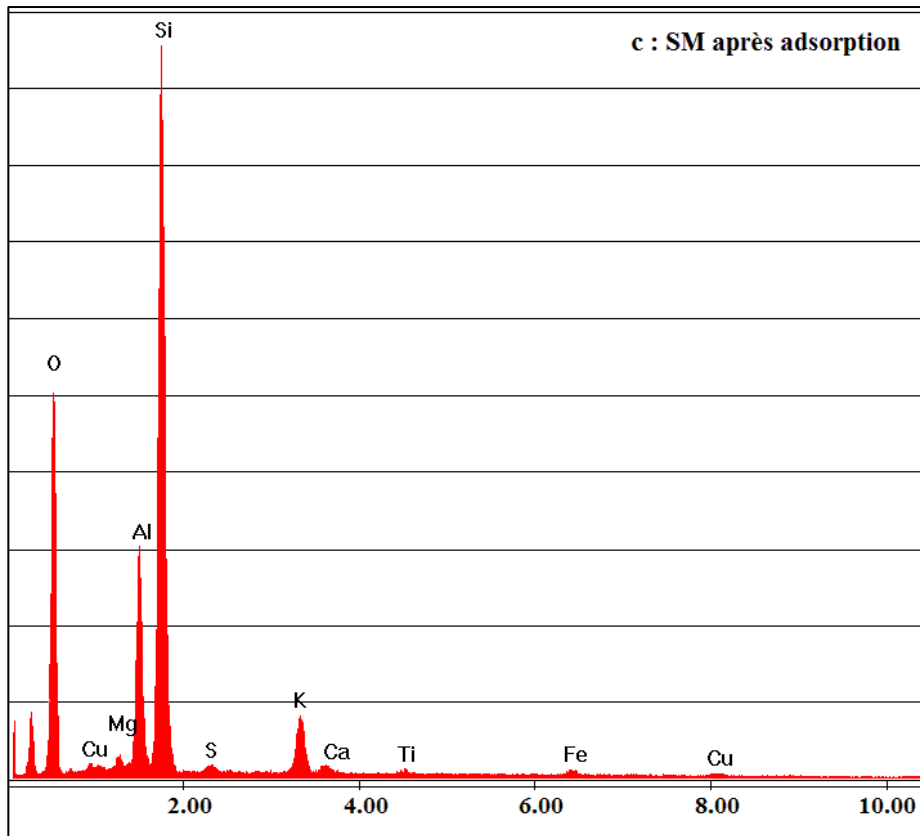


Figure 3.5. Spectres de l'EDX du sable de Martil : (a) avant traitement ; (b) après traitement ; (c) après adsorption.

Les spectres d'analyse de ces trois échantillons montrent clairement à partir de la forme et de l'intensité des pics révélées que le silicium et l'oxygène sont les éléments majoritaires du sable. La présence aussi des rais d'aluminium d'intensités relativement importantes par rapport aux autres éléments du sable a été également enregistrée.

Les spectres de l'EDX des deux échantillons du sable de Martil naturel (Figure 3.5a) et après traitement (Figure 3.5b) montrent l'absence du pic caractéristique du cuivre. Par contre sur le spectre du sable de Martil après adsorption, on note l'apparition de deux pics du cuivre. Ceci signifie que le cuivre a été inséré dans la matrice du sable, ce qui explique la morphologie de surface du sable compactée observée après adsorption des ions de cuivre (Figure 3.4c). Ce résultat indique que les ions de cuivre ont été chimisorbés sur la surface du sable. La même conclusion a été déduites par Han et al. [14].

3.1.6. Détermination du point de charge zéro (*PZC*)

Le point de charge zéro (*PZC*) correspond à la valeur du pH pour laquelle la densité de charge de la surface de l'adsorbant est égale à zéro. Cette dernière est calculée à partir des courbes de titrage potentiométrique selon la relation :

$$\sigma_H = \frac{F(C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])}{mS} \quad (3.1)$$

σ_H est la densité de charge de la surface exprimée en $C.m^{-2}$; F est la constante de Faraday ($F = 96500 C.mol^{-1}$) ; C_a et C_b ($mol.L^{-1}$) correspondent aux concentrations de l'acide et de la base ajoutées à la suspension ; $[OH^-]$ et $[H^+]$ représentent les concentrations des ions OH^- et H^+ mesurées à partir du pH de la solution ($mol.L^{-1}$) ; m est la masse de l'adsorbant dans la solution ($g.L^{-1}$) et S étant la surface spécifique de l'adsorbant ($m^2.g^{-1}$).

Aux pH supérieurs au *PZC*, la surface du matériau portera une charge globale négative, ce qui favorisera l'adsorption des cations. Par contre, pour des pH inférieurs au *PZC*, l'adsorption des anions sera favorisée [16].

Expérimentalement, nous avons déterminé le *PZC* par titrage potentiométrique à différentes forces ioniques (0,001, 0,01 et 0,1 $mol.L^{-1}$) en utilisant l'électrolyte NaCl. Le point de charge zéro correspond à l'intersection des courbes de densité de charge de surface σ_H obtenues, pour les trois forces ioniques utilisées, avec l'axe des abscisses (axe des pH). La figure 3.6 représente l'évolution de la densité de charge de surface σ_H en fonction du pH pour les sables SMN et SMT.

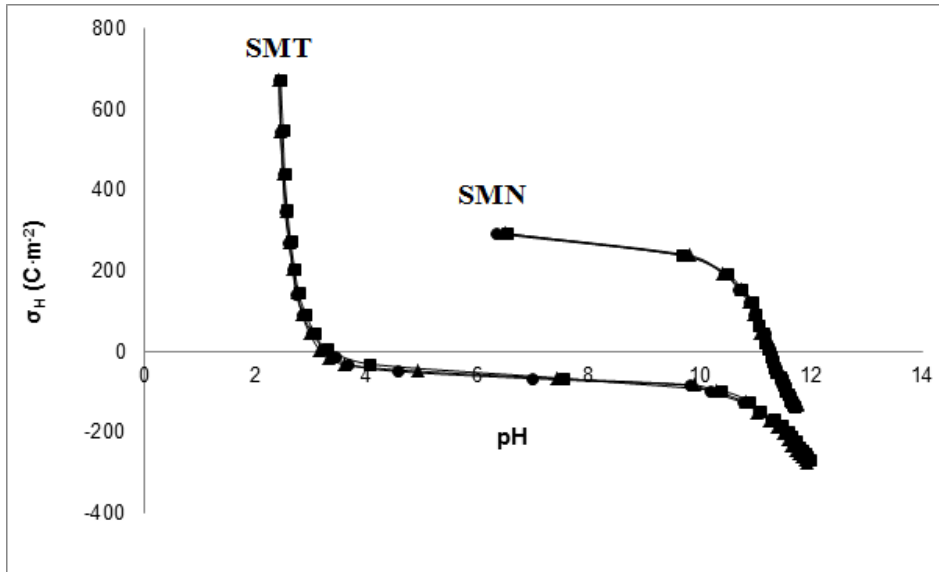


Figure 3.6. Courbes d'évolution de la densité de charge de surface σ_H en fonction du pH pour SMN et SMT pour différentes forces ioniques.

Comme nous pouvons le constater sur cette figure, pour les deux matériaux SMN et SMT, les trois courbes présentent la même allure et se coupent toutes au même point avec l'axe des abscisses. Ce point correspond au *PZC* dont la valeur est de 11,3 pour SMN et 3,3 pour SMT. La valeur élevée de *PZC* pour SMN est due à la présence des groupements carbonates sous la forme de la calcite et de la dolomite. En effet, le *PZC* de la calcite est compris entre 8 et 10,8 [17,18]. Somasundaran [19] a reporté que la densité de charge de surface de la calcite dépend du milieu électrolytique, du type du matériau dans lequel elle est présente et de l'ajustement du pH (solutions acide/base).

Pour SMT, la valeur de *PZC* est de 3,3. Cette valeur est légèrement supérieure à celle donnée dans littérature pour le quartz pur (2,9) [20]. Ceci peut être expliqué par la présence de la muscovite. Le même phénomène a été observé pour le sable de la plage de Hawks Bay (Karachi, Pakistan) [21].

A titre indicatif, nous donnons sur le tableau 3.4 quelques valeurs de *PZC* de quelques sables reportées dans la littérature [6, 10, 22–27].

Tableau 3.4. Point de charge zéro (*PZC*) de quelques sables.

Type de sable	PZC	Références
Sable de Martil	3,3	[22]
Sable naturel de silice (Davenport, FL)	3,1	[23]
Sable naturel de silice lavé par HNO ₃	2,9	[23]
Sable de US Silica Company (SC)	2,85	[10]
Sable de US (SC) revêtu par la goethite (α FeO(OH))	3,13	[10]
Sable de Roth	2,6	[6]
Sable de quartz (Davenport, FL)	5	[24]
Sable de quartz (Davenport, FL) revêtu par Fe/Al	5,1	[24]
Sable de CHEMPUR	3	[25]
Sable de Fontainebleau revêtu par l'hématite (Fe ₂ O ₃)	4,05	[26]
Sable de Fontainebleau revêtu par Lepidocrocite (γ FeO(OH))	3,54	[26]
Sable de Fontainebleau revêtu par Ferrihydrite (Fe ₂ O ₃ .0,5H ₂ O)	4,55	[26]
Sable naturel (Quartz d'Alsace Company)	≈ 6	[27]

3.2. Paramètres influençant la réaction d'adsorption

Dans cette partie, nous allons examiner les différents facteurs influençant la réaction d'adsorption tels que le temps de contact, la granulométrie et la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la force ionique, la présence des ions étrangers, la concentration initiale de Cu(II) ainsi que la température.

3.2.1. Effet de la granulométrie et du temps de contact

L'effet de la taille des grains du sable de Martil ainsi que celui du temps de contact, sur l'adsorption du cuivre(II), ont été étudiés à température ambiante sur trois domaines de

granulométrie différents : 125–180, 180–250 et 250–300 μm . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.7.

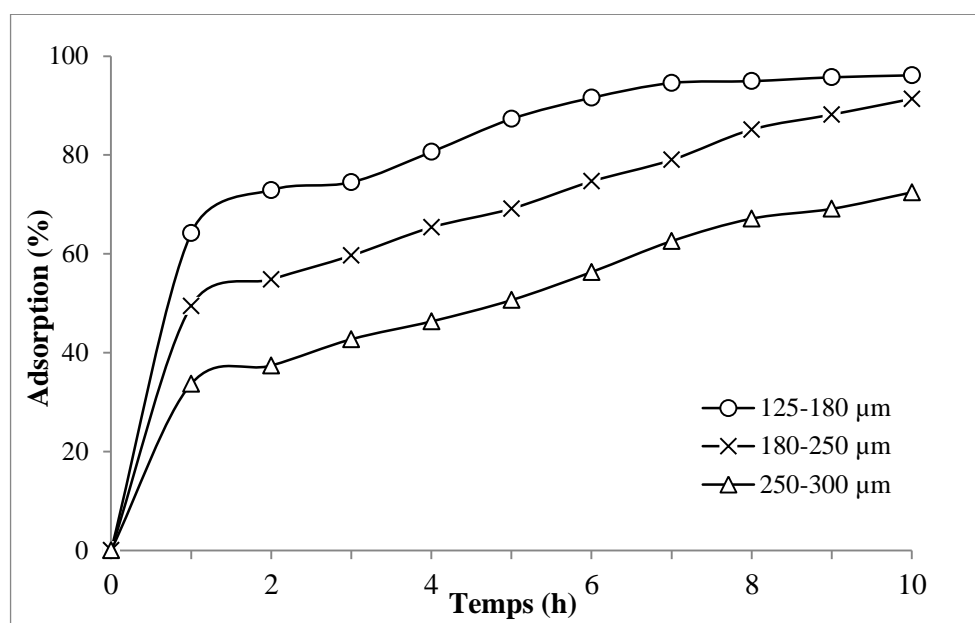


Figure 3.7. Effet de la granulométrie et du temps de contact sur l'adsorption de Cu(II) par SMT ($\text{pH} = 4$, T ambiante, $m_{\text{sable}} = 5$ g, $C_0 = 250$ mg/L).

D'après les courbes obtenues, nous constatons que la taille des particules influe considérablement sur l'adsorption de Cu(II) par SMT. En effet, l'augmentation de la taille des particules diminue la capacité du sable à adsorber le cuivre. Le pourcentage d'adsorption augmente avec la diminution de la granulométrie. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique avec la réduction granulométrique. Un phénomène semblable a été rapporté pour d'autres adsorbants [28–30].

L'analyse des trois courbes, montre que l'adsorption du cuivre(II) est rapide durant la première heure puis elle continue lentement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. En effet, presque 70 % de Cu(II) est adsorbé durant la première heure. Après ce temps, la réaction d'adsorption devient lente. Pour un temps de contact supérieur à 8 h, nous n'avons noté aucun changement remarquable du pourcentage d'adsorption. Ceci nous permet de conclure que le temps d'équilibre correspond à 8 h.

La variation d'adsorption en fonction du temps de contact peut être expliquée par la disponibilité en phase initiale des sites actifs. Par conséquent, la réaction d'adsorption est

initialement rapide, puis elle est devenue lente à cause de l'occupation de grand nombre de sites de surface entraînant des forces répulsives entre les cations de cuivre sur le sable et ceux dans la solution [31].

En se basant sur ces résultats, nous avons choisi pour ce qui suit le domaine de granulométrie 125–180 μm .

3.2.2. Effet de la masse du sable

Dans le but d'étudier l'influence de la masse du sable sur la réaction d'adsorption, nous avons fait varier, à température ambiante, la quantité du sable de 0,5 à 7 g en maintenant fixe le volume et la concentration de la solution du cuivre ($V = 25 \text{ mL}$ et $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$) à pH 4. Les résultats de cette étude sont illustrés dans la figure 3.8 qui présente la variation du taux d'adsorption en pourcentage et de la capacité d'adsorption (q_e) en fonction de la masse de SMT.

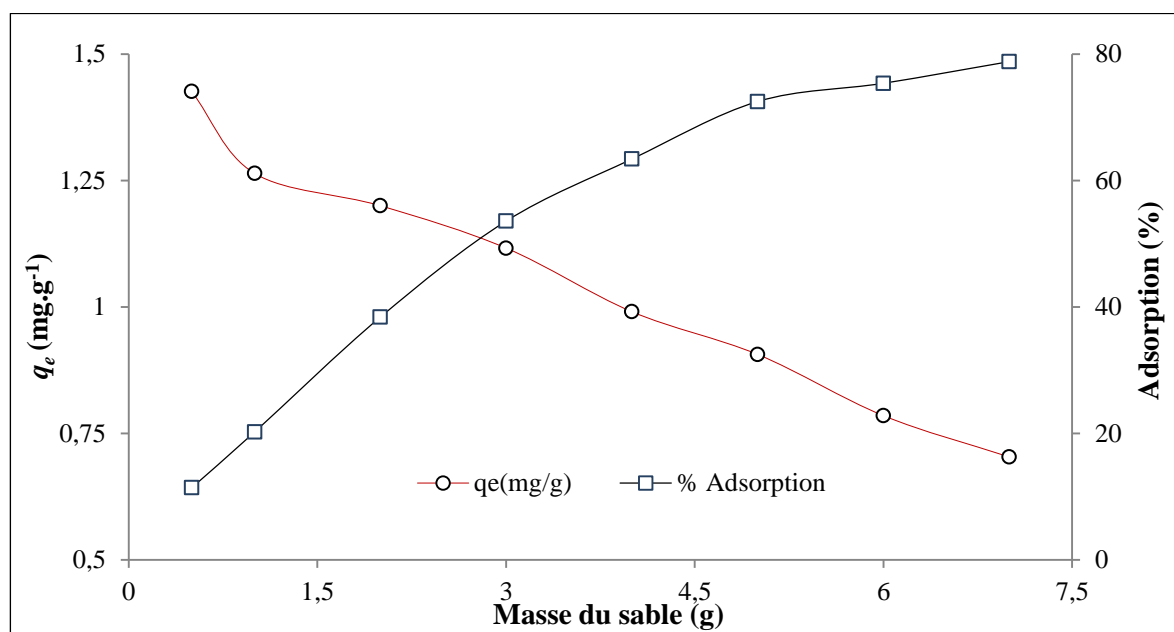


Figure 3.8. Effet de la masse de SMT sur l'adsorption de Cu(II) (pH = 4 ; T ambiante ; $C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$).

Comme nous pouvons le constater, le rendement d'adsorption du cuivre(II) augmente de 11 à 79 % quand la dose d'adsorbant augmente de 0,5 à 7 g. Cela est dû à l'augmentation du nombre de sites de surface lorsque la masse d'adsorbant augmente [14].

Nous pouvons également remarquer que la densité d'adsorption par unité de masse (q_e) diminue de 1,4 à 0,7 mg.g⁻¹ avec l'augmentation de la masse du sable. Cette diminution est principalement due à l'insaturation des sites d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de Shukla et al. [32], Aman et al. [33] et Zheng et al. [34].

