

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE:
SERIE:

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THÈSE

En vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES

Par

NAIMA GHERBI

**' Etude expérimentale et identification du processus de
rétention des cations métalliques par des matériaux
naturels'**

- Jury -

MR. M. BENCHEIKH – LEHOCINE	Professeur, Université de Constantine	Président
Mr A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Rapporteur
Mr S. NACEF	Professeur, Université de Sétif	Examineur
Mr M. BOUHANGUEL	Maître de Conférences, Université de Oum El Bouaghi	Examineur
Mr M. BOUHELASSA	Maître de Conférences, Université de Constantine	Examineur

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Je tiens très sincèrement à remercier mon enseignant, promoteur et directeur de thèse et aussi mon encadreur durant la préparation du magister et de l'ingénieur, le Professeur :

Mr. A.H. MENIAI

Sans ses encouragements et aides je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Il a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral;

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant et mon co-encadreur dans le cadre de la préparation du Magister, Mr le professeur:

Mr. M. BENCHEIKH-LEHOCINE

Pour ses fructueux conseils ainsi que les discussions scientifiques que j'ai eu la chance d'avoir avec lui et aussi
Pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury ;

Toute ma gratitude pour le déplacement et mes vifs remerciements au Professeur :

Mr. S. NACEF

de l'université de Sétif pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail;

Je remercie vivement mon enseignant et Maître de conférences :

Mr M. BOUHLASSA

Pour avoir accepté de juger ce travail

Je remercie également le maître de conférence à l'université d'Oum El Bouagh:

Mr M. BOUHANGUEL

Pour avoir accepté de juger ce travail

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*A ceux qui m'ont tout donné
sans rien en retour*

SOMMAIRE

Nomenclature	(i)
Liste des figures	(iii)
Liste des tableaux	(vi)
Introduction générale	1
Chapitre I – Revue bibliographique	7
Partie A: Caractéristiques générales de l'adsorption à l'interface	
Liquide/solide	7
1.1 Définition de l'adsorption	7
1.2 Principe général	8
1.3 Cinétique d'adsorption	9
1.4 Approche des lois des cinétiques d'adsorption et de désorption	11
1.4.1 Théorie de Langmuir	11
1.4.2 Limitation des vitesses d'adsorption et de désorption en milieux hétérogènes	12
1.4.3 Modélisation des cinétiques de sorption	12
1.5 Aspects énergétiques de l'adsorption	15
1.6 Les charges électrique portées par les surfaces	16
1.6.1 Point de zéro charge PZC	17
1.6.2 Point de charge protonique nulle PZNPC	17
1.6.3 Concept de double couche électrique	17
1.7 Modélisation des isothermes d'adsorption	20
1.7.1 Model d'adsorption de Langmuir	20
1.7.2 Modèle de Freundlich	22
1.7.3 Isotherme de Temkin	22
1.7.4 L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)	23
1.7.5 Isotherme de Toth	24
1.7.6 Isotherme de Langmuir–Freudlich	24
1.7.7 Isotherme d'Elovich	24
1.7.8 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)	25
1.8. Critères de distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption	25
1.8.1 Nature des forces	25
1.8.2 La chaleur d'adsorption	26
1.8.3 La vitesse du processus d'adsorption et de désorption	26
1.8.4 La réversibilité	26
1.9 Critères du choix d'un adsorbant	27
Partie B: Travaux réalisés	27
Chapitre II – Procédure expérimentale	36

2.1 Les supports solides	36
2.2 Les solutions	37
2.3 Protocole suivi et détermination des concentrations des cations	37
2.4 Méthodes d'analyse	38
2.4.1 La spectrométrie d'absorption atomique	38
2.4.2 Spectrophotométrie de Flamme	40

Chapitre III - Résultats de la Caractérisation des supports

3.1 L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	41
3.1.1 Principe	41
3.1.2 Résultats	41
3.1.3 Conclusion	47
3.2 Identification et dosage des fonctions de surface	47
3.2.1 La méthode de Boehm	48
3.2.2 Méthode de titrage	49
3.3 Techniques de caractérisation de la texture	51
3.3.1 Taille des pores	52
3.3.2 Aire spécifique de la surface	54
3.3.3 Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)	57
3.3.4 L'analyse par la diffraction des rayons X	65
3.3.4 Analyse par les rayons X	68

Chapitre VI - Etude Expérimentale de la Rétention 73

4.1 Introduction	73
4.2 Etude de quelques paramètres sur la rétention du cuivre	73
4.2.1 Le cuivre	74
4.2.2 Le cadmium	79
4.3 Validation des modèles cinétiques	83
4.3.1 Modèle de pseudo premier ordre	83
4.3.2 Modèle de pseudo deuxième ordre	83
4.3.3 Modèle de la diffusion intra particulaire	86
4.3.4 Modèle d'Elovitch	89
4.3.5 Modèle de diffusion dans le film	90
4.3.6 Modèle de Freundlich modifié	91
4.4 Etude de l'isotherme d'adsorption	96
4.4.1 Le cuivre	98
4.4.2 Le cadmium	104
4.5 Comparaison des performances de rétention des supports	108
4.5.1 Le cadmium	108
4.5.2 Examen de la rétention d'autres métaux	109
4.6 Etude du phénomène d'élimination du cuivre	111
4.6.1 Etude du phénomène d'Echange d'ions	111
4.6.2 Etude du phénomène de précipitation	116
4.6.3 La désorption du cuivre	118

4.6.4 Conclusion	119
4.6.5 Effet de la force ionique	119
4.7 Etude détaillée du processus d'adsorption du cadmium	120
4.7.1 Etude thermodynamique	120
4.7.2 L'énergie d'activation	123
4.7.3 Etude de la désorption	125
4.7.4 Etude de la réversibilité de l'adsorption	127
4.7.5 Calcul du nombre de couches adsorbées	128
4.7.6 Effet des cations en compétition	129
4.8 Adsorption simultanée du cadmium et du cuivre	130
4.9 Conclusion	13
Conclusion générale	132
Références bibliographiques	134
Annexe1	141
Annexe2	148

NOMONCLATURE

A	: l'aire de surface de l'adsorbant solide (m^2) .
a	: l'aire spécifique de surface ($m^2 kg^{-1}$).
a_i	: l'activité de l'espèce i.
A_T	: constante d'isotherme de Temkin.
b	: constante d'isotherme de Langmuir
b_T	: constante d'isotherme de Temkin
C	: constante caractéristique du système gaz- solide étudié.
C_0	: Concentration initiale du constituant i (mg/l) .
C_e	: Concentration à l'équilibre (mg/l)
CAC	: Coquilles d'amende calcinés
CCC	: Coquilles de cacahouète calcinés
CNC	: Coquilles de noix de coco calcinés
D_i	: Coefficient de diffusion intragranulaire
DCC	: Déchet de céréale calciné
E_0	: l'énergie caractéristique d'adsorption de la vapeur référence
F	: la fraction partiel à l'équilibre $F = (q_t/q_e)$
ΔG	: l'énergie d'adsorption de Gibbs (kJ/mol)
F	: constante de Faraday
ΔH	: L'enthalpie d'adsorption (kJ/mol)
I_0	: Intensité de la radiation incidente
I	: intensité de la radiation émergente
k_1	: La constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1})
k_2	: La constante de vitesse d'adsorption du deuxième ordre.
K_{ad}	: La constante de vitesse d'adsorption
$K_{dés}$: La constante de vitesse de désorption ($m^3/kmol.s$)/ ($m^3/kmol.hr$) .
m	: la masse de l'échantillon (g).
M_m	: Masse molaire (g/mol) .
N	: Le nombre d'AVOGADRO
P_0	: La pression de vapeur (bar) / (atm)
P	: La pression totale (bar) / (atm) .
q_e	: la capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_m	: la capacité d'adsorption monomoléculaire.
S_m	: Surface occupée par une molécule de gaz (m^2).
ΔS	: Entropie d'adsorption ($kJ/mol.K$)
R	: Constante molaire des gaz ($R= 8.314 J/mol.^{\circ}K$)
R_L	: intensité d'adsorption pour l'isotherme de Langmuir
r	: Rapport solide/liquide (g/l) .
r_0	: le diamètre des grains de l'adsorbant (cm).
V_m	: le volume occupé par une monocouche.
X_m	: la quantité occupée par une monocouche.

Les symboles grecque

B	: constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).
ε	: potentiel de Polanyi
ε_l	: constante diélectrique statique
γ	: Tension de surface (J/m^2)
Γ	: la concentration de surface (mol/m^2)
σ	: le taux d'adsorption initiale en($mg/g min$)
Θ	: la fraction de sites d'adsorption occupée

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure 1.1	Différents systèmes de rétention	16
Figure 1.2	Le model de Helmholtz de la double couche électrique.	18
Figure 1.3	Le model de Gouy-Chapman de la double couche électrique.	18
Figure 1.4	Le model de Stern de la double couche électrique.	19
Figure 1.5	Différents types d'isothermes	21
Figure 3.1	Spectre d'IR du support du DCC	42
Figure 3.2	Spectre d'IR du support du CCC	43
Figure 3.3	Spectre d'IR du support du CAC	44
Figure 3.4	Spectre d'IR du support du CNC	46
Figure 3.5	Spectre d'IR du support du kaolin	47
Figure 3.6	Courbe de titrage expérimental de 500 mg de charbon dans 50 cm ³ de NaNO ₃ 0.01M.	49
Figure 3.7.a	Courbe de saturation de la surface du charbon par H ⁺ .	50
Figure 3.7.b	Courbe de saturation de la surface du charbon par OH ⁻	51
Figure 3.8	Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X	59
Figure 3.9	Planche photographique du CCC au MEB	61
Figure 3.10	Planche photographique du CAC au MEB	63
Figure 3.11	Planche photographique du CNC au MEB	65
Figure 3.12	Planche photographique du kaolin	67
Figure 3.13	Organisation tri périodique d'un cristal	69
Figure 4.1	L'effet du temps de contact sur la rétention du cuivre	74
Figure 4.2	L'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du cuivre	75
Figure 4.4.a	L'effet du p H sur la cinétique et la capacité de rétention du cuivre	77
Figure 4.4.b	L'effet du p H sur la capacité de rétention du cuivre	77

Figure 4.5a	Variation du p H en fonction du temps d'agitation à différent pH initial	78
Figure 4.5.b	Variation du p H en fonction du p H initial	78
Figure 4.6	L'effet du temps d'agitation sur la rétention du cadmium	80
Figure 4.7	Effet de la concentration initial sur la cinétique de rétention du cadmium	81
Figure4.8	comportement cinétique du cadmium sur le CAC et le kaolin	82
Figure4.9	Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du cadmium	82
Figure4.10	linéarisation du modèle de pseudo premier ordre	84
Figure4.11	linéarisation du modèle de pseudo second ordre	85
Figure4.12	Modèle de diffusion intra particulaire	87
Figure4.13	Calcul des vitesses de diffusion intra particulaire	88
Figure4.14	linéarisation du modèle d'Elovitch	90
Figure4.15	linéarisation du modèle de diffusion dans le film	91
Figure4.16	linéarisation du modèle de Freundlich modifié	92
Figure 4.17	Isotherme d'adsorption du cuivre	95
Figure 4.18	Forme linière des 5 type de l'isotherme de Langmuir du cuivre sur le DCC	99
Figure 4.19	Forme linière des l'isothermes du cuivre sur les DCC	100
Figure 4.20	Forme linière des 5 type de l'isotherme de Langmuir du cadmium sur les CAC	102
Figure 4.21	Forme linière des l'isothermes du cuivre sur les ACC	103
Figure 4.22	L'isotherme du cadmium sur les CAC	104
Figure 4.23	Linéarisation des 5 type de l'isotherme de Langmuir du cadmium sur les CAC	105
Figure 4.24	Forme linière des l'isothermes du cadmium sur les ACC	106
Figure4.25	La rétention du cadmium sur différents supports	109
Figure 4. 26	la rétention du zinc par CCC et CAC	110
Figure 4. 27	la cinétique de rétention du plomb par CAC	110

Figure 4. 28	la rétention plomb sur différents supports	110
Figure 4.29.a	Effet de la rétention du cuivre sur la libération du potassium	113
Figure 4.29.b	Effet de la rétention du cuivre sur la libération du sodium	113
Figure 4.30.a	Variation de la concentration libérée du Sodium en fonction de la concentration du Cuivre	114
Figure 4.30.b	Variation de la concentration libérée du Potassium en fonction de la concentration du Cuivre	114
Figure 4.31	Effet du pH sur la concentration libérée des cations Na ⁺ et K ⁺	115
Figure 4.32.a	Effet de la rétention du Cuivre sur la libération du Magnésium	115
Figure 4.32.b	Effet de la rétention du Cuivre sur la libération du Calcium	116
Figure4.33	Etude de la cinétique de la désorption du cuivre	118
Figure4.34	Etude quantitative de la désorption du cuivre	118
Figure 4.35	Effet de la force ionique sur la capacité de rétention du cuivre	120
Figure 4.36	Effet de la température sur la capacité de la rétention du cadmium sur les CAC	121
Figure4.37	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température	122
Figure 4.38	Effet de la température sur la cinétique de la rétention du cadmium sur le CAC	124
Figure 4.39	Variation de la constante de cinétique en fonction de la température	124
Figure 4.40	Etude de la cinétique de désorption du Cadmium	126
Figure4.41	La désorption du Cd à partir du CAC par différents réactifs	126
Figure4.42	La désorption du Cd à partir de différents supports	127
Figure4.43	Effet des cations compétiteurs sur la rétention du Cd sur le CAC	129
Figure4.44	L'adsorption binaire du Cuivre et du cadmium par le CAC	130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau 1.1	Importance relative des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption	16
Tableau 3.1	Teneur en fonction superficielle	48
Tableau 3.2	Classification des pores	52
Tableau 3.3	Résultats des volumes des pores	54
Tableau 3.4	Détermination des Dimensions des pores (rayons + largeur)	54
Tableau 3.5	Aires spécifiques des différents supports	57
Tableau 3.6	Bilan ionique du DCC	71
Tableau 3.7	composition du CAC	71
Tableau 3.8	Composition du CCC	71
Tableau 3.9	Composition du CNC	71
Tableau 3.10	Composition du kaolin	72
Tableau 4.1	Bilan de saturation des sites SH de la surface du charbon	79
Tableau 4.2	Paramètres des modèles cinétiques étudiés du cuivre	93
Tableau 4.3	Paramètres des modèles cinétiques étudiés du cadmium	93
Tableau 4.4	Détermination des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion intra particulaire du cuivre	94
Tableau 4.5	Détermination des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion intra particulaire du	94
Tableau 4.6	Les isothermes proposées	97
Tableau 4.7	Paramètres des isothermes étudiées du cuivre pour DCC	101
Tableau 4.8	Paramètres des isothermes étudiés du cuivre pour CAC	102
Tableau 4.9	Paramètres des isothermes étudiés du cadmium sur CAC	107
Tableau 4.10	Paramètres thermodynamiques du Cd	122
Tableau 4.11	Calcul de la fraction recouverte de la surface	128

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Un grand nombre de rejets, particulièrement liquides, véhiculent des métaux lourds à des quantités variables. Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques de par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement et ce pour les deux raisons principales suivantes :

- La grande variété des métaux et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer ;
- Les effets toxiques qu'ils peuvent engendrer.

Par conséquent d'importants investissements ont été consentis dans le but de développer différentes méthodes d'élimination et de récupération de ces espèces métalliques présentes dans les effluents [1] et qui peuvent être émises par différentes sources dont quelques unes peuvent être énumérées comme suit :

1.1 Quelques sources d'émission

1.1a Les sources naturelles

Les métaux lourds sont des éléments naturels pouvant être présents dans les trois composantes de l'environnement qui sont l'air, l'eau et les sols [2]. Les gisements constituent leur principale source. En effet les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, où les réserves les plus importantes sont concentrées dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Cependant les métaux lourds en surface ne sont pas émis tous par la roche, mais il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est amené par l'air.

Généralement, les métaux peuvent être fixés dans les roches sous deux formes : d'une part, les oxydes et silicates qui sont peu influencés dans un climat modéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui peuvent être attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support, où une partie soluble sera transportée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique, et une autre sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau [3].

1.1b Le passage du minerai au contaminant

Ces gisements naturels enfouis dans les roches deviennent accessibles et potentiellement contaminants selon les quatre situations suivantes:

- L'exploitation des mines et l'utilisation;
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments.
- Les prélèvements d'eau où en puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds, peut être atteinte. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais est aujourd'hui l'une des plus fréquentes ;
- Enfin les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines, où de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds tels que le cadmium, le cuivre, le plomb, et le mercure, peuvent être libérées dans l'atmosphère.

Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère terre, air, océan où les échanges sont permanents avec des flux naturels complétés par des flux d'origine anthropique.

L'activité humaine n'a induit aucun changement dans les volumes de métaux lourds, sans aucune création ni destruction, altérant seulement la répartition des métaux, les formes chimiques ou spéciations et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.).

1.2 Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques [4]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette dernière est régie par des législations nationales et internationales.

Généralement, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont non dégradables avec le temps et sont toxiques à de très faibles concentrations. Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [2].

Donc d'une manière générale ces contaminants métalliques peuvent s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutané 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. Cependant ces derniers, à de faibles concentrations et sous forme d'oligoéléments, ils sont indispensables à la vie. Par contre à de fortes concentrations, ils sont dangereux pour les systèmes vivants car ils perturbent les équilibres et les mécanismes biologiques.

Par conséquent, la pollution par les métaux lourds a une certaine particularité qui est surtout son irréversibilité. Une fois les métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément et de prévoir à long terme le ressentiment de cette pollution sur la biosphère [5].

A titre d'illustration, la toxicité et la pollution par le cuivre qui est l'un des métaux considérés dans ce travail, sont présentées. En effet le cuivre est un métal largement utilisé dans un bon nombre d'applications telles que la fabrication des tissus, des peintures marines, des équipements électriques, des chaudronneries et des tuyauteries [6]. 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].

Le cuivre est nécessaire pour la vie humaine comme pour la santé, mais comme tous les autres métaux lourds il est potentiellement toxique car, par exemple, l'inhalation continue de la vapeur du cuivre entraîne le cancer des poumons [7]. Il freine la biosynthèse des protéines et ralentit le transfert d'éléments en diminuant l'activité membranaire [8]. 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 [6].

1.3 Les métaux lourds dans l'air, les sols, les eaux et liquides

La pollution de l'air est une atteinte à sa pureté et à l'intégrité du fonctionnement de l'atmosphère qui est par ailleurs un des principaux agents du climat. Les relations entre les sols,

et la qualité de l'air sont doubles; des substances polluantes sont soit émises dans l'atmosphère par le sol (mercure, CO₂, NO_x, CH₄), soit déposées sur les sols à partir de l'atmosphère (les pesticides, dioxines, et les éléments métalliques en traces).

Les divers métaux se retrouvant dans l'air sont émis sous forme de particules. Les automobiles sont des sources importantes de pollution du fait que le Pb et Ni sont ajoutés dans le carburant, le Zn et le Cd font partie des additifs des lubrifiants et de la galvanisation des carrosseries, par exemple:

- § Le plomb, élément très toxique, est issu de la combustion des carburants contenant du plomb tétraéthyl et/ou du plomb tétraméthyl; il provient également, à un moindre degré, des substances anti-usure des lubrifiants [9]. Dans les villes, 90 % du plomb est émis par les véhicules; 10% du plomb retombe dans un rayon de 100 m autour de la route, le reste est largement dispersé [10].
- § Le zinc et le cadmium sont produits par l'usure des pièces mécaniques, galvanisées, des pneumatiques et des lubrifiants. Le zinc et le cadmium sont souvent associés [11].
- § Des poussières sont émises par les pots catalytiques : des métaux précieux (platine, palladium, rhodium, cérium) [9], mais aussi du nickel, du cuivre, du chrome (faibles quantités) [10].

Le sol exerce le rôle d'un filtre et il a été montré que le devenir des métaux lourds en son sein dépend d'une part du métal et d'autre part de sa nature [12]. Une partie des métaux est volatilisée, une autre part avec le ruissellement, une partie persiste grâce à sa nature immobile.

Qu'elles soient de pluie, de rivière ou de mer, les eaux constituent souvent le véhicule principal des pollutions. Leur étude permet de suivre et de remonter à la source d'une contamination. Le caractère vital de l'eau explique également l'importance des contrôles sur sa teneur en métaux lourds. Les pluies ramènent vers la terre 75 à 80% des pollutions atmosphériques. Leur mesure constitue donc un moyen indirect d'étudier la pollution de l'air.

1.4 Techniques de dépollution

L'application par les industriels des restrictions fixant des teneurs limites pour les métaux lourds, dans les effluents liquides, a encouragé le développement de diverses techniques et méthodes pour pouvoir respecter ces limites imposées. Plusieurs procédés existent et où les plus

importants et les plus utilisées à l'échelle industrielle sont basés des transferts liquide-liquide, biologiques et liquide-solide [2].

En effet, actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques, l'adsorption sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains métaux lourds. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche où l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Ceci passe inévitablement par la compréhension du mécanisme de rétention du polluant par le support solide. Cette étude s'inscrit dans cette perspective, en considérant comme adsorbant des déchets de céréales pour la rétention de certains métaux lourds comme le cuivre.

1.5 Arrangement de la thèse

Après cette introduction sur la pollution par les métaux lourds et l'importance de leur élimination qui est le but de ce travail, le chapitre I est une revue bibliographique sur l'adsorption et les travaux réalisés dans ce domaine.

Dans le deuxième chapitre la procédure expérimentale ainsi que les méthodes d'analyses utilisées ont été présentées.

Le chapitre III est consacré à la caractérisation des supports préparés au laboratoire LIPE et qui vont être utilisés dans la dépollution.

Le chapitre IV présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Une conclusion générale et des suggestions avec des recommandations sont données en dernier.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1

Revue Bibliographique

Dans ce chapitre, une revue bibliographique sur l'adsorption et les travaux réalisés dans ce domaine est rapportée. Deux parties sont incluses: la première concerne plus les aspects théoriques de l'adsorption, par contre la deuxième décrit certains travaux rapportés dans la littérature, où cette technique est mise en œuvre.

Partie A: Caractéristiques générales de l'adsorption à l'interface liquide/solide

1.1 Définition de l'adsorption

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface Γ (mol/m²) qui est une grandeur d'excès donnée par l'équation de Gibbs suivante :

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\delta \gamma}{\delta \ln a_i} \right)_{T,P} \quad (1.1)$$

ceav :

R = constante des gaz,

T = la température absolue,

γ = la tension de surface ou inter facial (J/m^2)

a_i = l'activité de l'espèce i .

Γ est positive si le soluté s'accumule sur la surface (adsorption positive) et négative si la surface est appauvrie en soluté (adsorption négative). Etant donné son importance dans beaucoup de processus de purification, seule l'adsorption positive est considérée en détails dans le présent chapitre.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

1.2 Principe Général

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. Ces dernières sont déterminées expérimentalement. Explicitement, soit une solution de volume V (L) contenant un soluté i à la concentration C_i^0 (mol/l) mise en contact avec une masse M_s (kg) de solide adsorbant. A un instant donné, t, si la concentration de la solution est C_i (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence $V(C_i^0 - C_i)$ (mol). Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est alors:

$$\text{(mol/kg)} \quad (1.2) q_i = \frac{V(C_i^0 - C_i)}{M_s}$$

La grandeur d'excès de surface correspondante est

(mol m⁻²)

$$(1.3)\Gamma_i = \frac{q_i}{A}$$

où $A(\text{m}^2)$ est l'aire de surface de l'adsorbant solide, égale à $a.M_s$, a étant l'aire spécifique de surface ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$).

La disparition du soluté de la phase liquide a lieu pendant une certaine durée et, par conséquent, la concentration C_i et la quantité q_i varient en fonction du temps. Ces variations représentent des cinétiques d'adsorption.

1.3 Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié. Une représentation simple peut se faire par trois systèmes modèles.

a- Système 1

Il correspond à une suspension d'un matériau solide adsorbant non poreux dans une solution contenant un soluté. Si la solution est agitée mécaniquement, on peut admettre que les molécules de soluté se trouvent très rapidement au voisinage de la surface à proximité des sites d'adsorption. La vitesse de la réaction d'adsorption est déterminée par celle avec laquelle les molécules atteignent la surface par diffusion moléculaire à travers le film liquide qui entoure les particules. Dans ce cas, elle est probablement très grande, du moins pour une adsorption de type physique. Pour une adsorption de type chimique, l'existence d'une énergie d'activation peut être à l'origine de vitesses de réaction plus petites.

Dans ce système l'adsorption est très rapide et peut être considérée comme instantanée. Cette situation est rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite, d'oxydes métalliques bien cristallisés et de tout matériau non poreux qui ne possède que des surfaces externes.

b- Système 2

Il Représente aussi une suspension mais avec des particules poreuses. Même avec une agitation mécanique, les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. Les surfaces situées à la périphérie des particules le sont directement comme le cas du système 1, contrairement aux surfaces des parois des pores qui ne sont accessibles que par la diffusion des

molécules. Dans ce cas, Il peut être constaté que la vitesse avec laquelle la concentration de la solution environnant les particules varie, dépend des vitesses de deux phénomènes: l'adsorption proprement dite et la diffusion dans les pores intra particulaires. Cette situation assez fréquente est rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces inter foliaires accessibles, à tous les agrégats du sol, petits ou grands, mais aussi avec les particules organiques et en particulier les agrégats moléculaires de substances humiques.

c- Système 3

Ce modèle est un exemple des milieux poreux structurés où la situation est très complexe car il existe schématiquement deux phases liquides, l'une immobile dans les micropores et l'autre mobile dans les mésopores et macropores. La solution qui est au contact de la phase liquide immobile a une concentration qui est déterminée par le processus de convection -dispersion dans la phase mobile. Par conséquent, la vitesse d'adsorption sur les parois des micropores est déterminée, non seulement par la vitesse du phénomène d'adsorption mais aussi par la diffusion dans les micropores et par la convection -dispersion dans les méso et macropores. Il est donc difficile de déduire des informations sur les vitesses d'adsorption à partir des vitesses de variation de la concentration de la phase liquide mobile qui, seule, est accessible à la mesure.

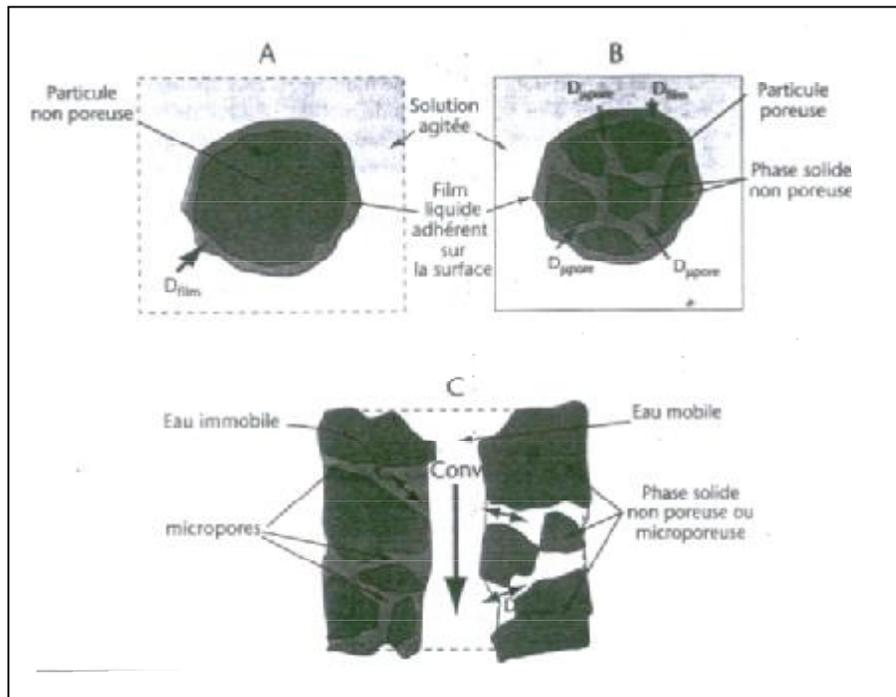


Figure1.1: différent système de rétention
A: particule non poreuse, **B:** particules poreuses, **C:** milieux poreux structuré

1.4 Approche des lois des cinétiques d'adsorption et de désorption

1.4.1 Théorie de Langmuir

L'aspect fondamental de cette théorie est de considérer que la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption à l'équilibre pour lequel la quantité de soluté adsorbé est constante. Hors de l'équilibre, en revanche, l'une ou l'autre des vitesses est plus grande et la quantité de soluté adsorbée varie en fonction du temps avec une vitesse qui est donnée par la différence entre la vitesse d'adsorption et celle de désorption :

$$\frac{dq}{dt} = k_a C_i (1-q) - k_{des} q \quad (1.4)$$

Où:

- Θ est la fraction de sites d'adsorption occupée.
- C_i est la concentration du soluté dans la phase liquide au contact de la surface solide.
- k_a et k_{des} sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, qui dépendent de la température et des caractéristiques énergétiques de l'adsorption et de la désorption.

Dans cette équation, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration dans la phase liquide et à la fraction de sites inoccupés ($1 - \Theta$); la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés (Θ).

1.4.2 Limitation des vitesses d'adsorption et de désorption en milieux hétérogènes

Quand les seuls phénomènes d'adsorption ou de désorption sont impliqués, la variation de la composition de la phase liquide permet d'obtenir la vraie cinétique d'adsorption ou de désorption. Mais quand l'accessibilité des surfaces est déterminée par la diffusion moléculaire, la variation de la composition de la phase liquide reflète la cinétique de disparition des solutés de celle-ci. Il en résulte que les expériences ne conduisent qu'à des informations apparentes.

1.4.3 Modélisation des cinétiques de sorption

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes:

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.

- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination 'driving force models'; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

1.4.3.a Modèles basés sur l'énergie des liaisons

§ Modèle à un type de site d'adsorption: Il s'agit du formalisme de Langmuir. Ce modèle a permis de décrire par exemple, les cinétiques d'adsorption d'un pesticide sur une illite et un gel de silice, et celles de l'adsorption d'anions orthophosphates sur la calcite.

§ Modèles à plusieurs sites d'adsorption: Ils sont destinés à tenir compte de l'hétérogénéité de surfaces à l'égard des sites d'adsorption. Le plus simple d'entre eux est basé sur deux populations de sites d'adsorption, l'une caractérisée par une adsorption instantanée et réversible, et l'autre par une adsorption plus lente.

1.4.3.b Modèle basé sur la composition des milieux.

§ Modèle réversible du premier ordre : il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{eq} , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible dans [13]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \quad (1.5)$$

k_1 est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence (T). Dans cette relation, q_{eq} peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich.

L'intégration de l'équation (1.5) donne:

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.6)$$

§ **Modèle de la cinétique du deuxième ordre:** Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [14], un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (1.7)$$

L'intégration de l'équation (1.7) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}^2} t \quad (1.8)$$

1.4.3. b Modèle basé sur la diffusion moléculaire

Ces modèles sont les plus développés mais il nous semble plus approprié de les décrire lors de la modélisation des phénomènes de transport.

§ **Modèle de la diffusion intra particule:** Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [15]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (1.9)$$

Où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante:

$$t_{1/2} = \frac{0.03 r_0^2}{D} \quad (1.10)$$

Où:

$t_{1/2}$: le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second

r_0 : le diamètre des grains de l'adsorbant en cm

D : le coefficient de diffusion intraparticule (cm² s⁻¹).

§ **Modèle de diffusion dans le film liquide**

L'équation est donnée dans [16] par:

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} t \quad (1.11)$$

Où

F : la fraction partiel à l'équilibre $F = (q_t/q_e)$

k_{fd} : la constante de vitesse.

k_{fd} est obtenu en traçant $-\ln(1-F)$ en fonction de t , si la courbe est une droite le processus d'adsorption est commandé par diffusion dans le film liquide.

Modèle d'Elovich [17]

Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(a - b) + \frac{1}{b} \ln t \quad (1.12)$$

Où:

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) $t_0 = 1/(\alpha + \beta)$

β : constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

Modèle de Freundlich modifié [18]

Le modèle est présenté par l'équation suivante:

$$\ln q_t = \ln(k_F C_0) + 1/m \cdot \ln t \quad (1.13)$$

k_F : la constante du modèle de Freundlich modifié

1.5 Aspects énergétiques de l'adsorption

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (1.14)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. Les grands types de situations possibles sont indiqués dans le tableau suivant:

Tableau 1.1: Importance relative des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption

	Espèce chimique adsorbée		
	Ions	Molécules non ionisées	
		Molécules polaires	Molécules non polaires
Terme enthalpique	+++++	+++,,++	+
Terme entropique	+	++,+++	+++++
Caractère hydrophile	+++++	+++,,++	0
Caractère hydrophobe	0	++,+++	+++++

D'après le tableau 1.1, le terme enthalpique est le plus grand pour les ions parce que l'adsorption sur les surfaces est due à des interactions électrostatiques. En revanche, les interactions entre les molécules non polaires et les surfaces ne font intervenir que les forces de dispersion de London-Van des Waals. Le terme entropique est plus petit pour les ions que pour les molécules non polaires, relativement au terme enthalpique. Les molécules non ionisées mais polaires sont intermédiaires entre les ions et les molécules non polaires. Pour les caractères hydrophile et hydrophobe, le premier est déterminé par les caractéristiques électriques des molécules qui déterminent aussi les énergies d'interaction comme elles déterminent les énergies d'hydratation qui sont grandes. Le caractère hydrophobe est associé à l'absence de charges et de moments électriques, donnant lieu à des enthalpies d'adsorption très petites.

1.6 Les charges électriques portées par les surfaces

La description de l'adsorption des ions nécessite la connaissance de la nature et du nombre de charges électriques portées par les surfaces adsorbantes, et leurs variations en fonction de la composition ionique du milieu, le pH en particulier, caractérisée par les points de charge nulle.

Elle nécessite également une représentation de la distribution des charges électriques à l'interface liquide/solide.

1.6.1 Point de zéro charge PZC (point of zero charge)

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Il est déterminé par les mesures électrocinétiques (il est alors appelé le point isoélectrique) ou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépend de la charge nette totale des particules solides en suspension.

1.6.2 Point de charge protonique nulle PZNPC

C'est le pH auquel la densité de charge σ_H est nulle. Il est obtenu par des mesures de titration à la condition que les seules charges électriques variables proviennent de la fixation de protons ou de libération de groupes OH⁻.