La figure 3.8 montre également qu'à partir de 5 g, la variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse n'est pas significative. Pour cela, nous avons choisi la masse 5 g du sable comme masse optimale pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

3.2.3. Effet du pH initial

Afin d'étudier l'effet du pH initial de la solution sur l'élimination du cuivre(II) par SMT, nous avons mené une série d'expériences d'adsorption en variant le pH initial de la solution de 1 à 5. Le pH a été ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) avec une concentration 0,1 M. Nous nous sommes limités aux pH ≤ 5 pour éviter la précipitation d'hydroxyde de cuivre qui commence à pH = 5,8. La figure 3.9 présente la variation du pourcentage d'adsorption de Cu(II) et du pH final en fonction du pH initial de la solution.

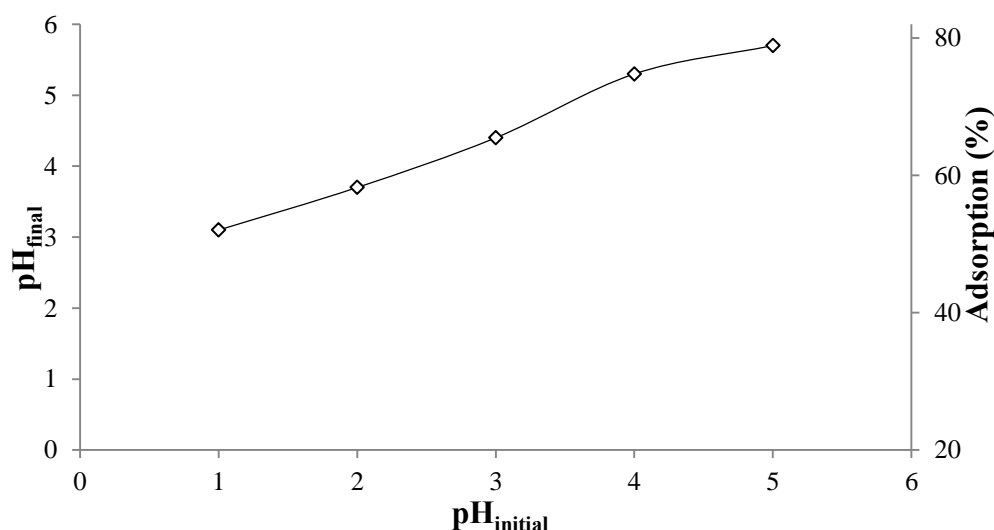


Figure 3.9. Effet du pH initial sur l'adsorption de Cu(II) par SMT (T ambiante ; $m_{\text{sable}} = 5$ g ; $C_0 = 250$ mg.L⁻¹).

L'analyse de cette figure montre que le pH initial de la solution influence considérablement sur l'efficacité d'élimination des ions de Cu(II) par SMT. En effet, le pourcentage d'adsorption de Cu(II) par SMT augmente de 44 à 79 % quand le pH augmente de 1 à 5. Ce résultat peut être expliqué par la compétition entre les ions H⁺ et les ions du

cuivre sur les sites d'adsorption [28,35]. D'autre part, lorsque le pH de la solution augmente, la densité de la charge négative de la surface de SMT augmente (Figure 3.6) due à la déprotonation des sites des liaisons Si–O et O–H impliqués dans l'adsorption des ions de cuivre, ce qui entraîne l'augmentation de l'adsorption de Cu(II) [28]. En effet, comme il a été reporté dans le paragraphe 1.4, ces groupements participent dans la réaction d'adsorption puisque leurs bandes de vibrations subissent un déplacement remarquable après adsorption de Cu(II) par SMT (Figure 3.3c et Tableau 3.3).

Sur la base des propriétés de surface de SMT (notamment le point de charge zéro (*PZC*), nous pouvons également expliquer l'évolution du pourcentage d'adsorption en fonction du pH. En effet, lorsque le pH est inférieur à *PZC*, la surface de SMT est chargée positivement laissant penser que l'adsorption de Cu(II) a eu lieu à travers une interaction non-électrostatique. Lorsque le pH est supérieur à la valeur de *PZC*, la surface de SMT est chargée négativement et l'adsorption a eu préférentiellement à travers des interactions électrostatiques.

L'analyse de la figure 3.9 montre également une variation du pH final de la solution avec le pH initial. En effet le pH final augmente de 3,1 à 5,7 quand le pH initial de la solution varie de 1 à 5 respectivement. Ceci peut être expliqué par l'adsorption simultanée des ions de Cu(II) et des protons H^+ et par conséquent le pH final augmente. Des résultats similaires ont été observés dans d'autres travaux [14,35].

3.2.4. Effet de la force ionique

L'étude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu(II) par SMT a été examinée en utilisant les sels de nitrate de sodium $NaNO_3$ et de nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ dans le domaine de concentration allant de 0,001 à 1 mol. L^{-1} . L'addition des solutions de $NaNO_3$ et de $Ca(NO_3)_2$ à la solution du cuivre a été faite séparément. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 3.10.

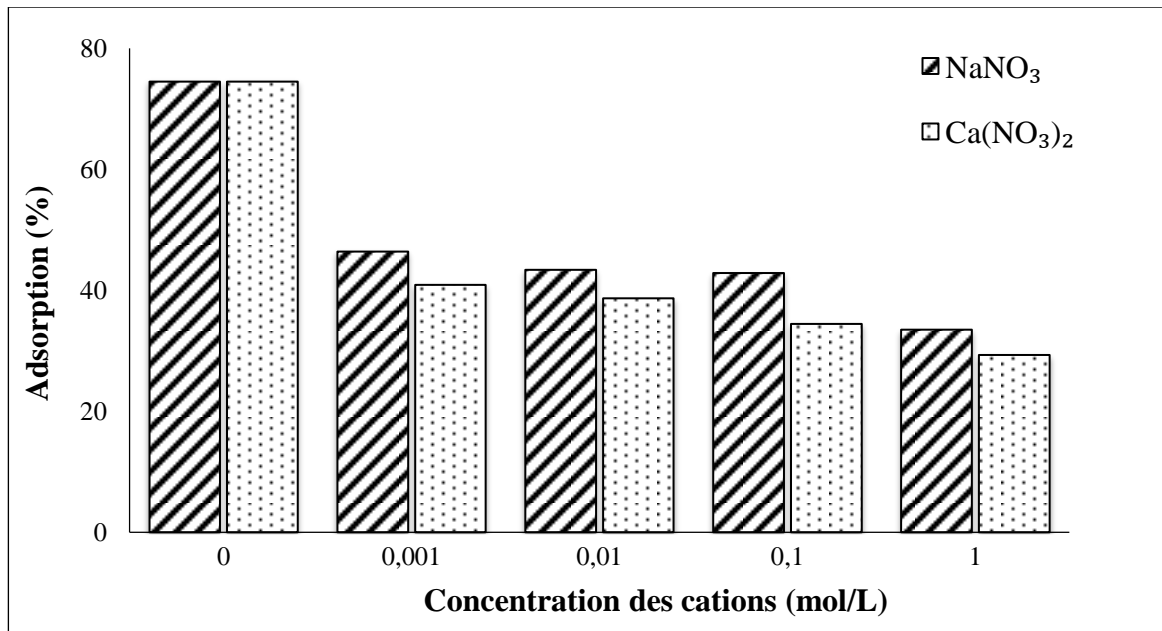


Figure 3.10. Effet de la force ionique sur l'adsorption de Cu(II) par SMT (pH = 4 ; T ambiante ; $m_{\text{sable}} = 5$ g ; $C_0 = 250$ mg/L).

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 3.10, la présence de NaNO₃ et de Ca(NO₃)₂ réduit significativement l'adsorption de Cu(II) par SMT. Des résultats semblables ont été reportés dans la littérature [14,35,36].

La réduction de l'adsorption de Cu(II) en présence de ces cations pourrait être attribuée à l'effet compétitif entre ces cations et le cuivre pour occuper les sites actifs de la surface de l'adsorbant. Ugochukwu et al. [37] ont trouvé le même résultat au cours de l'étude de l'impact des ions inorganiques sur l'adsorption du plomb par trois sols différents.

Nous remarquons également, que le pourcentage d'adsorption de Cu(II) par SMT diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte. Ceci peut être dû à la variation du potentiel de la surface de l'adsorbant qui devient moins négatif lorsque la force ionique augmente, ce qui entraîne la diminution de l'adsorption de Cu(II) [38,39].

Les résultats montrent également que les ions de calcium ont plus d'effet sur l'adsorption de Cu(II) que les ions de sodium. Selon Xu et al. [40] et Bohn et al. [41] ont montré que les ions de valence supérieure (II) sont beaucoup plus facilement et plus fortement adsorbés par rapport à ceux de valence inférieure (I). Shukla et al. [32] ont montré

également que les cations bivalents ont une sélectivité de liaison à la surface du solide plus importante que celle des cations monovalents.

3.2.5. Effet des ions étrangers

L'étude de l'effet des ions étrangers sur l'adsorption de Cu(II) par SMT a été faite en considérant séparément les cations monovalents, les cations bivalents et les anions monovalents.

3.2.5.1. Cations monovalents

Les cations monovalents utilisés sont Li^+ , Na^+ et K^+ sous forme de solution de nitrate avec une concentration de 10^{-3} M. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 3.11.

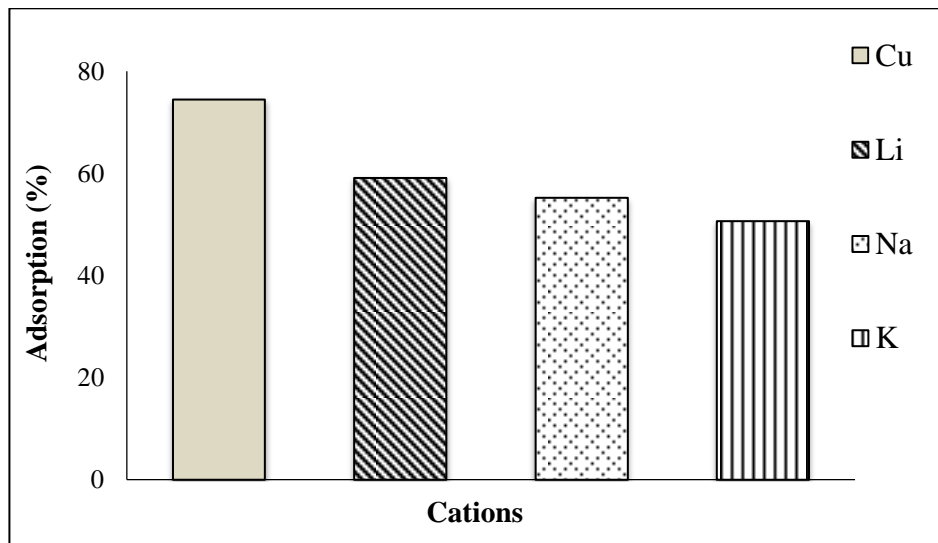


Figure 3.11. Effet des cations monovalents sur l'adsorption de Cu(II) par SMT (pH = 4 ; T ambiante ; $m_{\text{sable}} = 5$ g et $C_0 = 250$ mg/L).

La figure 3.11 montre que la présence des cations monovalents Li^+ , Na^+ et K^+ influe négativement sur l'adsorption de Cu(II) par SMT. Nous pouvons également remarquer que chaque cation a une influence différente sur l'adsorption de Cu(II). Pour le potassium, le taux d'adsorption du cuivre(II) est de 50,67 %, 55,2 % en présence de sodium alors qu'en présence du lithium le pourcentage d'adsorption du cuivre(II) est de 59,1 %. Ceci indique que

l'effet de K^+ sur l'adsorption de $Cu(II)$ est plus important que celui de Na^+ et Li^+ respectivement. Des résultats semblables ont été rapportés par Hu et al. [42]. Cet ordre peut être expliqué par les valeurs de leurs rayons d'hydratation qui sont : 2,32 Å pour K^+ , 2,76 Å pour Na^+ et 3,4 Å pour Li^+ [43]. Plus le rayon d'hydratation est petit, plus le cation peut s'adsorber facilement et par conséquent influence négativement sur l'adsorption des autres cations [44].

3.2.5.2. Cations bivalents

L'influence de la présence des cations bivalents sur l'adsorption du cuivre(II) par SMT a été étudiée par l'ajout du sel de nitrate de quatre cations bivalents : $Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ et $Ca(NO_3)_2$ à la solution du cuivre. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.12.

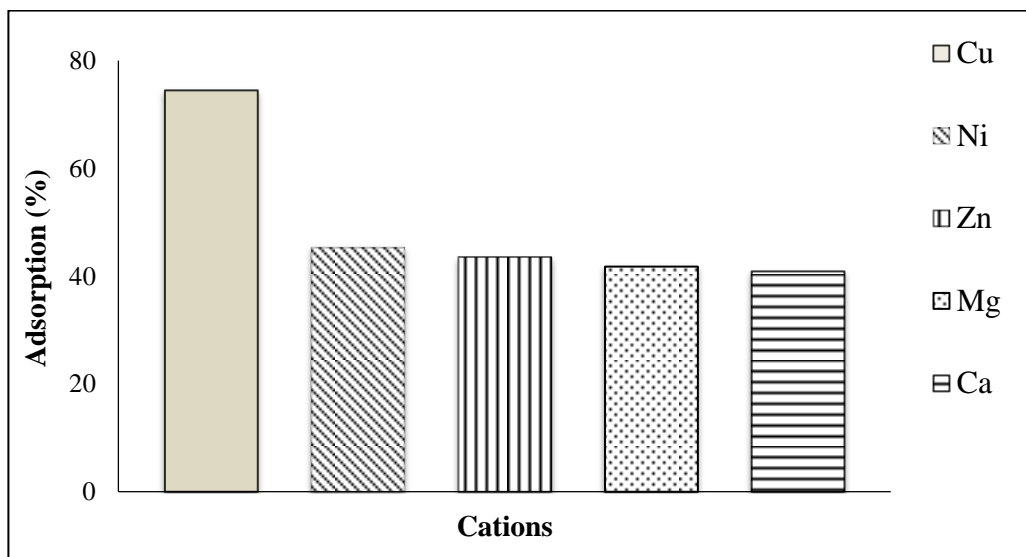


Figure 3.12. Effet des cations bivalents sur l'adsorption de $Cu(II)$ par SMT ($pH = 4$; T ambiante ; $m_{sable} = 5$ g et $C_0 = 250$ mg/L).

D'après la figure 3.12, nous constatons une diminution du pourcentage d'adsorption du cuivre en présence des cations bivalents. Les résultats confirment également que l'influence des cations bivalents sur l'adsorption du $Cu(II)$ est plus importante que celle des cations monovalents. Des résultats similaires ont été obtenus par Hu et al. [42]. Nous pouvons également remarquer que les cations étudiés ont presque le même effet sur l'adsorption de $Cu(II)$ du fait de leurs valeurs proches des rayons ioniques.

3.2.5.3. Effet des anions

Pour étudier l'effet des anions sur l'adsorption de Cu(II) par SMT, nous avons utilisé les sels de NaCl, de NaBr et de NaNO₃. La figure 3.13 présente les résultats obtenus.

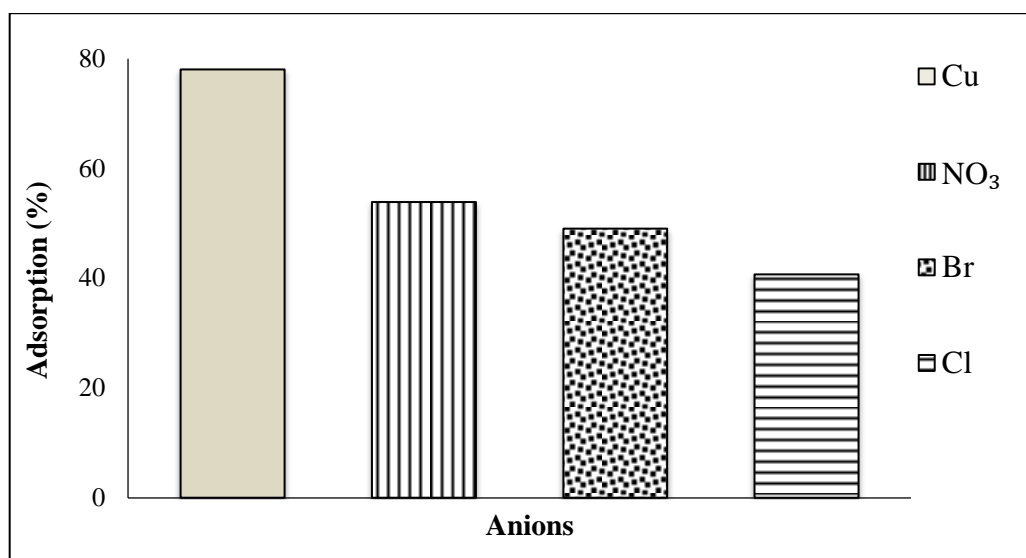


Figure 3.13. Effet des anions sur l'adsorption de Cu(II) par SMT (pH = 4 ; T ambiante ; $m_{\text{sable}} = 5$ g et $C_0 = 250$ mg/L).

L'analyse de ces résultats montre que l'efficacité d'élimination des ions de Cu(II) par SMT diminue différemment selon l'anion présent avec le Cu(II). En effet, le chlore présente plus d'effet avec une diminution d'adsorption du Cu(II) jusqu'à 40,7 % suivi par le brome avec 49 % et le nitrate qui a la plus faible influence avec un pourcentage de 54 %.

D'après la littérature, le classement des rayons radicaux de ces acides minéraux est de l'ordre $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$ [44]. Plus le rayon radical est petit plus l'anion peut s'insérer facilement à la surface de l'adsorbant, ce qui va diminuer la disponibilité des sites actifs sur la surface du sable et par conséquent la quantité de Cu(II) adsorbée. La même explication a été reportée dans la littérature [45, 46].

3.2.6. Effet de la concentration initiale du cuivre

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale du cuivre(II) a été examinée, à température ambiante, en utilisant différentes concentrations : 200, 250, 300, 350, 400 et 500 mg/L. La figure 3.14 représente la capacité d'adsorption de Cu(II) en

fonction de la concentration initiale du cuivre(II). L'analyse de cette figure montre que les courbes obtenues présentent la même allure.

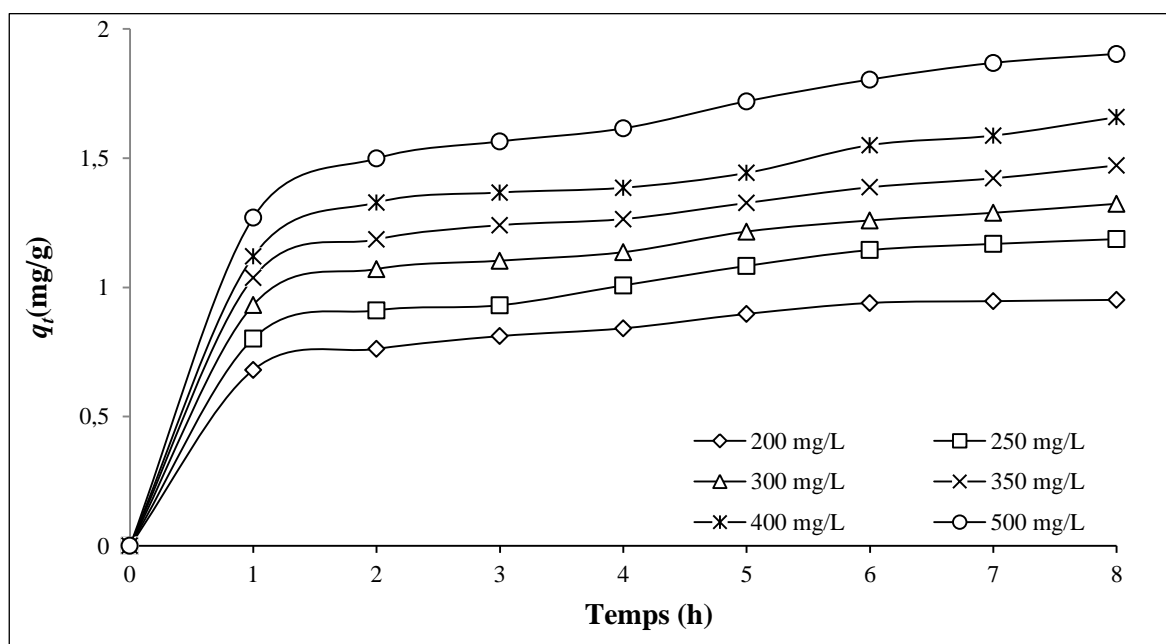


Figure 3.14. Effet de la concentration initiale du cuivre(II) sur l'adsorption ($\text{pH} = 4$; T ambiante ; $m_{\text{sable}} = 5$ et $g C_0 = 250 \text{ mg/L}$).

D'autre part, nous constatons également que la quantité de Cu(II) adsorbée par unité de masse du sable (q_t) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions de cuivre et l'équilibre est atteint au bout de 8 h indépendamment de la concentration initiale en cuivre. L'examen de ces courbes montre aussi que l'adsorption du cuivre(II) est rapide durant la première heure puis elle continue lentement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

L'augmentation de q_t avec la concentration initiale de Cu(II) peut être expliquée par l'augmentation de la force d'entraînement due au gradient de concentration [47,48]. Des travaux antérieurs [49–53] ont attribué ce phénomène à l'augmentation de la probabilité de collision entre les ions de cuivre et la surface de l'adsorbant.

3.2.7. Effet de la température

Pour examiner l'effet de la température, la réaction d'adsorption a été réalisée aux températures suivantes : 303, 313, 323 et 333 K. La concentration initiale de Cu(II) est de 250 mg.L^{-1} pour un volume de 25 mL et une masse du sable de 5 g. Cette étude permet de

déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'enthalpie libre standard (ΔG°). Expérimentalement, ces paramètres sont déterminés en utilisant les équations ci-dessous [11] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.2)$$

$$K_d = \frac{V}{m} \cdot \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (3.3)$$

K_d est le coefficient de distribution ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T est la température absolue (K).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenues à partir de la pente et de l'abscisse à l'origine du tracé de la courbe donnant $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ (Figure 3.15). L'enthalpie libre standard de la réaction d'adsorption est déterminée à partir de l'équation connue :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.4)$$

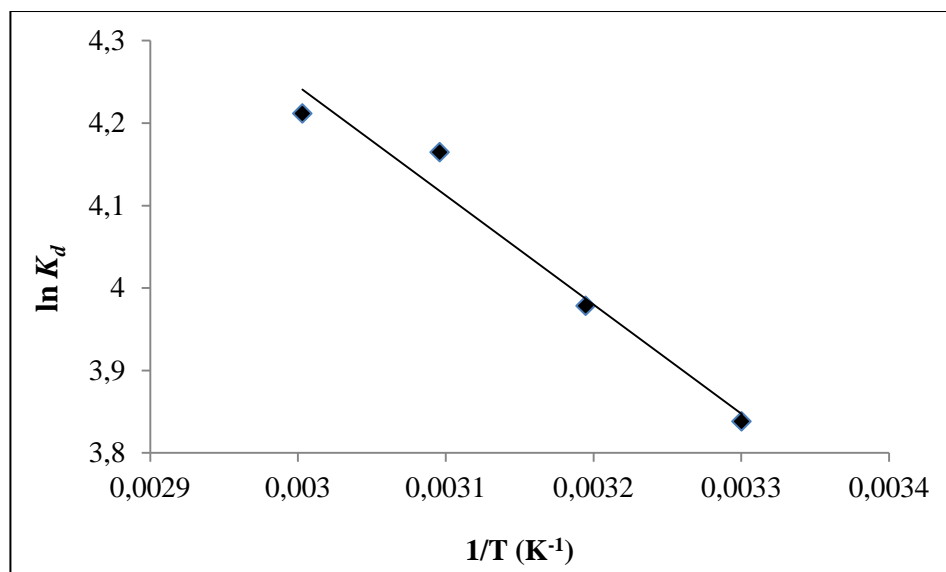


Figure 3.15. Effet de la température sur le coefficient de distribution de Cu(II) (pH = 4 ; $m_{\text{sable}} = 5 \text{ g}$ et $C_0 = 250 \text{ mg/L}$).

Le tracé de la courbe $\ln(K_d) = f(1/T)$ présentée sur la figure 3.15, montre une linéarité entre $\ln K_d$ et $1/T$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,964$. Comme nous pouvons le remarquer, K_d augmente avec la température. Ceci implique que l'augmentation de la

température favorise l'adsorption de Cu(II) par SMT. Le même phénomène a été observé par Nilchi et al. [54]. Le tableau 3.5 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° pour différentes températures.

Tableau 3.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cu(II) par SMT.

T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	R^2
303	-9,69			
313	-10,38	11,01	68,32	0,964
323	-11,06			
333	-11,74			

La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique du processus d'adsorption et suggère que le transfert des ions cuivre(II) de la phase aqueuse à la phase solide nécessite de l'énergie. Les valeurs négatives de ΔG° , suggèrent que le processus d'adsorption du Cu(II) par SMT est spontané et que le degré de spontanéité de la réaction augmente avec la température. La valeur positive de ΔS° reflète l'affinité des ions de cuivre envers l'adsorbant SMT et indique l'augmentation du désordre à l'interface solide/liquide durant l'adsorption. Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature [55–57].

Bibliographie

- [1] R.L Folk, W.C. Word, Brazos River bar a study in the significance of grain size parameters, *J. Sedim. Petrol.*, vol. 27, p. 3–26 (1957).
- [2] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. A. Issa, M. A. Khraisheh, G. M. Walker, Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Res.*, vol. 40, p. 2645–2658 (2006).
- [3] O. Carmody, R. Frost, Y. Xi, S. Kokot, Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels, *Surf. Sci.*, vol. 601, p. 2066–2076 (2007).
- [4] S.J. Blott, A.M. Al-Dousari, K. Pye, S. E. Saye, Three-dimensional characterization of sand grain shape and surface texture using a nitrogen gas adsorption technique, *J. Sed. Res.*, vol. 74, p. 156-159 (2004).
- [5] N. Boujelben, J. Bouzid, and Z. Elouear, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, p. 376–382 (2009).
- [6] B. Rusch, K. Hanna, B. Humbert, Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 353, p. 172–180 (2010).
- [7] C. Varlikli, V. Bekiari, M. Kus, N. Boduroglu, I. Oner, P. Lianos, G. Lyberatos, S. Icli, Adsorption of dyes on Sahara desert sand, *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, p. 27–34 (2009).
- [8] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, 5th ed. Wiley, (1963).
- [9] E. Eren, B. Afsin, An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, p. 682–691 (2008).
- [10] Y. Xu, L. Axe, Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 282, p. 11–19 (2005).
- [11] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, p. 235–244 (2008).
- [12] M. Waseem, S. Mustafa, A. Naeem, G. J. M. Koper, K. H. Shah, Cd²⁺ sorption characteristics of iron coated silica, *Desalination*, vol. 277, p. 221–226 (2011).
- [13] E.M.A. Khalil, F.H. Elbatal, Y.M. Hamdy, H.M. Zidan, M.S. Aziz, A.M. Abdelghany, Infrared absorption spectra of transition metal-doped line silica glasses, *Physica B*, vol. 405 p. 1294–1300 (2010).

- [14] R. Han, W. Zou, Z. Zhang, J. Shi, J. Yang, Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand, *J. Hazard. Mater.*, vol. B137, p. 384–395 (2006).
- [15] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (2011).
- [16] D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, Surface complexation modeling—hydrous ferric oxide, John Wiley and Sons, New York, (1990).
- [17] P. Somasundaran, G.E. Agar, The zero point of charge of calcite, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, p. 433–440 (1967).
- [18] M.C. Fuerstenau, G. Gutierrez, D.A. Elgillani, The influence of sodium silicate in non-metallic flotation systems, *Trans. AIME*, vol. 241, p. 319–323 (1968).
- [19] P. Somasundaran, *Encyclopedia of surface and colloid science*, Taylor & Francis, (2006).
- [20] G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, (1984).
- [21] S.I.H. Taqvi, S.M. Hasany, M.I. Bhangar, Sorption profile of Cd(II) ions onto beach sand from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, p. 37–44 (2007).
- [22] K.C. Nebagha, K. Ziat, L. Rghioui, M. Khayet, M. Saidi, K. Aboumaria, A. El Hourch, S. Sebti, Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions using low cost Moroccan adsorbent. Part I: Parameters influencing Cu(II) adsorption, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol. 6, p. 3022–3033 (2015).
- [23] Y. Tian, B. Gao, Y. Wang, V. L. Morales, R. M. Carpena, Q. Huang, L. Yang, Deposition and transport of functionalized carbon nanotubes in water-saturated sand columns, *J. Hazard. Mater.*, vol. 213–214, p. 265–272 (2012).
- [24] H. Chen, L. Q. Ma, B. Gao, C. Gu, Effects of Cu and Ca cations and Fe/Al coating on ciprofloxacin sorption onto sand media, *J. Hazard. Mater.*, vol. 252–253, p. 375–381 (2013).
- [25] E. Tanis, K. Hanna, E. Emmanuel, Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 327, p. 57–63 (2008).
- [26] K. Hanna, Adsorption of aromatic carboxylate compounds on the surface of synthesized iron oxide-coated sands, *Appl. Geochem.*, vol. 22, p. 2045–2053 (2007).
- [27] P. Behra, É. Lecarme-Théobald, M. Bueno, J-J. Ehrhardt, Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, p. 4–12 (2003).

- [28] W.S. Wan Ngah, M.A.K. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.* vol. 39, p. 521–530 (2008).
- [29] M. A. Hossain, H. H. Ngo, W. S. Guo, and T. Setiadi, Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, *Bioresour. Technol.*, vol. 121, p. 386–395 (2012).
- [30] M.Y. Pamukoglu, F. Kargi, Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge, *Process Biochem.*, vol. 41, p. 1047–1054 (2006).
- [31] V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *J. Hazard. Mater.*, vol. 134, p. 257–267 (2006).
- [32] A. Shukla, Y.H. Zhang, P. Dubey, J. L. Margrave, S. S. Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater.*, vol. 95, p. 137–152 (2002).
- [33] T. Aman, A. A. Kazi, M. U. Sabri, Q. Bano, Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 63, p. 116–121 (2008).
- [34] W. Zheng, X. Li, F. Wang, Q. Yang, P. Deng, G. Zeng, Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca—A food waste, *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, p. 490–495 (2008).
- [35] T. Phuengprasop, J. Sittiwong, F. Unob, Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge, *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, p. 502–507 (2011).
- [36] A. E. Ofomaja, E. I. Unuabonah, N. A. Oladoja, Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, p. 3844–3852 (2010).
- [37] N. Ugochukwu, I. Mohamed, M. Ali, J. Iqbal, Q. Fu, J. Zhu, G. Jiang, H. Hu, Impacts of inorganic ions and temperature on lead adsorption onto variable charge soils, *Catena*, vol. 109, p. 103–109 (2013).
- [38] M. Jiang, X. Jin, X.-Q. Lu, Z. Chen, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, *Desalination*, vol. 252, p. 33–39 (2010).
- [39] E. I. Unuabonah, K. O. Adebawale, B. I. Olu-Owolabi, L. Z. Yang, L. X. Kong, Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-

- modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy*, vol. 93, p. 1–9 (2008).
- [40] D. Xu, C. Chen, X. Tan, J. Hu, X. Wang, Sorption of Th(IV) on Na-rectorite: Effect of HA, ionic strength, foreign ions and temperature, *Appl. Geochem.*, vol. 22, p. 2892–2906 (2007).
- [41] H.L. Bohn, B.L. McNeal, G.A. O'Connor, *Soil chemistry*, Wiley, New York, Chichester (1985).
- [42] B. Hu, W. Cheng, H. Zhang, and S. Yang, Solution chemistry effects on sorption behavior of radionuclide $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ in illite–water suspensions, *J. Nucl. Mater.*, vol. 406, p. 263–270 (2010).
- [43] F. Esmadi, J. Simm, Sorption of cobalt(II) by amorphous ferric hydroxide, *Colloids Surf. A*, vol. 104, p. 265–270 (1995).
- [44] B.A. Moyer, P.V. Bonnesen, Physical factors in anion separation, in: *Supramolecular Chemistry of anions*, Wiley-VCH (1997).
- [45] G. Sheng, S. Yang, J. Sheng, D. Zhao, and X. Wang, Influence of solution chemistry on the removal of Ni(II) from aqueous solution to titanate nanotubes, *Chem. Eng. J.*, vol. 168, p. 178–182 (2011).
- [46] Q. H. Fan, D. D. Shao, J. Hu, W. S. Wu, and X. K. Wang, Comparison of Ni^{2+} sorption to bare and ACT-graft attapulgites: Effect of pH, temperature and foreign ions, *Surf. Sci.*, vol. 602, p. 778–785 (2008).
- [47] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chem. Eng. Process.*, vol. 46, p. 614–622 (2007).
- [48] A. Özer, D. Özer, A. Özer, The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, *Process Biochem.*, vol. 39, p. 2183–2191 (2004).
- [49] B.F. Noeline, D.M. Manohar, T.S. Anirudhan, Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 45, p. 131–140 (2005).
- [50] K. K. Wong, C. K. Lee, K. S. Low, M. J. Haron, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, vol. 50, p. 23–28 (2003).
- [51] P. S. Kumar, K. Kirthika, Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder, *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 4, p. 351–363 (2009).