1.6.3 Concept de double couche électrique

Les propriétés d'une surface d'un solide porteuse de charges électriques sont déterminées par la distribution de ces dernières dans la région interfaciale lors de l'immersion de ce solide dans solution d'électrolyte. La description de cette distribution repose sur le concept de double couche électrique qui décrit la variation du potentiel électrique aux bords d'une surface chargée. Le modèle le plus simple postule que tous les contre-ions sont alignés parallèlement à la surface chargée, à une distance d'environ un diamètre moléculaire, comme montré par la figure 1.2-a. Selon ce modèle le potentiel électrique doit rapidement décroître vers zéro à une très courte distance de la surface chargée, comme montré par la figure 1.2-b. Ce modèle équivaut à un condensateur à plans parallèles. Il a été proposé par le chimiste allemand Herman Von Helmholtz, [19]. Cependant cette distribution est incompatible avec le concept de l'agitation thermique.

Le physicien français Louis -Georges Gouy [20] et le chimiste anglais David Leonard Chapman [21] développèrent alors un autre modèle pour lequel ils considérèrent que la distribution des contre-ions est totalement diffuse. Dans ce modèle le potentiel décroît de façon exponentielle comme montrée par la figure 1.3.

En 1924, le chimiste allemand Otto Stern [21] a établi un modèle intermédiaire schématisé par la figure 1.4 et basé sur l'hypothèse qu'une partie des contre-ions attachés à la surface par des forces électrostatique de Van der Waals sont suffisamment intenses pour résister à l'agitation thermique. Cette couche compacte d'ions solvatés constitue la partie principale de l'interface coté solution. Elle est d'autant plus importante que la concentration des solutés

ioniques est plus élevée, et constitue la partie de la solution qui se déplace avec la particule. A l'intérieur de la solution, se trouve la couche diffuse correspondante au modèle de Gouy - Chapman. Elle détermine le potentiel électrocinétique ou le potentiel zêta. Elle est d'autant plus importante que la concentration des solutés ioniques est faible. Elle est solidaire de la solution et se déplace avec elle [22].

Graham [23] a élaboré une autre image de l'interface de Stern en imaginant deux parties de la région compacte: une région intérieure des ions spécifiquement adsorbés (exemple Cl^- sur Hg) et une autre externe des ions entièrement solvatés (exemple F^- sur Hg). Ces deux régions sont appelées les plans de Helmholtz interne et externe, respectivement [24].

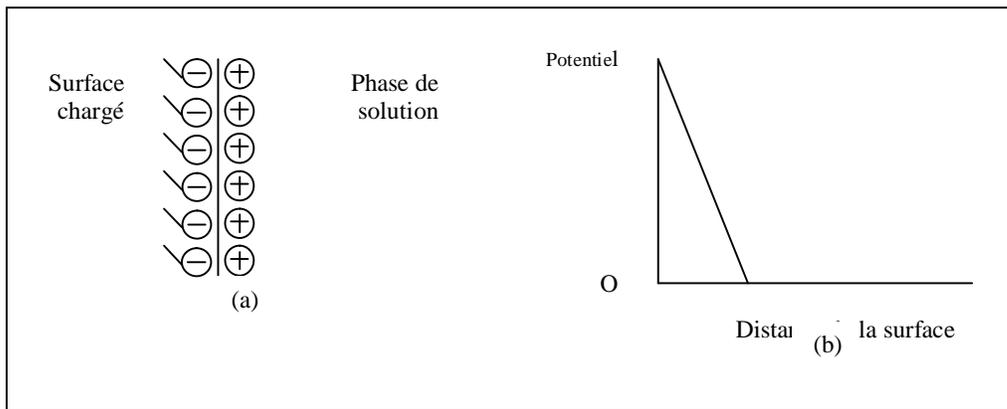


Figure 1.2 Le model de Helmholtz de la double couche électrique
a : la distribution de contres ions devant une interface chargée.
b : la variation de potentiel avec la distance d'une surface chargée

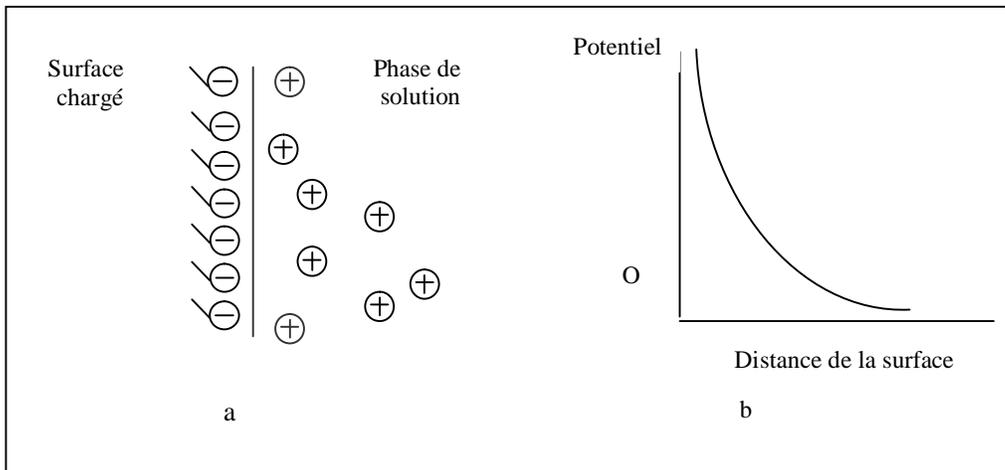


Figure 1.3 Le model de Gouy-Chapman de la double couche électrique
a : la distribution de contres-ions devant une interface chargée.
b : la variation de potentiel avec la distance d'une surface chargée

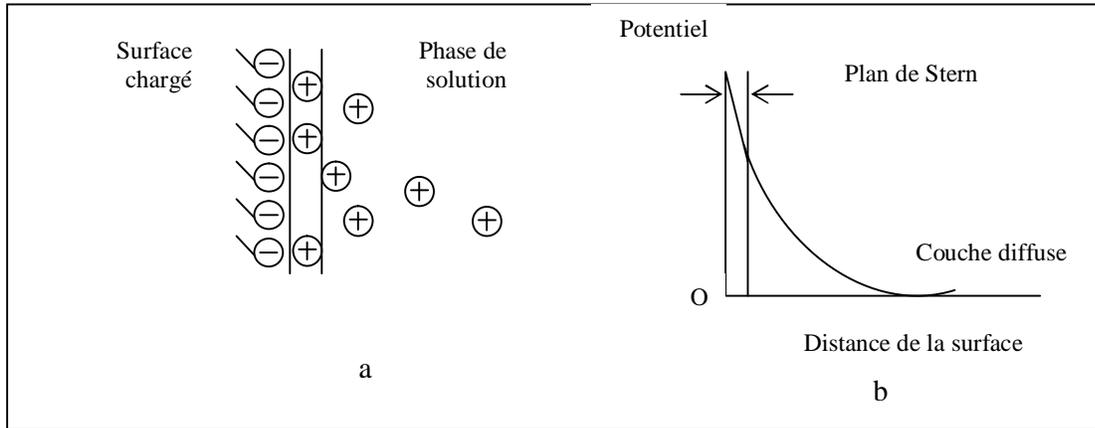


Figure 1.4: Le model de Stern de la double couche électrique,
a : la distribution de contre- ions devant une interface chargée.
b : la variation de potentiel avec la distance d'une surface chargée

Le traitement mathématique de la double couche [25] introduit un concept très utile, celui de son épaisseur efficace $1/k$. C'est la distance entre une surface chargée et la solution. L'épaisseur efficace, souvent appelée longueur de Debye, est donnée par :

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{4p F^2 \sum_i C_i Z_i^2} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

Où $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ est la constante diélectrique statique relative ou la constante diélectrique de la solution ($\epsilon =$ la constante diélectrique statique d'un vacuum).

R = constante des gaz,

T = la température absolue,

F = constante de Faraday,

C_i = la concentration molaire de tous les ions en solution.

On constate que $1/k$ est inversement proportionnel à la valence Z des ions solution et à la racine carrée de leurs concentrations. Il est également directement proportionnel aux racines carrées de la température absolue et à la constante diélectrique statique relative du. Il doit donc être prévu que dans un solvant de constante diélectrique élevée, comme l'eau, les effets électriques engendrent une épaisseur efficace importante. En outre, en présence d'un électrolyte, les effets électriques résultent en une couche électrique de plus en plus 'comprimée'. A titre d'exemple,

pour des électrolytes à température ambiante en phase aqueuse, $1/k = 3 \text{ A}^\circ$ pour 1M, 10 A° 0,1 M, 30 A° pour 0.01M, 100 A° pour 10^{-3} M et 300 A° pour une solution 10^{-4} M .

1.7 Modélisation des isothermes d'adsorption

1.7.1 Model d'adsorption de Langmuir

Le model d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. On considère donc, le cas d'une chimisorption idéale, ensuite on introduira les effets de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées, ce qui nous amènera à déduire d'autres types de modèle d'adsorption.

L'isotherme de Langmuir peut être déduite selon plusieurs approches différentes, où la plus simple est l'approche cinétique décrite précédemment. L'isotherme est donnée par:

$$q = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.16)$$

K_L : le coefficient de Langmuir, est égal au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes reliées aux divers modes de fixation du soluté sur le solide [26] :

- § **Type S:** Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- § **Type L :** Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- § **Type H:** Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- § **Type C:** la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage ; Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

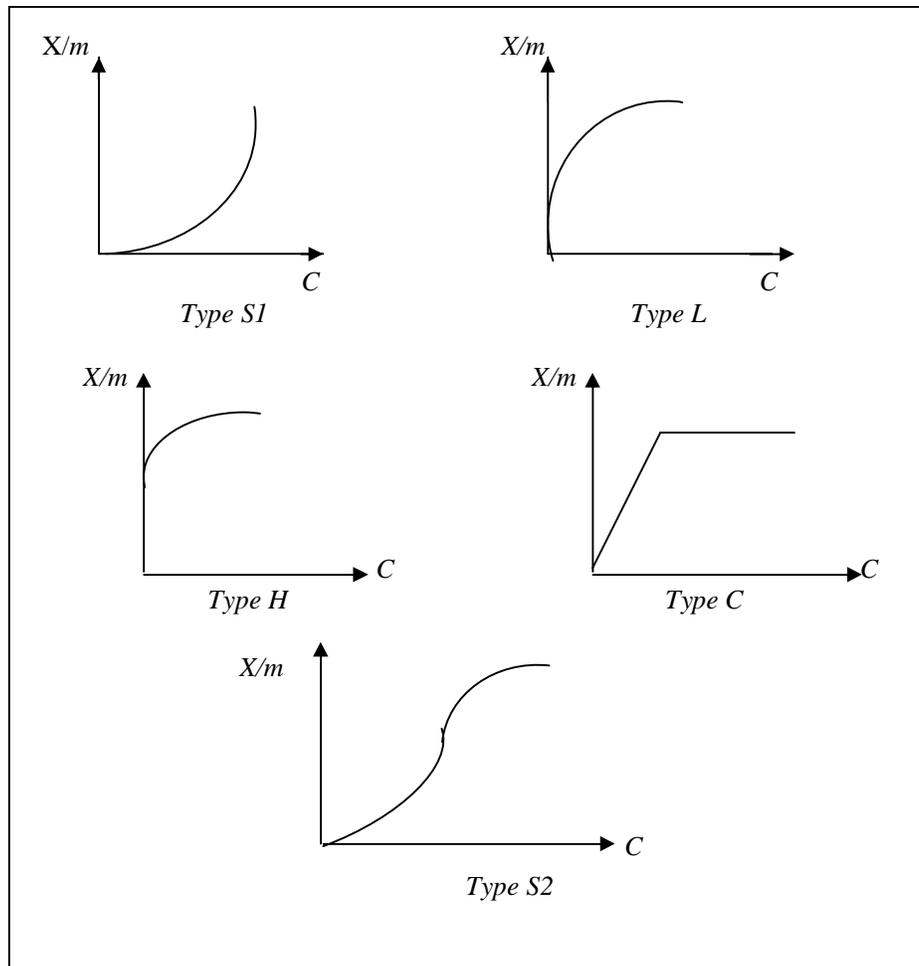


Figure 1.5 : différents types d'isothermes

1.7.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des

énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$(1.17) \quad q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{n_F}$$

avec $n_F < 1$

où q_{eq} est la quantité adsorbée et C_{eq} la concentration à l'équilibre; K_F et n_F sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible. K_F dépend du nombre total de sites d'adsorption et n_F est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

L'application de cette formulation se fait en prenant le logarithme:

$$(1.18) \quad \log q_{eq} = \log K_F + n_F \log C_{eq}$$

La représentation graphique de $\log q_{eq}$ en fonction de $\log C_{eq}$ doit être une droite si le formalisme s'applique.

1.7.3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [27] :

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln (A_T C_e) \quad (1.19)$$

Où

b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R: constante de gaz l'universel (8.314 K J/ mol),

C_E : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : la température absolue

1.7.4 L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) [28]

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit :

$$q_e = X_m' \exp (-K \varepsilon^2) \quad (1.20)$$

Où

ε : le potentiel de Polanyi $\varepsilon = \ln (1 + 1/C_e)$

q_e : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g),

X' : la capacité d'adsorption (mg/ g)

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/ L)

K' : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

R: la constante universelle de gaz ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T: température (K)

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln X_m - K' \varepsilon^2 \quad (1.21)$$

K' est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption $E(\text{kJ mol}^{-1})$ peut être obtenue à partir des valeurs de K' [29] en employant équation suivante [30]:

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad (1.22)$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [27].

- $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule [30].

1.7.5 Isotherme de Toth [31]

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de BET qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir [23]. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = C_e Q_{mT} / \{1/K_T + C_e^{mT}\}^{1/mT} \quad (1.23)$$

Où

K_T : la constante d'équilibre de Toth

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

Q_{mT} : la capacité maximum de Toth (mg/g)

m_T : l'exposant du modèle de Toth

1.7.6 Isotherme de Langmuir–Freundlich [32]

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = Q_o (K C_e)^n / \{1 + (K C_e)\} \quad (1.24)$$

Où

q_e , K , C_e , Q_o , et $1/n$ correspondent à ceux dans l'isotherme Langmuir et de Freundlich.

1.7.7 Isotherme d'Elovich [33]

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation:

$$q_e/q_m = K_E C_e \exp (q_e / q_m) \quad (1.25)$$

K_E : la constante d'équilibre d'Elovich ($L \text{ mg}^{-1}$)

q_m : la capacité maximum d'Elovich (mg/g).

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximum d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e / C_e)$ en fonction du q_e .

1.7.8 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [31]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0} \right]} \quad (1.26)$$

Où :

C : : concentration au temps t

C₀ : concentration initiale (mg/l).

q_t : capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

1.8 Critères de distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certains cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

1.8.1 Nature des forces

- § La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals.
- § La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.

1.8.2 La chaleur d'adsorption

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

- § En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 kcals, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal peuvent être trouvées.
- § En chimisorption elle est rarement inférieure à 20 kcal/mole. Elle est de quelques dizaines de kcal/mole. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

1.8.3 La vitesse du processus d'adsorption et de désorption

- § L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.
- § La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

1.8.4 La réversibilité

- § L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.
- § La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. L'exemple l'adsorption chimique de l'oxygène sur du charbon peut être cité et où la désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO₂.

1.9 Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités.

- la surface spécifique
- la distribution de tailles des grains
- le facteur de forme ou de rugosité
- La distribution des tailles de pores.

Ces quatre grandeurs ne sont pas indépendantes à priori. La surface spécifique par exemple est déductible des trois autres grandeurs. En pratique, la détermination de ces grandeurs, est relative et dépendant de la méthode de mesure et par conséquent les relations sont assez approximatives.

Chacune de ces grandeurs donnent une information de nature différente du point de vue pratique. La surface spécifique est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant. La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques telle que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance à l'attention. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [31].

Partie B: Travaux réalisés

E.I. Unuabonah [34]

Le prétraitement d'argile Kaolinite avec le tripolyphosphate (TPP) a augmenté sa capacité d'échange cationique (CEC) de 13.45 meq/100 g à 128.7 meq/100 g. Cette augmentation reflète l'augmentation de la sélectivité du support vis à vis du Pb^{2+} et Cd^{2+} . Les capacités maximums d'adsorption de TPP–Kaolinite à l'équilibre pour le Pb^{2+} et le Cd^{2+} était 126.58 mg/g et 113.64 mg/g, respectivement dans un intervalle de concentration de 60 à 1000 mg/l.

Le spectre d'analyse par IR a montré que le tripolyphosphate (TPP) été tenu sur la Kaolinite en réagissant avec les fonctions de surface Si-O et Al-O, la présence de ce dernier (tripolyphosphate) a donné lieu à la formation des groupements P-OH, O-P-O et O- P=O qui peuvent être responsable de l'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur la Kaolinite.

L'augmentation du pH de la solution a favorisé l'adsorption des ions métalliques. L'augmentation de la concentration de l'électrolyte de Na^+ et Ca^{2+} a réduit la capacité d'adsorption des ions métalliques sur TPP–Kaolinite. Ceci est peut être le résultat de l'effet de ces électrolytes sur la double couche diffuse qui rend la surface d'argile TPP–Kaolinite moins négative.

Le présence de Pb^{2+} et Cd^{2+} simultanément en solution a causé une diminution dans la capacité d'adsorption de la TPP–Kaolinite pour les deux métaux.

L'utilisation de l'analyse par les moindres carrés non linéaire, a montré que l'adsorption de Pb^{2+} par l'argile TPP–Kaolinite a été bien décrite par l'isotherme de Toth tandis que l'adsorption de Cd^{2+} a été décrite par l'isotherme Freundlich sur tout l'intervalle de concentrations étudié. Cependant, pour les faibles concentrations des ions métalliques (<500 mg/L). la régression a prouvé que l'adsorption de Pb^{2+} a été décrite par l'isotherme Langmuir–Freundlich et l'adsorption de Cd^{2+} par l'isotherme de Freundlich.

En fin l'argile TPP–Kaolinite a la capacité d'être un adsorbent efficace et moins coûteux pour l'élimination des Pb^{2+} et Cd^{2+} des eaux usées industriels.

Kensuke Fujiwara et al (2006) [32]

Des métaux précieux tel que l'or, le platine et le palladium ont été récupérés et extrais des eaux usées industrielles par adsorption en utilisant la résine de chitine réticulée et modifiée chimiquement avec de la lysine.

L'adsorption a été étudiée en batch en faisant varier divers paramètres, tels que la concentration initiale en ion métallique, le temps de contact, le pH et la température. La capacité maximale d'adsorption a été trouvée à pH 1.0 pour le platine (IV), à pH 2.0 pour l'or (III) et le palladium (II). La meilleure interprétation des données expérimentales a été donnée par l'isotherme de Langmuir et la capacité maximale d'adsorption s'est avérée 129.26 mg/g pour le Pt(IV), 109.47 mg/g pour le palladium Pd(II) et 70.34 mg/g pour l'Or (III). Les données cinétiques étaient examinées en utilisant les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre. Les résultats montrent que les données cinétiques sont bien corrélées avec le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre, indiquant que la sorption chimique était l'étape limitante. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été évalués en appliquant l'équation de Van't Hoff. L'étude thermodynamique a indiqué que le processus d'adsorption est spontané et exothermique.

Les études de désorption ont été effectuées en utilisant divers réactifs. Les pourcentages maximaux de la désorption des ions métalliques précieux ont été obtenus en employant le réactif 0.7M thio-urée – 2M HCl.

Supports naturels

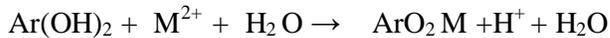
Les scientifiques et les ingénieurs ont récemment constaté que plusieurs matières biologiques peuvent être utilisées pour éliminer les métaux lourds du sol et des eaux pollués. Cette technologie a une connotation significative quand les contaminants de métaux lourds existent aux concentrations de trace.

Mehmet Emin Argun [28] a décrit l'adsorption des ions des métaux lourds à partir des solutions aqueuses par la sciure de chêne (oak sawdust) modifiée par un traitement acide HCl. Il a examiné l'élimination de trois métaux Cu, Ni, et Cr, ainsi que la détermination de l'optimum de chaque paramètre tel que la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant, le temps de contact, et le pH. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en utilisant un intervalle de concentrations des ions métalliques s'étendant de 0.1 à 100 mg/l.

La sciure de chêne a été obtenue à partir de la scierie d'une Corporation Demir dans la ville Turque Konya, ($d < 0.25\text{mm}$). En outre, c'est une ressource renouvelable, et qu'on n'a pas besoin de régénérer. Cependant, le traitement avec la sciure de chêne non modifiée crée probablement une DCO élevée dans l'eau usée. Le traitement acide par HCl diminue ce problème. La sciure contient principalement la lignine et de la cellulose. Les analyses structurales de ce matériau ont été réalisées par la Méthode de Van Soest [35]. Il a été trouvé que le pourcentage de la lignine a augmenté pendant le procédé de modification, alors que les pourcentages des matériaux cellulosiques, hemicellulosiques, et extractifs ont diminué. Ce

changement est rentable par ce que la recherche [36] a démontré que les métaux lourds sont beaucoup plus adsorbés par la lignine que par la cellulose et l'hémicellulose.

Les efficacités maximales d'élimination étaient 93% pour le Cu (II) à pH 4 , 82% pour Ni (II) à pH 8, et 84% pour le Cr (IV) à pH3. En fait l'effet du pH a été bien expliqué. L'auteur a assumé que les métaux bivalents Cu (II) et Ni(II) sont liés aux sites actifs superficiels par le biais des ion O^{2-} et les ions H^+ sont libérés dans la solution. De ce fait le pH de la solution à la fin du procédé de l'adsorption doit diminuer et la réaction d'adsorption peut être représentée par :



Ar sont les groupes fonctionnels de la surface de la sciure modifiée, tel que les groupes carboxyliques des polysaccharides, les groupes phénoliques de la lignine et du matériaux hémicellulosique.

Pour le Cr(IV) l'adsorption varie en fonction du pH, à pH 3 l'espèce dominante est l'ion $HCrO_4^-$, Du fait que la surface est négativement chargée à pH faible l'adsorption des ions négatifs ($HCrO_4^-$) est favorisée. Les espèces $HCrO_4^-$ sont plus facilement échangées avec des ions OH^- sur les surfaces actives dans un milieu acide :



Les paramètres thermodynamiques d'adsorption (l'énergie libre de Gibbs, l'entropie, et l'enthalpie) sont aussi discutés et les résultats démontrent que le processus d'adsorption est spontané et endothermiques dans les conditions normales.

La cinétique du processus d'adsorption est de pseudo deuxième ordre, et l'isotherme d'adsorption la plus adéquate est celle de Langmuir D-R.

En se basant sur les résultats de cette analyse, le taux d'adsorption est contrôlé par le transfert de masse externe.

A la fin, l'élimination des métaux lourds des eaux artificielles par le procédé proposé est convenable bien que sa capacité d'adsorption soit plus basse que dans le cas des résines échangeuses d'ions et le charbon actif.

La capacité élevée d'adsorption rend ce matériel une alternative prometteuse et économique. Par exemple, les capacités étaient pour le Cu (II) 2450 mg /(\$US) pour la sciure, 99mg/ (\$US) pour la précipitation par NaOH, 608mg /(\$US) pour l'échange ionique, et 15 mg/(\$US) pour le charbon actif.

Il est également possible de récupérer les métaux adsorbés en brûlant la sciure dans une unité de génération d'énergie équipée des épurateurs appropriés pour récupérer les métaux, et ceci peut

devenir une source importante des métaux réutilisés (tous les trois métaux dans notre étude sont des ressources naturelles importantes).

Maather.F 2006 [27]

Les pousses (Saltbush) des rameaux d'arbrisseaux (canescens d'Atriplex) ont été rassemblées d'un secteur autour d'El Paso, Les feuilles ont été séparées des tiges, lavées avec de l'eau du robinet; séché au four à 70 C° pendant une semaine, broyé utilisant Wiley-Moulin, et tamisé (100 mesh (0.149mm). Les feuilles ont été choisies parce qu'elles représentent le pourcentage le plus élevé en du biomasse du saltbush .

Un échantillon de 2.0 g de biomasse saltbush , a été lavée une fois avec HCl 0.1 M et deux fois avec de l'eau désionisé (DI), après chaque lavage, la biomasse a été centrifugé pendant 5 minutes à 3000 t/mn (Fisher Scientifique, Marathon 6K). La perte en biomasse a été calculée en évaporant les lavages dans un four à 70 C°.

Une suspension de biomasse de 5g/ml a été préparé à pH 5.0 dans l'eau déionisé (DI), le pH a été ajusté en utilisant des solutions diluées de HCl et de NaOH parce que des études précédentes sur l'équilibre de rétention des métaux étudiés (Cu, Pb, et Zn) par la biomasse de saltbush en batch ont montré que le pH optimum était 5. Les expériences d'isothermes ont été effectuées et les résultats ont montré que

le modèle le plus adéquat est celui de Freundlich, confirmant la supposition que l'adsorption des trois métaux est d'une monocouche sur une surface externe hétérogène de la biomasse.

Les valeurs de K_F obtenues à partir du modèle de Freundlich ($175.5 \cdot 10^{-2}$, $10.5 \cdot 10^{-2}$ et $6.32 \cdot 10^{-2}$ mol/ g pour le Pb, Zn, et le Cu respectivement) suggèrent que l'affinité d'adsorption des métaux suivent l'ordre: Pb > Zn > Cu.

Les paramètres thermodynamiques montrent que la constante d'équilibre du Pb (3.97) est la plus élevée comparée aux autres métaux (0.435 pour le Cu et 0.484 pour le Zn). Les valeurs d'énergie libres de Gibbs montrent que la biosorption était spontané seulement pour le Pb ($\Delta G = -3.4062 < 0$).

L'énergie libre moyenne (5.79–7.50 kJ/mol) calculé à partir de l'équation de D–R suggère que la biosorption du Cu, Pb, et Zn n'est pas provoqué nécessairement par l'intermédiaire du mécanisme d'échange ionique dans lequel l'énergie de sorption se trouve entre 8–16 kJ/mol.

Oswaldo Karnitz Jr. [37]

Le Brésil est le producteur principal mondial de la canne à sucre pour les industries d'alcool et du sucre. Ces industries produisent une grande quantité de bagasse de canne à sucre et bien quelle soit brûlée pour produire de l'énergie pour des moulins à cannes, mais elle reste encore sans usage significatif.

La bagasse de canne à sucre contient 50% de cellulose, 27% des polysides, et 23% de lignine [38]. Ces trois polymères biologiques contiennent une grande quantité des fonctions hydroxyle et/ou phénoliques qui peuvent être chimiquement modifiés pour produire de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés [39, 40].

Dans ce travail deux procédures ont été suivies pour créer des fonctions de chélation sur la surface du solide, l'anhydride succinique a été utilisé pour introduire des fonctions d'acide carboxylique et la polyamine pour introduire des fonctions amines. Les deux matériaux obtenus ont été caractérisés par l'analyse élémentaire et la spectroscopie infrarouge.

Les bagasses de canne à sucre modifiés ont présenté une bonne capacité adsorption pour des ions de Cu^{2+} , de Cd^{2+} , et de Pb^{2+} . La capacité maximale d'adsorption a été observée proportionnelle au nombre de fonctions amines présentes dans le matériel.

Katsuya Kaikake [41]

Des déchets de café commercial (DDC) ont été purifiés pour éliminer les contaminants indésirables puis lavés cinq fois par l'eau bouillante. Puis ils subissent une extraction exhaustive des substances huileuses par le biais de l'éthanol, dans lequel le solide a été emballé dans un papier filtre et gardé dans un extracteur de soxhlet pour 24 h. Après l'extraction, il a été séché et tamisé pour obtenir des grains de dimension 500–840 μm . D'après des analyses spectroscopiques (RX, IR et MEB) les DDC contient du soufre et une petite fraction de calcium. La structure est poreuse avec des micropores pouvant être formés pendant le processus d'extraction. La masse spécifique mesurée par l'adsorption de N_2 est de $1.2\text{m}^2/\text{g}$.

Dans le but d'examiner la sélectivité de l'adsorbant préparé, ils ont examiné l'adsorption de différents métaux tel que le Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) et le Fe(III) , les résultats ont montré que la rétention dépend du pH avec un rendement de presque à 100%. Le Cu(II) , Pb(II) et le Fe(III) sont adsorbés à pH 3 alors que Cd(II) et le Zinc (II) le sont à pH élevé. A pH égal à 2 il n'y a pas d'adsorption sur les DCB. La courbe du coefficient de distribution des ions métalliques en fonction du pH est une droite de pente 2 ce qui suggère qu'un échange d'ions se produit entre le métal et les DCB. De plus le pH à l'équilibre après adsorption prend des valeurs acides, indiquant que les DCB est un échangeur de cations.

La désorption du cadmium a été réalisée par un traitement d'acide chlorhydrique ou acide nitrique. Le pourcentage a atteint 90%. D'où il peut être conclu que les DCB sont capables d'éliminer les ions métalliques nocifs présents dans les eaux potables, eaux usées et les eaux souterraines.

Eun Woo Shin [42]

Dans ce travail deux adsorbants ont été préparés à partir du bois et de l'écorce du genévrier. Les grosses bûches du genévrier étaient rassemblées du Mexique et râpées dans de petits éclats au Laboratoire des Produits Forêt de l'USDA (FPL) à Madison WI. L'écorce a été séparée des copeaux de bois, et chaque matériau a été broyé pour passer à travers un tamis de 3mm de diamètre utilisant un moulin Wiley.

La Composition chimique du bois JW et de l'écorce JB du genévrier a été déterminée en utilisant une méthode expérimentale bien spécifique. Les résultats montrent que le pourcentage en lignine est presque le même pour les deux matériaux mais celui du carbohydrate est plus important pour le JW que le JB (39.9% et 51.1% pour JB et JW, respectivement par rapport au poids total). La concentration en sodium Na dans JB et JW (32.7 et 17.4 $\mu\text{mol/l}$ respectivement) est plus faible en comparaison avec le calcium Ca (945 et 61.6 $\mu\text{mol/l}$), qui éventuellement peut jouer un rôle plus considérable dans l'adsorption du Cd.

Les spectres IR obtenus par transformation de Fourier (IFTR) ont montré que la concentration des groupes carboxyliques de la surface du JB était plus importante comparativement à JW.

Le potentiel Zêta des adsorbants a été mesuré avec un instrument ZETASIZER 3000HS, après avoir préparé des suspensions de 25-mg dans 40 mL d'eau dé ionisée et ajustement du pH des solutions entre 2 et 10 utilisant les solutions de KOH 0.1M ou HNO₃ 0.1 M. Les suspensions ont été agitées pendant 4 heures, et les résultats ont montré que le JB et le JW possèdent des surfaces chargées négativement pour les valeurs de pH (2.5– 9.5). Par conséquent, les caractéristiques de la surface de JB et JW favorisent l'élimination des ions métalliques dans les conditions acides.

Les résultats de la cinétique et d'isothermes d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption du Cd par le JB est 3 à 4 fois plus importante (76.3–91.6 $\mu\text{mol/g}$) que le JW (24.8–28.3 $\mu\text{mol/g}$). De plus le JB possède une plus grande capacité d'adsorption (45.3 contre 9.1 l/ mmol) et une cinétique du premier ordre (0.0119 0.0083 g / $\mu\text{mol min}$) comparativement à JW

Pour les deux adsorbants, l'adsorption du Cd augmente avec le pH de la solution dans l'intervalle de 2–6 suggérant qu'elle est contrôlée par les groupes carboxyliques (RCOOH) de la surface.

Le rapport de la concentration du calcium Ca libéré à la concentration du cadmium adsorbé était 1.04 et 0.78 pour JB et JW, respectivement, ce qui indique que l'échange ionique Ca–Cd était le mécanisme fondamental impliqué.

La forte teneur en Ca dans le JB (15 fois plus) et la concentration de surface RCOOH (2.5 fois plus) peut être attribué aux différences de comportement observées dans adsorption du Cd entre les deux adsorbants de lignocellulosique.

Sabriye Doyurum et Ali çelik [43] ont déterminé l'usage de la croûte d'olive comme adsorbent des ions de Pb (II) et Cd(II) des solutions aqueuses.

La croûte d'olive est un déchet d'usine d'olive et habituellement utilisé dans le chauffage et comme engrais. Sa structure contient des composés organiques tel que la matière lignocellulosique, polyphénol et aussi l'acide aminé, les protéines, l'huile, et les tanins [44]. Le déchet a été lavé avec l'eau distillée, séché puis broyé et tamisé pour obtenir des particules de dimension 212–132 µm.

La croûte d'olive contient un anneau aromatique qui possède un grand nombre de liaison d'hydrogène avec un taux élevé de composants phénoliques et la prédominance de groupes methoxy labiles. Ces groupes jouent un rôle excellent dans la rétention des métaux lourds comme des sites échangeurs de cations.

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) indique que la croûte d'olive possède une aire de surface étendue et peut être utilisée comme adsorbent. Les résultats d'isothermes d'adsorption montrent que l'isotherme de Langmuir est la plus adéquate ($R^2=0.99$ pour le Pb et 0.97 pour le Cd) pour décrire les résultats expérimentaux. La désorption des ions métalliques adsorbés a été effectuée par de faibles concentrations d'acide nitrique ce qui montre que les ions Pb(II) et le Cd(II) sont liés à la surface de la croûte d'olive avec des liaisons chimiques faibles.

Les études expérimentales ont montré que la croûte d'olive peut être utilisée comme un matériau efficace, bon marché pour éliminer les ions toxiques Pb (II) et Cd(II) des eaux usées.

H.P. Boehm [45]

Les méthodes de détermination de divers types de fonctions d'oxygènes de surface sur des matériaux de carbone sont brièvement décrites, tel que, les techniques de titration

acidimétriques, la spectroscopie IRE, XPS, la spectroscopie thermique de désorption, et les mesures électrocinétiques.

K Anoop Krishnan [46]

L'élimination du Cd (II) par le charbon préparé de la bagasse de la canne à sucre a été étudiée. Le déchet collecté de la sucrerie Ltd, Palakkad Kerala de l'Inde, a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée, laissé séché puis carbonisé à 200°C dans un four pendant 2 heures. Le charbon (C-200) a été activé par deux processus, l'activation par la vapeur d'eau (SA-C) à 400°C pour une heure. La deuxième méthode par la vapeur d'eau en présence du H₂S et SO₂ à 400°C pendant 2 heures. L'aire de surface a été déterminée par l'adsorption de N₂, la porosité et la densité par le biais du prosimètre de mercure. La variation de la charge de la surface en fonction du pH a été déterminée utilisant la procédure décrite dans [47]. Le nombre total des groupes acides a été déterminé par la méthode conductimétrique développée par James et Park [48]. Les groupes carboxyliques et phénoliques ont été estimés par la méthode du Boehm et Voll [49].