- [52] C.-H. Weng, C.-Z. Tsai, S.-H. Chu, Y. C. Sharma, Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, p. 187–197 (2007).
- [53] S. Veli and B. Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, p. 226–233 (2007).
- [54] A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi, H. Azizpour, R. Zarghami, Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* vol. 172, p. 572–580 (2011).
- [55] I. Osasona, O. O. Ajayi, A. O. Adebayo, Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of the Removal of Nickel(II) from Aqueous Solution Using Cow Hooves, *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2014, p. 1–8 (2014).
- [56] K. Liu, B. Zhu, Q. Feng, Q. Wang, T. Duan, L. Ou, G. Zhang, Y. Lu, Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on modified chrysotile: Thermodynamic and kinetic studies, *Appl. Clay Sci.*, vol. 80–81, p. 38–45 (2013).
- [57] S. A. M. Idris, Adsorption, kinetic and thermodynamic studies for manganese extraction from aqueous medium using mesoporous silica, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 440, p. 84–90 (2015).

CHAPITRE 4
ÉTUDE CINÉTIQUE ET
MODÉLISATION DE L'ADSORPTION
DU CUIVRE(II) PAR LE SABLE DE
MARTIL

Le présent chapitre traite, en premier lieu, de l'étude cinétique de l'adsorption de Cu(II) par le sable de Martil traité (SMT) en examinant quatre modèles cinétiques : cinétique du premier ordre, cinétique du deuxième ordre, le modèle intraparticule de diffusion et le modèle cinétique d'Elovich. En second lieu, nous présentons les résultats de modélisation de l'équilibre d'adsorption en utilisant les régressions linéaire et non-linéaire des modèles des isothermes d'adsorption suivants : Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan et Fritz–Schlunder. Enfin, nous donnons les résultats des études sur la capacité de désorption et de régénération du matériau adsorbant.

4.1. Etude cinétique d'adsorption

4.1.1. Etude théorique

L'étude de la cinétique d'adsorption fournit des informations sur les différentes étapes du processus d'adsorption entre les particules de l'adsorbat et celles de l'adsorbant en fonction du temps. La quantité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant à un moment t , appelée q_t est calculée à partir de l'équation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (4.1)$$

C_0 et C_t (mg/L) sont respectivement les concentrations initiale et à l'instant t de l'ion en solution. V est le volume de la solution (L) et m se réfère à la masse d'adsorbant (g).

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation. Les modèles les plus couramment utilisés sont le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo deuxième ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

4.1.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de cinétique de pseudo premier ordre est décrit par l'équation de Lagergren suivante [1]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.2)$$

k_1 , est la constante de vitesse d'adsorption pseudo-premier ordre (min^{-1}) et t est le temps en minute. q_t et q_e sont les capacités d'adsorption (mg.g^{-1}) à l'instant t et à l'équilibre.

Après application des conditions initiales ($q_t = 0$ à $t = 0$), l'intégration de l'équation 4.2 conduit à la forme linéaire suivante :

$$\ln(q_{e,\text{exp}} - q_t) = \ln q_{e,\text{cal}} - k_1 t \quad (4.3)$$

La constante de vitesse d'adsorption k_1 ainsi que la quantité de soluté adsorbée calculée à l'équilibre $q_{e,\text{cal}}$ sont déterminées graphiquement en portant $\ln(q_{e,\text{exp}} - q_t)$ en fonction du temps.

4.1.1.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

L'expression cinétique du modèle de pseudo deuxième ordre, proposée par Ho et McKay [2] est donnée par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.4)$$

k_2 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min). La forme linéaire de l'équation (4.4) est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2} + \frac{t}{q_{e,cal}} \quad (4.5)$$

Les constantes k_2 et $q_{e,cal}$ sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite donnant t/q_t en fonction du temps. La vitesse initiale d'adsorption, g ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), est calculée à partir de la relation (4.6) :

$$g = k_2 q_{e,cal}^2 \quad (4.6)$$

Le temps de demi-réaction d'adsorption, $t_{1/2}$ (min), correspondant à la durée nécessaire pour l'adsorption de la moitié de la quantité initiale d'adsorbant est donné par l'expression :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_{e,exp}} \quad (4.7)$$

4.1.1.3. Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes :

- La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
- Transport de l'adsorbant de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
- Adsorption sur les sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La diffusion intraparticulaire comme étant l'étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris [3] exprimé par :

$$q_t = k_t t^{0.5} + I \quad (4.8)$$

k_i est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$) et I est une constante (mg/g).

Le coefficient de diffusion dépend en grande partie des propriétés de surface de l'adsorbant [4]. Il est calculé à partir de l'équation suivante [5] :

$$t_{1/2} = \frac{0,03 \cdot r_0^2}{D} \quad (4.9)$$

D est le coefficient de diffusion (cm^2/s), $t_{1/2}$ est le temps de demi-adsorption (s) et r_0 correspond au rayon des particules de l'adsorbant (cm). Il est calculé sur l'hypothèse sphérique des particules de l'adsorbant et en prenant la moyenne des valeurs extrêmes du diamètre des grains de l'adsorbant.

4.1.1.4. Modèle cinétique d'Elovich

C'est un modèle très utilisé pour décrire l'adsorption chimique des molécules d'adsorbant sur les surfaces des solides des adsorbants très hétérogènes [4]. L'expression cinétique du modèle d'Elovich est donnée par l'équation suivante [6] :

$$\frac{dq_t}{dt} = g_e \exp(-rq_t) \quad (4.10)$$

L'expression simplifiée de ce modèle s'écrit sous la forme [7] :

$$q_t = \frac{1}{r} \ln(g_e r) + \frac{1}{r} \ln(t) \quad (4.11)$$

g_e est la vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$) et r (g/mg) est la constante de la désorption. Les deux constantes cinétiques (g_e et r) seront estimées à partir de la pente et l'intersection de la droite donnant q_t en fonction de $\ln(t)$.

4.1.2. Etude expérimentale

Afin de déterminer l'ordre et les paramètres cinétiques d'adsorption de Cu(II) par le sable de Martil traité, les données cinétiques sont analysées en utilisant quatre modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-deuxième ordre, le modèle de la diffusion intra-particulaire et le modèle d'Elovich. Pour tous ces modèles, nous avons utilisé les régressions linéaires et non-linéaires.

4.1.2.1. Régression linéaire

Les figures 4.1–4 représentent les tracés linéaires des quatre modèles cinétiques testés à différentes concentrations de Cu(II). Le tableau 4.1 regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle pour la régression linéaire.

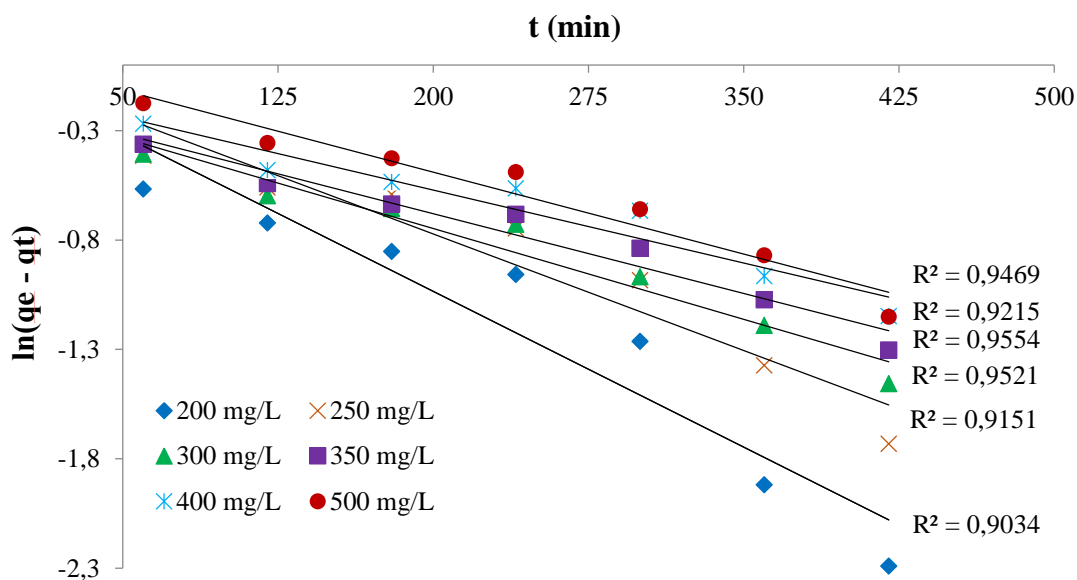


Figure 4.1. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT (pH = 4, T ambiante, $m = 5$ g).

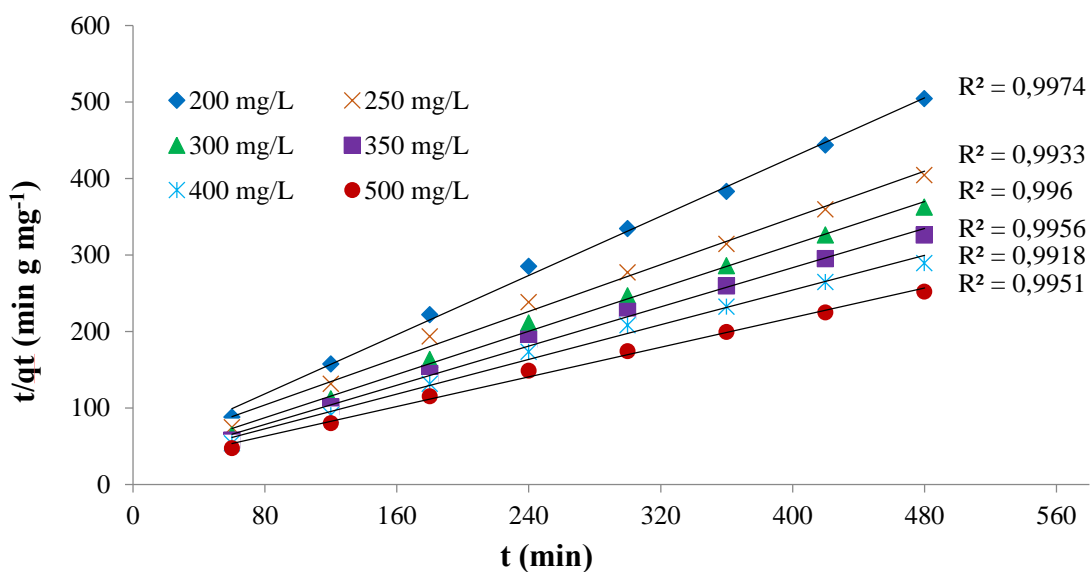


Figure 4.2. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT (pH = 4, T ambiante, $m = 5$ g).

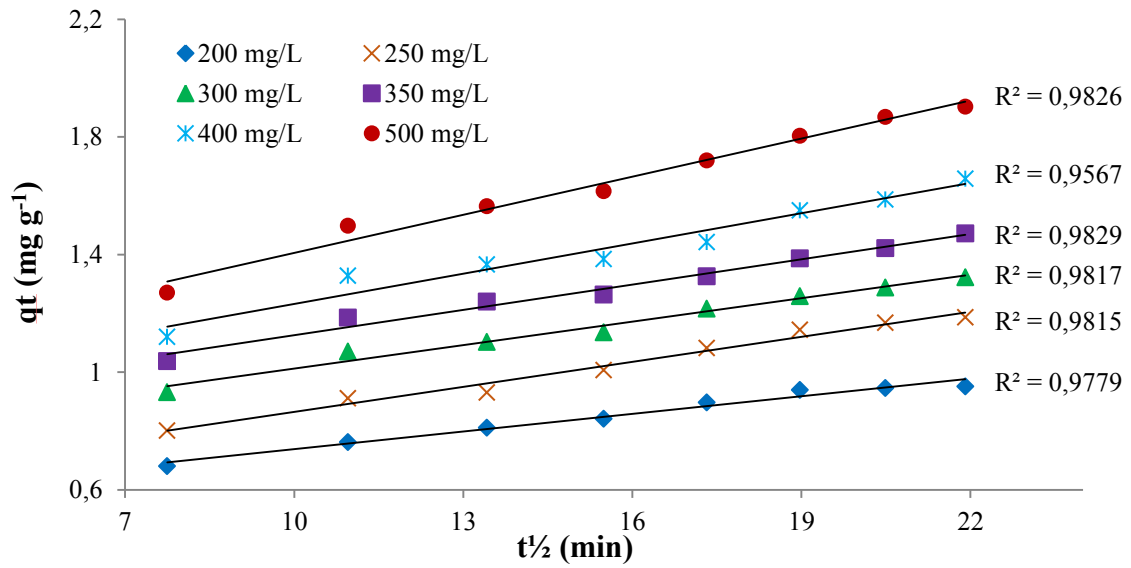


Figure 4.3. Représentation linéaire du modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Cu (II) par SMT (pH = 4, T ambiante, $m = 5$ g).

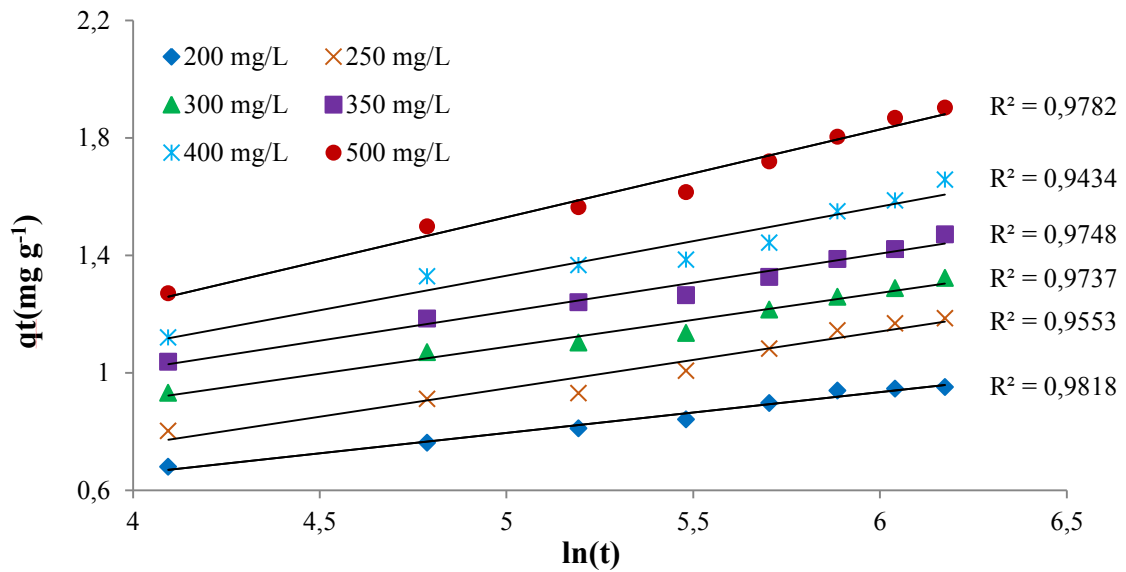


Figure 4.4. Représentation linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption de Cu (II) par SMT (pH = 4, T ambiante, $m = 5$ g).

Tableau 4.1. Paramètres cinétiques linéaires d'adsorption de Cu(II) par SMT pour différents modèles linéaires et différentes concentrations initiales de Cu(II).

		Linéaire					
Modèle cinétique	Paramètres	Concentration (mg/L)					
		200	250	300	350	400	500
Pseudo-premier ordre	$q_{e,exp}$	0,952	1,187	1,323	1,472	1,659	1,903
	$q_{e,cal}$	0,855	1,020	1,109	1,211	1,352	1,605
	k_1	0,010	0,008	0,006	0,0055	0,005	0,006
	R^2	0,903	0,915	0,952	0,955	0,921	0,947
Pseudo-deuxième ordre	$q_{e,exp}$	0,952	1,187	1,323	1,472	1,659	1,903
	$q_{e,cal}$	0,950	1,172	1,300	1,343	1,603	1,869
	k_2	0,022	0,013	0,016	0,015	0,011	0,009
	g_2	0,023	0,022	0,032	0,036	0,034	0,040
	$t_{1/2}$	47,746	64,804	47,241	45,289	54,797	58,387
	R^2	0,997	0,993	0,996	0,996	0,992	0,995
Diffusion intra-particulaire	k_i	0,020	0,028	0,027	0,029	0,034	0,043
	I	0,538	0,581	0,746	0,839	0,888	0,972
	$D(\times 10^{10})$	24,353	17,943	24,614	25,674	21,220	19,915
	R^2	0,978	0,981	0,982	0,983	0,957	0,983
Elovich	g_e	0,290	0,214	0,469	0,603	0,452	0,338
	r	7,215	5,165	5,452	5,058	4,244	3,347
	R^2	0,982	0,955	0,974	0,975	0,943	0,978

Comme nous pouvons le constater, les coefficients de corrélation R^2 pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et d'Elovich sont plus faibles que ceux du deuxième ordre. Ces résultats montrent que l'adsorption de Cu(II) par SMT ne suit pas les modèles cinétiques du premier ordre et d'Elovich. Par contre, elle est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. En effet, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre, pour ce modèle, sont très proches de celles expérimentales. Le tableau 4.1 montre également que la constante de vitesse k_2 diminue de 0,022 à 0,009 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ quand la concentration initiale de Cu(II) augmente de 200 à 500 mg.L^{-1} . D'autre part, la vitesse initiale d'adsorption croît de 0,023 à 0,041 avec l'augmentation de la concentration initiale du métal.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et d'Elovich ne peuvent mettre en évidence le mécanisme de diffusion, ce qui suggère une analyse des résultats cinétiques par le modèle de diffusion intraparticulaire. Si ce modèle constitue l'étape limitante de la réaction d'adsorption de Cu(II) par SMT, alors la droite donnant q_t en fonction de $t^{1/2}$ passera par l'origine [8,9]. La figure 4.3 montre que la droite $q_t = f(t^{1/2})$ ne passe pas par l'origine, ce qui indique que le modèle de diffusion intraparticulaire est impliqué dans le processus d'adsorption, cependant il ne correspond pas à l'étape limitante de la réaction d'adsorption de Cu(II) par SMT. A partir du tableau 4.1, nous constatons que la constante de vitesse k_i augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du cuivre. Ce résultat est similaire à celui obtenu par El Ghali et al. [8]. Les auteurs expliquent ce résultat par l'augmentation de la force de diffusion des ions Cu(II).

En se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation R^2 reportées au tableau 4.1 et d'après les courbes de régression linéaire des différents modèles testés, nous pouvons conclure que l'adsorption de Cu(II) par SMT est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. Par conséquent, l'étape limitante de la réaction d'adsorption de Cu(II) par SMT est une chimisorption [10-12].

4.1.2.2. Régression non-linéaire

Les résultats de traitement des données cinétiques en utilisant la régression non-linéaire sont représentés sur les figures 4.5–8. Le tableau 4.2 regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle. Pour faire une comparaison entre les différents modèles cinétiques testés, nous avons utilisé le coefficient de détermination (r^2) qui se concentre sur l'écart absolu entre la quantité adsorbée expérimentale ($q_{e,exp}$) et celle calculée par le modèle cinétique ($q_{e,cal}$). Son expression mathématique est donnée par [13] :

$$r^2 = \frac{\sum (q_{e,exp} - \bar{q}_{e,cal})^2}{\sum [(q_{e,exp} - \bar{q}_{e,cal})^2 + (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2]} \quad (4.12)$$

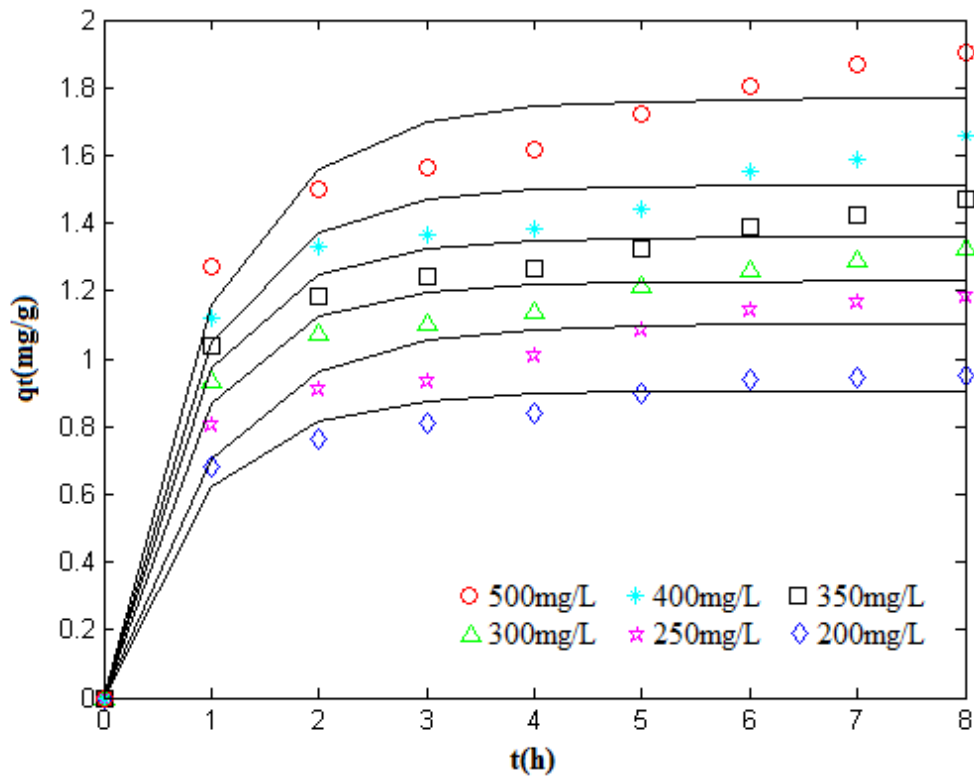


Figure 4.5. Représentation non-linéaire du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT ($\text{pH} = 4$, T ambiante, $m = 5$ g).

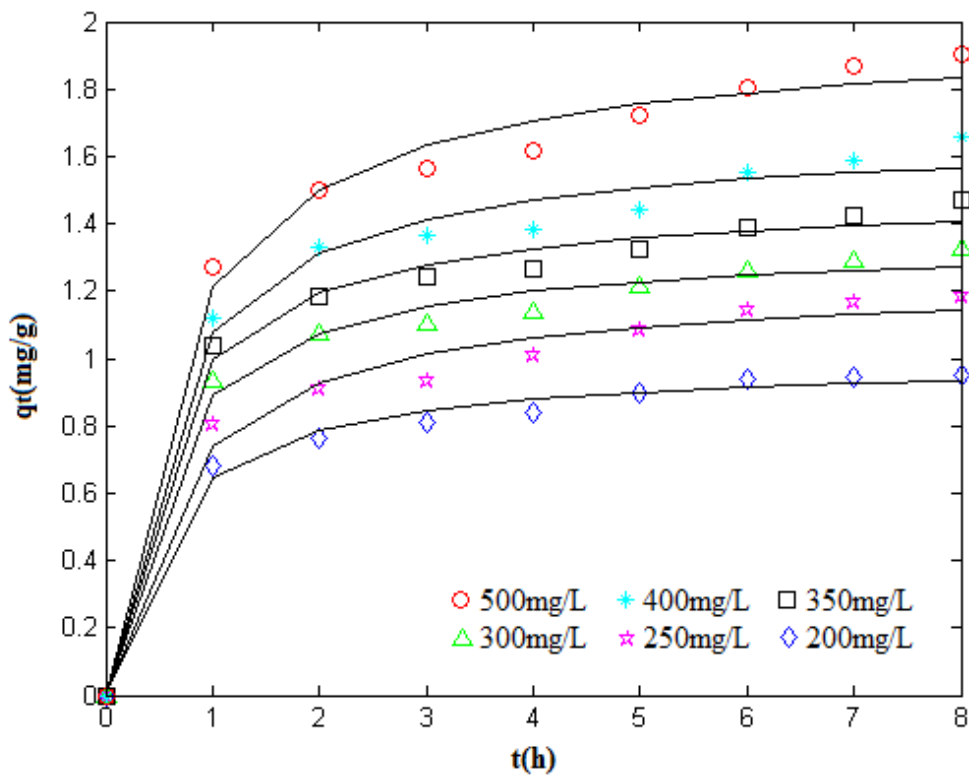


Figure 4.6. Représentation non-linéaire du modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de Cu(II) par SMT ($\text{pH} = 4$, T ambiante, $m = 5$ g).

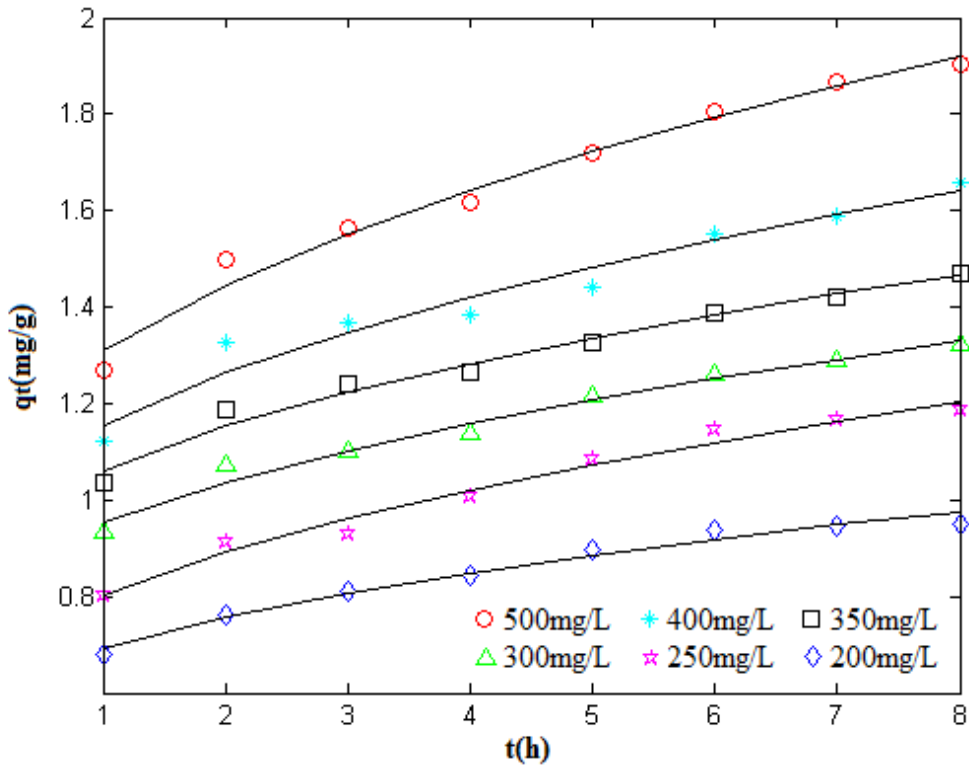


Figure 4.7. Représentation non-linéaire du modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Cu (II) par SMT (pH = 4, T ambiante, $m = 5$ g).

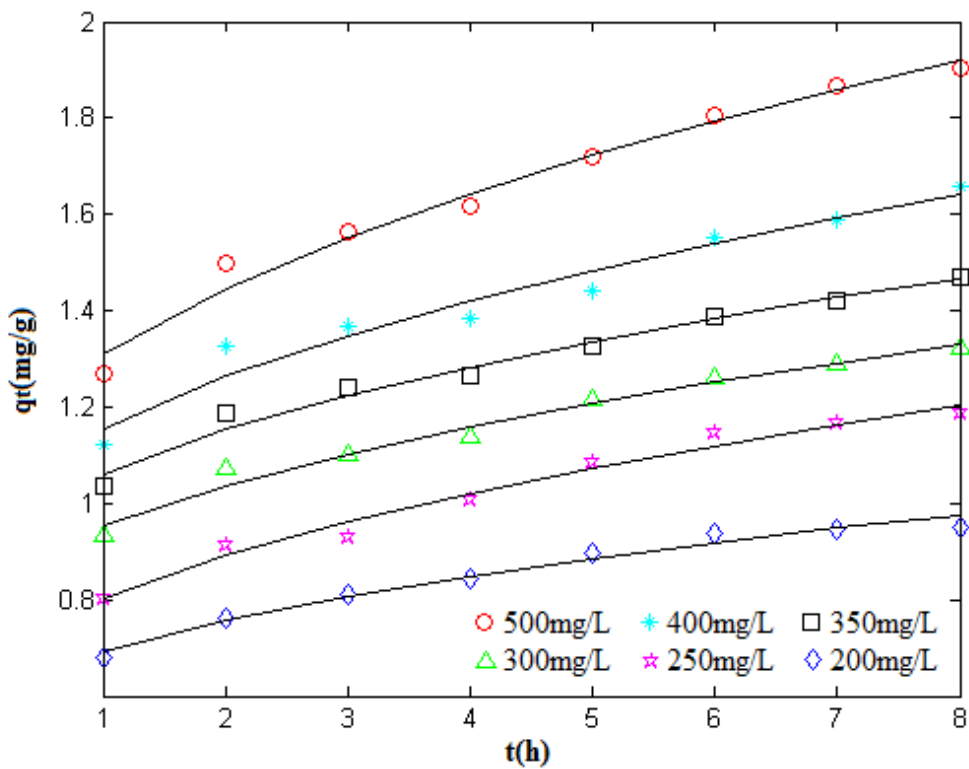


Figure 4.8. Représentation non-linéaire du modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption de Cu (II) par SMT (pH = 4, T ambiante, $m = 5$ g).

Tableau 4.2. Paramètres cinétiques non-linéaires d'adsorption de Cu(II) par SMT pour différents modèles non-linéaires et différentes concentrations initiales de Cu(II).

		Non-linéaire					
Modèle cinétique	Paramètres	Concentration (mg/L)					
		200	250	300	350	400	500
Pseudo-premier ordre	$q_{e,exp}$	0,952	1,187	1,323	1,472	1,659	1,903
	$q_{e,cal}$	0,903	1,104	1,228	1,330	1,474	1,731
	k_1	0,019	0,017	0,020	0,021	0,019	0,017
	r^2	0,974	0,959	0,973	0,974	0,969	0,971
Pseudo-deuxième ordre	$q_{e,exp}$	0,952	1,187	1,323	1,472	1,659	1,903
	$q_{e,cal}$	0,998	1,240	1,353	1,491	1,673	1,976
	k_2	0,030	0,020	0,023	0,022	0,018	0,013
	g_2	0,029	0,030	0,042	0,048	0,0504	0,0508
	$t_{1/2}$	35,014	42,122	32,863	30,879	33,487	40,422
	r^2	0,992	0,983	0,991	0,991	0,987	0,990
Diffusion intra-particulaire	k_i	0,020	0,028	0,026	0,028	0,034	0,043
	I	0,538	0,581	0,746	0,839	0,888	0,972
	$D(\times 10^{10})$	33,209	27,605	35,383	37,656	34,723	28,766
	r^2	0,978	0,981	0,966	0,983	0,958	0,982
Elovich	g_e	0,290	0,174	0,469	0,603	0,452	0,338
	r	7,215	5,165	5,452	5,058	4,244	3,347
	r^2	0,982	0,957	0,974	0,975	0,946	0,978

Les courbes de régression non-linéaire des modèles cinétiques testés montrent un rapprochement entre les valeurs calculées et celles expérimentales. Toutefois et d'après le tableau 4.2, les valeurs de r^2 trouvées pour le modèle pseudo deuxième ordre sont les plus proches de 1. Ceci nous laisse conclure, comme dans le cas de la régression linéaire, que l'adsorption de Cu(II) par SMT est mieux décrite par ce modèle.

4.2. Isothermes d'adsorption

Les différents paramètres des modèles d'isothermes fournissent souvent des informations à la fois sur le mécanisme de la réaction d'adsorption, les propriétés de surface, l'affinité de sorption, ainsi que sur la nature du processus d'adsorption [14].

Dans la présente étude, sept isothermes d'équilibre à savoir le modèle de Freundlich, Langmuir, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan et Fritz–Schlunder ont été utilisées. La détermination des paramètres de ces isothermes a été réalisée pour les régressions linéaire et non-linéaire. Les expériences ont été effectuées pour différentes concentrations : 200, 250, 300 et 350, 400 et 500 mg/L.

4.2.1. Etude théorique

4.2.1.1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple très répandu basé sur des hypothèses réactionnelles. Il suppose que l'élimination des espèces est réalisée par adsorption monocouche sur une surface homogène. Pour ce modèle tous les sites sont supposés identiques, ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'énergie de liaison reste constante [15]. L'équation de ce modèle est représentée sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + C_e K_L} \quad (4.13)$$

Q_0 est la capacité théorique d'adsorbat adsorbée (mg.g^{-1}) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption (L.g^{-1}) liée à l'énergie d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être linéarisée en quatre types différents rassemblés dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3. Différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir.

Isotherme	Forme linéaire	Tracé
Langmuir-1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0}$	$C_e/q_e = f(C_e)$
Langmuir-2	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0}$	$1/q_e = f(1/C_e)$
Langmuir-3	$q_e = Q_0 - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$	$q_e = f(q_e/C_e)$
Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_0 - K_L q_e$	$q_e/C_e = f(q_e)$

4.2.1.2. Modèle de Freundlich

C'est un modèle qui est aussi très utilisé pour décrire l'adsorption des solutés à l'interface liquide–solide. Il décrit l'adsorption hétérogène non-idéale sur une surface multicouche avec des niveaux d'absorption différents [16]. Le modèle est représenté par une équation empirique suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.14)$$

K_F et $1/n$, sont les constantes de Freundlich. Elles se réfèrent respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Selon cette théorie, si $n > 1$, alors l'adsorption est favorable. La forme linéaire de l'équation 4.14, pour le traitement des données et l'évaluation des paramètres du modèle, est :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4.15)$$

Les constantes K_F et $1/n$ sont déterminées à partir du tracé linéaire de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$.