Les résultats des expériences d'adsorption en batch ont montré que l'élimination maximale se produit dans un intervalle de pH de 5 à 9.0, avec un pourcentage d'adsorption maximal de 98.8% (24.70mg/g), obtenu par le SA-S-C avec une teneur de sulfure de 8.9%. A pH 6 et une concentration initiale de 50mg/l de Cd, le processus d'adsorption suit une cinétique du 2^{ème} ordre. Les paramètres cinétiques en fonction de la concentration initiale et la température ont été utilisés pour décrire le comportement de l'adsorption du Cd sur le SA-S-C. Les données à l'équilibre ont été bien décrites par l'isotherme de Langmuir dans un intervalle de concentration de 50 à 1000 mg/l. La capacité maximale d'adsorption calculée par l'isotherme de Langmuir est de 149.93 mg/g à 30°C. Les résultats de l'étude thermodynamique indiquent que le processus d'adsorption est endothermique avec une faible barrière énergétique. L'adsorbant épuisé peut être régénéré par HCl 0.2M

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Chapitre 2

Procédure Expérimentale

Ce chapitre présente les procédures expérimentales suivies pour la préparation des supports et des solutions ainsi que les méthodes adoptées pour l'analyse des cations métalliques et des cations alcalins.

2.1 Les supports solides

Dans le but de l'élaboration, des supports moins coûteux et efficaces pour la rétention des métaux lourds, cette étude repose sur la proposition de quatre supports préparés au laboratoire à

partir de la calcination des sous produits agricoles tel que les déchets de céréales, les coquilles d'amandes, les coquilles de noix de coco, les coquilles d'arachides (cacahouète), ainsi qu'un support naturel qui est le kaolin obtenue de Djbel Debagh (DD3) de Guelma.

Le protocole expérimental suivi est comme suit:

- Les sous produits agricoles ont été préalablement lavés ;
- Calcines à 600°C en exclusion d'air dans un four électrique –HERAEUS d-6450 HANAU) ;
- Broyés dans un broyeur (FRITSCH industrie. 8 6580 Idar Oberstein) ;
- Tamisés dans un tamiseur (ANALYSENSIEB- RETSH-5657 HAANW) pour obtenir des particules de diamètre inférieur à 0.125mm ;
- Conservés dans un dessiccateur.

La caractérisation des différents supports est présentée en détail dans le chapitre suivant.

2.2 Les solutions

Les solutions mères de concentration 1g/l du cuivre, cadmium et zinc sont préparées à partir des sels correspondants tels que les sulfates hydratés de cuivre, de cadmium et de zinc, respectivement, et le nitrate de plomb pour le plomb. Les solutions étudiées sont synthétisées par dilutions successives des solutions mères jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide nitrique HNO_3 0.1N (ou 1 N) et la soude caustique NaOH 0.1N (ou 1 N), tout en mesurant ses valeurs initiale et finale à l'aide d'un instrument multiparamètres « Multiline P4 et variantes des SETS » muni d'une cellule de conductivité standard « Standard Conductivity Cell TetraCon^R 325 » et une électrode de pH combinée « pH combined electrode Sentix 41 ».

La préparation des solutions étalons de cuivre, cadmium, zinc, plomb, calcium, potassium, et sodium à partir des solutions mères commerciales de 1g/l [50], a servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.

2.3 Protocole suivi et détermination des concentrations des cations

- Préparation d'une suspension support- solution d'un rapport solide /liquide 10g/l;
- Mise sous agitation à la température ambiante de 20°C et avec une vitesse moyenne;
- Prélèvement d'un volume de 5ml de la suspension dans un temps de réaction voulue;
- Centrifugation de la suspension à l'aide d'une centrifugeuse
- Séparation et filtration avec une seringue adaptée à un filtre millipore 0.2 µm;

- Analyse du filtrat par absorption atomique pour le cuivre, cadmium, zinc, plomb calcium, et le magnésium. Le potassium et le sodium ont été dosé par la spectrophotométrie de Flamme .
- Détermination de la capacité de rétention du support par rapport aux métaux lourds.
- Détermination de la quantité des éléments libérés par le support dans chaque expérience (Ca, Mg, Na, K).

2.4 Méthodes d'analyse

2.4.1 La spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années, bien que le phénomène de base était déjà connue depuis très longtemps. Son champ d'application est considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

Les éléments présents dans l'eau peuvent être classés, en fonction de l'analyse par absorption atomique comme suit:

- Eléments prédominants, tel que le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, que l'on trouve dans les eaux à des concentrations largement supérieures aux limites de détection de la méthode par absorption atomique ;
- Eléments à l'état de traces, tels que le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc, le strontium[50].

Le cuivre est dosé avec une très bonne sensibilité et subit peu d'interactions chimiques en flamme air - C₂ H₂. Ces avantages ont été mis à profit pour un très grand nombre d'applications.

2.4.1.a Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celui émis par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie adsorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents. Le nombre d'atomes excités est relié à toute température T au nombre d'atomes N₀ à l'état fondamental par l'expression [51] suivante :

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp\left(\frac{-E_j}{KT}\right) \quad (2.1)$$

Où P_j et P_0 désignent respectivement les poids statiques des états d'énergie E_j et E_0 . La proportion d'atomes excités N_j/N_0 est donc fonction de la température et elle reste très faible même pour des éléments qui sont facilement excités comme le Sodium et le Potassium ; d'autre part, cette proportion varie énormément avec la température. La fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme suivante [50] :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kCL \quad (2.2)$$

avec :

A : Absorbance

I_0 : Intensité de la radiation incidente

I : intensité de la radiation émergente

L : Longueur du chemin optique (épaisseur de la cuve)

C : Concentration massique de l'élément dosé (mg/l)

K : Coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

2.4.1. b Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite :

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centrée sur une valeur λ_0 fonction de l'élément à analyser. Le générateur de photons le plus répandu est la lampe à cathode creuse constituée du métal à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à de basses pressions ;
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation) , c'est un système de nébulisation suivi d'une chambre de pré mélange et de décantation, il alimente un brûleur de type laminaire muni d'une fente longitudinale pouvant atteindre 15 cm ou de plusieurs séries de fentes transversales ;
- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur) ;

- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux adsorbés (détecteur)[51]

2.4.1. c Principe de fonctionnement de l'appareil

Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant : la source de photons émet une raie étroite de spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [52].

2.4.2 Spectrophotométrie de Flamme

En spectrophotométrie de Flamme les solutions sont pulvérisées par la flamme et l'eau ou le solvant s'évapore; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme. Leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et l'intensité est fonction de sa concentration [53].

CHAPITRE III

RESULTATS DE LA CARACTERISATION DES SUPPORTS

Chapitre 3

Résultats de la Caractérisation des supports

Ce chapitre présente les résultats obtenus concernant la caractérisation des supports utilisés, par différentes méthodes physico-chimiques. Le but est de mieux comprendre le processus de rétention des cations métalliques.

3.1 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

3.1.1 Principe

Cette méthode est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}). Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface.

3.1.2 Résultats

Les analyses des CAC (coquilles d'amandes calcinées) et CNC (coquilles de noix calcinées) ont été réalisées au Laboratoire de la Chimie Organique et Macromoléculaire à l'Université des Sciences et Technologies (USTL) de Lille. Pour les CCC (coquilles de cacahouètes calcinées) et le kaolin les analyses ont été effectuées au laboratoire des procédés chimiques, Technopole de Bordj Cedria (Tunisie). Pour les DCC (déchets de céréales calcinés), les analyses ont été réalisées au laboratoire de chimie analytique de l'université de Constantine. Les spectres obtenus sont présentés ci-dessous:

a. Déchets de céréale calcinées DCC

Le spectre pour ce support montré par la figure 3.1, possède les bandes d'absorptions suivantes:

- une bande à 1631.7cm^{-1} indiquant la présence de groupement C=O dans la configuration quinone [54, 55].
- une bande à 3467.8cm^{-1} correspond au vibration de la fonction OH [55,46].

- les bandes à 1110.09 cm^{-1} et 1037.6 cm^{-1} qui correspondent à la vibration de la fonction C - O [13, 45].
- une bande à 910.3 cm^{-1} qui est due à la distribution para des cycles aromatiques.
- une bande à 1463.72 cm^{-1} qui correspond au vibration de valence C-H aliphatiques.

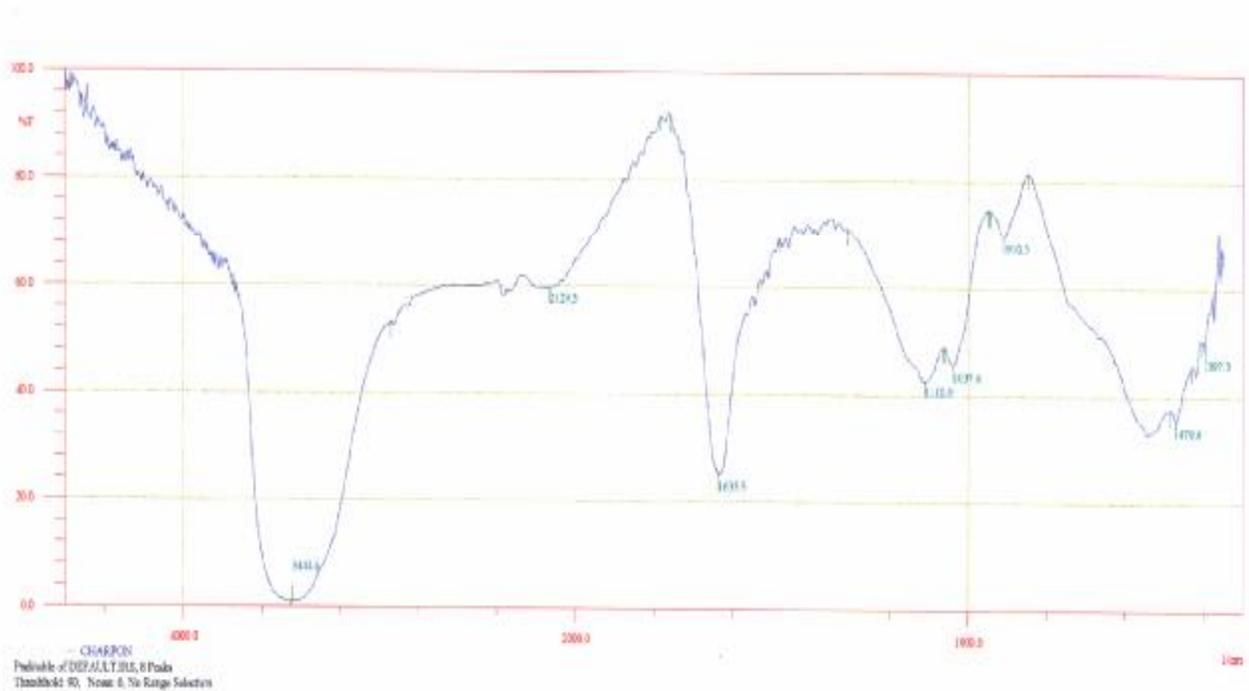


Figure 3.1 Spectre IR du DCC

b. Les coquilles de cacahouète calcinées (CCC)

Le spectre présenté sur la figure 3.2 montre que le charbon possède les bandes d'absorptions suivantes:

- une bande à 3463.58 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la fonction OH [55].
- une bande à 1589.08 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence COO [13].
- une bande à 2933.24 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence C - H symétrique et asymétrique des groupes CH_3 et CH_2 .

c. Les coquilles d'amandes calcinées (CAC)

- une bande à 3436.5616 cm^{-1} qui correspond à l'élongation du groupement O-H -une bande à 2922.5092 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence C-H
- une bande à 1697.6958 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la fonction carboxylique

- 1583.118 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la fonction COO^- .

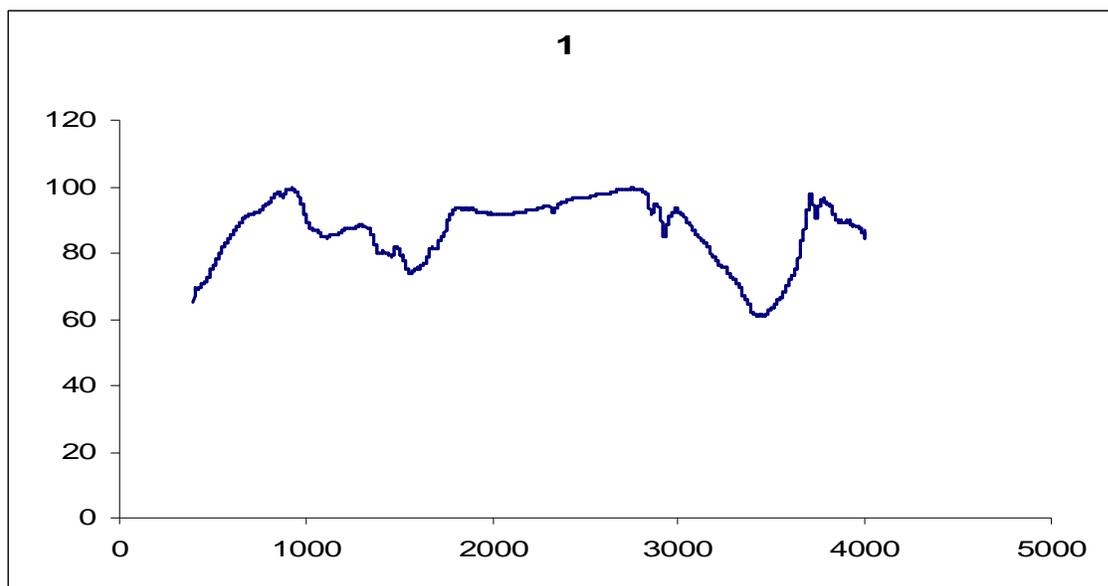


Figure 3.2: Spectre IR du CCC

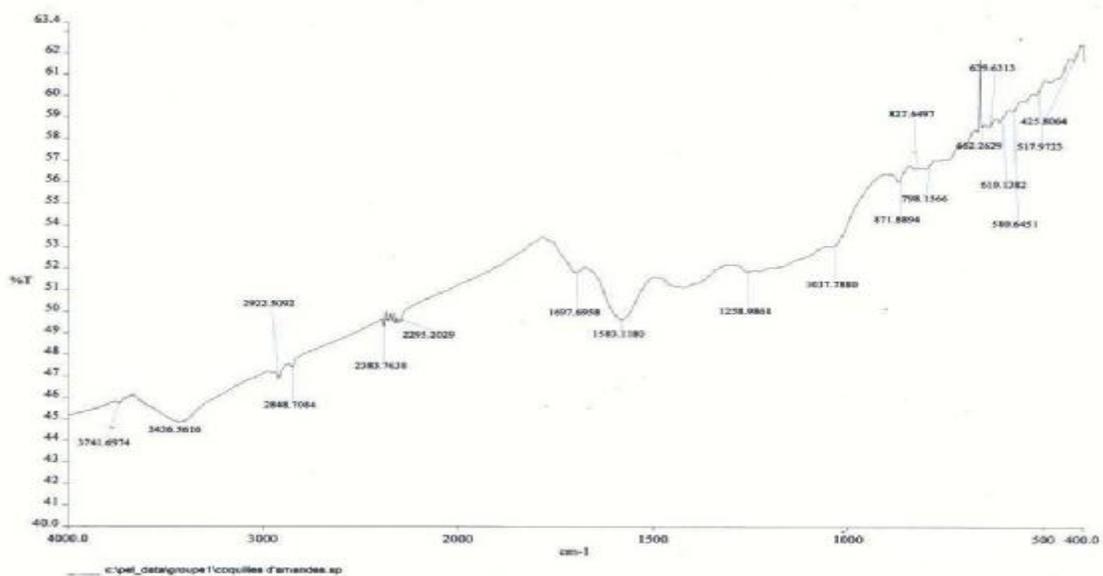


Figure 3.3: Spectre IR du CAC

d. Les coquilles de noix calcinées CNC

- une bande à 1705.0691cm^{-1} due à la vibration de valence de la fonction carbonyle [56].
- une bande à $1594.2279\text{-}1433.003\text{ cm}^{-1}$ qui correspond vibration de valence C=C aromatique et C=O de cétones conjuguées liées par de fortes liaisons d'hydrogène.
- Les bandes à 877.219 cm^{-1} , 764.9769 cm^{-1} , 646.2411cm^{-1} et à 580.6451 cm^{-1} qui sont due à la distribution para des cycles aromatiques ou à la déformation de la liaison C-H [57].
- Les bandes à 531.6312 cm^{-1} , 483.1359 sont due à la distribution para des cycles aromatiques.

e. Le Kaolin brut

Le spectre présenté sur la figure 3.5 montre que le kaolin possède les bandes d'absorptions suivantes:

- une bande à 3629 cm^{-1} due à la vibration de la fonction OH.
- une bande 1650.79 cm^{-1} due à la vibration de valence C=O de groupes amides et quinone et peut être C=O de cétone lié par liaison hydrogène.
- Les bandes à 1116.6 cm^{-1} et 917.96 cm^{-1} sont due à la vibration de valence de Si-O des silicates.

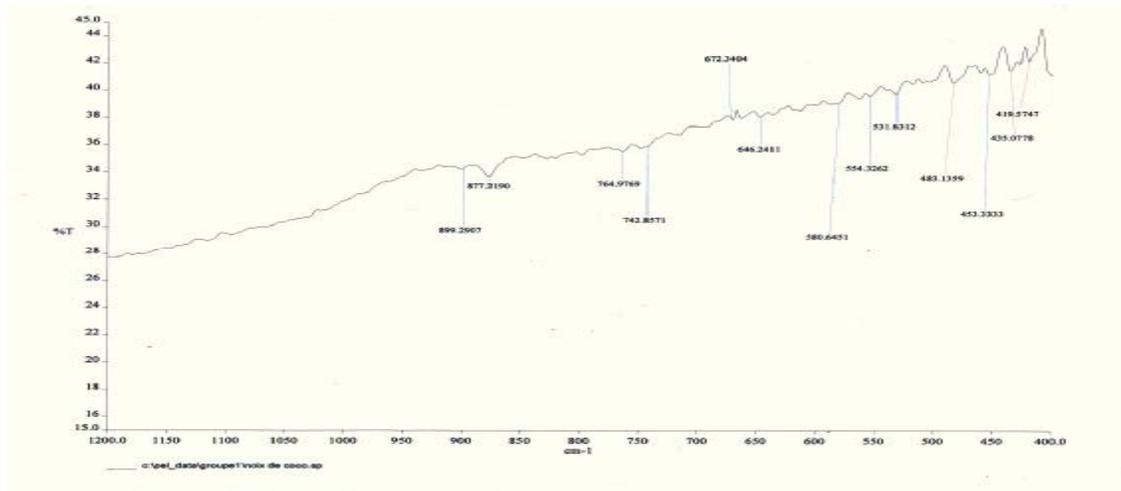
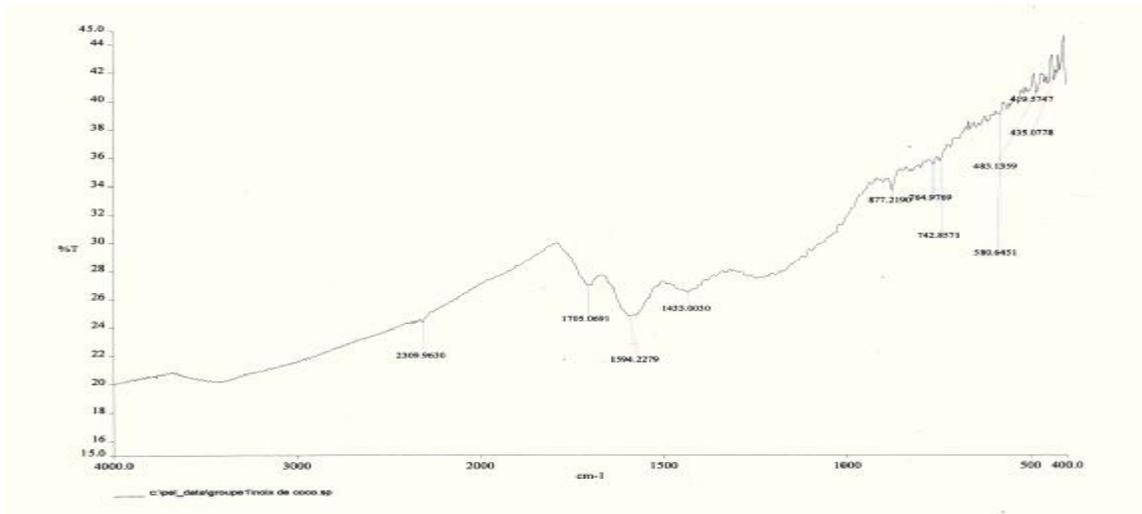


Figure 3.4 Spectre IR du CNC

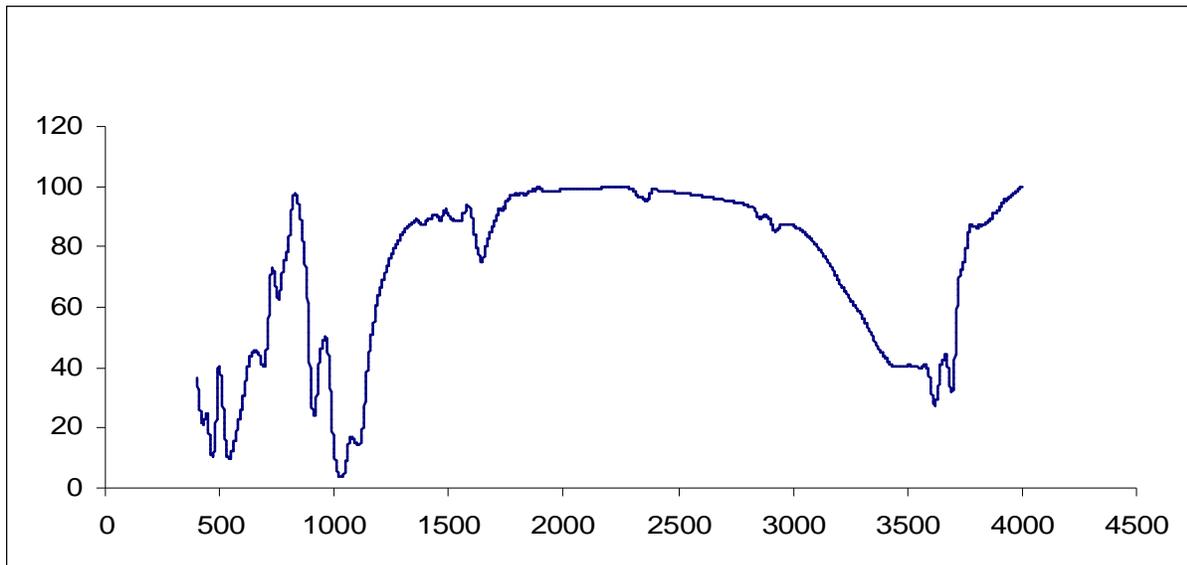


Figure 3.5 Spectre IR du kaolin

3.1.3 Conclusion

Les résultats de IR pour les quatre charbons préparés à partir des différents déchets d'agro-alimentaires, confirment l'existence des fonctions superficielles comprenant l'oxygène, ce qui a permis d'appliquer la méthode de Boehm pour leur dosage. Les étapes de cette méthodes sont montrées en considérant comme exemple un échantillon de charbon issu de la calcination des déchets de céréales (DCC).

3.2 Identification et dosage des fonctions de surface

Clairement, la concentration et la nature des sites a une influence sur le phénomène de rétention comme rapporté et confirmé dans la littérature [58]. Par conséquent, il a été procédé à l'identification et le dosage des fonctions superficielles par différentes méthodes. La technique de Boehm [54, 55] généralement utilisée pour le charbon actif a été testée en premier.

3.2.1 La méthode de Boehm

a. Principe

La méthode consiste à doser les fonctions oxydes en utilisant des bases de force croissante telles que l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), le carbonate de sodium (Na_2

CO₃), la soude (NaOH) et l'éthanoate de sodium (NaOC₂H₅). Ces bases de concentration 0.1mol/l sont mises au contact de l'échantillon et agitées pendant au moins 16 heures, comme recommandé dans [58,45]. Les constantes de dissolution des acides correspondants sont respectivement : Pk_{a1}=6.4 ; Pk_{a2}= 10.3 ; Pk_{a3}= 15.7 ; Pk_{a4}= 20.6.

Les teneurs des groupes acides sont obtenues comme suit :

1. La quantité de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) consommée correspond à la réaction de salification des groupements d'acides carboxyliques forts (2-COOH voisins).
2. La différence de salification entre Na₂ CO₃ et NaHCO₃ correspond à la concentration de la fonction lactone.
3. La différence de salification entre NaOH et Na₂ CO₃ correspond à la concentration de la fonction phénol.
4. La concentration de la fonction quinone est donnée par la différence de salification entre NaOH et NaOC₂H₅.

Le dosage de l'excès de base est réalisé par un acide fort (HCl 0.1 mol/l).

Pour les fonctions superficielles basiques chromene et pyrone, l'échantillon est agité avec l'acide chlorhydrique HCl 0.1 mol/l et l'excès d'acide est dosé par NaOH 0.1mol/l.

b. Résultats

Les résultats du dosage sont présentés dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 Teneur en fonction superficielle des DCC

Fonction	Fonctions acides				Fonctions basiques
	carboxylique	lactone	phénol	quinone	
Concentration meq/g	0	1.42	1.58	5.6	1.24
Total meq/g		8.6			1.24

Le résultat de ce dosage montre que les fonctions prédominantes à la surface du charbon issu des déchets de céréales sont de type acide.

3.2.2 Méthode de titrage [59,60].

Une deuxième méthode a été également utilisée pour le dosage des sites de surface des oxydes. Elle a été testée sur le DCC.

La méthodologie consiste en une comparaison des courbes de titrage du système charbon (0.5g) -électrolyte NaNO_3 0.01M (50 ml) à celle de NaNO_3 seul. Le titrage est effectué par un acide HNO_3 0.1M et/ou une base NaOH 0.1M. L'utilisation de NaNO_3 , a été suggérée dans [44] pour garder la force ionique constante. Le pH et la conductivité sont mesurés par un instrument de type MultiLine P4 SET. La suspension, charbon plus électrolyte est continuellement agitée durant 2 à 5 minutes entre chaque deux additions d'acide ou de base pour la stabilisation du pH. Les expériences ont été faites après des temps d'agitation de 5 minutes, 30 minutes et 20 heures. Les courbes obtenues ont été superposées indiquant que l'équilibre de surface est atteint rapidement.

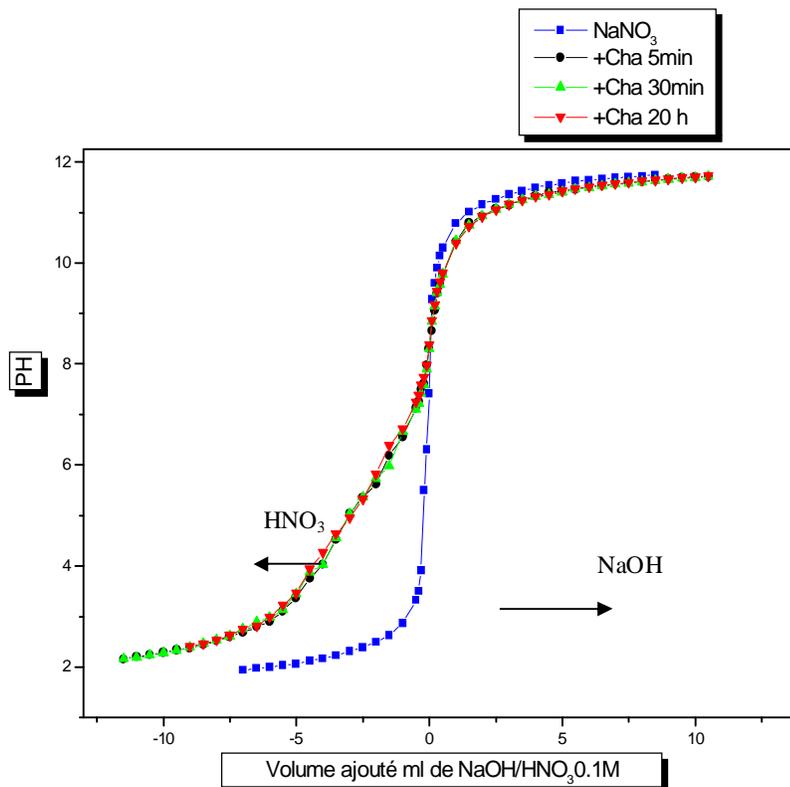


Figure 3.6: Courbe de titrage expérimentale de 500 mg de charbon dans 50 cm³ de NaNO₃ (0.01M)

D'après l'allure de la courbe de titrage, il peut être constaté que la surface a un caractère acide, de par la différence très nette entre les pentes de courbes pour les deux cas (NaNO_3 seul et en présence de charbon).

La concentration en site est obtenue en procédant de la manière suivante : en comparant la courbe de titrage d'un système charbon- solution à celle de la solution de nitrates de sodium seule, les nombres d'ions H^+ et de OH^- consommés à saturation par la surface, peuvent être déterminés. Les résultats sont montrés sur les figures 3.7.a & b.

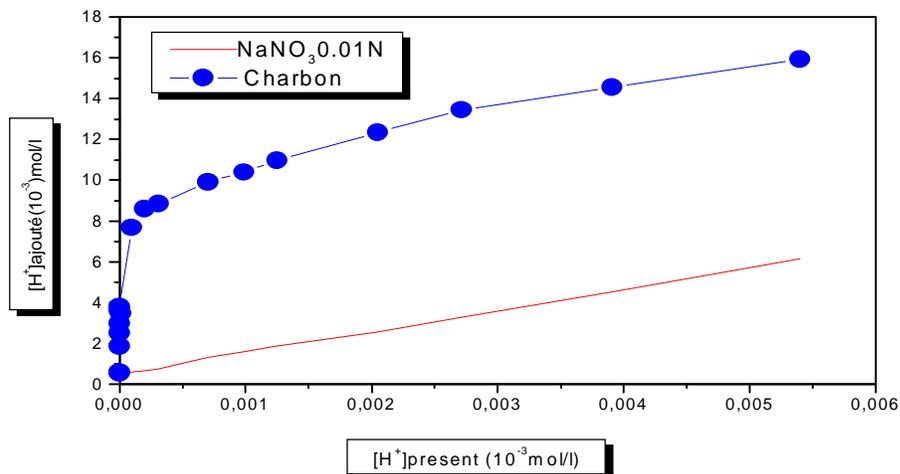


Figure 3.7 a: Courbe de saturation de la surface du charbon par H^+

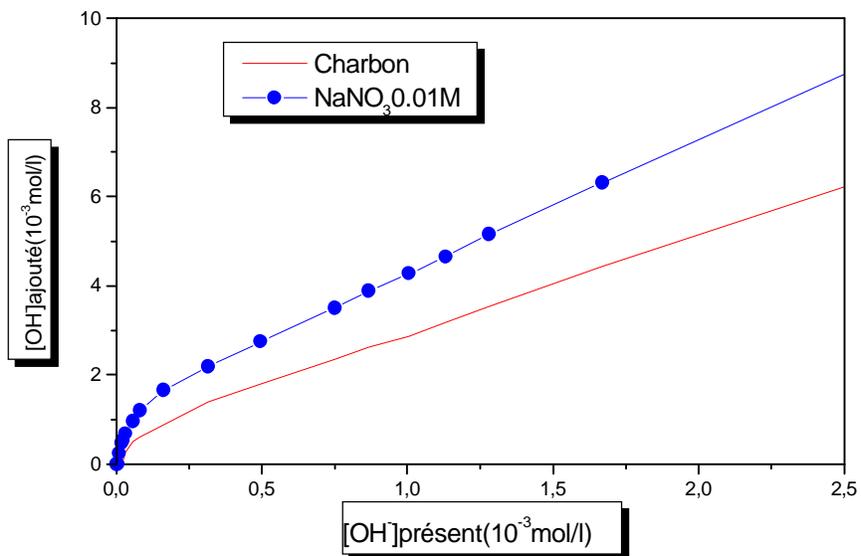


Figure 3.7b: Courbe de saturation de la surface du charbon par OH^-

Sachant que :

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] \text{ sorbés à la saturation} &= [\text{H}^+] \text{ ajoutés à saturation} - [\text{H}^+] \text{ libres à saturation} \\
 [\text{OH}^-] \text{ consommés à saturation} &= [\text{OH}^-] \text{ ajoutés à saturation} - [\text{OH}^-] \text{ libres à saturation}
 \end{aligned}$$

permet d'obtenir $[\text{H}^+]_{\text{saturation}} = 8.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ et $[\text{OH}^-]_{\text{saturation}} = 1.97 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, pour 500 mg de charbon en suspension dans 50 cm^3 de solution, ou $[\text{S}_\text{H}] = 0.87 \text{ meq/g}$ et $[\text{S}_\text{OH}] = 0.197 \text{ meq/g}$.

3.3 Techniques de caractérisation de la texture

La texture d'un matériau solide est définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme de ses pores, ainsi que la distribution de la taille des diamètres poreux.

L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption. La classification des pores d'après IUPAC prend comme paramètre la largeur des pores (Tableau 3.2). Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter l'analyse par des méthodes microscopiques telle que le MEB (microscopie électronique à balayage).

Tableau 3.2: Classification des pores [31]

	Largeur	Indications supplémentaires
Micropores	Moins de 20Å	Potentiel d'interaction plus grand que pour les mésopores et les macropores.
Mésopores	Entre 20Å et 500Å	Présence d'hystérésis dans l'isotherme d'adsorption, due à la condensation capillaire
Macropores	Plus de 500Å	Pores très grands, pas de phénomène physique particulier.

3.3.1 Taille des pores

a. Détermination du volume poreux

Le volume total des pores est la grandeur la plus simple à mesurer, différentes méthodes ont été utilisées, telles que celle de Dubinin-Radushkevich (DR), de Horvath-Kawazoé (HK) et de BJH. Ces dernières sont décrites comme suit :

a.1 Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)

Dubinin -Radushkevich ont développé une équation empirique applicable au remplissage des volumes microporeux du charbon exprimée comme suit [61] :

$$V = V_m \exp \left[- \left(\frac{A}{b E_0} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

Où

V : la quantité adsorbée à P/P_0 ,

V_μ : le volume microporeux

A : le potentiel d'adsorption

E_0 : l'énergie caractéristique d'adsorption de la vapeur référence.