4.2.1.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Ce modèle tient compte des interactions entre adsorbant et adsorbat [17]. Il suggère que la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec l'occupation des sites de l'adsorbant. Cette décroissance est due à l'interaction adsorbant-adsorbat. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (4.16)$$

K_T et b_T représentent les paramètres de ce modèle. K_T est la constante d'équilibre (L.mg^{-1}), elle correspond au maximum d'énergie d'interaction, b_T est la variation d'énergie d'adsorption (J.mol^{-1}), R est la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température absolue (K). La forme linéaire de l'équation 4.16 conduit à :

$$\ln C_e = \frac{q_e}{RT} b_T - \ln K_T \quad (4.17)$$

4.2.1.4. Modèle de Dubinin–Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D–R) est plus général que celui de Langmuir puisqu'il ne se base pas sur l'hypothèse d'une surface homogène et d'un potentiel d'adsorption constant [18]. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores. L'équation de ce modèle est donnée par l'expression suivante :

$$q_e = q_s e^{-K_D \omega^2} \quad (4.18)$$

q_s est la capacité théorique de saturation (mg.g^{-1}), K_D est une constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption par mole d'adsorbat ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$) et ω est le potentiel de Polanyi (kJ.mol^{-1}) donnée par l'expression ci-dessous :

$$\omega = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.19)$$

K_D et q_s sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite donnant $\ln(q_e)$ en fonction de ω^2 . L'énergie libre moyenne d'adsorption est calculée à partir de K_D en utilisant l'équation suivante :

$$E_D = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (4.20)$$

4.2.1.5. Modèle de Redlich–Peterson

Le modèle de Redlich–Peterson (R–P) est un modèle hybride combinant à la fois les éléments des équations des isothermes de Freundlich et de Langmuir [19]. C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration [20,21]. Il intègre trois paramètres dans une équation

empirique, pour représenter l'équilibre d'adsorption. Il peut être appliqué aussi bien à des systèmes homogènes qu'hétérogènes. L'isotherme de Redlich–Peterson est donnée par l'équation :

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + A_R C_e^\alpha} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (4.21)$$

K_R , A_R et α sont les constantes d'équilibre de l'équation de Redlich–Peterson.

Ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [21,22]. L'équation de Redlich–Peterson peut être linéarisée en prenant le logarithme de l'équation (4.21) :

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \alpha \ln(C_e) + \ln(A_R) \quad (4.22)$$

Toutefois, il n'est pas possible d'obtenir les constantes de Redlich–Peterson en portant

$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ en fonction de $\ln(C_e)$ car il y a trois inconnues K_R , A_R et α . Par conséquent, une procédure de résolution non-linéaire s'impose pour minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées et obtenir les trois paramètres du modèle.

4.2.1.6. Modèle de Koble–Corrigan

C'est un autre modèle de trois paramètres [23]. Il combine les deux modèles Langmuir et Freundlich. Ce modèle est similaire à celui développé en 1948 par Sips [24]. Il est généralement applicable pour une large gamme de concentrations initiales en adsorbats et pour des surfaces hétérogènes d'adsorbants. L'équation de Koble–Corrigan (K–C) est de la forme suivante :

$$q_e = \frac{A_k C_e^k}{1 + B_k C_e^k} \quad 0 < k < 1 \quad (4.23)$$

A_k , B_k et k sont les paramètres de l'équation de Koble–Corrigan. La forme linéaire de l'équation 4.23 s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A_k C_e^k} + \frac{B_k}{A_k} \quad (4.24)$$

4.2.1.7. Modèle de Fritz–Schlunder

Le modèle de Fritz–Schlunder est un modèle empirique à quatre paramètres type Langmuir–Freundlich exprimé par l'équation ci-dessous [25] :

$$q_e = \frac{A_F C_e^\beta}{1 + B_F C_e^\chi} \quad (4.25)$$

A_F , B_F , β et χ sont les paramètres de l'équation de Fritz–Schlunder (β et $\chi \leq 1$).

4.2.1.8. Fonctions d'erreur

Pour chercher la meilleure isotherme d'adsorption représentant les données expérimentales d'adsorption de Cu(II) par le sable de Martil traité, six fonctions d'erreur les plus connues ont été utilisées dans le présent travail : le coefficient de détermination (r^2), la somme du carré de l'erreur (SCE), la somme de l'erreur absolue (SEA), l'erreur relative moyenne (ERM), l'erreur fractionnaire ($HYBRID$) et le pourcentage de déviation standard (PDS). Le tableau 4.4 donne les expressions mathématiques de ces fonctions.

Tableau 4.4. Expressions mathématiques des fonctions d'erreur.

Fonction d'erreur	Abréviation	Expression mathématique
Coefficient de détermination	r^2	$\frac{\sum (q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{cal}})^2}{\sum (q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{cal}})^2 + (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}$
Somme du carré de l'erreur	SCE	$\sum_{i=1}^j (q_{e,\text{cal}} - q_{e,\text{exp}})_i^2$
Somme de l'erreur absolue	SEA	$\sum_{i=1}^j q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}} $
Erreur relative moyenne	ERM	$\frac{100}{j} \sum_{i=1}^j \left \frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}}{q_{e,\text{exp}}} \right _i$
Erreur fractionnaire	HYBRID	$\frac{100}{j-p} \sum_{i=1}^j \left[\frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}}{q_{e,\text{exp}}} \right]_i$
Pourcentage de déviation standard	PDS	$100 \sqrt{\frac{1}{j-p} \sum_{i=1}^j \left(\frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}}{q_{e,\text{exp}}} \right)_i^2}$

j est le nombre de données et p se réfère au nombre de paramètres de l'isotherme utilisée.

4.2.2. Résultats et discussions

4.2.2.1. Méthode linéaire

Afin de chercher l'isotherme adéquate, traitée par la méthode linéaire, pour décrire le système d'adsorption de Cu(II) par SMT, nous avons appliqué pour chaque isotherme les fonctions d'erreur citées ci-dessus sur les valeurs de q_e expérimentales et calculées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Valeurs des paramètres des isothermes testées et des fonctions d'erreur obtenues, par la méthode linéaire, pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Isotherme	Langmuir-1	Langmuir-2	Langmuir-3	Langmuir-4	Freundlich	D-R	Temkin
Paramètres des isothermes	$Q_0=2,0588$ $K_L=0,0678$	$Q_0=1,8060$ $K_L=0,1231$	$Q_0=1,8197$ $K_L=0,1225$	$Q_0=1,9275$ $K_L=0,0966$	$1/n=0,242$ $K_F=0,5817$	$K_D=9,226$ $q_s=1,6117$ $E_D=0,2328$	$b_T=7,3241$ $K_T=1,9985$
r^2	0,8263	0,8686	0,8702	0,8717	0,9545	0,7887	0,9372
SCE	0,1217	0,0873	0,0859	0,0849	0,0275	0,1546	0,0386
SEA	0,7636	0,6212	0,6173	0,6139	0,3828	0,7149	0,4381
ERM	10,0776	7,0269	7,0562	7,2916	4,8560	7,5978	5,3400
HYBRID	2,4804	5,5310	5,5404	5,9990	0,5369	2,3684	0,7052
PDS	14,4028	9,7044	9,7044	9,7044	6,5840	12,2279	7,2819

L'analyse des résultats des différentes fonctions d'erreur montre que le modèle de Freundlich présente le plus grand coefficient de détermination ($r^2 = 0,9545$) et les plus faibles valeurs des autres fonctions d'erreur.

Bien que la régression linéaire soit une méthode qui est largement utilisée pour déterminer les paramètres des isothermes, Cependant au cours des dernières années, plusieurs chercheurs suggèrent la méthode non linéaire comme la meilleure pour déterminer les isothermes d'adsorption, en raison de sa minimisation d'erreur entre les résultats expérimentaux et calculés [25,26]. En fait, la linéarisation des équations des isothermes non-linéaires change leurs formes primitives, ce qui peut changer la structure de distribution d'erreur et par conséquent produire des résultats différents [21].

Pour cette raison et pour trouver le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption de Cu(II) par SMT, nous avons appliqué la méthode de régression non-linéaire sur les

modèles suivants : Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan et Fritz–Schlunder.

4.2.2.2. Méthode non-linéaire

Le tableau 4.6 regroupe les valeurs des paramètres des isothermes, traitées par la méthode non-linéaire, et des fonctions d'erreur obtenues pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Tableau 4.6. Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non-linéaire.

Isotherme	Freundlich	Langmuir	D–R	Temkin	R–P	K–C	Fritz–Schlunder
Paramètres des isothermes	$1/n=0,2479$ $K_F=0,5709$	$Q_0=1,8770$ $K_L=0,1050$	$K_D=9,8611$ $q_s=1,630$ $E_D=0,2251$	$b_T=7,3241$ $K_T=1,9984$	$K_R=3,0212$ $A_R=5,0000$ $\alpha=0,7630$	$A_K=0,3123$ $B_K=-0,5422$ $k=0,0726$	$A_F=0,6649$ $B_F=-0,0553$ $\beta=0,1294$ $\chi=0,3880$
r^2	0,9553	0,8756	0,7900	0,9372	0,9552	0,9622	0,9628
SCE	0,0270	0,0819	0,1533	0,0386	0,0270	0,0227	0,0222
SEA	0,3646	0,5853	0,7298	0,4381	0,3645	0,3170	0,3123
ERM	4,6899	6,7460	7,9539	5,3399	4,6855	4,2496	4,2453
HYBRID	0,5346	1,3865	2,4062	0,7052	0,7144	0,6323	0,9432
PDS	6,5888	9,8359	12,4806	7,2818	7,6129	7,3704	9,0785

Mise à part le modèle de Temkin, les valeurs des fonctions d'erreur pour la régression non-linéaire des modèles testés sont réduites par rapport à celles de la régression linéaire. Le non changement des valeurs des fonctions d'erreur pour le modèle de Temkin est expliqué par la même forme des équations pour le cas linéaire et non-linéaire. Dans le premier cas, les paramètres du modèle sont b_T et $\ln K_T$ et dans le second cas, les paramètres sont b_T et K_T . En somme, les résultats du tableau 4.6 montrent que la méthode de régression non-linéaire nous permet de mieux décrire l'isotherme d'adsorption de Cu(II) par SMT.

L'analyse du tableau 4.6 montre également que le modèle de Fritz–Schlunder représente mieux les données expérimentales d'adsorption de Cu(II) par SMT. En effet, ce modèle représente la plus grande valeur de r^2 et les plus faibles valeurs des fonctions d'erreur étudiées. Toutefois, les valeurs de ces erreurs sont relativement importantes, c'est pour cela que nous avons cherché à optimiser les valeurs des paramètres du modèle de Fritz–Schlunder.

i. Modèle de Fritz–Schlunder modifié

La forme de l'équation du modèle de Fritz–Schlunder modifié se présente comme suit :

$$q_e = \frac{A_F C_e^\beta + X}{1 + B_F C_e^\chi} \quad (4.26)$$

A_F , B_F , β et χ sont les paramètres de l'équation de Fritz–Schlunder modifiée. Le paramètre X de l'équation (4.26) est considéré comme une constante de correction. Elle est ajoutée pour tenir compte des erreurs expérimentales.

ii. Validation du modèle de Fritz–Schlunder modifié

Dans le but de valider le modèle de Fritz–Schlunder modifié, nous l'avons testé sur des données expérimentales publiées antérieurement. L'objectif de cette étude est de comparer les valeurs des fonctions d'erreur obtenues pour les modèles testés sur quatre exemples choisis arbitrairement de la littérature [27–30] à celle obtenue par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié. La technique d'optimisation de Levenberg-Marquardt's a été utilisée pour déterminer les paramètres du modèle de Fritz–Schlunder modifié. L'implémentation de l'algorithme d'optimisation utilisé dans la présente étude est donnée par Gavin [31].

Exemple 1

Les valeurs de r^2 obtenues pour les isothermes de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson et Sips testées par Kocabas-Atakli et Yürüm [27] et celle que nous avons trouvée par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié sont données dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7. Valeur de r^2 obtenue par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié et celles des isothermes testées dans l'exemple 1.

Isothermes	Langmuir	Freundlich	Redlich–Peterson	Sips	Fritz–Schlunder modifié
r^2	0,929	0,989	0,968	0,987	0,996

Comme nous pouvons le constater, la valeur de r^2 a augmenté par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié. Les figures 4.9a et 4.9b présentent respectivement les tracés non-linéaires des isothermes testées dans l'exemple 1 [27] et celle de Fritz–Schlunder modifié.

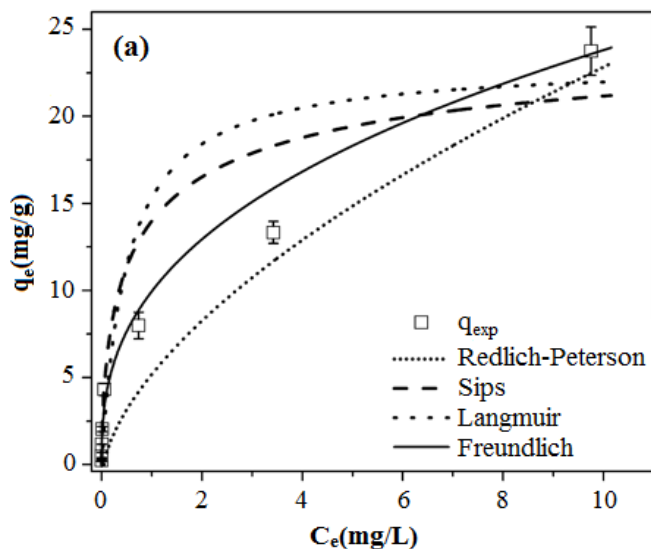


Figure 4.9a. Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 1.

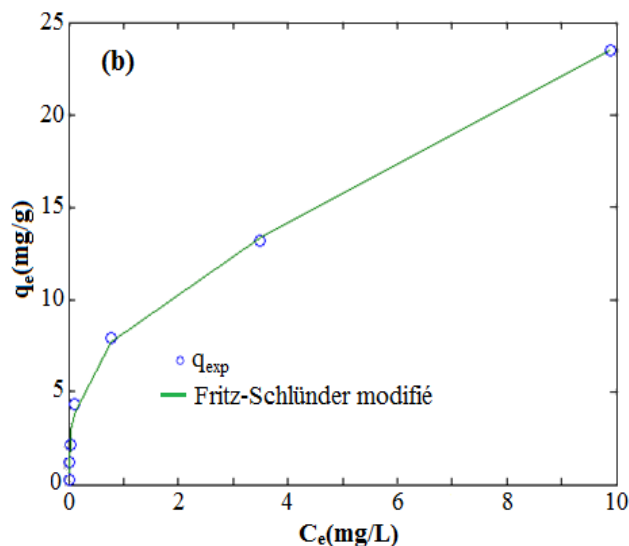


Figure 4.9b. Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlünder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 1

La figure 4.9b montre une meilleure représentation des données expérimentales de l'équilibre d'adsorption de Cu(II) par le nanoadsorbant anatase [27] comparativement aux courbes présentées dans la figure 4.9a. Nous pouvons donc conclure que le modèle de Fritz–Schlünder modifié représente mieux les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption de l'exemple 1.

Exemple 2

Dans cet exemple, nous avons appliqué le modèle de Fritz–Schlünder modifié sur les données expérimentales publiées par Kumar et Sivanesan [28]. Dans le tableau 4.8, nous avons regroupé les valeurs de r^2 obtenues pour les isothermes de Langmuir, Freundlich et Redlich–Peterson et celle que nous avons trouvée par application du modèle de Fritz–Schlünder modifié.

Tableau 4.8. Valeur de r^2 obtenue par application du modèle de Fritz–Schlünder modifié et celles des isothermes testées dans l'exemple 2.

Isothermes	Langmuir	Freundlich	Redlich–Peterson	Fritz–Schlünder modifié
r^2	0,955	0,963	0,955	0,997

L'application du modèle de Fritz–Schlunder modifié a nettement amélioré le coefficient de détermination r^2 .

La figure 4.10b montre que la régression non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié présente une meilleure convergence avec les données expérimentales de l'exemple 2 comparativement aux autres modèles non-linéaires représentés sur la figure 4.10a.

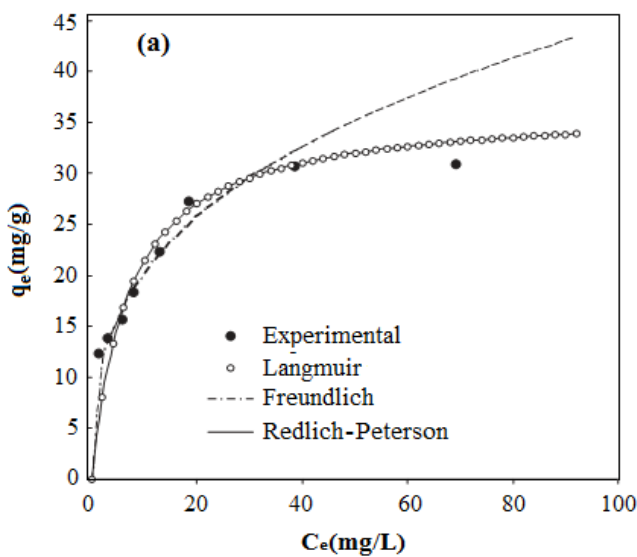


Figure 4.10a. Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 2.