β : le coefficient d'affinité (il prend la valeur 1 quand il s'agit de la vapeur référence).

En combinant cette équation avec celle de Polanyi [62]

$$V_{PM} \frac{x_{\max}}{d_l} \quad (3.2)$$

Avec d_l densité de l'adsorbat à l'état liquide, V_p le volume total des pores et x_{\max} , la quantité de gaz adsorbé (adsorbat), on obtient:

$$\ln V = \ln V_m - D \left[\ln (P/P_0)^2 \right] \quad [63]$$

(3.3)

Où D est le facteur de fonction de la taille des particules.

Le tracé de $\ln V = f \left[\ln (P/P_0)^2 \right]$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\ln V_\mu$, ce qui permet d'accéder au volume microporeux V_μ

a.2 Méthode de Horvath-Kawazoé (HK)

Cette méthode est basée sur le modèle d'Everett et Powell [64] qui décrit le potentiel d'énergie d'une molécule entre 2 plans parallèles constitués de graphite. Pour Horvath- Kawazoé, la distance entre ces plans constituant le pore, peut être remplie par le gaz. Ces interactions donnent naissance à un potentiel qui est fonction de la pression relative, comme suit :

$$V/V_m = f (L - dA) = g(P/P_0) \quad (3.4)$$

Où

f et g : des fonctions implicites,

L : la distance entre les noyaux des couches parallèles du pore

dA : le diamètre de la molécule de l'adsorbat

V : le volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieure à $(L-dA)$

V_m : le volume maximum adsorbé dans les pores et qui correspondrait à $P/P_0=0.99$.

Ainsi, chaque valeur de (L-dA) correspond à une pression bien déterminée, permettant d'obtenir aisément une distribution de la taille des micropores à condition de respecter la limite d'utilisation où dA doit être comprise entre (0.35 et 1.34 A°).

a.3 Méthode de -t-

De Boer compare, aux mêmes pressions relatives, les volumes adsorbés sur l'échantillon à examiner aux épaisseurs t des couches adsorbées sur un échantillon de référence, connu en surface spécifique et de préférence de nature chimique identique (même chaleur d'adsorption)[65].

Les valeurs obtenues concernant les volumes des pores et leurs dimensions (rayon et largeur) sont montrées dans les tableaux suivants :

Tableau3.3: Résultats des volumes des pores

Support Méthode	DCC	CA C	CCC	CNC	Kaoli n
-t- (cm ³ /g)	-	0.10 18	0.0280 9	0.0658 4	0.00
DR (cm ³ /g)	-	0.15 84	0.0519 2	0.00	0.031 48
HK (cm ³ /g)	-	0.14 54	0.0464	-	0.022 452
SF (cm ³ /g)	-	0.14 67	0.0469 3	-	0.025 14

Tableau 3.4: Détermination des Dimensions des pores (rayons + largeur)

Support Méthode	DCC	CA C	CCC	CNC	Kaoli n
Largeur des micropores DR (Å)	-	75.6 2	86.50	0.00	127.7
Largeur des pores HK(Å)	-	17.2 3	17.27	-	19.33
Diamètre des pores SF(Å)	-	32.7 6	32.39	-	35.52

On constate que le CAC, CCC et le kaolin possèdent des micropores et des mésopores, mais les pores formés lors de la calcination des CAC sont plus volumineux que ceux des autres supports.

3.3.2 Aire spécifique de la surface

La connaissance de l'aire spécifique de la surface, appelée aussi aire massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quel que soit le domaine d'application: catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noir de carbone, charbons actifs. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci

sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux. A titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de 1000 m²/g), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas de surfaces spécifiques supérieures à 1 m²/g.

a. Définition

L'aire spécifique de surface d'un échantillon de matériau de m kg est la somme des aires de toutes les particules contenues dans cet échantillon. En conséquence, l'aire spécifique de surface dépend évidemment de la forme des particules mais surtout de leurs dimensions. L'aire spécifique de surface est d'autant plus grande que les particules sont petites.

b. Principe

La détermination de l'aire spécifique de surface repose sur l'utilisation du phénomène d'adsorption de molécules non ionisées à partir d'une phase gazeuse ou liquide. Des isothermes d'adsorption sont obtenues dans certaines conditions expérimentales et l'application de formalismes théoriques permet de calculer la quantité de molécule adsorbée formant une couche monomoléculaire sur les surfaces étudiées. Les étapes de la détermination sont les suivantes :

- 1- obtention d'une isotherme d'adsorption d'une substance appropriée;
- 2- calcul, à partir de la quantité adsorbée, du nombre de molécules correspondant à une couche monomoléculaire;
- 3- calcul de l'aire couverte par la couche monomoléculaire selon l'expression:

$$\text{Aire} = \text{nombre de molécules} \times \text{aire projetée d'une molécule.}$$

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme.

c. Méthodes

§ L'isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir peut s'exprimer comme suit [31]:

$$V = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (3.5)$$

Soit encore en transformant l'équation :

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{b V_m} \quad (3.6)$$

En traçant graphiquement P/V , en fonction de P , une droite de pente $1/V_m$, et d'ordonnée à l'origine $1/bV_m$ est obtenue, d'où le volume de la monocouche. L'incertitude de cette méthode provient du fait que la monocouche peut être localisée ou mobile. Le dernier cas donne une valeur proche de la réalité.

§ L'isotherme de B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller)

La méthode consiste à écrire l'équation de B.E.T sous la forme [31]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.7)$$

Où C est une constante caractéristique du système gaz- solide étudié.

Similairement le tracé de $P/V(P_0-P)$, en fonction de P/P_0 , donne une droite de pente $(C-1)/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$.

L'équation B.E.T donne de bons résultats en accord avec l'expérience, surtout dans le domaine; $0.05 < P/P_0 < 0.35$.

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante:

$$S = n \cdot S_m / m$$

Où:

S : Surface spécifique de l'échantillon (m^2/g)

n : Nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche.

S_m : Surface occupée par une molécule de gaz (m^2).

m : La masse de l'échantillon (g)

$$S = [(N \cdot V_m / 22214) S_m]$$

$$S (m^2/g) = X_m \cdot N \cdot S_m / M_m \cdot m$$

Où:

V_m : Le volume occupé par une mono couche

X_m : la quantité occupée par une monocouche

N : Le nombre d'Avogadro

M_m : La masse moléculaire du gaz (g/mol)

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, même si elles sont parfois remises en cause. Pour une température égale à $77^\circ C$, la molécule d'azote est caractérisée par une surface 16.2 \AA^2 , celle du Krypton de 20.2 \AA^2 et celle de l'argon de 16.6 \AA^2 .

d. Résultats

Les mesures des aires spécifiques de surface des différents supports ont été réalisées en utilisant cinq méthodes différentes, celle de BET, de l'aire de surface de Langmuir, de l'aire de surface externe (ASE), de l'aire de surface des micropores (ASM) et de l'aire des micropores (AM). Les résultats sont montrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.5: Aires spécifiques des différents supports

Support Méthode	DCC	CC C	CAC	CNC	Kaol in
BET (m²/g)	54.7	95.2 7	290.0	249.3	62.8 2
Langmuir (m²/g)	-	152. 0	460.1	348.5	109. 0
ASE (m²/g)	-	44.7 3	106.7	112.3	62.8 2
ASMP (m²/g)	-	50.5 5	183.3	137.0	0.00
AMP (m²/g)	-	146. 1	445.9	0.000	88.5 7

On constate que le charbon préparé à partir des coquilles d'amandes CAC possède la plus grande surface spécifique. Ce résultat est en accord avec celui de la taille des pores, par le fait que le CAC est le plus poreux des supports préparés.

3.3.3 Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface.

a. Définition

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de [microscopie](#) basée sur le principe des [interactions électrons - matière](#). Un faisceau d'[électrons](#) balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines [particules](#). Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI^e [siècle](#), un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm à 20 nm.

b. Principe

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un *balayage* du même type que celui de la [télévision](#). Les lentilles électroniques, qui sont généralement des [lentilles magnétiques](#) et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un [canon à électrons](#) et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de [détecteurs](#) permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de [pompes à vide](#).

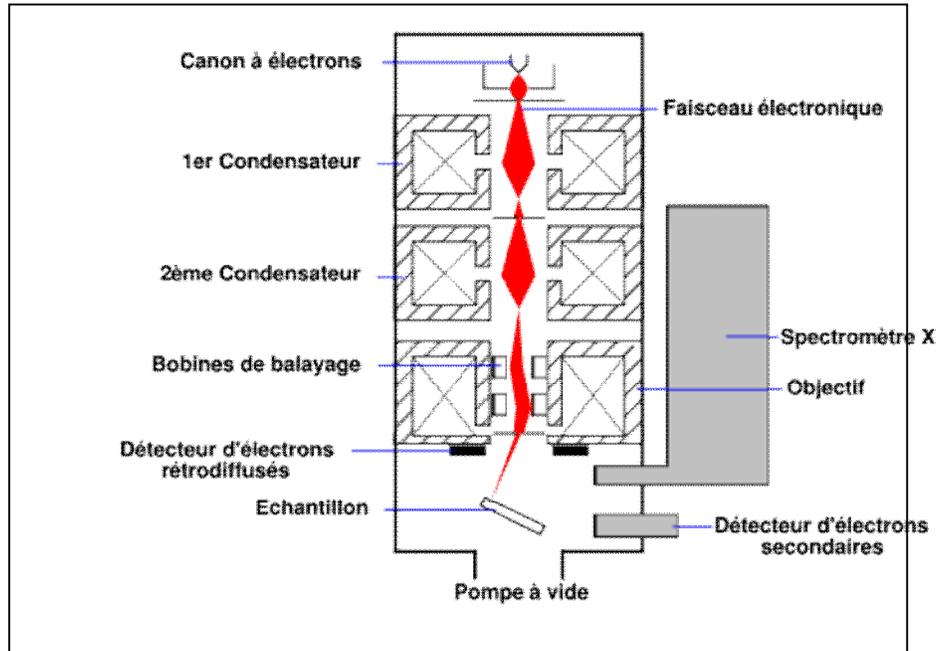


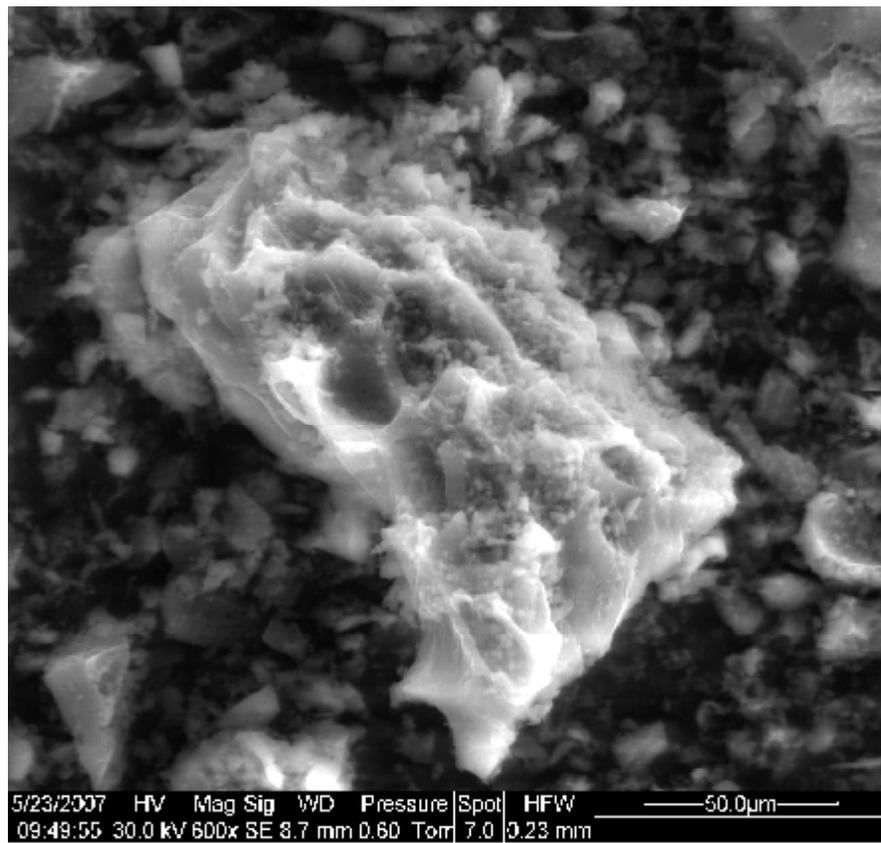
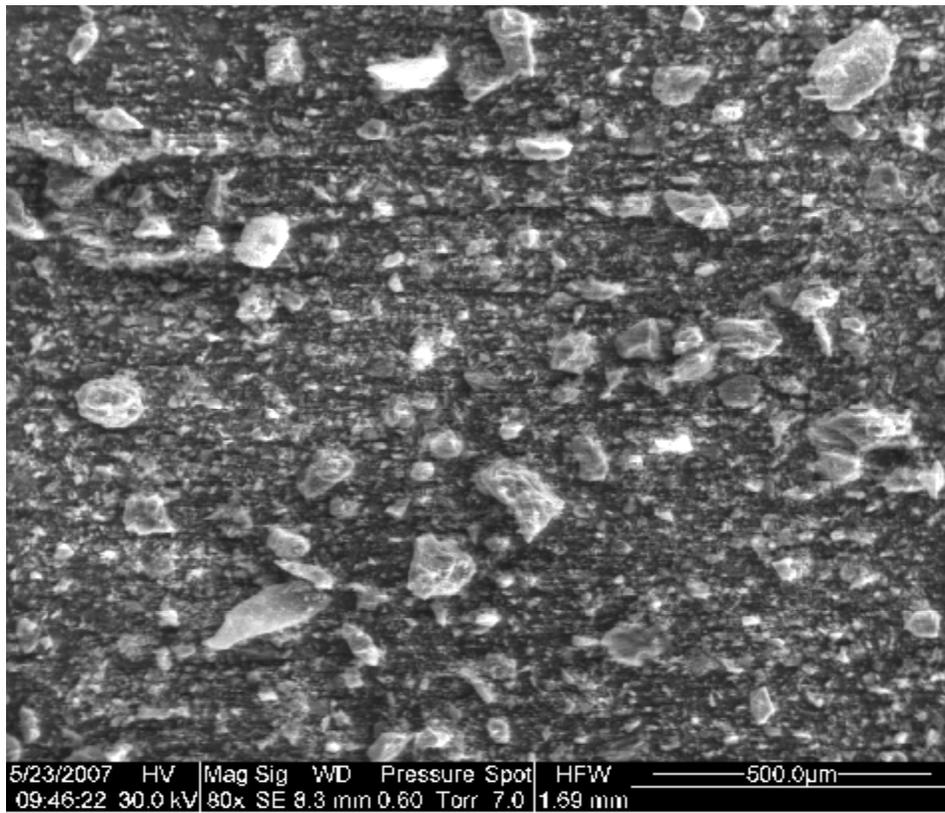
Figure 3.8: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie).

c. Résultats

L'analyse des différents supports a été réalisée au laboratoire des procédés chimiques, Technopole de Bordj Cedria (Tunisie). Les images recueillies sont présentées ci-dessous.

c.1 Les coquilles de cacahouète calcinées CCC

L'observation du CCC au microscope électronique à balayage montre qu'il présente une structure poreuse très hétérogène.



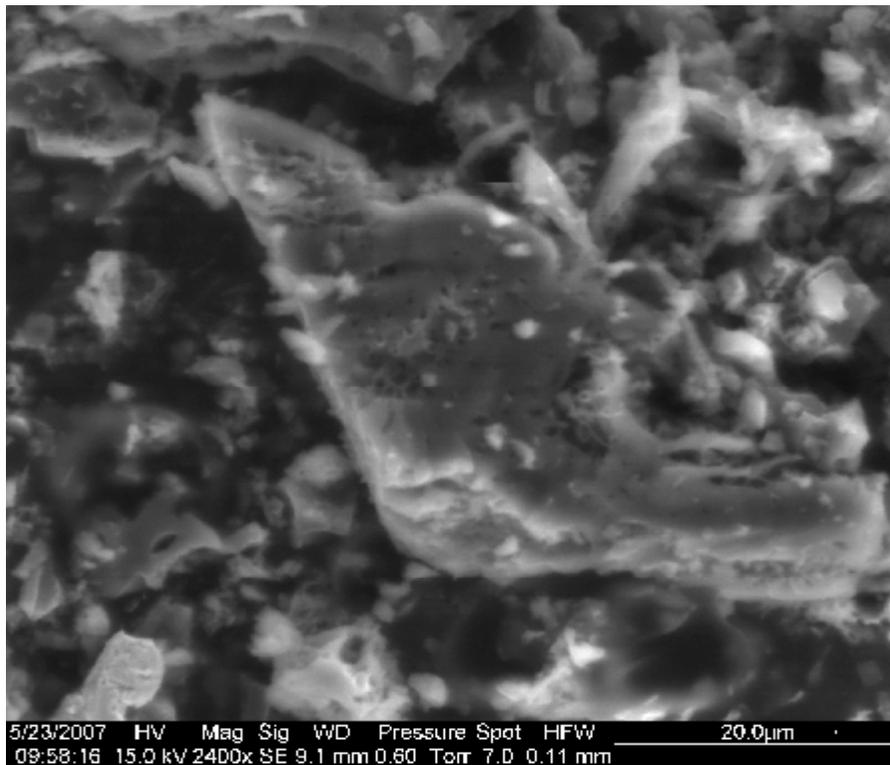
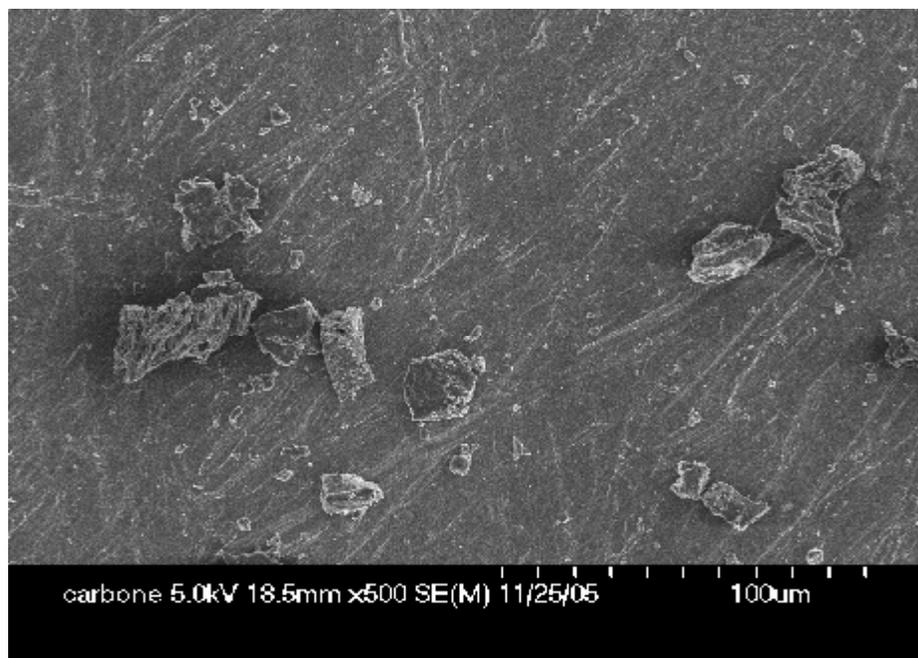
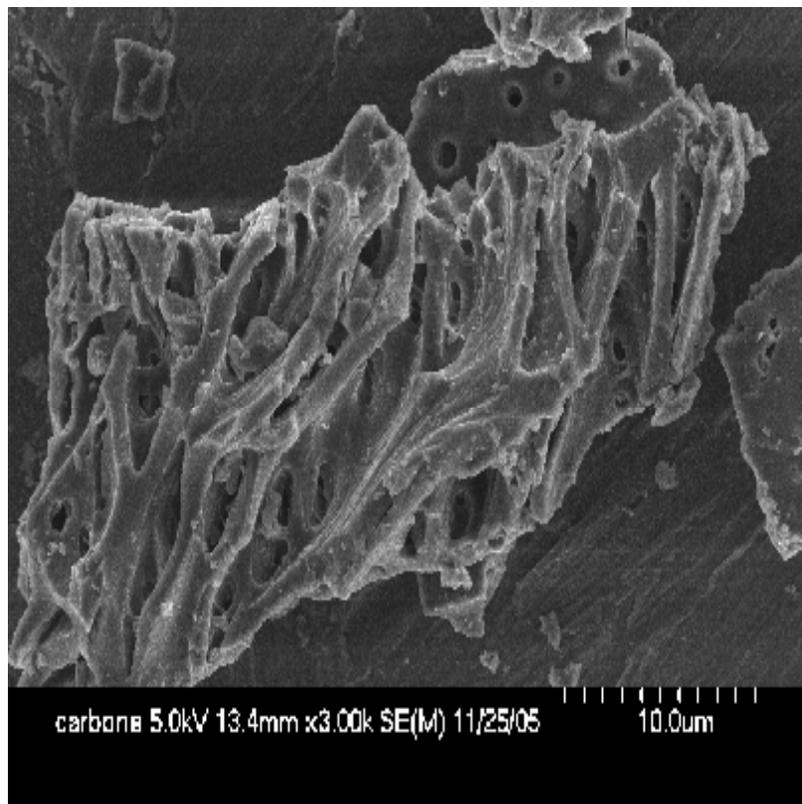
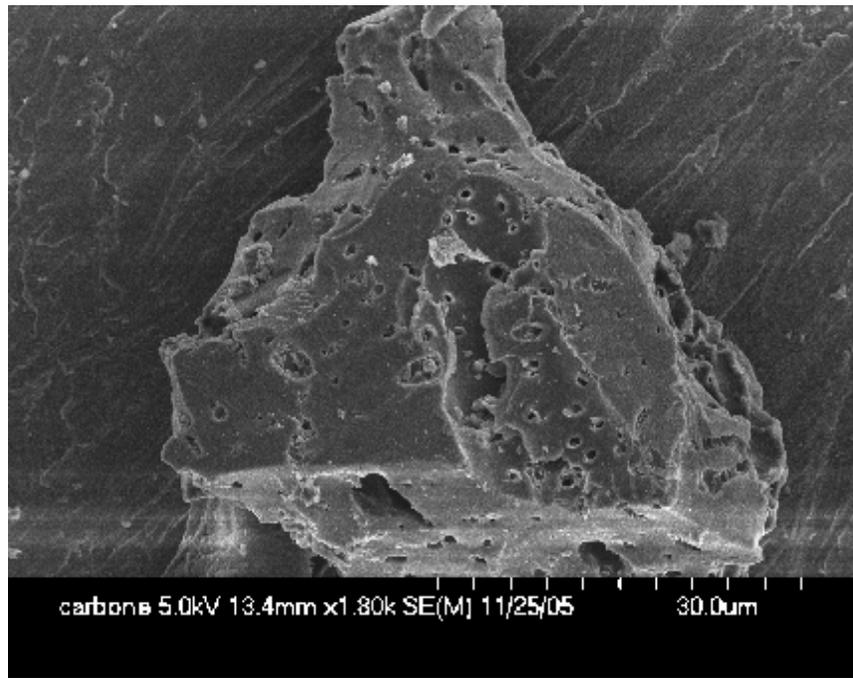


Figure 3.9: Planche photographique du CCC au MEB

c.2 Les coquilles d'amendes calcinées CAC





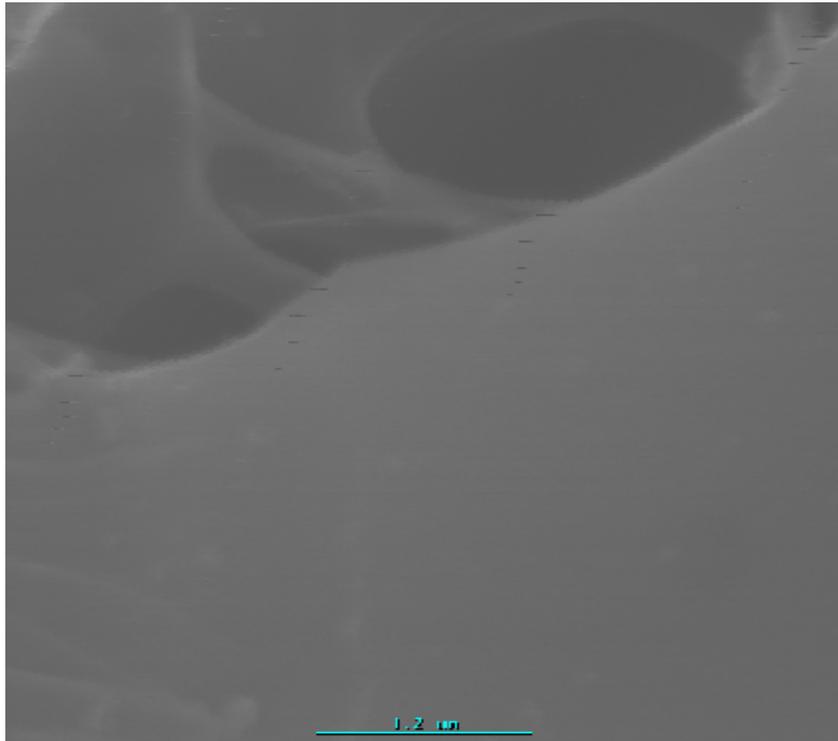
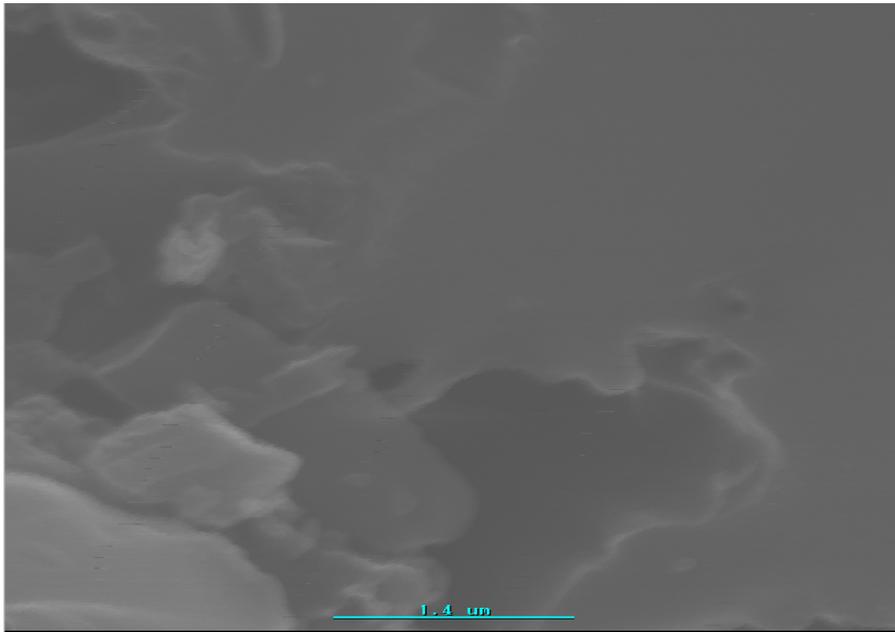
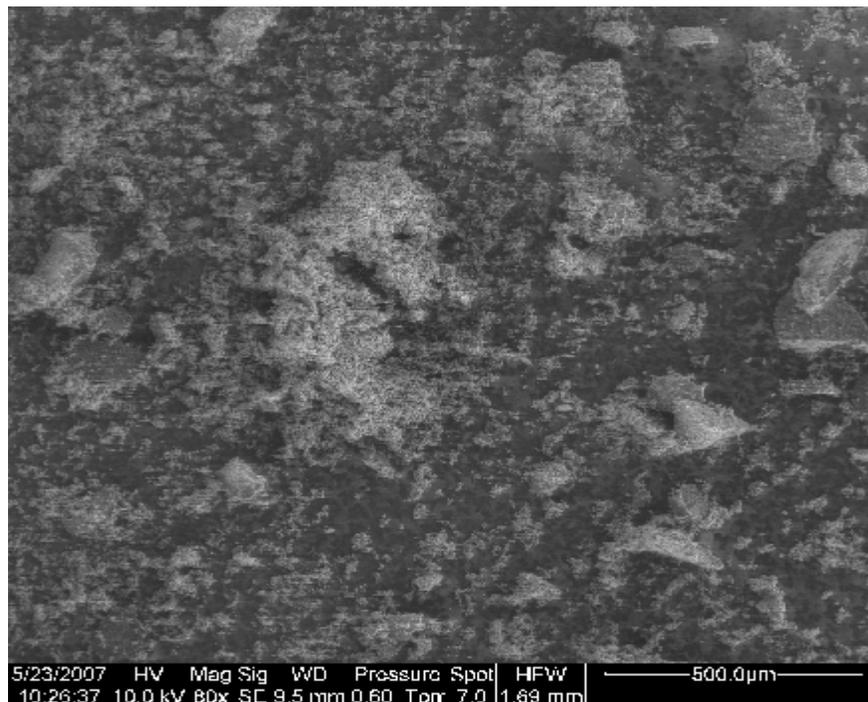


Figure 3.10: Planche photographique du CAC au MEB

Les micrographies d'échantillon de CAC nous permet de voir la forme et la surface des grains (100 μ m), on remarque sur le fragment illustré par la deuxième figure (30 μ m) des pores fins de taille différente, un grossissement plus élevé montre la continuité des cavités au sein des pores. On peut conclure que le CAC possède une structure ouverte dont on peut noter la très grande hétérogénéité de forme et dimension.

c.3 Les coquilles de noix calcinées CNC

Les observations en MEB de CNC illustrées par les figures ci-dessus montre qu'un fragment de CNC est constitué de petites particules qui sont de faible porosité par rapport au CCC et CAC.



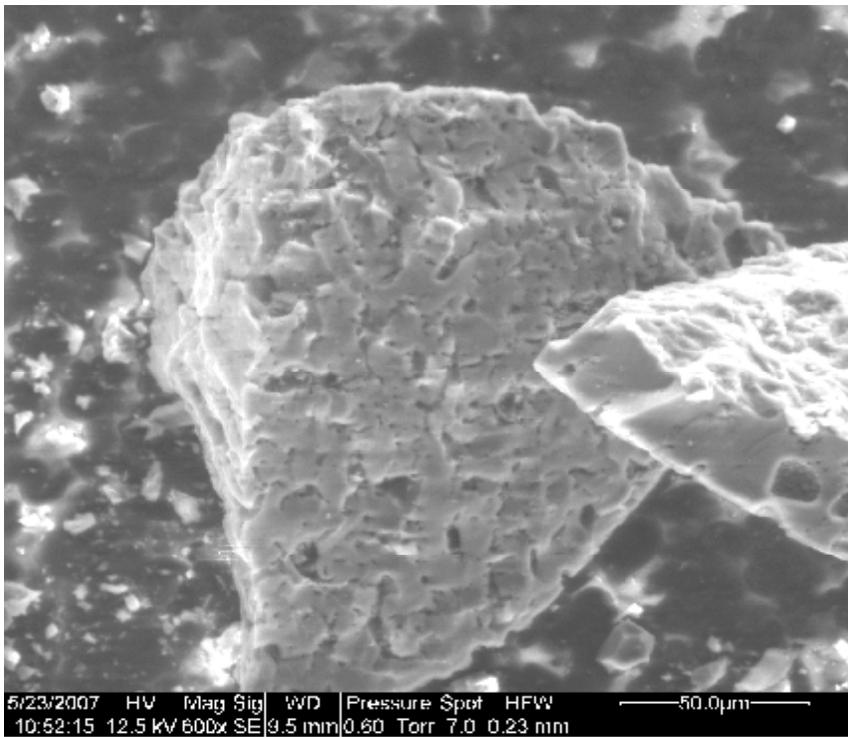
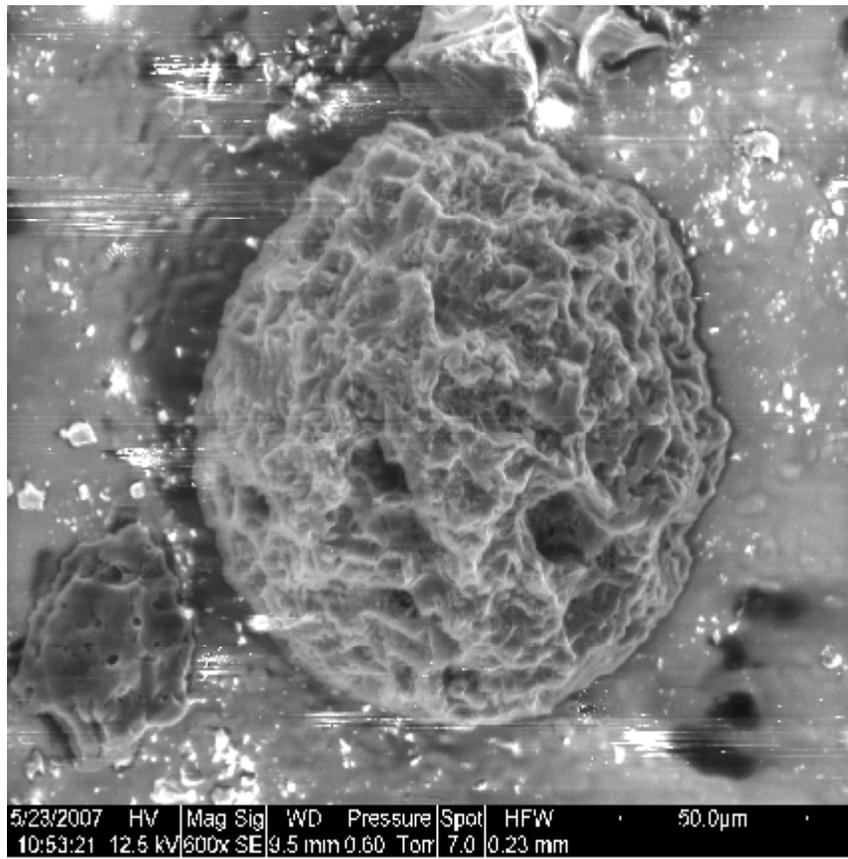
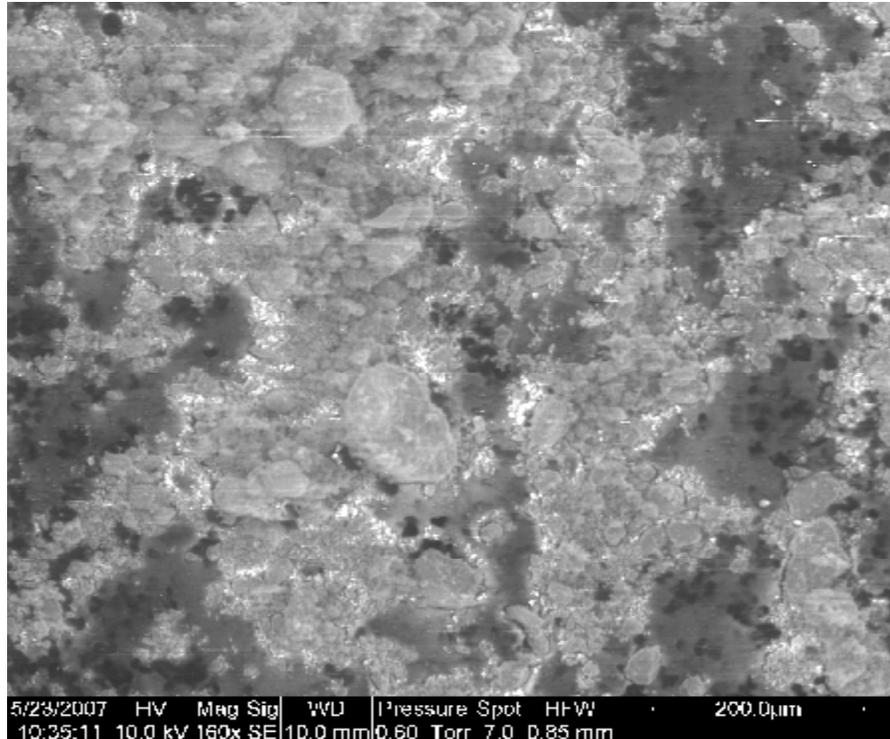


Figure 3.11: Planche photographique du CNC au MEB

c.4 Kaolin brute

Les observations au microscope électronique à balayage, faites sur le kaolin, montrent la présence d'une structure tachée des agrégats des grains de la kaolinite de forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (20 μm), nous observons des gros cavités de forme irrégulière.



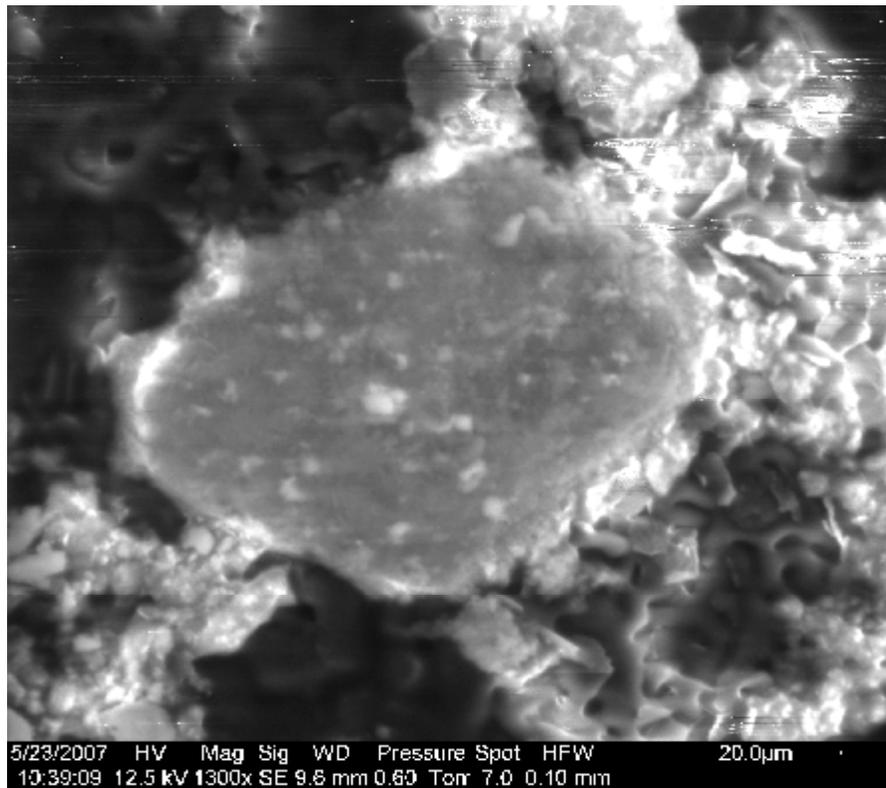
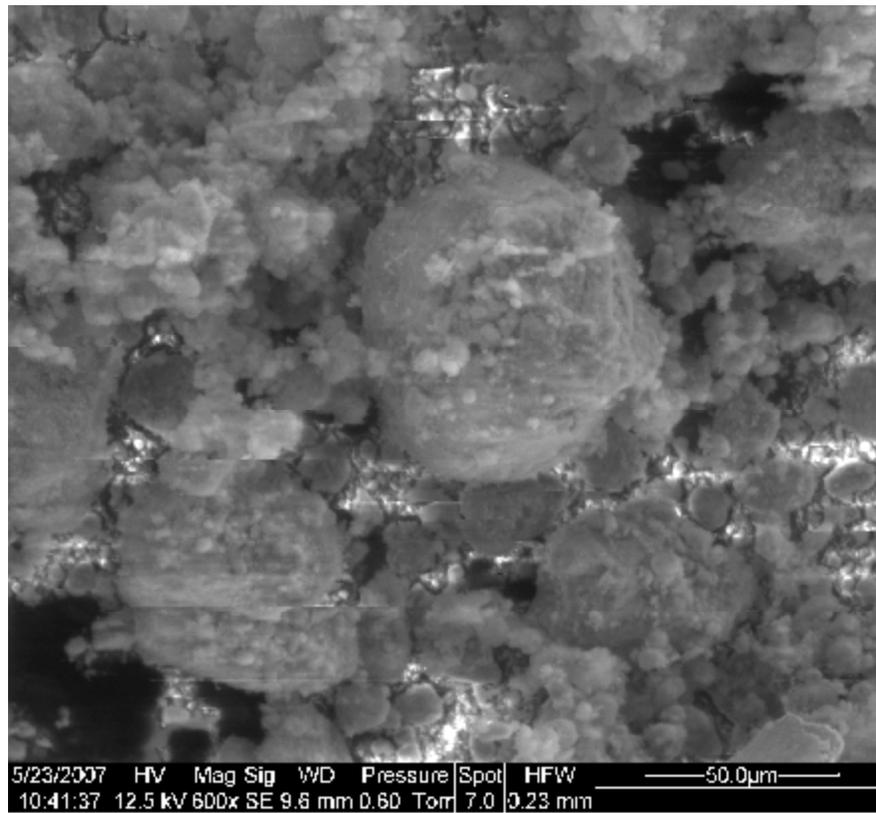


Figure 3.12: Planche photographique du kaolin au MEB

3.3.4 L'analyse par la diffraction des rayons X

a. Définition

A la suite de la découverte des rayons X par Rontgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux dans le but de mettre en évidence les atomes constituant les molécules et ainsi confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912 le physicien Laüe détermina grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X [66]. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

Par définition la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

b. Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

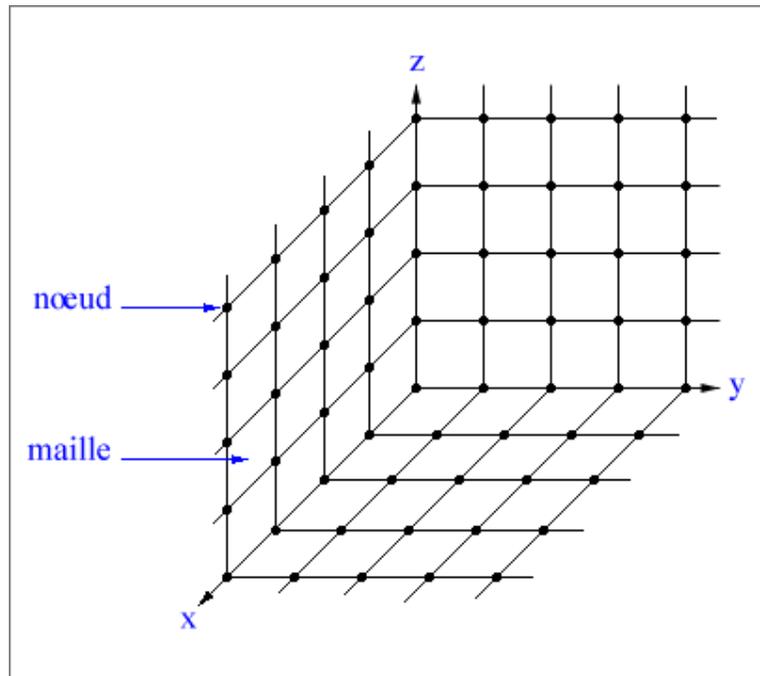


Figure 3.13: Organisation tri périodique d'un cristal

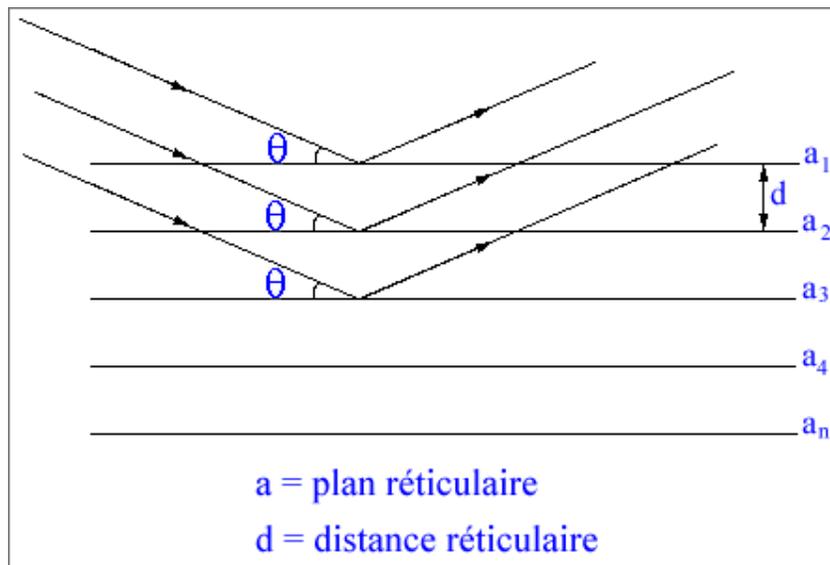
Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans. Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff [67] : on l'appelle **la relation de Wulff-Bragg**. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{(hkl)}}$$

$$\text{ou encore } n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta$$

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés.



Principe de la loi de Wulff-Bragg

Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique.

c. Résultats

En vue de déterminer la composition des différents supports, des analyses par diffraction au RX ont été effectuées.

c.1 Déchet de céréales calcinées DCC

La superposition du spectre obtenu aux fiches normalisées ASTM a indiqué la présence des éléments suivantes : C, O, S, K, Na, Ca, Mg.

Pour une quantification de ces éléments, une quantité connue du support est mise en contact avec de l'eau distillée pendant 16 heures, les espèces détectés précédemment sont dosés dans le filtrat par différentes méthodes. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau 3.6 Bilan ionique du DCC

Espèces	Mg	Ca	K	Na	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	C _T	N	CaCO ₃
Mg/g	8 .037	0.561	11.62	7 .5	0 .0305*	0.58*	2.35*	38*	4 .1*	19*

* : Les éléments correspondants ont été analysés au niveau du laboratoire de l'ANRH de Constantine

Tableau 3.7: composition du CAC

Composé	Nom minéral	Non chimique	Densité calculée g/cm ³	Densité mesurée g/cm ³
CaCO ₃	Calcite	Carbonate de calcium	2.71	2.71

Tableau 3.8: Composition du CCC

Co mposé	Nom minéral	Non chimique	Densité calculée g/cm ³	Densité mesurée g/cm ³
CaC O ₃	Calcite	Carbonate de calcium	2.71	2.71
UO ₂		Oxyde d'uranium	10.96	10.90
SiO ₂	Quartz	Oxyde de silicone	2.65	2.66
Al ₂ O ₃	alumine	Oxyde d'aluminium	3.99	4.05

Tableau 3.9: Composition du CNC

Co mposé	Nom minéral	Non chimique	Densité calculée g/cm ³	Densité mesurée g/cm ³
CaC O ₃	Calcite	Carbonate de calcium	2.71	2.71
FeO 3	Hématite	Oxyde de Fer	5.26	
Si	Quartz	Silicone	2.33	

Tableau 3.10: Composition du kaolin

Co mposé	Nom minéral	Non chimique	Densité calculée g/cm ³	Densité mesurée g/cm ³
CaC O ₃	Calcite	Carbonate de calcium	2.71	2.71
UO ₂		Oxyde d'uranium	10.96	10.90
FeO 3	Hématite	Oxyde de Fer	5.26	5.26

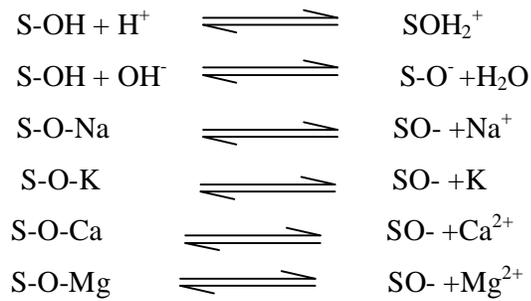
3.4 Conclusion

Les analyses effectuées sur le charbon ont permis d'avoir une idée sur la structure de sa surface, la nature des fonctions superficielles. Leur dosage indique que les fonctions prédominantes sont de type acide.

En comparant les concentrations des fonctions superficielles obtenues par la méthode de Boehm avec celle de la méthode de titrage, une grande différence est constatée. Ceci est probablement dû à la détermination de la concentration des H^+ par le pH qui n'est pas fiable.

L'analyse par RX montre la présence des cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) sur la surface du charbon ce qui indique que certaines fonctions de surface ont la forme de sel alcalin ($R O^- Na^+$) [68].

Les réactions de surface suivantes illustrent le comportement probable du support :



CHAPITRE IV

*ETUDE EXPERIMENTALE DE LA
RETENTION DES CATIONS
METALLIQUES*

CHAPITRE 4

Etude expérimentale de la rétention des cations métalliques

4.1 Introduction

Comme mentionné auparavant, la rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, les liaisons chimiques de complexation avec les groupes fonctionnels de surface, ou formation d'hydrate sur la surface [69,70].

Après une confirmation de l'efficacité et de l'affinité des supports utilisés pour les quatre métaux considérés, une approche est proposée en vue d'une part de comprendre et identifier le mécanisme de rétention de ces espèces métalliques en prenant comme exemple l'élimination du cuivre sur les DCC, et d'autre part, dans le cas où le processus de rétention est une adsorption, une démarche détaillée en vue de sa caractérisation est suivie, prenant l'exemple de la rétention du cadmium par les CAC.

4.2 Etude de l'effet de quelques paramètres sur les rétentions du cuivre et du cadmium

En premier l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité de rétention est entamée, complétant une étude déjà réalisée sur l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par un type de sous produit agricole similaire [71]. Cette dernière a permis de déterminer les valeurs optimales de chaque paramètre pouvant influencer la capacité d'adsorption pour atteindre un rendement assez élevé et qui sont comme suit:

- Un temps d'équilibre de 30 minutes;
- Une vitesse d'agitation de 600 tr/min;
- Un rapport de 0.5g du support /50 ml de la solution (10g/l)
- Une solution de pH égal à 6 (l'élimination est négligeable à faible pH).
- Un diamètre de grains inférieur à 0.125 mm.

4.2.1 Le cuivre

4.2.1a. L'effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des isothermes d'adsorption. On étudie ce paramètre dans le cas de la rétention du cuivre par les déchets de céréales calcinés (DCC) et les coquilles d'amandes calcinées (CAC).

La forme des courbes représentées sur la figure 4.1 est typique des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative. L'équilibre est atteint plus rapidement pour les CAC (5 minutes) que les DCC (10 minutes). Ainsi les CAC présentent une capacité d'adsorption plus importante ($Q_e=0.9984\text{mg/g}$) que les DCC ($Q_e=0.84\text{mg/g}$). On constate que le cuivre présente une bonne affinité pour les CAC.

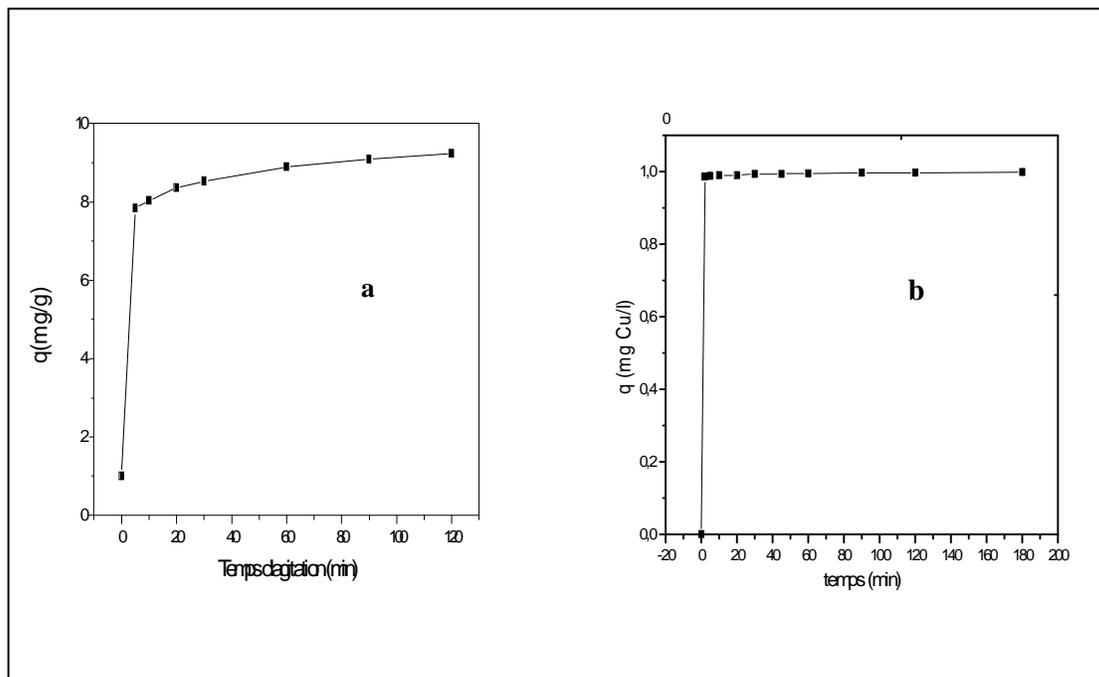


Figure 4.1 : L'effet du temps de contact sur la rétention du cuivre
a: DCC **b:** CAC

4.2.1b Effet de la vitesse d'agitation

Puisque l'agitation consomme de l'énergie et influe sur l'efficacité de rétention, il est important de déterminer la vitesse optimale. Trois valeurs de vitesse de 100, 600, et 1100 tr/min, ont été testées.

L'agitation généralement diminue l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré de mélange. Quand le mélange est agité, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la concentration du métal au voisinage de leur surface, probablement vers une valeur proche de la concentration au sein de la solution.

Puisque la diffusion de métaux lourds vers la couche limite entre les particules d'adsorbant et la solution environnante augmente avec l'augmentation de la vitesse, le taux de transfert de masse externe des métaux augmenterait et l'équilibre serait atteint plus rapidement. Cependant, une vitesse d'agitation très élevée fournit une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les ions métalliques et la surface adsorbante [28].

D'après la figure ci-dessous, on remarque que pour les DCC les courbes sont superposées, ce qui indique que la capacité de rétention n'est pas influencée par la vitesse d'agitation. Cependant la courbe correspondant à 100 tr/min donne de meilleurs résultats, et il est constaté qu'à faible vitesse d'agitation la rétention est mieux favorisée.

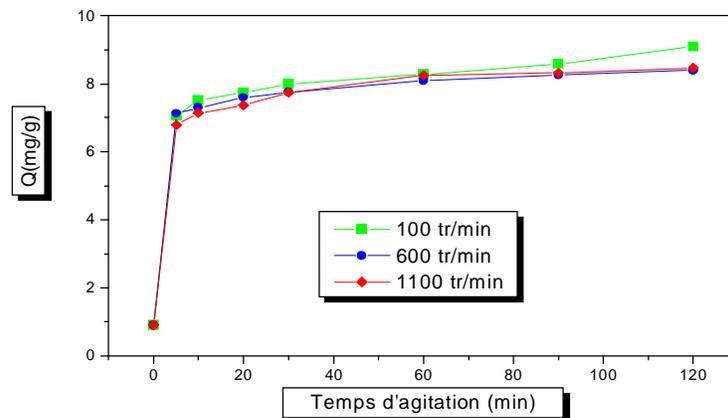


Figure 4.2 L'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du cuivre
Conditions : $[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, 20°C , $m_s = 500 \text{ mg}$, $d < 0.125 \text{ mm}$, $pH = 6$

4.2.1c Effet de la quantité du support

Dans le but d'examiner l'influence de la quantité du support, cette dernière a été variée prenant les valeurs de 100, 250, 500 mg, avec le volume de la solution gardé constant :

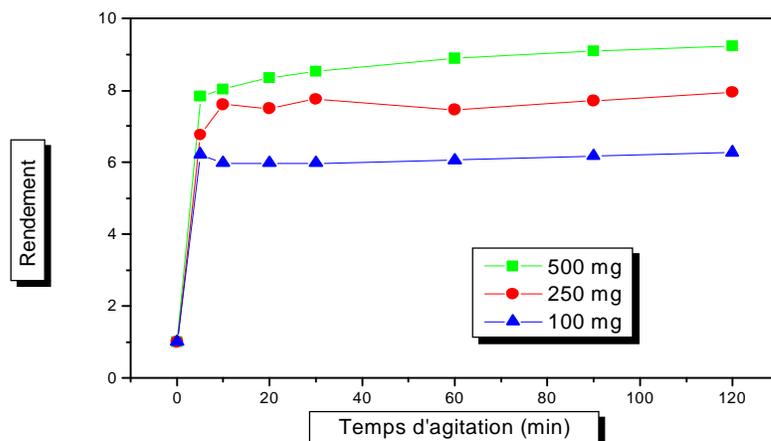


Figure 4.3 L'effet d la quantité du support sur le rendement de la rétention du cuivre

D'après la figure 4.3, il peut être remarqué que l'influence de l'augmentation de la quantité du support est positive sur le rendement de la rétention. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface disponible et donc des sites actifs de la surface.

4.2.1d. Effet du pH

L'élimination des ions métalliques des solutions aqueuses par adsorption dépend du pH de la solution car il influe sur la charge de la surface, le degré d'ionisation, et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Dans ce contexte l'effet du pH sur la cinétique de rétention a été étudié pour les valeurs de 3, 4, 5 et 6. Le résultat présenté sur la figure 4.4.a montre que le pH n'a pas un effet sur la cinétique pour les valeurs de 4, 5, 6, mais pour p H=3, l'équilibre est retardé de 5 à 30 minutes. L'intervalle du pH a été élargi de 2 à 8 et le résultat présenté sur la figure 4.4.b montre que son effet sur la capacité de rétention est encore presque négligeable pour les valeurs de 3, 4, 5 et 6. Le rendement est autour de 80% mais à pH= 2, il décroît de 82.4% à 67.6%, et à pH=8, la capacité de rétention est plus élevée que pour les autres valeurs où le rendement est de 86.7%.

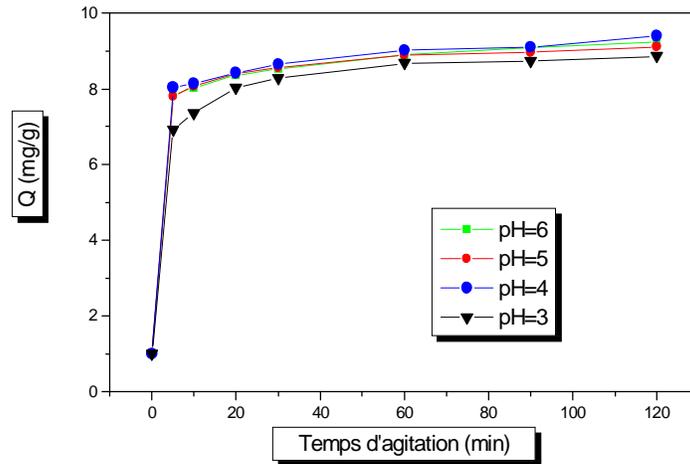


Figure 4.4.a L'effet du p H sur la cinétique de rétention du cuivre
 Conditions : $[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, $v = 600 \text{ tr/min}$, 20°C , $m_s = 500 \text{ mg}$, $d < 0.125 \text{ mm}$

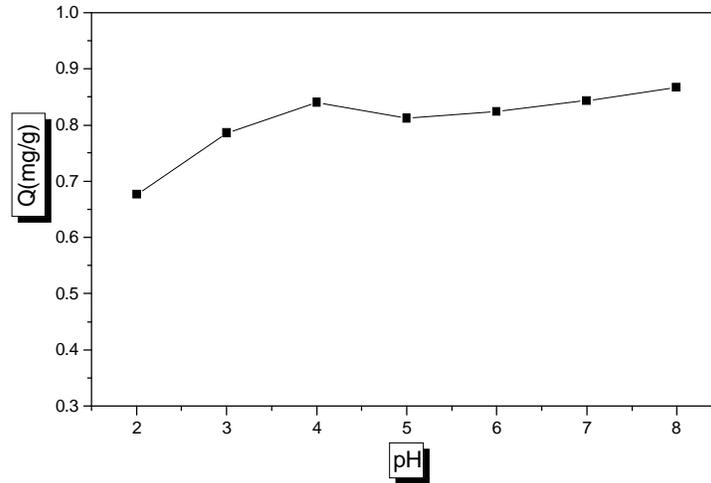


Figure 4.4.b L'effet du p H sur la capacité de rétention du cuivre
 Conditions : $[Cu^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/l}$, $v = 600 \text{ tr/min}$, 20°C , $m_s = 500 \text{ mg}$, $d < 0.125 \text{ mm}$,
 $t = 120 \text{ min}$

Le pH de la phase aqueuse est mesuré après l'expérience de la rétention. Pour chaque valeur de pH initial, les résultats sont montrés sur la figure 4.5.a et 4.5.b.

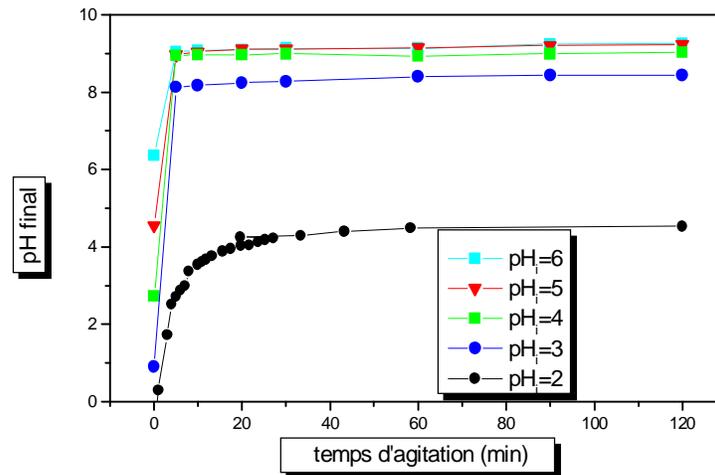


Figure 4.5.a variation du pH en fonction du temps d'agitation à différents pH initiaux

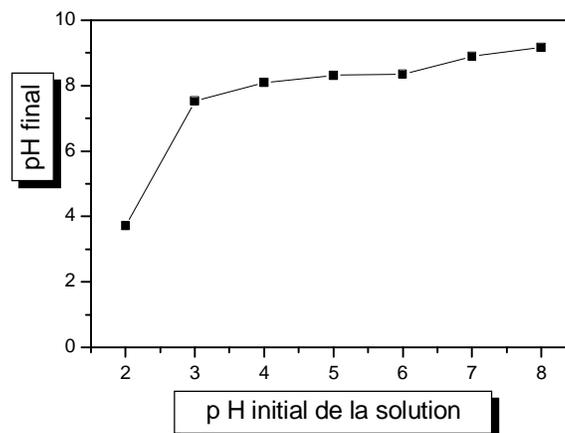


Figure 4.5.b. variation du pH en fonction du pH initial

Il peut être remarqué que suite à la rétention du cuivre il y a toujours une augmentation du pH de la solution, insinuant que des ions H^+ sont aussi co-adsorbés avec ceux du cuivre, avec une très grande vitesse .

Cela est peut être dû à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface (0.82 meq/g). Le tableau récapitulatif ci dessous montre la concentration des sites de la surface saturée par les ions Cu^{2+} et H^+ à différents pH.

Tableau 4.1 Bilan de saturation des sites SH de la surface du charbon

pH_0	2	3	4	5	6	7	8
pH_{final}	3.6	7.14	7.45	7.57	7.59	7.89	8.04
$Q_{Cu}(mg/g)$	0.676	0.786	0.84	0.812	0.824	0.843	0.867
$Q_{Cu}(méq/g)$	0.0212	0.0247	0.026	0.025	0.026	0.0265	0.272
$SOH + SOCu^+ (méq/g)$	0.9952	0.1237	0.0359	0.026	0.026	0.0265	0.0272

où

SOH : site occupé par H^+

SOCu⁺ : site occupé par Cu^{2+}

Il est constaté que pour les valeurs de pH supérieures à 2, la saturation des sites par les ions Cu^{2+} et H^+ ne dépasse pas le maximum. Cependant à pH égal à 2, la variation de la concentration des ions H^+ dépasse la capacité des sites de surface. Ceci est peut être dû à la réaction des H^+ en solution avec les ions de bicarbonates libérés par la surface selon la réaction suivante [72]:



4.2.2 Le cadmium

Similairement au cas du cuivre, dans cette partie une étude de l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la rétention du cadmium par les DCC, les CAC et le kaolin est présentée.

4.2.2a L'effet du temps de contact

Les figures 4.6a & b montrent l'effet du temps de contact sur la rétention du cadmium par les DCC et les CAC suivantes :

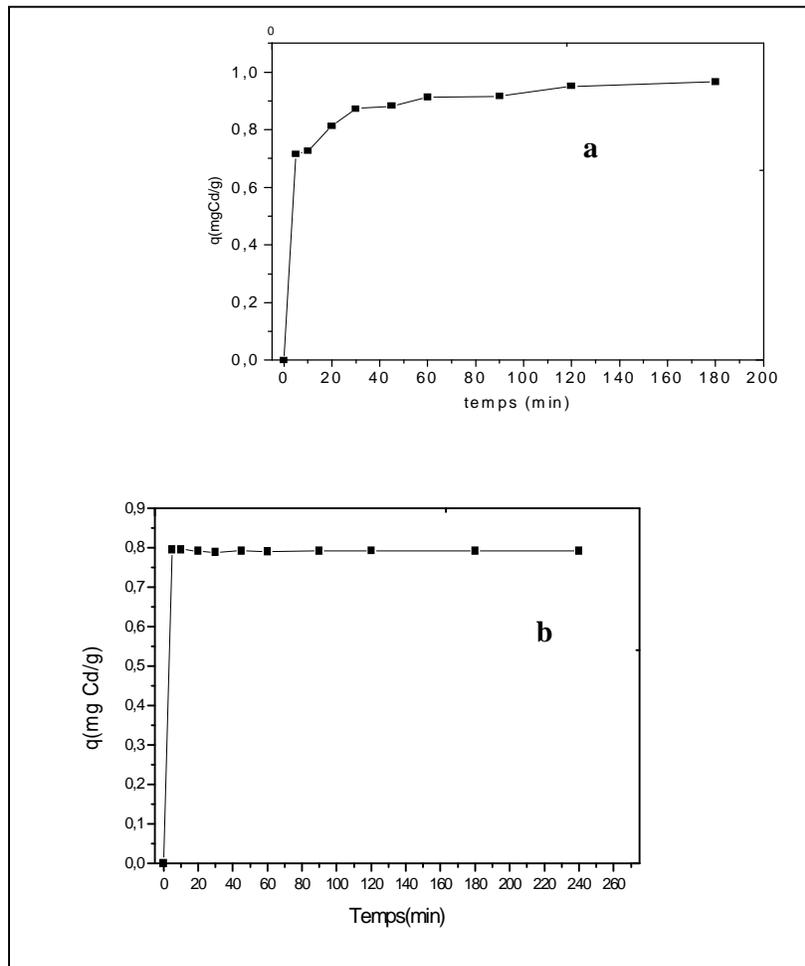


Figure 4.6 : l'effet du temps d'agitation sur la rétention du cadmium
 $r=10\text{g/l}$, $\text{pH}=6$, $d_{\text{inf}}=125\text{mm}$; $[\text{Cd}]=10\text{mg/l}$

a: DCC **b:** CAC

On remarque toujours que la rétention par les CAC est plus rapide que dans le cas des DCC, ceci est peut être due à la disponibilité d'une grande surface dans les CAC ($\text{BET } 290 \text{ m}^2/\text{g}$) qui est plus importante que dans les DCC ($54.7 \text{ m}^2/\text{g}$).

4.2.2b Effet de la concentration initiale

Le comportement des CAC vis-à-vis du cadmium lorsque sa concentration initiale prend des valeurs arbitrairement choisies de 10, 26, 100 et 300 mg/l, a été examiné. Le résultat obtenu montre que l'augmentation de la concentration initiale entraîne celle de la capacité d'adsorption. En outre, l'efficacité de rétention diminue pour la concentration de 300 mg/l avec le temps de

contact. Ceci est probablement dû à la saturation des sites superficiels d'adsorbant par les métaux lourds suivie du processus d'adsorption – désorption.