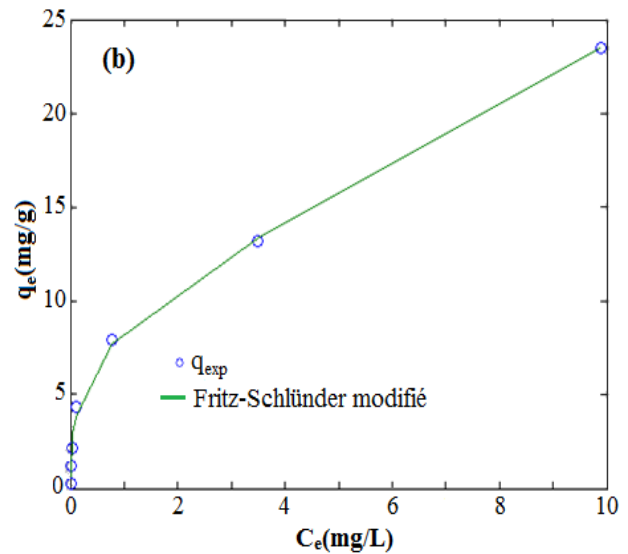


Figure 4.10b. Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 2.

Ce résultat montre que le modèle de Fritz–Schlunder modifié est le modèle le plus adéquat pour représenter les données expérimentales d'équilibre d'adsorption du Malachite vert par le bois d'hévéa [28].

Exemple 3

Les données expérimentales de cet exemple ont été prises à partir de l'équilibre d'adsorption du colorant Bismarck brun sur les balles de riz [29]. Les résultats d'application du modèle de Fritz-Schlunder modifié donnés au tableau 4.9 montrent que la meilleure valeur de r^2 a été obtenue pour ce modèle.

Tableau 4.9. Coefficient de détermination r^2 du modèle de Fritz–Schlunder modifié et ceux des isothermes testées dans l'exemple 3.

Isotherme	Langmuir	Freundlich	Redlich–Peterson	Fritz–Schlunder modifié
r^2	0,971	0,895	0,971	0,990

Les figures 4.11a et 4.11b donnent respectivement les représentations non-linéaires des isothermes testées par Kumar et Sivanesan [29] et celle obtenue par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié aux données d'équilibre expérimentales de cet exemple.

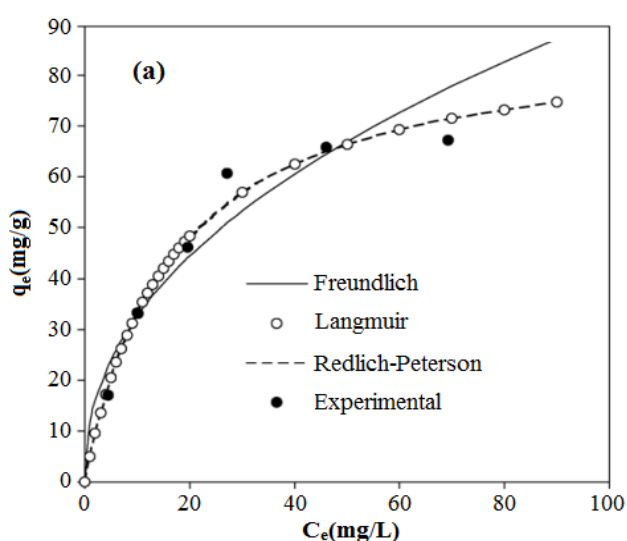


Figure 4.11a. Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 3.

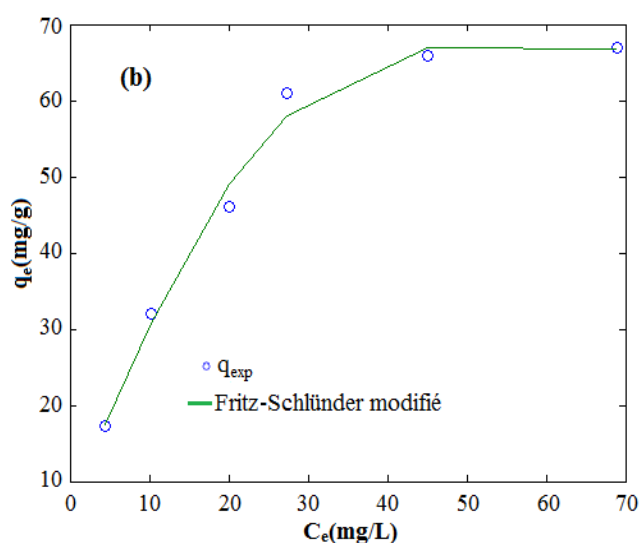


Figure 4.11b. Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 3.

Comme nous pouvons le constater, les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption du colorant Bismarck brun sur les balles de riz sont mieux présentées par le modèle de Fritz–Schlunder modifié.

Exemple 4

Pour cet exemple, nous avons pris les données expérimentales d'équilibre d'adsorption d'Ochratoxine A sur la biomasse de levure [30] et nous avons appliqué également le modèle de Fritz–Schlunder modifié sur cet exemple. Le tableau 4.10 regroupe

les valeurs des fonctions d'erreur des isothermes testées par Ringot et al. [30] et celles obtenues par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié.

Tableau 4.10. Comparaison des valeurs des fonctions d'erreur obtenues par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié aux données d'équilibre de l'exemple 4 et celles de cet exemple.

Fonction d'erreur	Freundlich	Langmuir	R–P	Fritz–Schlunder modifié
r^2	–	–	–	1
SCE	$1,2879.10^{-4}$	$6,3231.10^{-5}$	$6,3231.10^{-5}$	$5,14.10^{-9}$
Hybrid	$8,0123.10^{-3}$	$4,2583.10^{-3}$	$4,2593.10^{-3}$	$7,05.10^{-7}$
PDS	1,3651	$6,5235.10^{-1}$	$6,5255.10^{-1}$	$1,2.10^{-4}$
ERM	1,9262	1,4202	1,4204	$1,75.10^{-2}$
SEA	$2,2476.10^{-2}$	$1,6416.10^{-2}$	$1,6416.10^{-2}$	$1,26.10^{-4}$

A partir du tableau 4.10, nous remarquons que l'application du modèle de Fritz–Schlunder modifié a conduit à une parfaite corrélation entre les données expérimentales et calculées du fait que la valeur de r^2 est égale à 1. En plus, les valeurs des fonctions d'erreur sont réduites d'une manière considérable après application de ce modèle.

Les figures 4.12a et 4.12b donnent respectivement les représentations non-linéaires des isothermes testées par Ringot et al. [30] et celle obtenue par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié aux données d'équilibre expérimentales de cet exemple.

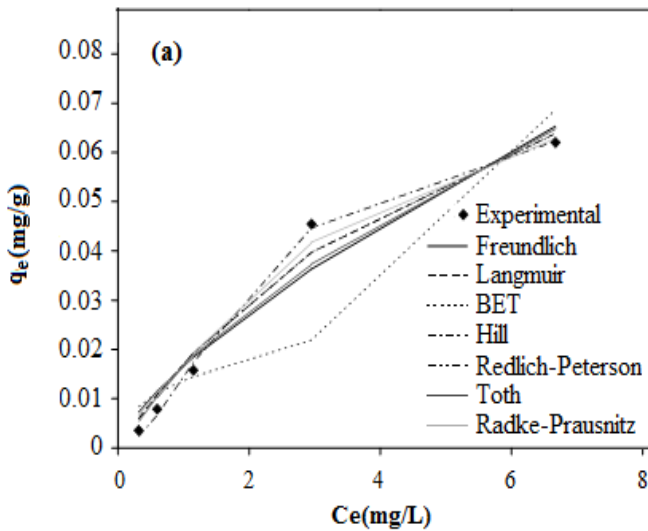


Figure 4.12a. Représentation non-linéaire des isothermes de l'exemple 4.

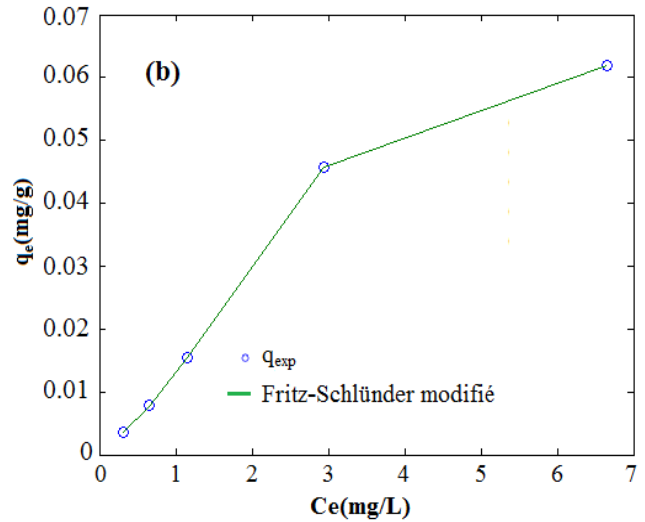


Figure 4.12b. Représentation non-linéaire du modèle de Fritz–Schlunder modifié appliqué aux données d'équilibre de l'exemple 4.

Comme montré sur la figure 4.12b, tous les points expérimentaux sont confondus avec ceux calculés ce qui confirme que le modèle de Fritz–Schlunder modifié est le meilleur modèle pour décrire les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption d'Ochratoxine A sur la biomasse de levure.

iii. Choix des valeurs initiales des paramètres

Le choix des valeurs initiales des paramètres est l'un des facteurs les plus importants pour l'obtention des résultats optimaux pour l'optimisation d'un problème non-linéaire. Les valeurs initiales de ces paramètres sont soit arbitrairement choisies ou proposées selon les connaissances du problème et introduites au départ. Le choix des valeurs initiales de ces paramètres influe considérablement sur l'efficacité de l'algorithme et par conséquent sur les résultats finaux. La recherche de ces valeurs consiste à trouver l'intervalle de recherche des valeurs optimales. L'intervalle de ces valeurs initiales varie d'un modèle à un autre. En général, lorsque le nombre de paramètre augmente, le choix de ces valeurs devient difficile.

Pour déterminer l'intervalle des valeurs initiales optimales, nous avons utilisé le coefficient de détermination r^2 . Nous avons choisi un grand intervalle, ensuite, nous avons éliminé les points qui ne donnent pas de très bonnes valeurs de r^2 .

iv. Application du modèle de Fritz–Schlunder modifié aux données d'adsorption de Cu(II) par SMT

Le tableau 4.11 regroupe les résultats de simulation des valeurs initiales testées du modèle de Fritz–Schlunder modifié pour les données d'adsorption de Cu(II) par SMT.

Tableau 4.11. Résultats de simulation des valeurs initiales testées du modèle de Fritz–Schlunder modifié pour les données d'adsorption de Cu(II) par SMT.

Paramètres initiaux (A_F β X B_F χ)	Paramètres finaux (A_F β X B_F χ)	r^2
(0,05 0,05 0,05 0,05 0,05)	(0,1141 0,4000 0,1261 -1,1191 -2,9642)	0,5276
(0,1 0,1 0,1 0,1 0,1)	(0,1081 0,4581 0,6491 -0,0391 0,2864)	0,9623
(0,2 0,2 0,2 0,2 0,2)	(0,1145 0,4891 0,6526 -0,0251 0,0675)	0,9622
(0,3 0,3 0,3 0,3 0,3)	(0,0344 0,6897 0,9753 9,9358 -1,9273)	0,9675
(0,4 0,4 0,4 0,4 0,4)	(0,0289 0,7079 1,2089 1,0709 -0,5322)	0,9634
(0,5 0,5 0,5 0,5 0,5)	(0,0383 0,6706 1,4503 1,2177 -0,3257)	0,9631
(1 1 1 1 1)	(0,0678 0,6300 2,2725 2,2961 -0,1927)	0,9628
(5 5 5 5 5)	(5 5 5 5 5)	0,5
(10 10 10 10 10)	(10 10 10 10 10)	0,5
(0,01 1 1 1 1)	(0,1090 0,5047 0,6915 0,0102 -0,6258)	0,9622
(0,01 1 1 1 -1)	(0,0082 0,9526 1,1380 10 -2,7123)	0,9740
(0,05 1 1 1 -1)	(0,0059 1,0145 1,1680 74,4747 -2,5460)	0,9735
(0,001 1 1 1 -1)	(0,0023 1,1836 1,2736 9,5622 -1,5329)	0,9683
(2 2 2 2 2)	(0,1791 0,5949 5,0135 6,1513 -0,1340)	0,9627

A partir de l'analyse de ce tableau, nous avons pris les valeurs des paramètres correspondant à la plus grande valeur de r^2 . Ces paramètres sont : $A_F = 0,0082$, $B_F = 10$, $\beta = 0,9526$, $\chi = -2,7123$ et $X = 1,1380$.

Dans le tableau 4.12, nous avons rassemblé les résultats de comparaison des valeurs des fonctions d'erreur obtenues par application du modèle de Fritz–Schlunder modifié sur les données expérimentales d'adsorption de Cu(II) par SMT et ceux obtenus pour d'autres modèles.

Tableau 4.12. Comparaison des valeurs des fonctions d'erreur des différentes isothermes obtenues par régression non-linéaires pour l'adsorption de Cu(II) par SMT.

Modèles	r^2	SCE	SEA	ERM	HYBRID	PDS
Freundlich	0,9553	0,0270	0,3646	4,6899	0,5346	6,5888
Langmuir	0,8756	0,0819	0,5853	6,7460	1,3865	9,8359
Temkin	0,9372	0,0386	0,4381	5,3399	0,7052	7,2818
Dubinin–Radushkevich	0,7900	0,1533	0,7298	7,9539	2,4062	12,4806
Redilich–Peterson	0,9552	0,0270	0,3645	4,6855	0,7144	7,6129
Koble–Corrigan	0,9622	0,0227	0,3170	4,2496	0,6323	7,3704
Fritz–Schlunder	0,9628	0,0222	0,3123	4,2453	0,9432	9,0785
Fritz–Schlunder modifié	0,9740	0,0154	0,2832	3,5718	1,1869	9,7251

L'examen du tableau 4.12 montre que les valeurs des fonctions d'erreur pour le modèle de Fritz–Schlunder modifié sont les plus faibles comparativement aux résultats des autres modèles testés. Ce qui nous permet de conclure que l'implémentation du modèle de Fritz–Schlunder modifié décrit d'une façon meilleure les données expérimentales d'équilibre d'adsorption de Cu(II) par SMT en comparaison avec le modèle de Fritz–Schlunder.

4.3. Désorption et régénération

4.3.1. Désorption

La désorption est une réaction qui permet d'examiner l'efficacité de l'adsorption et d'avoir une idée sur la rentabilité économique de l'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant utilisé. Pour la réalisation de cette réaction, des éluants désorbants sont utilisés afin de récupérer l'adsorbat à désorber et libérer le matériau adsorbant pour une nouvelle réutilisation.

Dans la présente étude, l'évaluation de la faisabilité des différents désorbants : l'eau déminéralisée, l'EDTA, HCl, HNO₃, CH₃COOH, NaCl et Na₂SO₄ ont été utilisés pour la désorption de Cu(II) de SMT–Cu pour choisir l'éluant le plus adéquat pour le sable de Martil traité (SMT). La concentration des sels et acides utilisés est égale à 0,1 mol.L⁻¹. La figure 4.13 montre le pourcentage de Cu(II) libéré après traitement de SMT–Cu par les éluants testés.