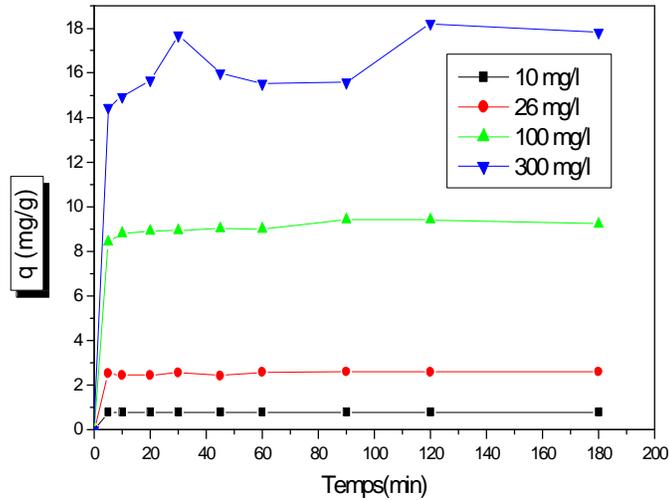


Figure 4.7: Effet de la concentration initiale sur la cinétique de rétention du cadmium, $r=10g/l$, $pH=6$, $d_{inf}= 0.125mm$

4.2.2c La rétention par le kaolin

Une étude comparative du comportement cinétique des CAC et du kaolin (brut et calciné) a été réalisée en batch avec une concentration initiale de 100mg/l. Les résultats présentés sur la figure ci dessous, montre que le kaolin à l'état brut est plus efficace que calciné. Cependant le taux d'adsorption est presque la moitié comparé à celui des CAC, en accord avec les résultats de l'aire spécifique, où celle des CAC est plus importante que celle du kaolin. Il peut être conclu que le kaolin nécessite d'être traité par des méthodes autres que la calcination en vue d'améliorer sa capacité de rétention vis à vis des cations métalliques.

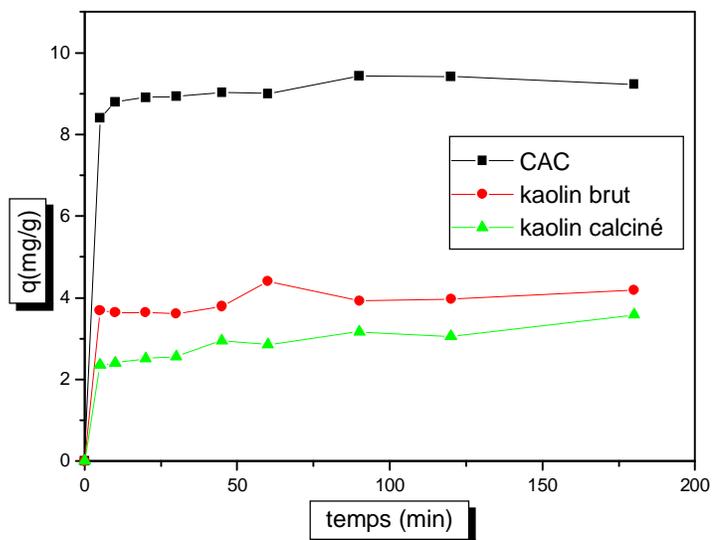


Figure 4.8: comportement cinétique du CAC et le kaolin $r=10\text{g/l}$, $\text{pH}=6$, $d_{\text{inf}}= 0.125\text{mm}$ $[\text{Cd}] = 100\text{mg/l}$

4.2.2d Effet du rapport solide/liquide

Les résultats concernant ce paramètre sont montrés dans la figure 4.9 suivante où il peut être noté, similairement au cas du cuivre, que l'augmentation du rapport solide/liquide influe positivement sur le rendement du processus d'adsorption, de par la plus grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs.

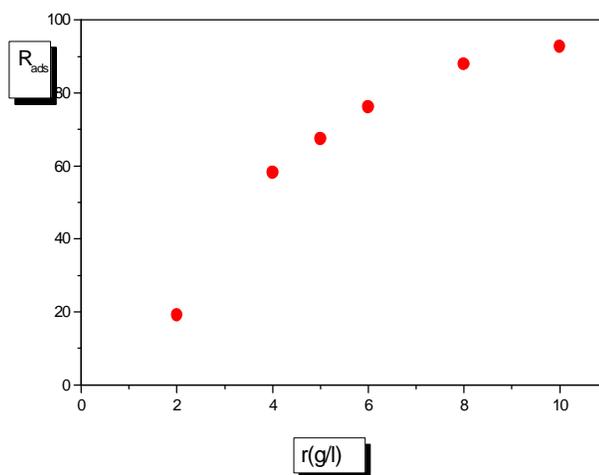


Figure 4.9: Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du cadmium $[\text{Cd}] = 100\text{mg/l}$, $\text{pH}=6$, $t=120\text{min}$

4.3 Validation des modèles cinétiques

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des différents modèles discutés dans le chapitre I.

La cinétique du cuivre a été étudiée pour deux types de supports, les DCC et les CAC pour une concentration de 10 mg/l, par contre celle du cadmium a été examinée pour trois types de supports: DCC, CAC et le kaolin, pour deux concentrations de 10mg/l et 100mg/l.

4.3.1 Modèle de pseudo premier ordre

La validité de l'équation de Lagergren Eqn. 1.5 est d'abord testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t.

D'après la figure 4.10, il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du cuivre et du cadmium sur les trois types de supports étudiés.

4.3.2 Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre (Eqn. 1.17) et sa forme linéaire (Eqn. 1.18), la constante de vitesse k_2 peut être calculée graphiquement en traçant q_t/t en fonction de t.

La figure 4.11 montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs pour la constante k_2 pour les DCC, les CAC et le kaolin sont montrées dans les tableaux 4.2 et 4.3.

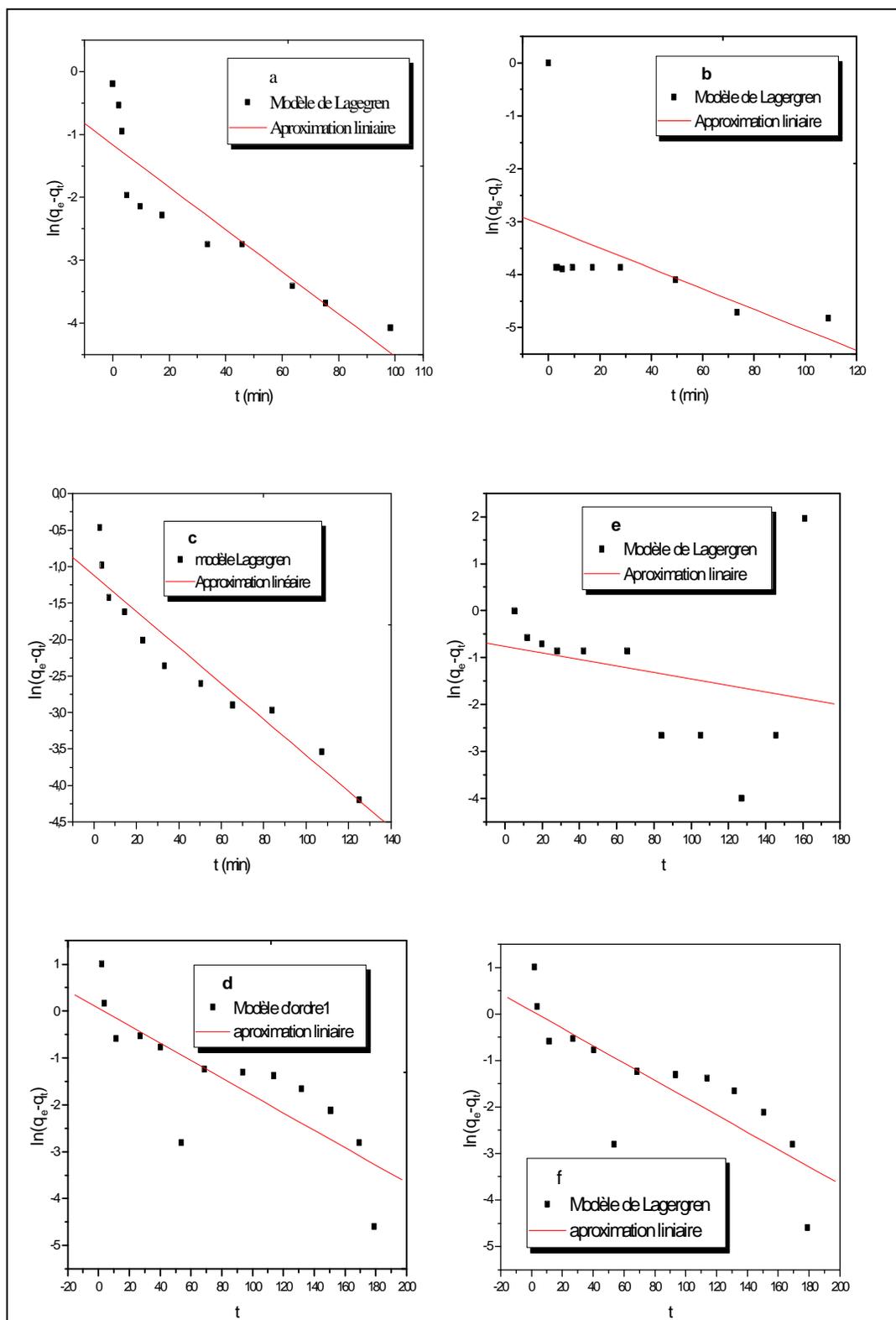


Figure 4.10: linéarisation du modèle du pseudo premier ordre

a: [Cu]=10mg/l DCC

b: [Cu]=10mg/l CAC

c: [Cd]=10mg/l DCC

d: [Cd]=10mg/l CAC

e: [Cd]=100mg/l CAC

f: kaolin $C_0 = 100\text{mg/l}$

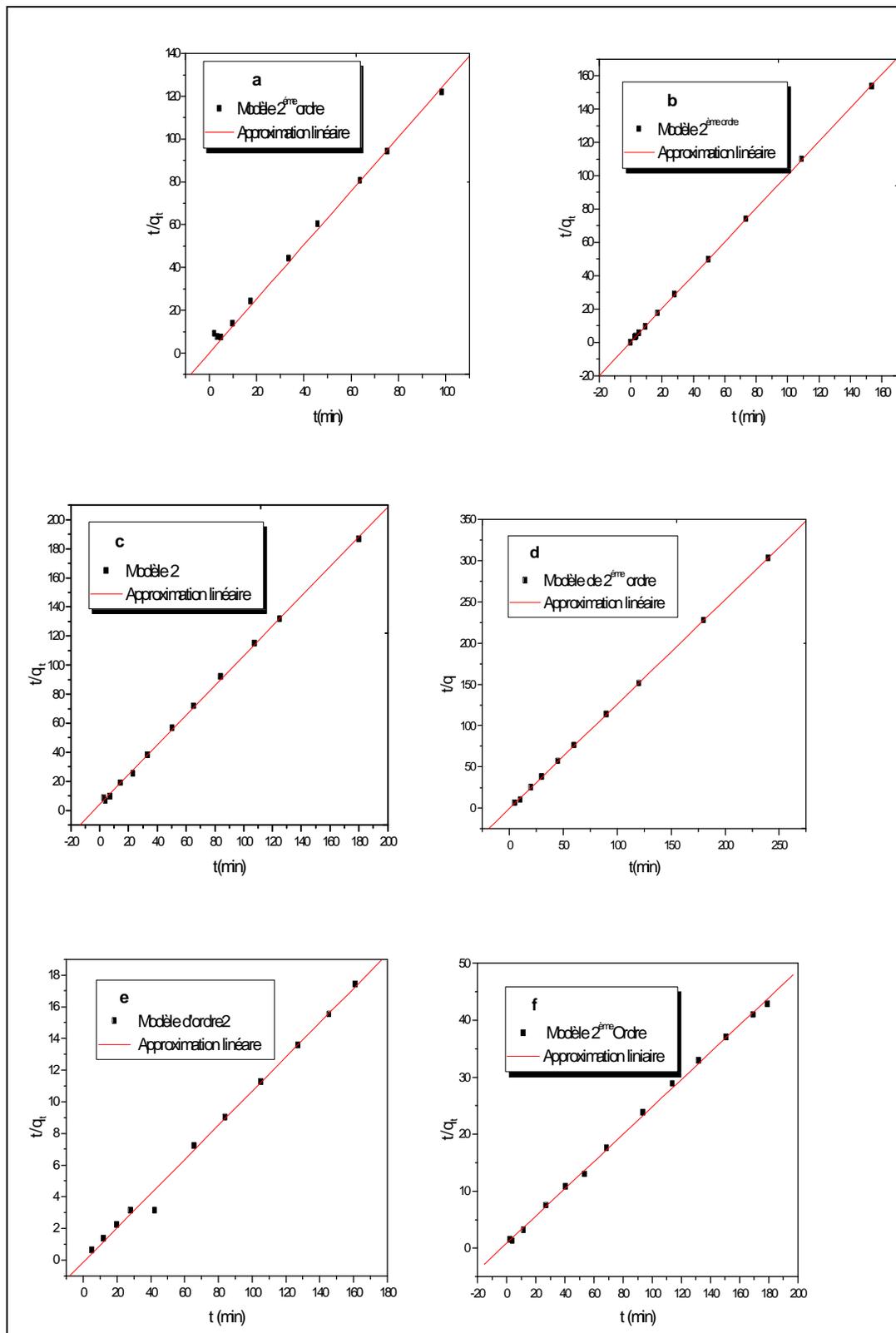


Figure 4.11: linéarisation du modèle du pseudo second ordre

a: [Cu]=10mg/l DCC **b:** [Cu]=10mg/l CAC **c:** [Cd]=10mg/l DCC
d: [Cd]=10mg/l CAC **e:** [Cd]=100mg/l CAC **f:** kaolin $C_0=100\text{mg/l}$

4.3.3 Modèle de la diffusion intra particulaire

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [73] et qui sont les suivantes:

- 1- le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- 3- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro et macro pores;
- 4- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

L'application de l'équation 1.19, aux données expérimentales, en traçant q^t en fonction de $t^{0.5}$ suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Les courbes présentées ci-dessous présente des multi linéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes dont le nombre diffère d'un cas à l'autre. Par exemple, sur les courbes des figures 4.12.a et 4.12.c, 3 plateaux sont observés, indiquant que la diffusion des ions Cu (II) et Cd (II) vers la surface des DCC s'effectue en trois étapes, Cependant sur les figures 4.12.e et 4.12.f, il peut être remarqué l'apparition de quatre plateaux presque linéaires indiquant qu'aux fortes concentrations de Cd (II), la diffusion s'effectue selon quatre étapes. Ainsi, afin de calculer les constantes des vitesses de diffusion de chaque étape, il suffit donc d'appliquer la régression linéaire sur chaque tranche.

Le coefficient de diffusion a été aussi calculé pour chaque élément en utilisant l'équation 1.10 rapportée dans le chapitre I.

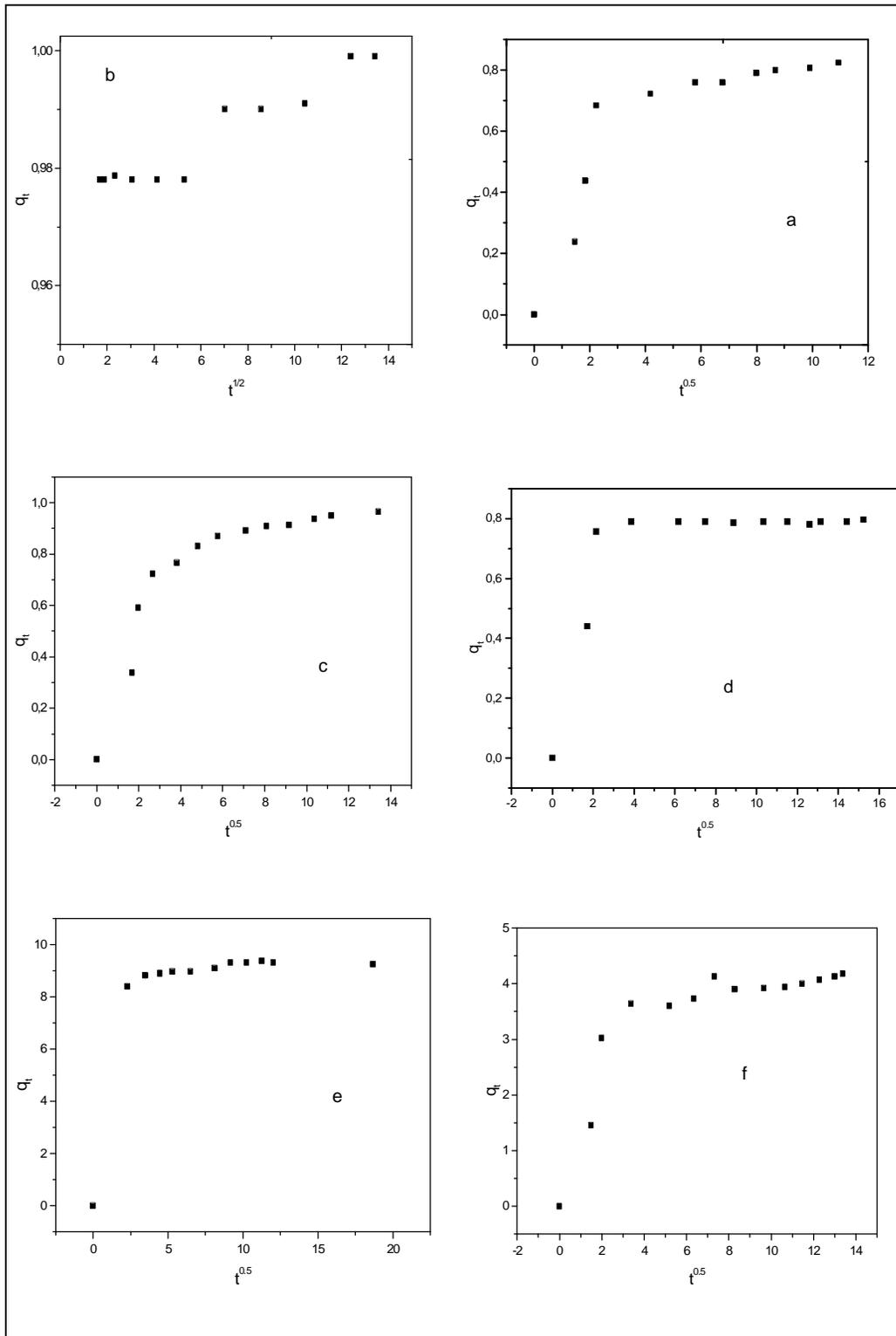


Figure 4.12: Modèle de la diffusion intra particulaire
a: [Cu]=10mg/l DCC **b:** [Cu]=10mg/l CAC **c:** [Cd]=10mg/l DCC
d: [Cd]=10mg/l CAC **e:** [Cd]=100mg/l CAC **f:** kaolin $C_0=100\text{mg/l}$

4.3.3c Calcul des constantes de vitesses de diffusion intra particulaire

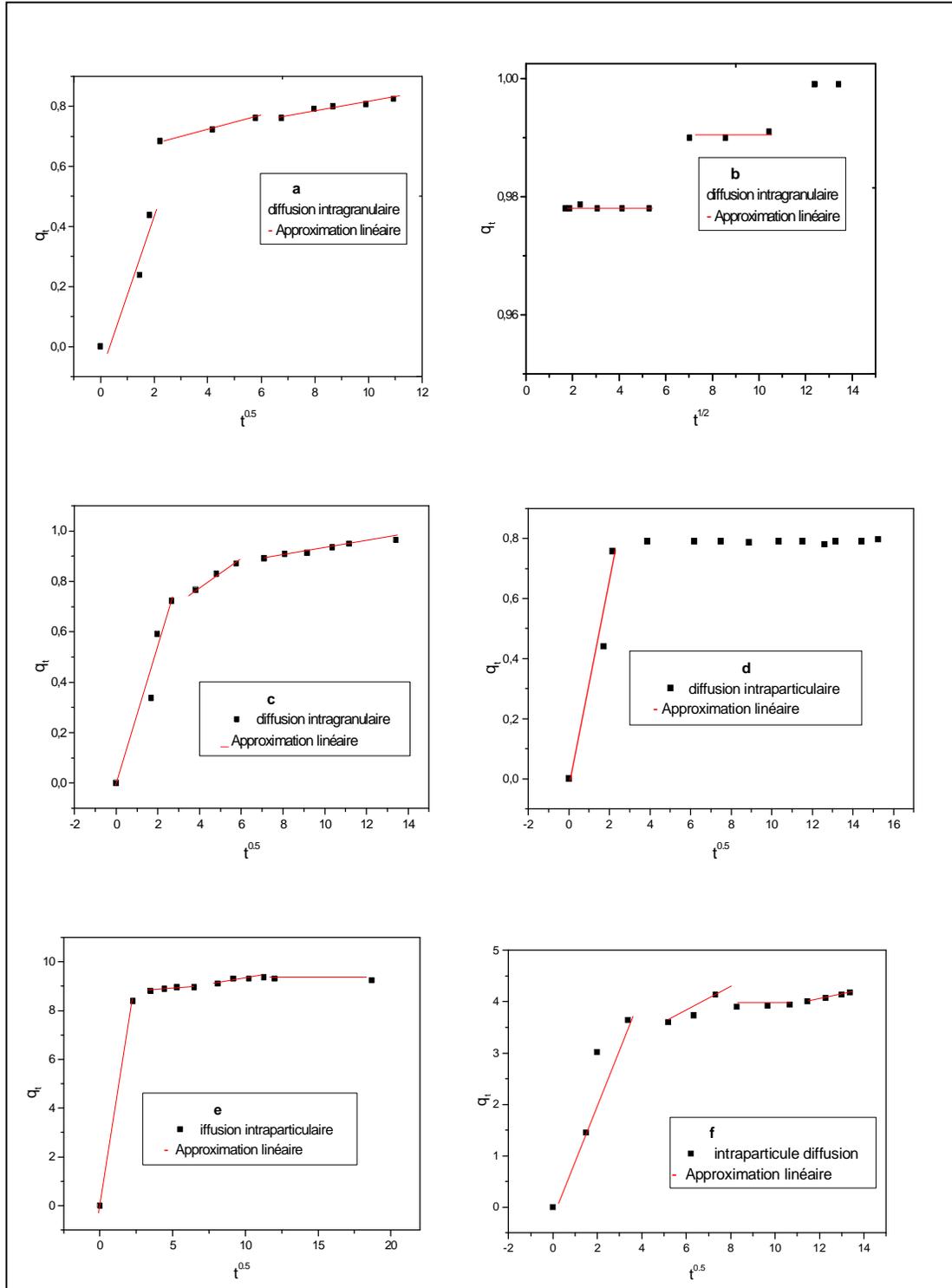
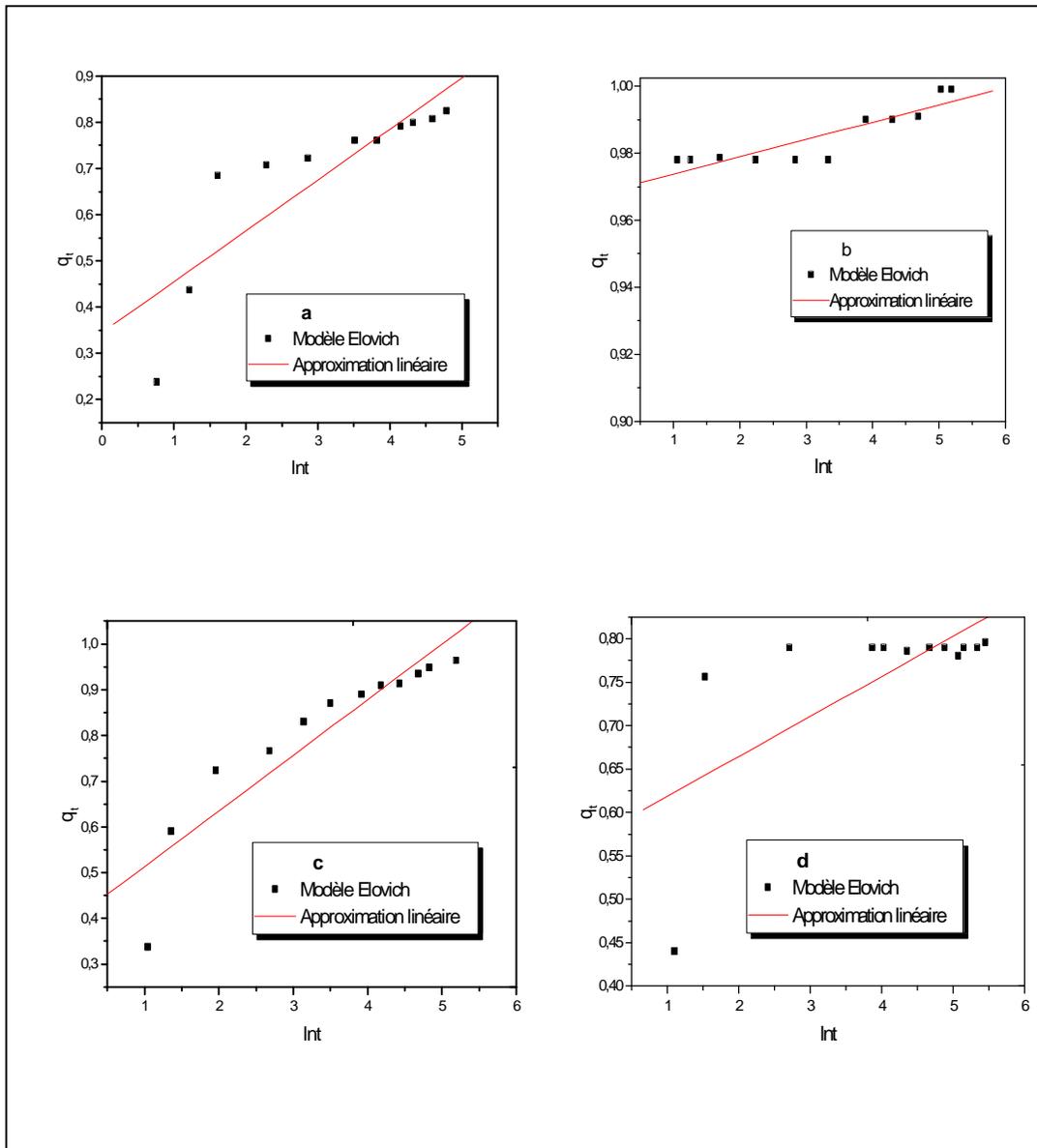


Figure 4.13: Calcul des vitesses de diffusion intra particulaire
a: [Cu]=10mg/l DCC **b:** [Cu]=10mg/l CAC **c:** [Cd]=10mg/l DCC
d: [Cd]=10mg/l CAC **e:** [Cd]=100mg/l CAC **f:** kaolin $C_0=100$ mg/l

4.3.4 Modèle d'Elovich

Les résultats de la régression présentés ci dessous montrent que le modèle d'Elovich peut être applicable dans le cas de la rétention du cuivre et du cadmium par le CAC, tandis que pour les DCC et le kaolin, les données expérimentales s'éloignent des données théoriques.



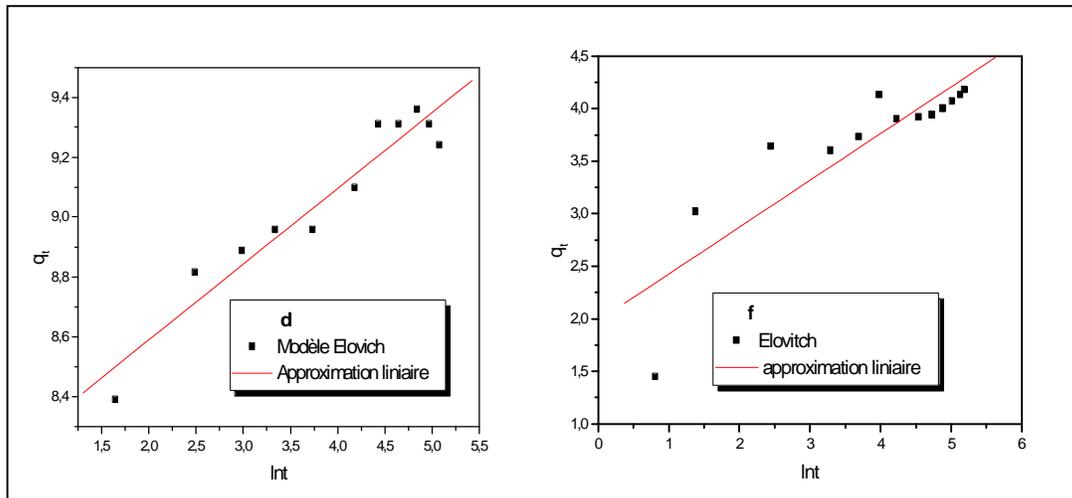
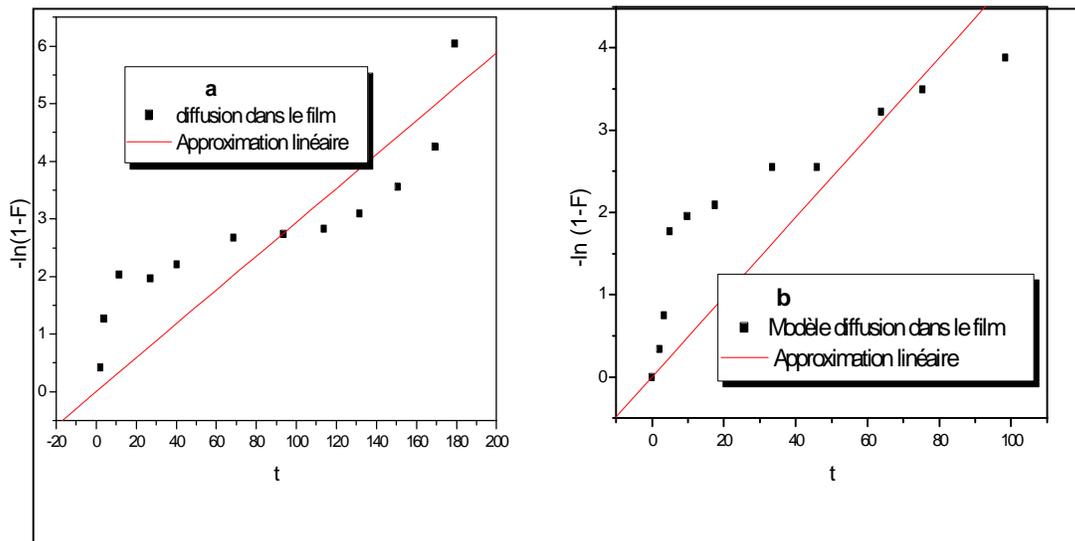


Figure 4.14 : linéarisation du modèle d'Elovich

a: DCC [Cu]=10mg/l **b:** CAC [Cu]= 10mg/l **c:** DCC [Cd]₀=10mg/l
d: CAC [Cd]₀=10mg/l **e:** CAC[Cd]₀=100mg/l **f:** le kaolin [Cd]₀=100mg/l

4.3.5 Le Modèle de diffusion dans le film liquide

D'après la figure 4.15, il est clair que le modèle de diffusion dans le film est non valide dans le cas de la rétention des deux métaux étudiés. Ceci indique que le transfert de masse à travers la couche limite ne constitue pas un facteur limitant, confirmant que la vitesse d'agitation ne joue pas un rôle majeur dans le cas de la rétention du cuivre, comme montré par la figure 4.2.



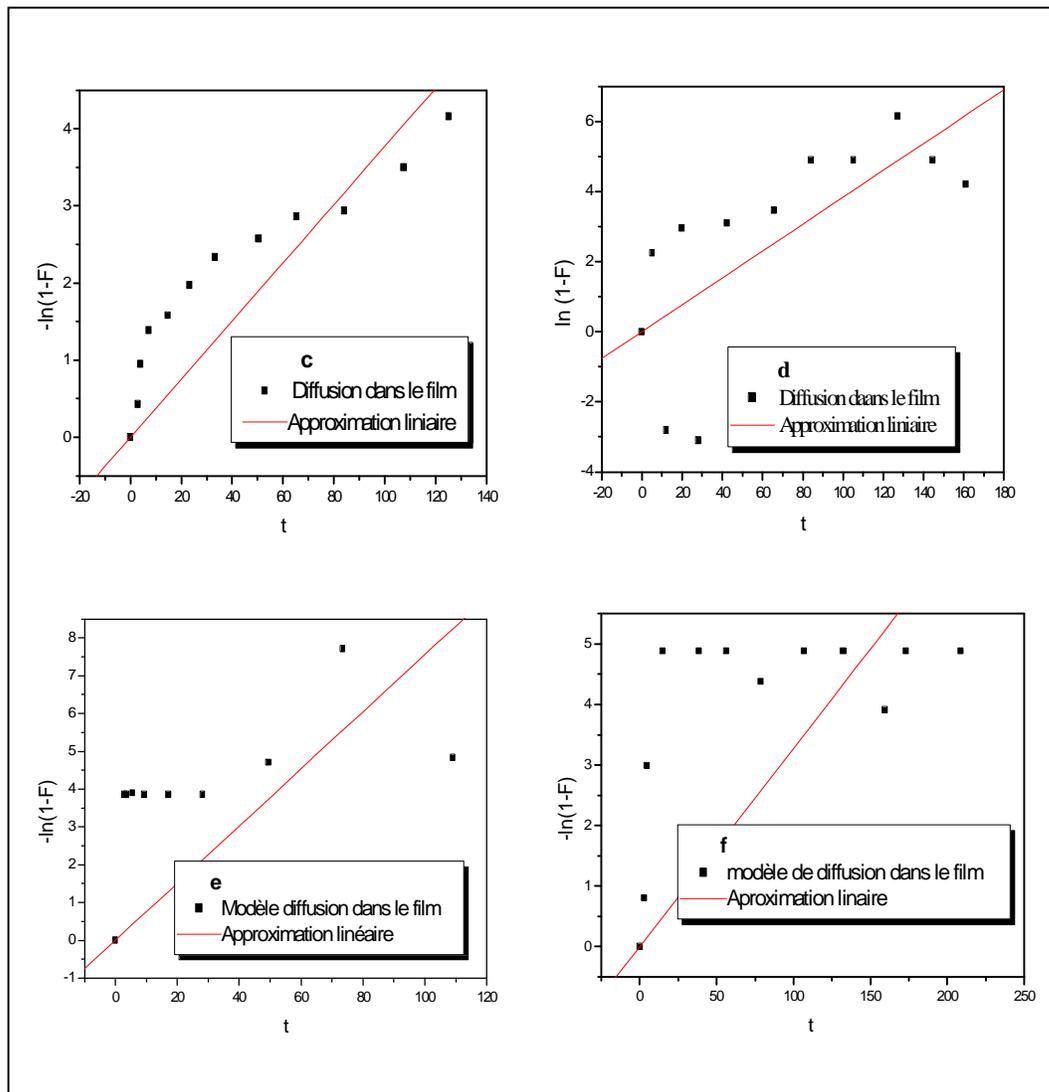


Figure 4.15 : linéarisation du modèle de diffusion dans le film
a: DCC [Cu]=10mg/l **b:** CAC [Cu]= 10mg/l **c:** DCC [Cd]₀=10mg/l
d: CAC [Cd]₀=10mg/l **e:** CAC[Cd]₀=100mg/l **f:** le kaolin [Cd]₀=100mg/l

4.3.5 Modèle de Freundlich modifié

Les résultats de la régression linéaire présentés sur la figure 4.16 montrent que le modèle de Freundlich modifié n'est pas acceptable pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du cuivre et du cadmium par le CAC, DCC et le kaolin.

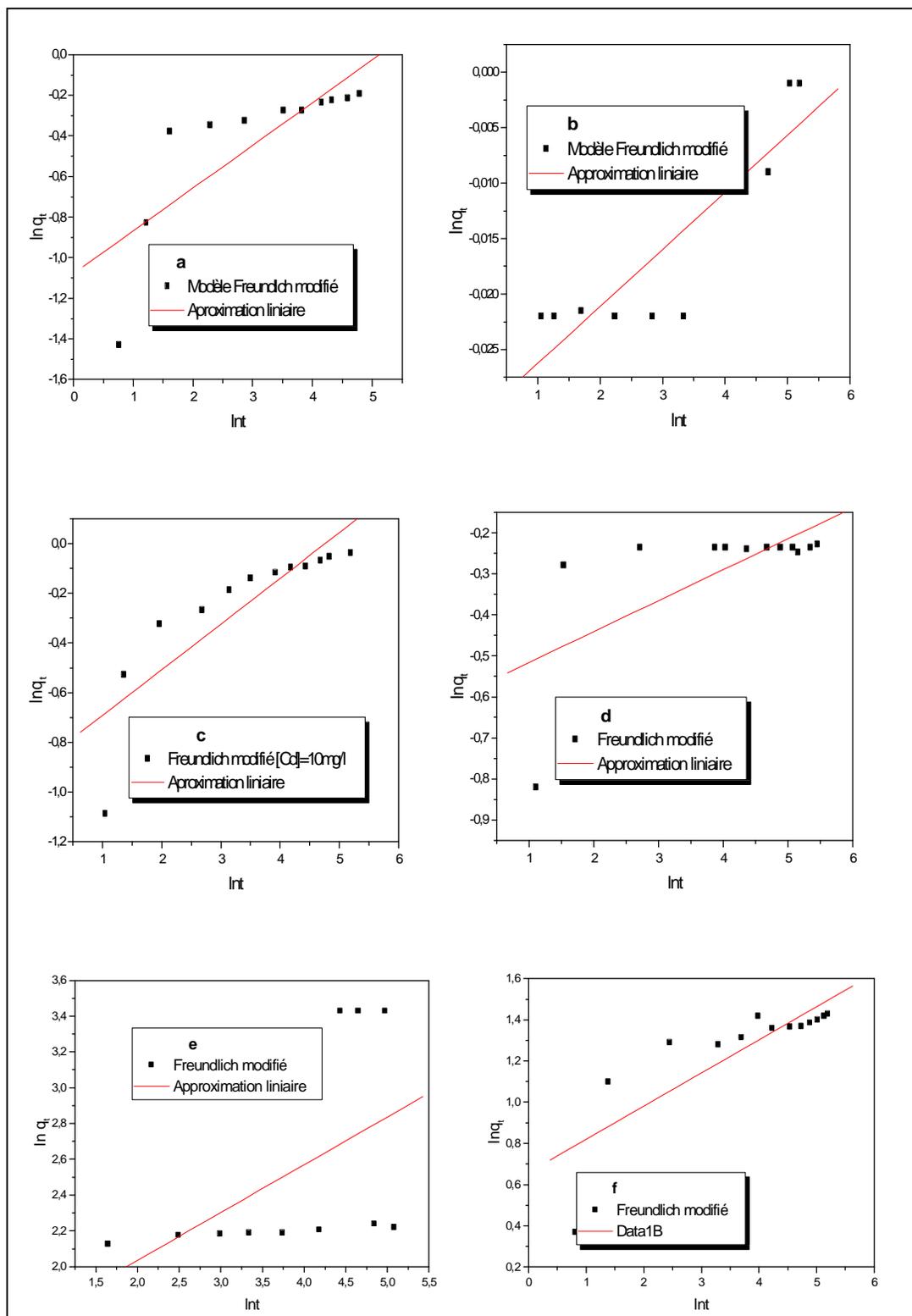


Figure 4.16 : linéarisation du modèle de Freundlich modifié

a: DCC [Cu]=10mg/l

b: CAC [Cu]= 10mg/l

c: DCC [Cd]₀=10mg/l

d CAC [Cd]₀=10mg/l

e CAC [Cd]₀=100mg/l

f: le kaolin [Cd]₀=100mg/l

Tableau 4.2: Paramètres des modèles cinétiques étudiés du cuivre

Modèle	Lagergren		2 ^{ème} ordre		Freundlich modifié			Diffusion dans le film	
	K _L	R ²	K ₂	R ²	K _F	m	R ²	K _{f,d}	R ²
DC C	0.0336	- 0.90165	1,2613	0,99941	0.03399 7	4.74788 7	0.79853	0.04849	0.90184
CA C	0.01933	- 0,52494	1.00261	0.99998	0.09690 5	193.798	0.89195	0.07556	0.61434

Tableau 4.3: Paramètres des modèles cinétiques étudiés du cadmium

Modèle	Lagergren		2 ^{ème} ordre		Freundlich modifié			Diffusion da	
	K _L	R ²	K ₂	R ²	K _F	m	R ²	K _{f,d}	
DCC 10mg/l	0.02467	- 0.955653	1,02441	0,99972	0.0416	5.434	0.85385	0.03769	0.93
CAC 10 mg/l	0.00852	-0,48116	1.26642	0.99997	0.069	13.25	0.66314	0.03275	0.50
	100 mg/l	0.00691	-0.23704	0.10806	0.99731	0.0040	3.743	0.51984	0.03836
Kaolin 100 mg/l	0.0186	-0.82164	0.23932	0.99939	-0.0042	6.219	0.81452	0.02942	0.80

Tableau 4.4 Détermination des constantes de vitesses et des coefficients de diffusion intra-particulaire du cuivre

Supports paramètres	DCC			CAC		
	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 1	Etape 2	Etape 3
R ²	0.99896	0.9879	0.96683	1.1493.10 ⁻¹⁶	0.89312	0.0
K _{t,d} (mg/gmin) ^{0.5}	0.25506	0.01813	0.01086	9.906.10 ⁻³³	3.02205.10 ⁻⁴	0.0
D _i (cm ² /s)	5.208.10 ⁻⁹			A=0.978		

Tableau 4.5: Détermination des constantes de vitesses et des coefficients de diffusion intra-particulaire du cadmium

	DCC			CAC					
	C ₀ = 10mg/l			C ₀ = 100mg/l				C ₀ = 10mg/l	
	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 1	Etape 2
R ²	0.97287	0.92241	0.98285	1	0.91911	0.87071	-1	0.97042	0.09582
K _{td}	0.26401	0.05342	0.01191	3.67982	0.0485	0.07449	0.01049	0.31339	1.03559.10 ⁻⁴
D _i	5.208 10 ⁻⁹			1.56.10 ⁻⁹				3.125.10 ⁻⁹	

D'après les données de régression linéaire des différents modèles représentés sur les deux tableaux ci-dessus 4.2 et 4.3 et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que les cinétiques de rétention du cuivre et du cadmium par les DCC, les CAC et le kaolin sont très bien décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre. Par conséquent, l'adsorption dépend de la concentration des ions sur la surface des adsorbants en conformité avec une nature d'une chimisorption [74, 75].

La comparaison des constantes de vitesses d'adsorption donne:

- § la vitesse d'adsorption est inversement proportionnelle à la concentration, ce qui est en accord avec les courbes expérimentales montrées dans la figure 4.7 de par le déplacement de l'équilibre aux fortes concentrations ;
- § Le cadmium est retenu par la surface des CAC plus rapidement que par les DCC, ce qui est en accord avec les courbes de rétention expérimentale montrées par la figure 4.6 et avec les résultats de la BET.

Les résultats de l'étude du processus de diffusion intra particule sont les suivants:

- § L'absence d'une phase latente d'initiation (confirmant la non validité du modèle de la diffusion dans le film) pour les trois supports. Ce qui insinue la formation très rapide d'une couche à la surface des particules du fait de liaisons ioniques.
- § l'application de ce modèle aux concentrations élevées donne lieu à la succession de quatre droites. Ceci indique que les particules des CAC et du kaolin ne sont pas identiquement accessibles, certainement à cause de leurs morphologies assez différentes pour que le temps nécessaire à la diffusion soit variable [76].
- § La concentration dans ce modèle joue un rôle majeur, de fait que l'augmentation de cette dernière de 10 à 100 mg/l, a multiplié la constante de vitesse par dix, en accord avec la loi de Fick de diffusion.
- § Les valeurs du coefficient de diffusion pour les concentrations élevées sont inférieures à 1.310^{-9} cm²/s indiquant que le processus de rétention est gouverné par la diffusion dans les pores [77], mais elle n'est pas la seule étape limitante du phénomène.

4.4 Etude de l'isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et de la nature d'adsorption

Pour identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des deux cations métalliques étudiés sur les deux types de charbon CAC et DCC, les données expérimentales des deux supports ont été calées sur plusieurs équations, dont les différentes expressions testées sont présentées sur le tableau ci-dessous.

L'équation de Langmuir est représentée par cinq expressions linéaires qui diffèrent dans la façon de calculer la constante b et q_m [78]. Cependant, il doit être noté que les équations de type 1 et 2 sont les plus utilisées.

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir il est calculé selon l'équation suivante [79.80]:

$$(4.1) \quad R_L = 1/(1+bC_0)$$

Où

C_0 : la concentration initiale en métal dans la solution

$R_L = 0$: il est irréversible

$0 < R_L < 1$: favorable

$R_L = 1$: linéaire

$R_L > 1$: non favorable

Tableau 4.6: les isothermes proposés

Isotherme		Equation caractéristique	Forme linière	dessin
Langmuir	Ty pe-1	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
	Ty pe-2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
	Ty pe-3		$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + b q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
	Ty pe-4		$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
	Ty pe-5		$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich		$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Temkin		$q_e = \frac{RT}{b} \ln A C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$
Dubinin -R		$q_e = X'_m \exp(-K' e^2)$	$\ln q_e = \ln X'_m - K' e^2$	$\ln q_e = f(e^2)$
Elovich		$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{-q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = f(q_e)$
B.E.T		$\frac{q}{q_m} = \frac{K\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right)\left[1 + (K-1)\frac{C}{C_0}\right]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C_e}{C_0}\right]$	$\frac{C_e}{q(C_0 - C_e)} = f\left(\frac{C_e}{C_0}\right)$

4.4.1 Le cuivre

Afin d'identifier le modèle d'adsorption du cuivre, deux intervalles de concentration initiale de 4 à 30 mg/l pour le charbon DCC, et de 22 à 500 mg/l pour le CAC, ont été considérés.

Les résultats présentés sur la figure 4.17.a et 4.17.b montrent que les deux courbes ne se ressemblent que pour des concentrations faibles. La deuxième courbe correspond à l'isotherme de type B.E.T.

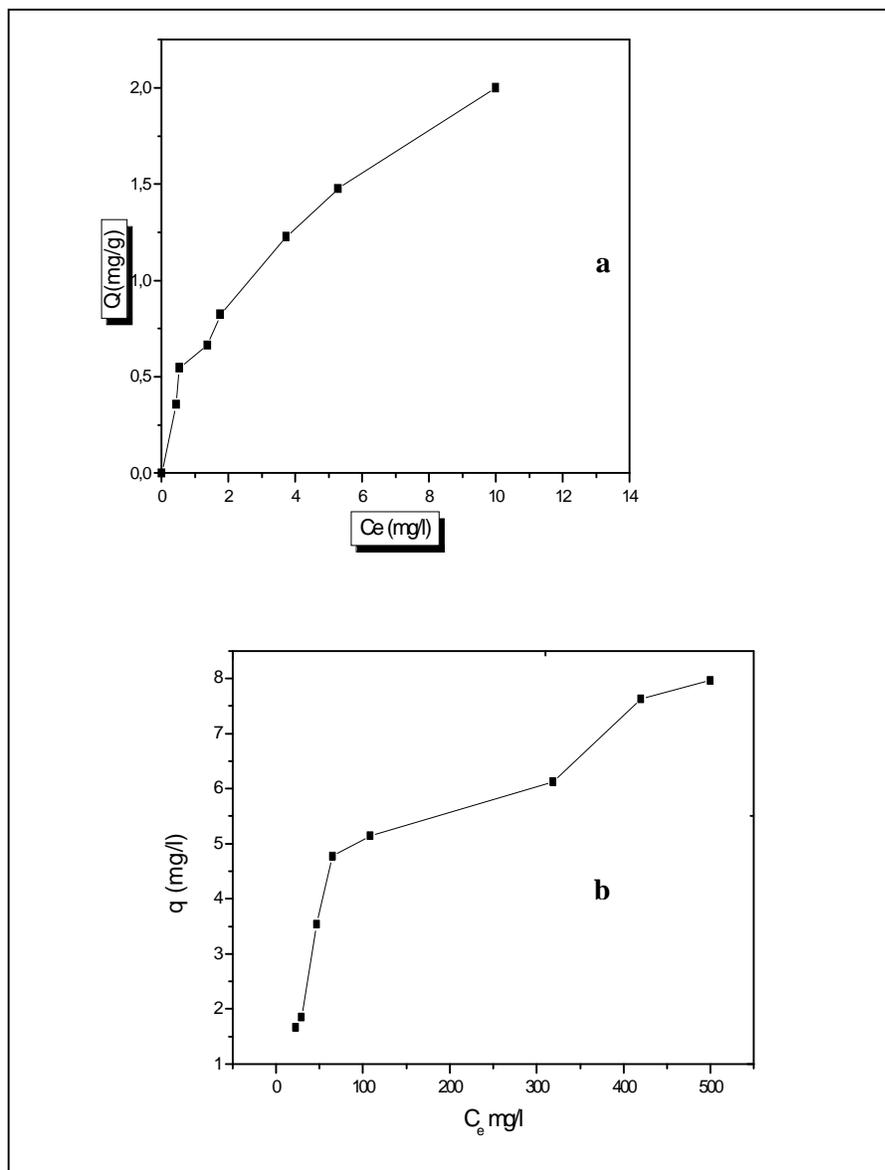


Figure 4.17: Isotherme d'adsorption du cuivre
a: sur le DCC **b:** sur CAC

a. Régressions linéaires de l'isotherme du cuivre sur le DCC

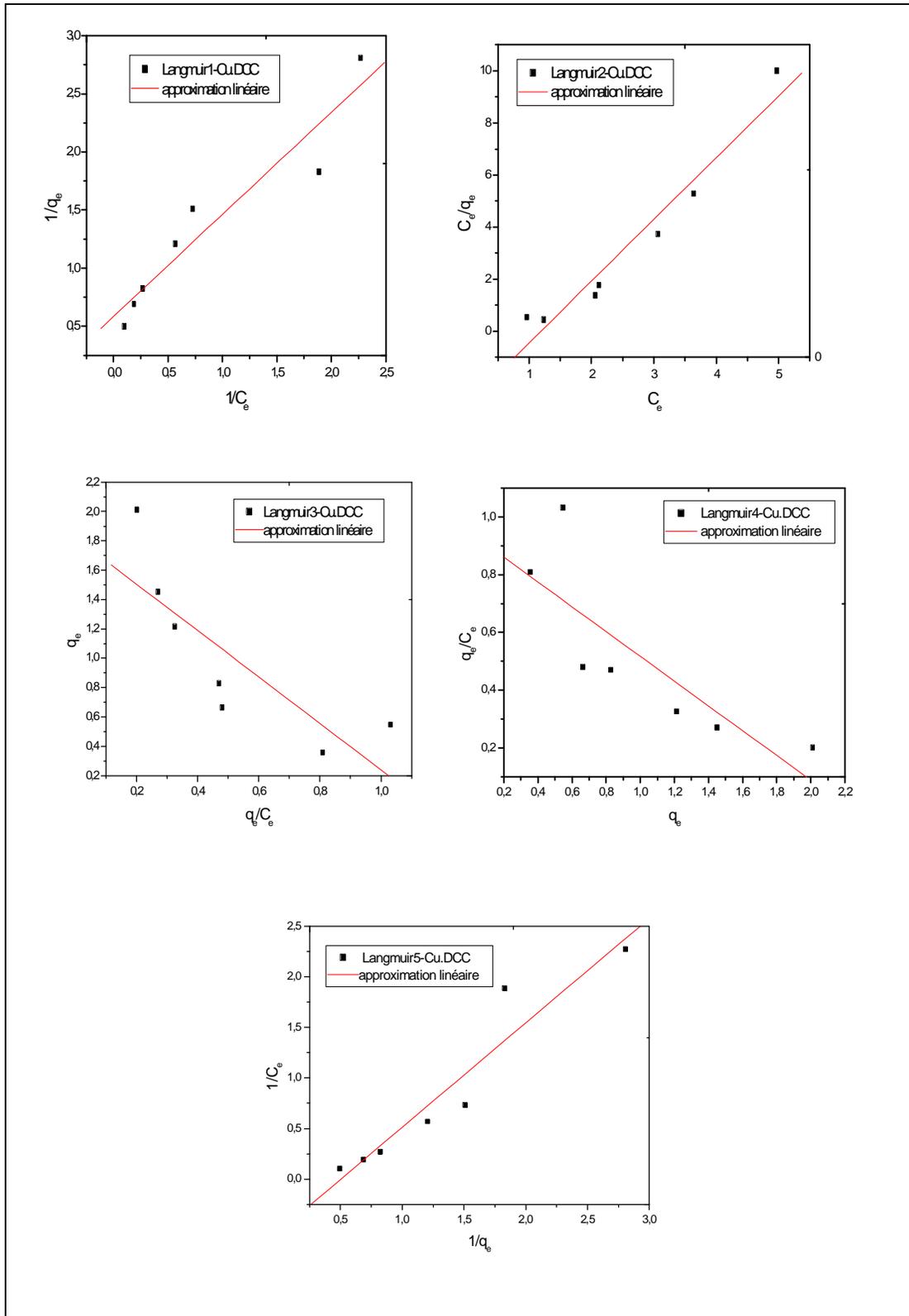


Figure 4.18: Forme linéaire des 5 types de l'isotherme de Langmuir du cuivre sur les DCC

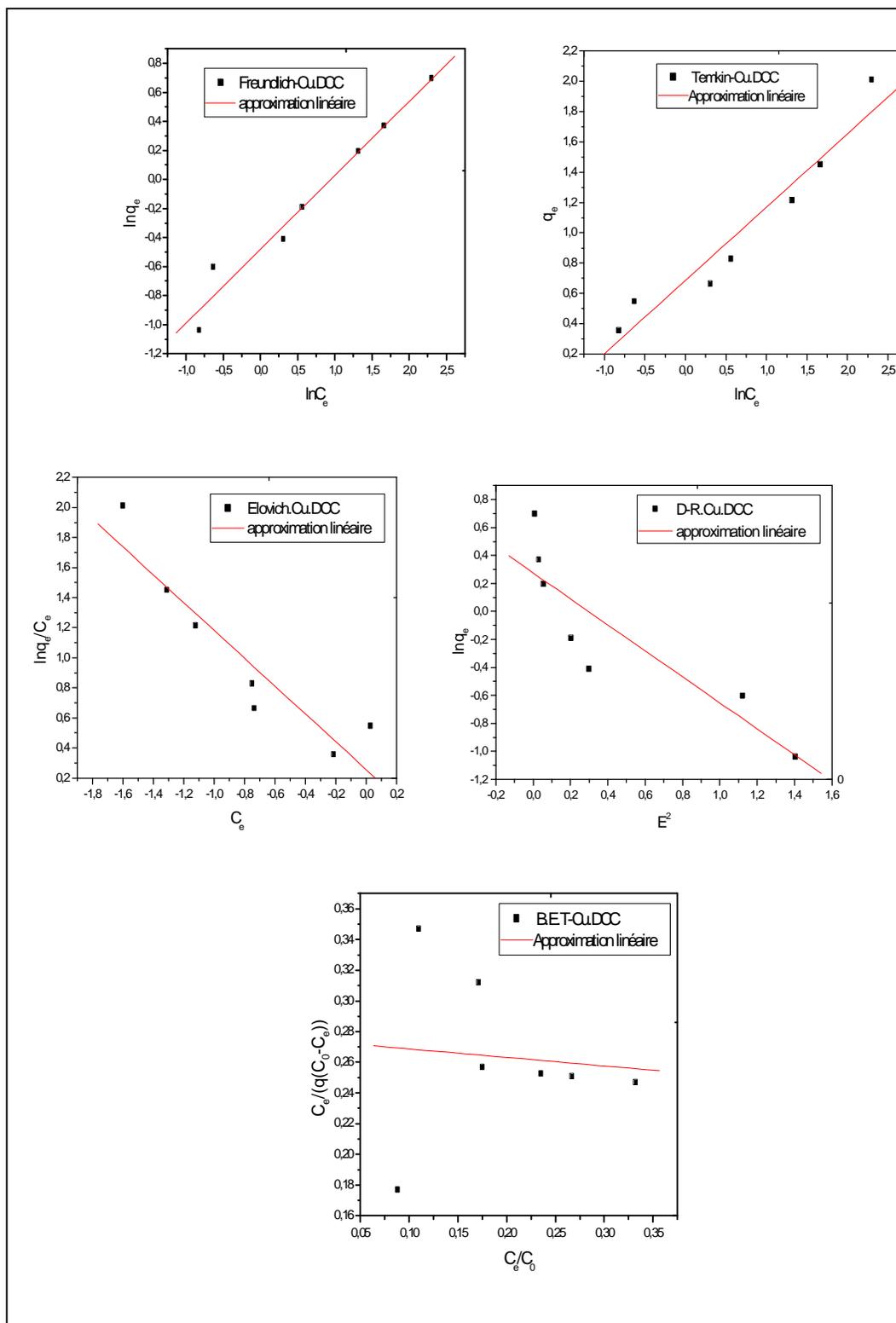


Figure 4.19: Forme linéaire des l'isothermes du cuivre sur les DCC

Tableau4.7 Paramètres des isothermes étudiées du cuivre pour les DCC

Modèle		Paramètres			
Langmuir		q_m	b	R_L	R^2
	Type1	0.6639	0.6639	0.2735 – 0.0476	0.9528
	Type2	-0.84135	-0.84135	-0.422, -0.041	0.97282
	Type3	0.63189	0.63189	0.2835 – 0.0499	-0.82385
	Type4	0.42889	0.42889	0.368 - 0.0718	-0.82385
	Type5	0.52355	0.52355	0.323 - 0.0596	0.9528
Freundlich		1/n=0.50922		$K_f=0.61787$	0.98452
Temkin		$A_T=4.1268$		$K_T=0.48357$	0.96581
Elovich		$Q_m=1.0799$		$K_E = 1.19725$	-0.9281
D-R		$X_m=1.316$		$K' = 0.92826$	-0.88496
B.E.T		$Q_m= 4.5702$		$K = 0.7979$	-0.08924

b. Régression linéaires de l'isotherme du cuivre sur les CAC

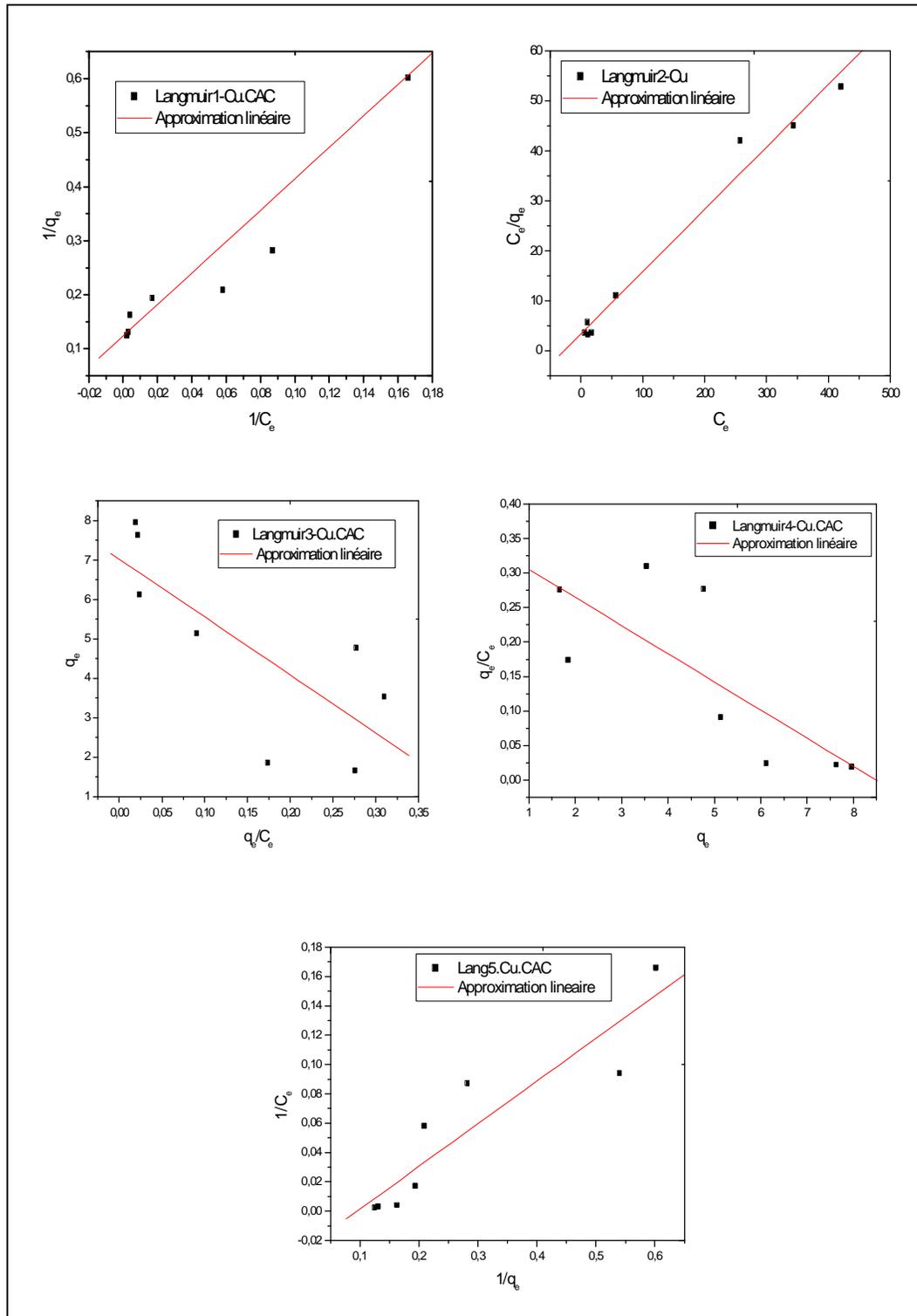


Figure 4.20: Forme linéaire des 5 types de l'isotherme de Langmuir du cuivre sur les CAC

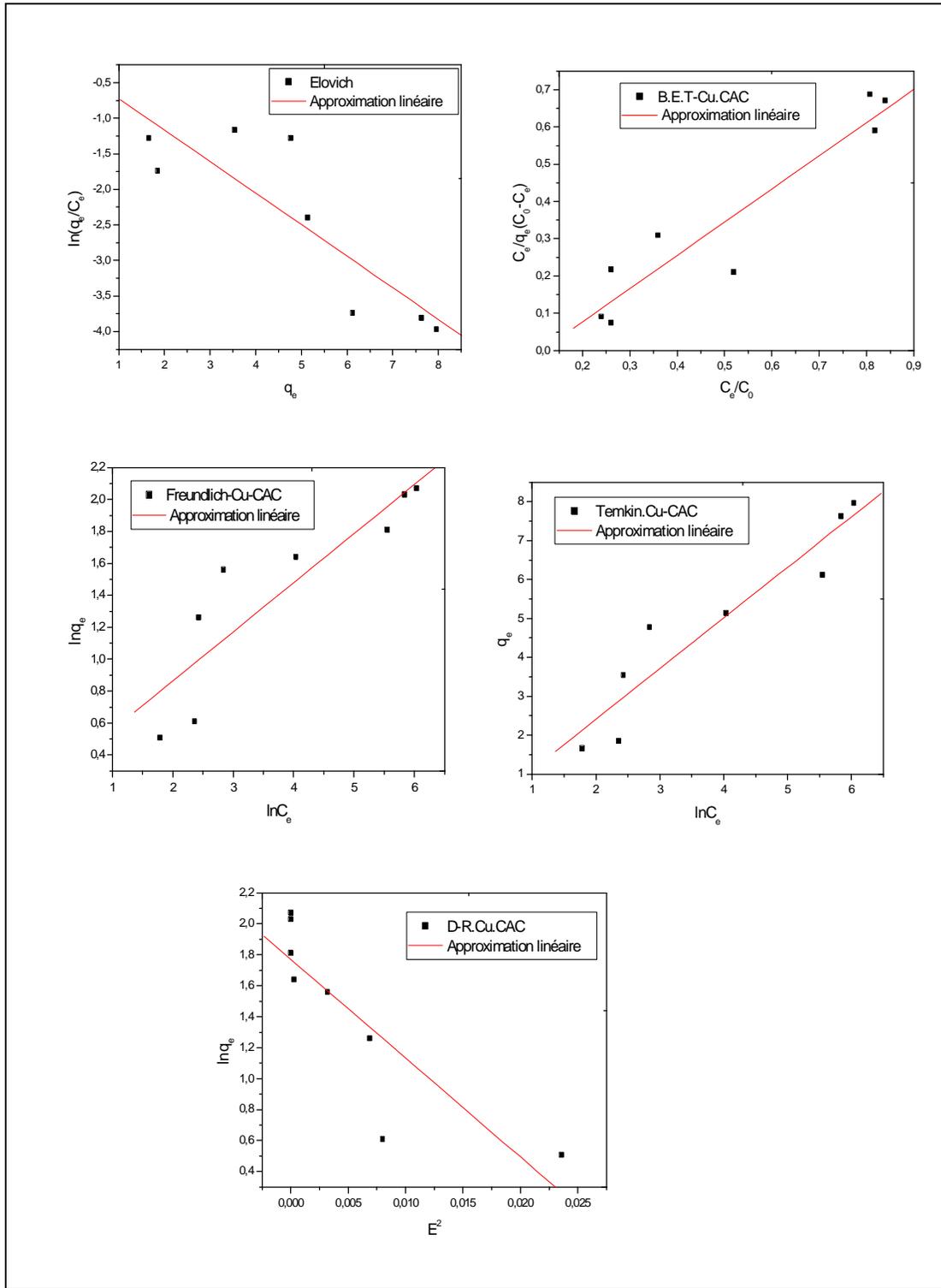


Figure 4.21: Forme linéaire des l'isothermes du cuivre sur les CAC

Tableau4.8: Paramètres des isothermes étudiés du cuivre pour les CAC

Modèle		Paramètres			
Langmuir		q_m	b	R_L	R^2
	Type1	8.0606	0.004268	0.912 – 0.319	0.9196
	Type2	8.0141	0.03707	0.544 – 0.051	0.99059
	Type3	7.02623	0.06799	0.394 – 0.028	-0.77524
	Type4	8.4826	0.04086	0.519 – 0.046	-0.77524
	Type5	10.474	0.02778	0.137 – 0.067	0.9196
Freundlich		$1/n=0.30754$		$K_f=1.2819$	0.89023
Temkin		$A_T=1.1545$		$K_T=1.30024$	0.94625
Elovich		$Q_m=2.25266$		$K_E = 0.33636$	0.85841
D-R		$X_m = 5.87878$		$K' = 63.87927$	-0.86005

4.4.2 Le Cadmium

L'isotherme d'adsorption du cadmium a été étudiée pour les CAC uniquement et où la forme de courbe obtenue ne ressemble pas à celle du cuivre. C'est plutôt une adsorption de type C qui suit le modèle de Langmuir, avec saturation, signifiant aussi, qu'il existe une certaine compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites.