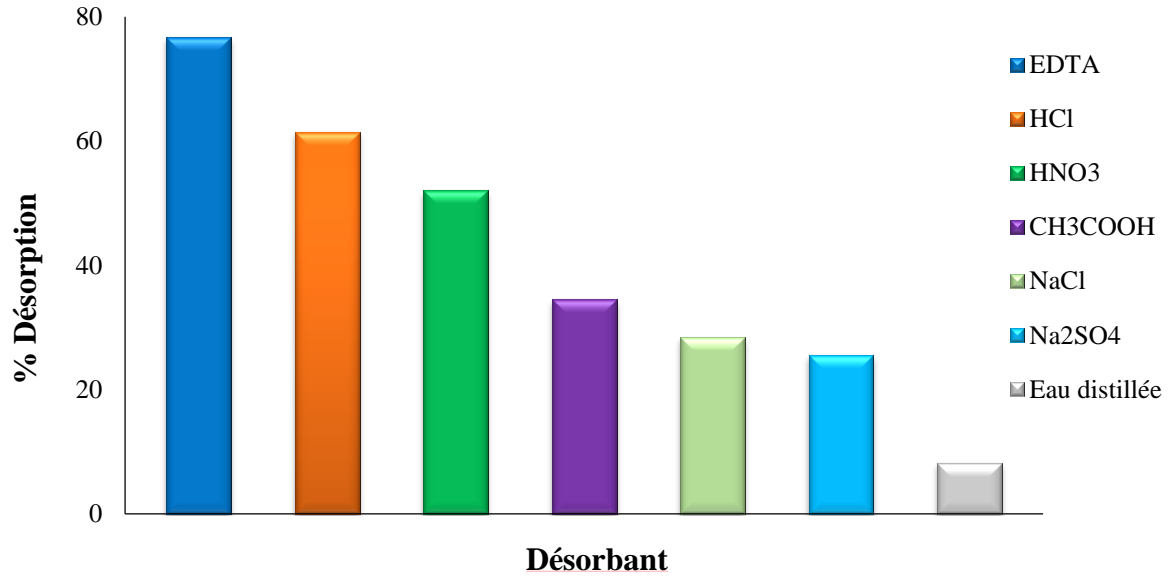


Figure 4.13. Pourcentage de désorption de Cu(II) à partir de SMT–Cu en présence des désorbants utilisés. (T ambiante, $m = 5$ g, $C_0 = 250$ mg/L, $t = 24$ h).

L'analyse de la figure 4.13 donnant le pourcentage de désorption de Cu(II) en fonction du type de désorbant montre que la désorption des ions de Cu(II) de la surface du sable chargée de Cu suit l'ordre suivant : EDTA > HCl > HNO₃ > CH₃COOH > NaCl > Na₂SO₄ > H₂O.

D'après ces résultats, nous constatons que l'éluant EDTA est le plus efficace pour la désorption des ions de Cu(II) avec un pourcentage de 76,61 %. Ceci peut être expliqué par le fait que l'EDTA forme un complexe très stable avec le cuivre avec une constante de stabilité, exprimée en $\ln K$, de 18,8 [32]. Nous remarquons également que les éluants HCl et HNO₃ présentent de bons rendements avec des pourcentages respectifs de 61,43 % et 52,08 %. Des résultats similaires ont été reportés par Gupta et Rastogi [33] lors des études d'adsorption et de désorption des ions Cr(VI) par la biomasse non viable cyanobactéries *Nostoc muscorum*.

Nous pouvons également remarquer que l'effet de la force d'acidité a une influence sur le taux de désorption. En effet, l'acide HCl est plus désorbant de Cu(II) en comparaison de HNO₃ et CH₃COOH. La même conclusion a été reportée par Boujelben et al. [34].

4.3.2. Régénération

La régénération représente la capacité d'un adsorbant à être réutilisé. C'est un paramètre déterminant dans le choix d'un adsorbant. Elle valorise l'adsorbant au point de vue économique [35]. Pour examiner la capacité de régénération du sable de Martil traité, nous avons utilisé l'acide HCl comme agent désorbant dans trois cycles d'adsorption/désorption. Le choix de cet éluant est justifié par son efficacité de désorption (cf. paragraphe précédent). Les résultats issus de cette étude sont portés sur la figure 4.14.

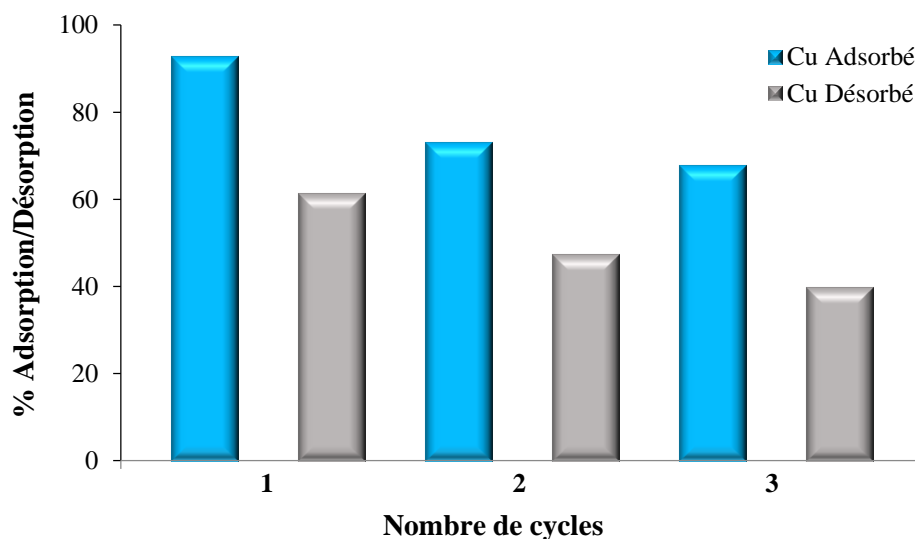


Figure 4.14. Performance de SMT par multiples cycles de régénération (T ambiante ; $m = 5$ g ; $C_0 = 250$ mg/L et $t = 24$ h).

D'après les résultats figurant dans la figure 14, nous remarquons que le pourcentage d'adsorption de Cu(II) est de 92 % pour le premier cycle, 73 % pour le deuxième et 67 % pour le troisième cycle. Le pourcentage de désorption de Cu(II) pour le premier cycle diminue de 61 % à 40 % après trois cycles de régénération. Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature par Ajmal et al. [36] et Ghaee et al. [37].

Les diminutions remarquables du pourcentage d'adsorption de Cu(II) dans le premier cycle de régénération peuvent être expliquées par la destruction partielle des sites d'adsorption ou des groupes fonctionnels du sable en présence de l'acide chlorhydrique. Ce phénomène peut être également attribué à la complexation des ions de Cu(II) par les ions chlorures Cl^- . La même observation a été reportée dans la littérature [34,36].

Les résultats de la figure 4.14 montrent que la quantité de l'ion métallique adsorbé après le premier cycle adsorption/désorption est presque la même indiquant que l'adsorbant SMT peut être efficacement régénéré [38].

Bibliographie

- [1] S. Lagergren, About the theory of so called adsorption of soluble substances, *Ksver Vetterskapsakad Handl.*, vol. 24, p. 1–6 (1898).
- [2] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 76, p. 822–827 (1998).
- [3] W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div., A.S.C.E.*, 89SA2, p. 31–59 (1963).
- [4] M. Dogan, M. Alkan, Ö. Demirbas, Y. Özdemir, C. Özmetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, vol. 124, p. 89–101 (2006).
- [5] M. Dogan, M. Alkan, Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere*, vol. 50, p. 517–528 (2003).
- [6] C. Aharoni, F.C. Tompkins, Kinetics of adsorption and desorption and the Elvoich equation, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Academic Press, New York, vol. 21, p. 1–49 (1970).
- [7] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 44, p. 265–268 (1980).
- [8] A. El Ghali, M.H.V. Baouab, M.S. Roudesli, Aminated cotton fibers loaded with copper(II) ions for enhanced pesticide removal performance from water in a laboratory scale batch, *Ind. Crop. Prod.*, vol. 39, p. 139–148 (2012).
- [9] M.K. Seliem, S. Komarneni, T. Byrne, F.S. Canon, M.G. Shahien, A.A. Khalil, I.M. Abd El-Gaid, Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 110, p. 181–187 (2013).
- [10] R. Han, W. Zou, Z. Zhang, J. Shi, J. Yang, Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand, *J. Hazard. Mater.*, vol. B137, p. 384–395 (2006).
- [11] S. Jodeh, R. Odeh, M. Sawalha, A. Abu Obeid, R. Salghi, B. Hammouti, S. Radi, Adsorption of lead and zinc from used lubricant oil using agricultural soil: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol. 6, p. 580–591 (2015).
- [12] S. Jerdioui, L.L. Elansari, B. Bouammali, Study of cobalt adsorption on an oxygenated apatite surface, *J. Mater. Environ. Sci.* Vol. 6, p. 852–860 (2015).

- [13] B. Boulinguez, P. Le Cloirec, D. Wolbert, Revisiting the determination of langmuir parameters-application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon, *Langmuir*, vol. 24, p. 6420–6424 (2008).
- [14] L. Bulgariu, C. Cojocaru, B. Robu, M. Macoveanu, Equilibrium isotherms studies for sorption of lead ions from aqueous solutions using Romanian peat sorbent, *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 6, p. 425-430 (2007).
- [15] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, p. 2221–2295 (1916).
- [16] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, vol. 57A, p. 385–470 (1906).
- [17] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR*, vol. 12, p. 327-356 (1940).
- [18] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, Sorption and structure of active carbons.I. Adsorption of organic vapors, *Zh. Fiz. Khim.*, vol. 21, p. 1351-1362 (1947).
- [19] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful, adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, vol. 63, 1024–(1959).
- [20] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, G. Crini, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, p. 34–46 (2008).
- [21] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, vol. 156, p. 2–10 (2010).
- [22] L. Jossens, J.M. Prausnitz, W. Fritz, E.U. Schlünder, A.L. Myers, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 33, p. 1097–1106 (1978).
- [23] R.A. Koble, T.E. Corrigan, Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, p. 383–387 (1952).
- [24] R. Sips, Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *J. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 490–495 (1948).
- [25] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, vol. 123, p. 288-292 (2005).

- [26] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, p. 158-165 (2008).
- [27] Z.Ö. Kocabas-Atakli, Y. Yürüm, Synthesis and characterization of anatase nano-adsorbent and application in removal of lead, copper and arsenic from water, *Chem. Eng. J.*, vol. 225, p. 625–635 (2013).
- [28] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Isotherms for Malachite green onto rubber wood (*Hevea brasiliensis*) sawdust: Comparison of linear and non-linear methods, *Dyes and Pigments*, vol. 72, p. 124–129 (2007).
- [29] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear methods, *J. Hazard. Mater.*, vol. 126, p. 198-201 (2005).
- [30] D. Ringot, B. Lerzy, K. Chaplain, J-P. Bonhoure, E. Auclair, Y. Larondelle, In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by products: Comparison of isotherm models, *Bioresour. Technol.* Vol. 98, p. 1812–1821 (2007).
- [31] H. Gavin, [ftp://fly.cnuce.cnr.it/pub/software/octave/leasqr/](http://fly.cnuce.cnr.it/pub/software/octave/leasqr/), Press, et al., Numerical Recipes, Cambridge Univ. Press, Chapter 15 (1992).
- [32] J. Mendham, R.C. Denney, J. Barnes, M. Thomas, *Analyse chimique quantitative de Vogel*, 6th ed. De Boeck (2006).
- [33] V. K. Gupta and A. Rastogi, Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass, *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, p. 347–354 (2008).
- [34] N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, p. 376–382 (2009).
- [35] I. K. Shah, P. Pre, B. J. Alappat, Steam Regeneration of Adsorbents: An Experimental and Technical Review, *Chem. Sci. Trans.*, vol. 2, p. 1078–1088 (2013).
- [36] M. Ajmal, R. A. K. Rao, M. A. Khan, Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica cumpestris* (mustard oil cake), *J. Hazard. Mater.*, vol. 122, p. 177–183 (2005).
- [37] A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, A. Zarghan, Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study, *Applied Surf. Sci.*, vol. 258, p. 7732–7743 (2012).
- [38] K.C. Nebagha, K. Ziat, L. Rghioui, M. Khayet, A. Naji, M. Saidi, Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions using low cost Moroccan adsorbent. Part II: Kinetic and equilibrium studies, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, p. 2694–2702 (2015).

Conclusion générale

L'objectif des travaux proposés dans le cadre de cette thèse était de réaliser une étude détaillée sur l'adsorption du cuivre(II) par un matériau naturel et abondant qui est le sable de Martil. La caractérisation du matériau et l'étude des propriétés acido-basiques nous ont permis d'obtenir des informations sur la nature, la morphologie et les propriétés de surface de l'adsorbant. L'étude des différents facteurs influençant la réaction d'adsorption nous a permis également de déterminer les conditions opératoires optimales pour l'adsorption du cuivre(II) par le sable de Martil traité (SMT). A travers l'étude de modélisation, nous avons pu obtenir des informations sur le type et la nature de la réaction d'adsorption ainsi que sur les différentes constantes cinétiques, isothermes et thermodynamiques. Plusieurs conclusions sont à dégager, aussi bien du point de vue fondamental, que du point de vue appliqué.

Du point de vue fondamental :

Les résultats obtenus durant cette étude montrent que les ions du cuivre ont été efficacement éliminés par SMT. Dans les conditions optimales, le rendement d'adsorption du cuivre(II) atteint les 90 %. Les conditions expérimentales, à température ambiante, correspondent à une masse de 5 g de SMT, une concentration de Cu(II) de 250 mg/L, un pH de 4, une vitesse d'agitation de 400 tr/min et un temps de contact de 8 h.

La caractérisation du matériau adsorbant montre qu'il est un sable moyen, constitué essentiellement de la silice, avec la présence de la moscovite, la dolomite et la calcite. L'étude de titration potentiométrique acide-base a montré que la charge de surface du sable dépend du pH de la solution, et que la valeur du point de charge zéro (PZC) est de 11,3 pour le sable de Martil naturel (SMN) et de 3,3 pour SMT.

L'étude de la cinétique d'adsorption de Cu(II) par SMT montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 8 heures. La modélisation de la cinétique d'adsorption indique que cette dernière est mieux représentée par le modèle cinétique du deuxième ordre. Ce qui confirme la nature chimique du processus contrôlant le mécanisme d'adsorption (chimisorption). Les résultats du modèle cinétique du deuxième ordre indiquent que la concentration initiale de Cu(II) est inversement proportionnelle à la constante de vitesse d'adsorption. Tandis qu'elle est proportionnelle à la vitesse initiale d'adsorption.

Il s'avère d'après les résultats expérimentaux que l'adsorption de Cu(II) augmente avec la réduction granulométrique de SMT. Le domaine 125–180 μm présente la meilleure granulométrie pour l'adsorption des ions de Cu(II).

Le pourcentage d'adsorption de Cu(II) augmente avec l'augmentation du pH initial, de la masse d'adsorbant et du temps de contact. De même, la capacité d'adsorption de Cu(II) augmente lorsque la concentration initiale de la solution augmente. L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de cette dernière favorise la rétention de Cu(II) par SMT. Les données thermodynamiques montrent que la réaction d'adsorption est spontanée et endothermique.

Les résultats de l'étude d'équilibre pour les sept modèles isothermes non-linéaire, Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan et Fritz–Schlunder ont montré que le modèle de Fritz–Schlunder est le meilleur pour modéliser les données expérimentales d'équilibre d'adsorption de Cu(II) par SMT. Dans le but d'optimiser les paramètres du modèle de Fritz–Schlunder, nous avons modifié son équation. Les résultats de validation du modèle de Fritz–Schlunder modifié sur les données expérimentales d'équilibre d'adsorption des travaux antérieurs ont confirmé l'efficacité de cette isotherme dans la modélisation des données d'équilibre d'adsorption des exemples testés. Les résultats des fonctions d'erreur et les courbes de représentation obtenus montrent que le modèle de Fritz–Schlunder modifié représente mieux les données d'équilibre d'adsorption de Cu(II) par SMT

L'étude de désorption et régénération a montré que le sable de Martil est un adsorbant régénérable et qu'il peut être utilisé efficacement pour au moins trois cycles d'adsorption/désorption.

Du point de vue appliqué :

Dans la présente étude, nous avons effectué des expériences en présence des ions étrangers dans l'objectif de simuler les conditions des effluents industriels. Bien que la présence de ces ions est inversement proportionnelle à la quantité du cuivre éliminée, néanmoins notre matériau adsorbant montre une remarquable efficacité de rétention des ions

de cuivre(II) même en présence de ions testés (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , Br^- et NO_3^-).

Le pH est également un facteur très important dans l'adsorption des ions métallique au niveau industriel. Dans cette étude les résultats montrent que l'adsorption des ions de cuivre(II) est favorisée par l'augmentation du pH. Cependant même en milieu très acide, la capacité de rétention de Cu(II) par SMT reste importante. Le même résultat a été constaté pour le facteur température.

La capacité de réutilisation d'un adsorbant joue un rôle majeur dans son choix de point de vue industriel aussi bien qu'environnemental. L'étude de régénération de SMT montre une excellente capacité de réutilisation. Ce qui doit être encore mise en considération.

L'ensemble des résultats obtenus montrent l'efficacité de SMT dans l'élimination de Cu(II) quel que soit les conditions (pH, température, ions étrangers, concentration ...).

Parmi les perspectives de cette étude, nous nous proposons de reprendre les essais d'adsorption à partir des solutions de cuivre provenant des effluents industriels réels. Nous envisageons aussi de travailler sur de très faibles concentrations en adsorbant et adsorbat, ce qui peut encore valoriser les résultats. Les tests d'adsorption d'autres polluants par SMT sont aussi à réaliser. La fonctionnalisation de SMT constitue une bonne perspective d'amélioration de l'efficacité d'adsorption des polluants par ce matériau.