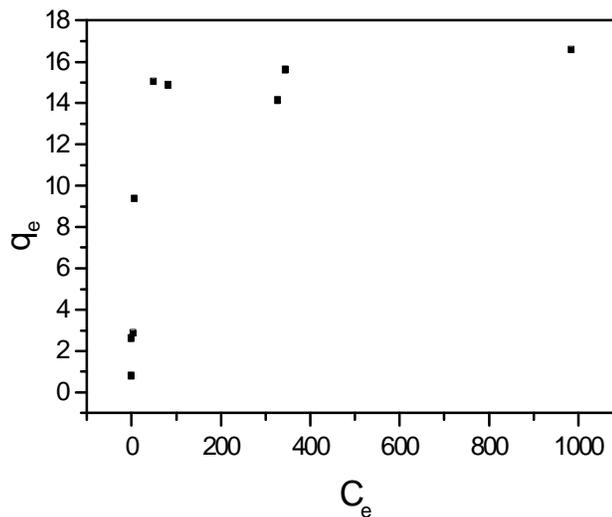


Figure 4.22: L'isotherme du cadmium sur les CAC

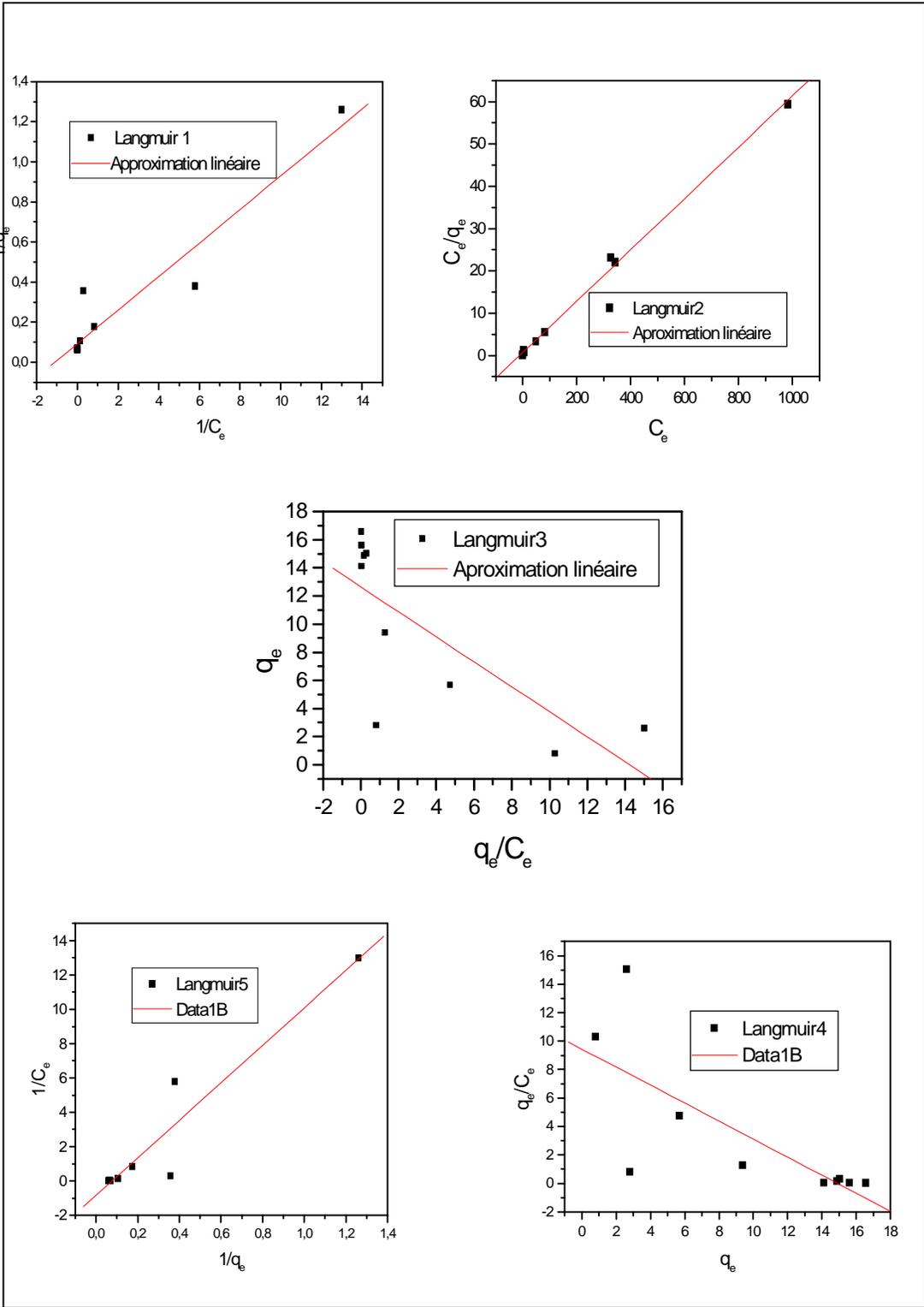


Figure 4.23: Linéarisation des 5 type du modèle de Langmuir du cadmium par les CAC

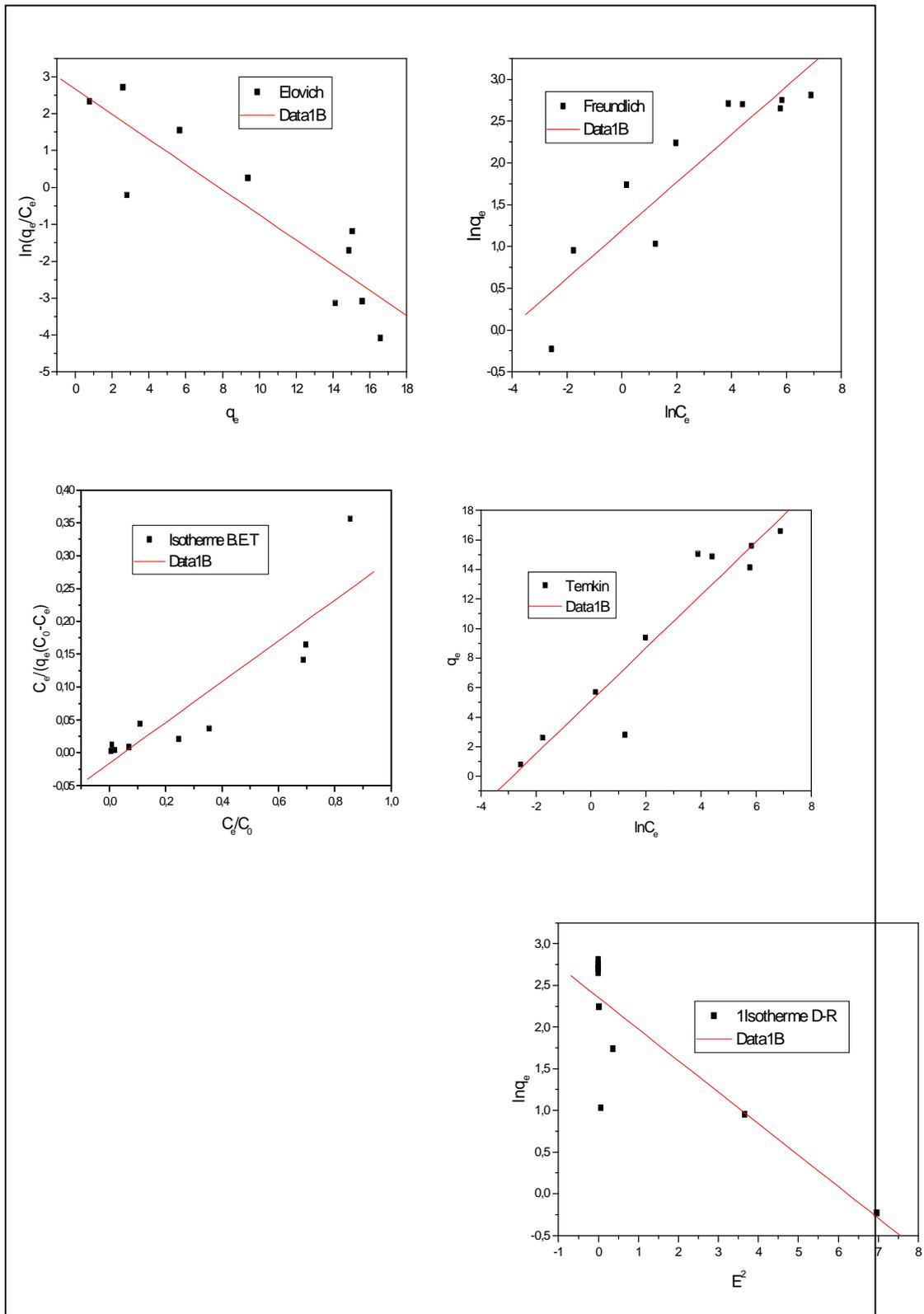


Figure 4.24: Forme linéaire des isothermes d'adsorption du cadmium sur les CAC

Tableau 4.9: Paramètres des isothermes étudiés du cadmium sur CAC

Modèle		Paramètres			
Langmuir		q_m	b	R_L	R^2
	Type1	10.7712	1.11026	$0.101 - 7.82 \cdot 10^{-4}$	0.95609
	Type2	16.477	0.0926	$0.574 - 0.0093$	0.99851
	Type3	12.65776	1.124	$0.1 - 7.72 \cdot 10^{-4}$	-0.75002
	Type4	14.92145	0.63232	$0.165 - 0.00137$	-0.75002
	Type5	12.975	0.84249	$0.129 - 0.001$	0.95609
Freundlich		$1/n = 0.2871$		$K_f = 3.288$	0.90939
Temkin		$A_T = 17.129$		$K_T = 1.79406$	0.94671
Elovich		$Q_m = 2.92389$		$K_E = -4.9685$	-0.8938
D-R		$X_m = 10.5144$		$K' = 0.37785$	-0.85424
B.E.T		$Q_m = 3.39478$		$K = -18.27357$	0.89705

D'après les résultats présentés sur les tableaux 4.5, 4.6, 4.7 et 4.8 concernant les facteurs de corrélation, il est constaté que:

- § l'isotherme d'adsorption du cuivre sur les DCC est représentée par le modèle de Freundlich, la valeur de $1/n$ est presque dans la limite du domaine de validité de [0.3-0.5]. En effet il n'existe pas une différence appréciable entre les valeurs des facteurs de corrélation de Freundlich et de Langmuir de type 2.
- § L'isotherme du cuivre sur le CAC est bien représentée par le modèle de Langmuir de type2, avec une valeur de capacité maximale d'adsorption (8.0141mg Cu/g) très proche de la valeur expérimentale (7.96mg Cu/g) et celle de R_L appartenant au domaine de validité. Les modèles de Temkin et du B.E.T peuvent aussi bien représenté les résultats

expérimentaux. Pour le dernier modèle (BET), la capacité de la monocouche donnée est de 1.26656 mg/g, et en sachant que la capacité maximum d'adsorption du cuivre est de 7.96 mg/g, il est intéressant de calculer le nombre de couches N_c qui sera donc $N_c = Q_e / Q_m = 7.96 / 1.26656 = 6.28$

- § L'isotherme du cadmium sur les CAC est bien représentée par le modèle de Langmuir de type 2 qui donne une valeur de capacité maximale d'adsorption (16.477 mg Cd/g) très proche de la valeur expérimentale (16.58 mg Cd/g).
- § La valeur de R_L étant comprise dans l'intervalle de la validité pour les deux cations.
- § Il a été observé que les valeurs des paramètres de Langmuir obtenues à partir des cinq expressions linéaires sont différentes. Ceci peut être expliqué par les différentes formes de linéarisation du modèle qui modifie implicitement leur structure d'erreur et peuvent également altérer l'erreur de la variance et la proposition de la méthode des moindres carrés standard [81.82]

4.5 Comparaison des performances de rétention des supports

D'après tous les résultats déjà obtenus ci-dessus, il est clairement établi que le processus d'adsorption dépend beaucoup de la nature du support utilisé. Par conséquent il serait intéressant de comparer les performances des différents adsorbants testés dans le présent travail.

5.4.1 Le Cadmium

La capacité de rétention en batch des cinq supports a été étudiée, le résultat montre que l'efficacité des supports suit l'ordre : CCC > DCC > CAC > CNC > Kaolin

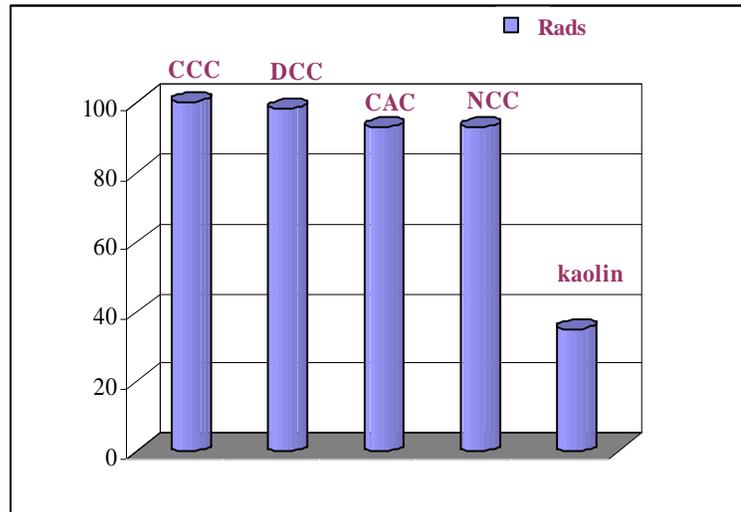


Figure 4.25: La rétention du cadmium sur différents supports

4.5.2 Examen de la rétention d'autres métaux

Pour compléter l'étude de l'élimination des métaux par les supports proposés et en plus du cuivre et du cadmium, deux autres ions métalliques tel que le zinc et le plomb ont aussi été examinés. Cependant l'étude a été comparative et non paramétrique, c'est-à-dire que juste une comparaison de l'efficacité de rétention des supports proposés vis-à-vis du zinc et du plomb, est donnée. Concernant les courbes de capacité de rétention en fonction du temps de contact, elles ont toujours la forme de courbe de saturation. Elles sont presque identiques aux cas du cuivre et du cadmium. Quantitativement, le support le plus efficace est toujours le CCC, comme montré sur les figures 4.26 et 4.28 pour les deux métaux.

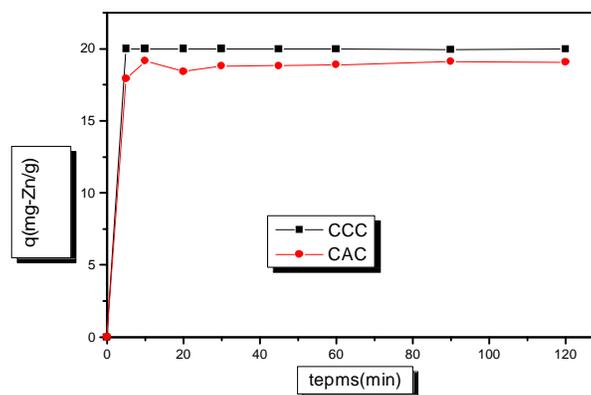


Figure 4.26 : la rétention du zinc par CCC et CAC

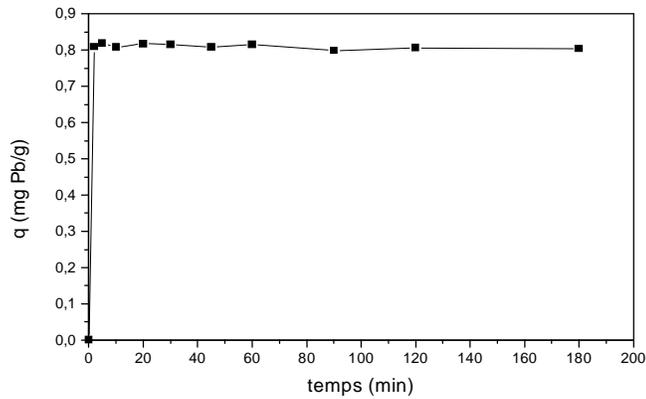


Figure 4. 27 : la cinétique de rétention du plomb par CAC

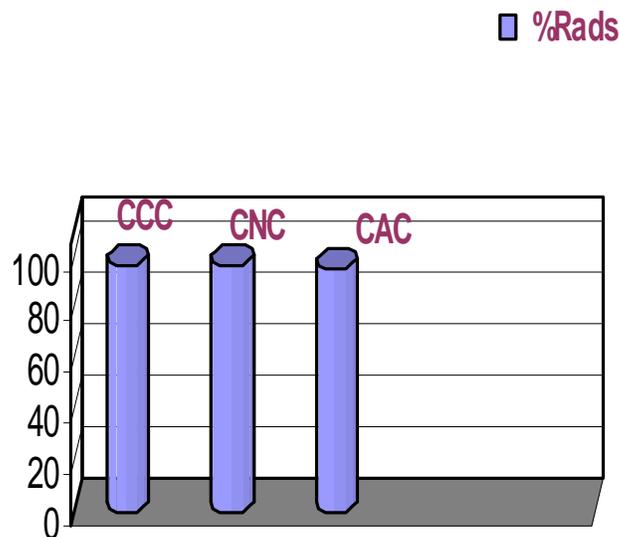


Figure 4. 28 : la rétention plomb sur différent supports

4.6 Etude du phénomène d'élimination du cuivre

Gaballah et Kibertus [83] ont suggéré que la rétention du cuivre (Cu II) par le bois est effectuée par plusieurs mécanismes: réaction entre les espèces Cu (II) et les groupes carboxyliques de la surface (RCOOH); par des liaisons hydrogènes des ions hydraté Cu (H₂O)₆ avec le cellulose; et la formation des complexes avec les groupements hydroxyles de la surface de lignine.

Dans [84], une tentative d'identification du phénomène d'élimination du zinc par les tourbes à couches a confirmé que le processus de rétention est principalement du à l'adsorption

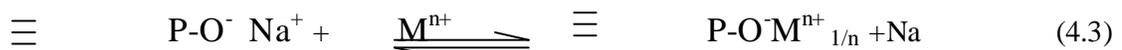
et probablement aussi à une précipitation. L'échange d'ions a été écarté vu que la rétention du zinc par les tourbes était irréversible même à des pH très faibles.

Dans ce travail, une approche est proposée afin d'identifier la nature de la rétentions de cations de cuivre. Elle est basée sur une procédure d'élimination, en examinant les différentes voies possibles pouvant éventuellement causer cette rétention.

Les résultats de l'analyse des DCC par la méthode de Boehm ont confirmé l'existence des fonctions carboxyliques et hydroxyliques sur la surface. L'analyse par RX a aussi montré que certaines de ces fonctions ont la forme de sel alcalin ($\text{RO}^- \text{Na}^+$). Ce qui a permis de proposer que l'élimination du cuivre par les déchets de céréales peut être due à un échange d'ions avec les co-ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ou à une précipitation par les contre ions.

4.6.1 Etude du phénomène d'Echange d'ions

En 1935, Liebknecht [85] et Smith [86] découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations chimiquement et mécaniquement stable. La possibilité d'élimination du cuivre par échange d'ions avec les cations fixés sur la surface du charbon étudié est donc supposée. Les hydrophosphates de Titane THP et Zirconium ZHP synthétisés ont une sélectivité élevée pour les métaux de transition [68]. Il a été montré, que en plus, le changement de forme de ces adsorbants en sel alcalin (Na, K,..) augmente brusquement leur affinité vis-à-vis des ions métalliques, parce qu'il empêche l'acidification de la solution et il renforce les capacités de formation des complexes de la matrice ionique selon le schéma suivant:



Dans le mécanisme d'échange d'ions, le Cu s'attache sur les sites anioniques en remplacement des protons des groupements acides ou les métaux alcalins ou les alcalinoterreux existant, tels que le sodium (Na) ou le calcium (Ca) des sites anioniques à pH élevé [83,69,70]. Ce mécanisme explique une libération des ions métalliques assez légère pendant l'expérience de la rétention des métaux lourds.

Le support préalablement saturé en cuivre est séché et analysé par RX, la superposition du spectre obtenu avec celui du support brut, montre la disparition de quelque pics qui sont attribuées aux éléments suivant : K, Na, Ca, Mg, indiquant le passage de ces éléments en solution.

L'identification des pics des deux spectres représentés est réalisée en utilisant les fiches normalisées ASTM.

Afin d'examiner cette possibilité de l'échange du cuivre avec les cations fixés sur la surface du charbon, une série d'expériences comparatives a été effectuée par la mise en contact

de deux quantités égales de charbon, l'une avec l'eau distillée et l'autre avec une solution du sulfate de cuivre. Les cations probablement échangés avec le cuivre ont été dosés dans le filtrat des deux solutions.

a. Cations monovalents

Les cations monovalents K^+ , Na^+ ont été dosés dans les solutions comprenant respectivement le support et le sulfate de cuivre plus le support. Les figures 4.29.a & 4.29 b montrent que les deux cas sont identiques, signifiant que la présence du cuivre n'influence pas leur libération.

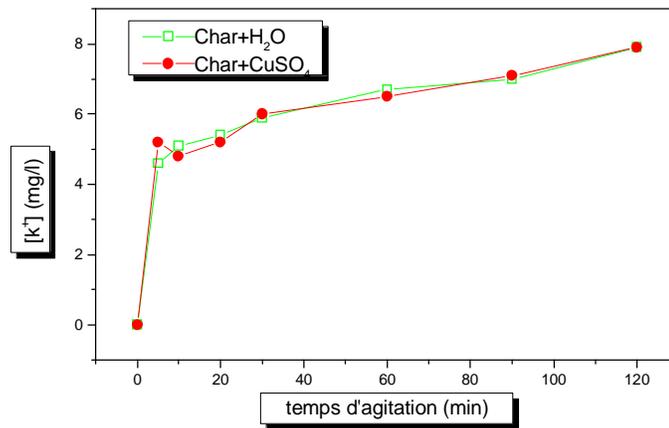


Figure 4.29.a : Effet de la rétention du cuivre sur la libération du potassium

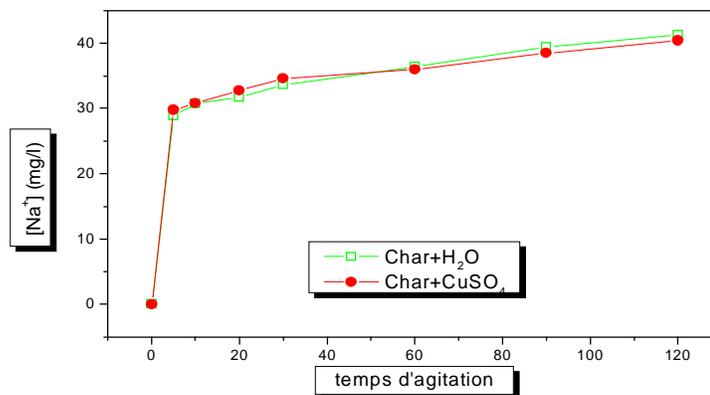


Figure 4.29.b : Effet de la rétention du Cuivre sur la libération du sodium

Afin de confirmer cette constatation, la concentration initiale du cuivre en solution a été variée de 4 à 20 mg/l. Les résultats obtenus montrés sur les figures 4.30.a et 4.30.b indiquent que la libération des cations monovalents n'est pas influencée par cette variation, suggérant que la rétention du cuivre par le support n'est pas due à un échange d'ions avec ces éléments.

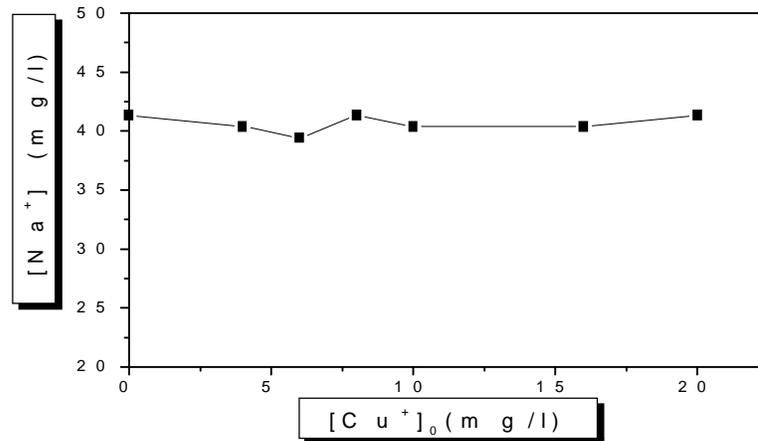


Figure 4.30.a : Variation de la concentration libérée du Sodium en fonction de la concentration du Cuivre

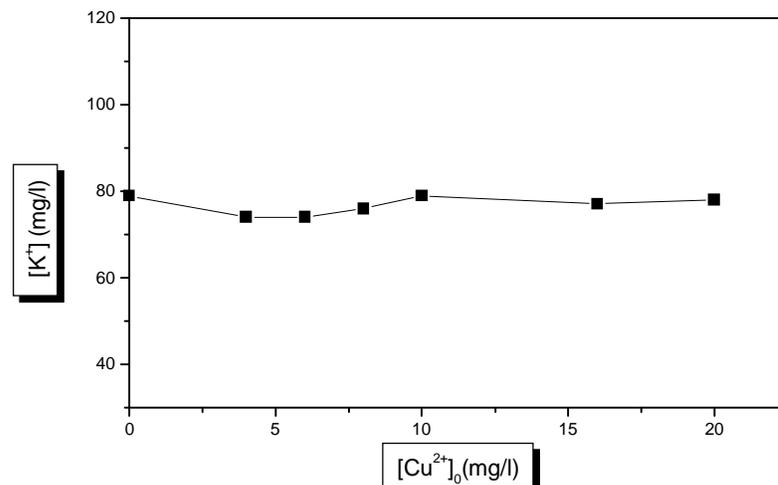


Figure 4.30.b : Variation de la concentration libérée du Potassium en fonction de la concentration du cuivre

Cependant à un pH de l'ordre de 2 la présence de ces cations en solution augmente indiquant une libération plus importante qui s'atténue à pH 3 et au-delà, comme montré par la figure 4.31 suivante :

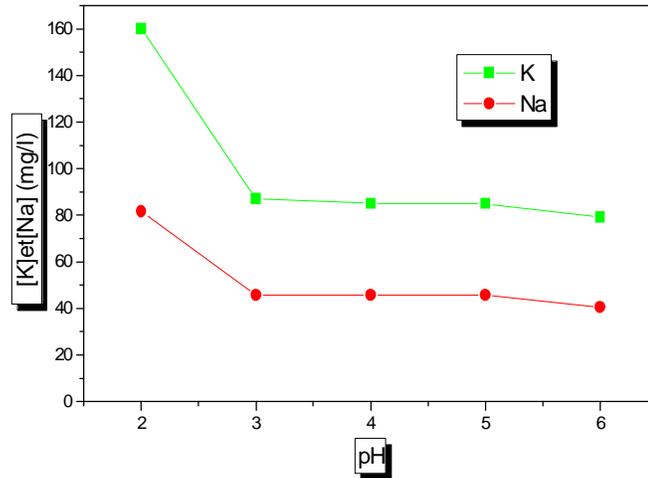


Figure 4.31 : Effet du pH sur la libération des cations (Na^+ , K^+)

b Cations bivalents

La même procédure précédente a été suivie pour examiner la possibilité d'échange du cuivre avec les cations bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les résultats obtenus représentés sur les figures 4.32.a et 4.32.b ci dessus, montrent que pour Mg^{2+} la libération est influencée par la rétention du cuivre. Pour le Ca^{2+} la quantité libérée diminue en fonction du temps mais cela n'est pas due à la rétention du cuivre mais peut être à la précipitation du Ca^{2+} sous forme CaSO_4 [72].

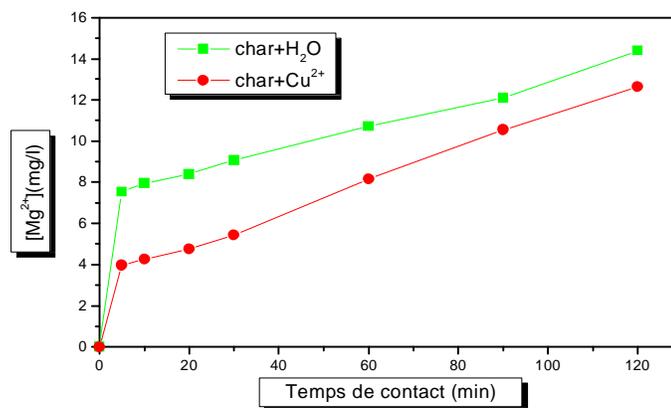


Figure 4.32a. Effet de la rétention du Cuivre sur la libération du Magnésium

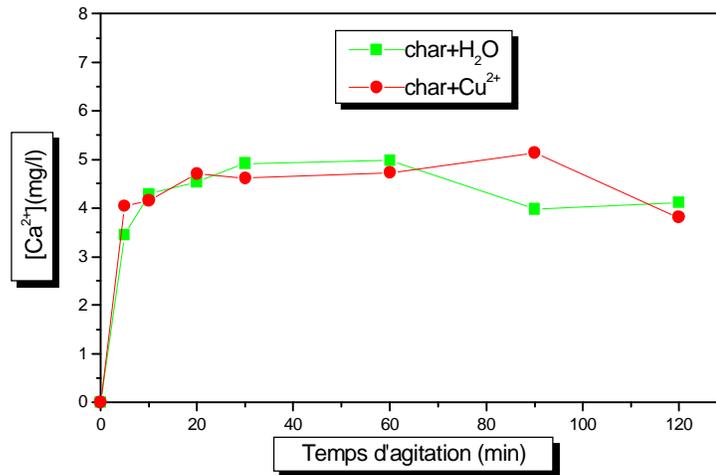


Figure 4.32b. Effet de la rétention du Cuivre sur la libération du Calcium

4.6.2 Etude du phénomène de précipitation

Une étude bibliographique a montré que les hydroxydes, les sulfures et les iodures sont parmi les éléments les plus fréquents qui peuvent précipiter le cuivre [87]. Dans cette perspective, les tests suivants ont été effectués [88]: une quantité de charbon connue est mise en contact avec de l'eau distillée pendant 20 heures, puis un volume déterminé du filtrat de cette solution est mis en contact avec :

1. de l'acide sulfurique concentré H_2SO_4

- Réaction envisagée : H_2SO_4 en présence de l'ion iodure I^- se réduit en SO_2 ou en H_2S :

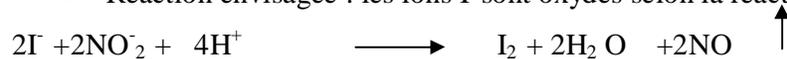


L'iode obtenu se dépose sous forme d'un précipité gris foncé ou bien colore la solution en brun.

- Résultat : négatif, aucune formation de précipité.

2. avec du nitrite de sodium en présence de H_2SO_4

- Réaction envisagée : les ions I^- sont oxydés selon la réaction:



- Résultat : négatif.

D'après ces deux tests, l'absence des ions iodures dans la solution, peut être confirmée. Donc le cuivre ne peut pas être éliminé par précipitation sous forme de CuI_2 .

3. nitrates d'argent AgNO_3

- Réaction envisagée : les ions S^{2-} donne avec AgNO_3 un précipité noir de Ag_2S .
- Résultat : le précipité formé est blanc il s'est noircit en contact de la lumière. Ce précipité peut être dû seulement aux ions chlorures déjà identifiés.
- Pour mieux confirmer l'absence des ions S^{2-} un autre test a été effectué avec les sulfates de cadmium CdSO_4 et de cuivre CuSO_4

Réactions envisagées : les ion S^{2-} donnent avec le cadmium un précipité jaune vif caractéristique de CdS . Si ce dernier est traité par une solution de CuSO_4 , le précipité noircit par formation de CuS selon la réaction suivante:



Ces derniers tests confirment l'absence de l'ion sulfure en solution du charbon, donc l'élimination du cuivre de la solution n'est pas due à une précipitation sous forme de CuS .

4. d'hydroxyde du cuivre

Pour une précipitation sous forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$, celle-ci dépend du pH de la solution ainsi que sa composition (la force ionique). Dans la littérature, tel que [89], il a été montré qu'elle s'effectue dans un intervalle de pH [8.8, 11.5], par contre dans [90] elle démarre à pH 6.4 pour une concentration initiale de Cu^{2+} de $3.94 \cdot 10^{-4}\text{M}$ et une force ionique de 0.1M.

Dans le présent travail il a été trouvé expérimentalement que le pH de la solution augmente au cours de l'adsorption, et ce quelque soit la valeur du pH initiale variant de 3 à 7. Après quelques minutes, la solution prend un pH supérieur à 7.6, et comme le support libère des cations et des anions, et la force ionique de la solution n'est pas constante, alors le phénomène de précipitation n'est pas à écarter.

4.6.3 La Désorption du Cuivre

La cinétique de la désorption du cuivre retenu pour une concentration initiale de 10mg/l par le CAC a été effectuée en utilisant une solution de CaCl_2 0.01M. La figure 4.33 montre que la désorption est très rapide mais l'efficacité ne dépasse pas 0.45%.

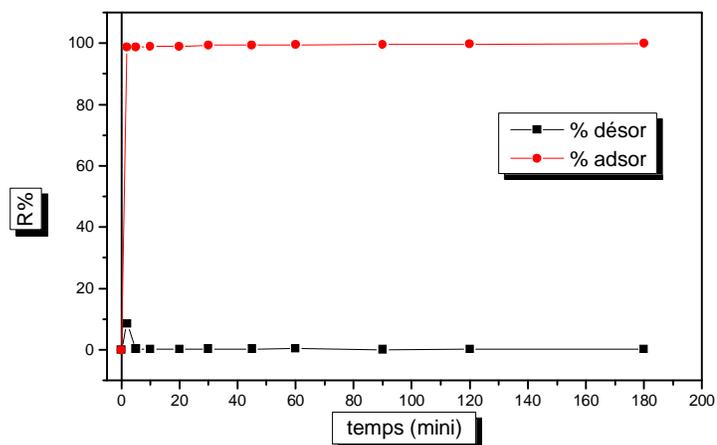


Figure 4.33: Etude de la cinétique de la désorption du cuivre

Pour améliorer le rendement de la désorption différents réactifs de concentration 0.1 M ont été testés. La figure 4.34 ci dessous montre que le HNO_3 est le plus efficace.

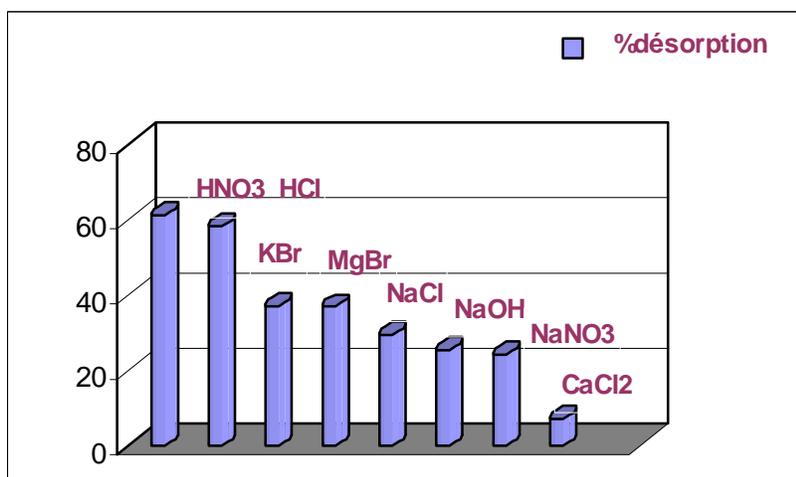


Figure 4.34: Etude quantitative de la désorption du cuivre

Le pourcentage élevé de la désorption obtenu utilisant une solution 0.1N de HNO_3 peut être expliqué par la stabilité des complexes de Cu^{2+} avec les sites actifs de la surface des DCC.

4.6.4. Conclusion

D'après les résultats précédents, il est confirmé que l'hypothèse de rétention des ions Cu^{2+} par un échange d'ions est éliminée, du fait que l'augmentation de la concentration de ces derniers n'influe pas sur les quantités des contre ions libérés par les DCC. La deuxième possibilité qui est la précipitation sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, n'est pas à écarter, mais sachant que ce dernier peut

présenter une cinétique plus lente que celle de l'adsorption et de complexation , et puisque le résultat de la désorption par le HNO₃ a donné un rendement important, il est constaté que la fraction du Cu(OH)₂ qui peut être formé se dépose sur la surface du support et non pas au sein de la solution.

[91] ont vérifié l'hypothèse de la rétention des ions M²⁺ par deux groupements phénoliques adjacents.

Il est donc constaté que les mécanismes possibles de rétention sont: formation des complexes d'hydroxydes sur la surface et la complexation les espèces Cu (II) par les groupements phénoliques de la surface.

4.6.5 L'effet de la force ionique

L'effet de la concentration de l'électrolyte NaNO₃ sur l'adsorption du métal étudié est montré dans figure 4.22. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de NaNO₃ de 0.01 à 0.1 engendre une diminution de la capacité d'adsorption. Ceci peut être expliqué par la compétition entre les ions de Na⁺ et Cu²⁺ et aussi comme rapporté dans [92], de la compression de la double couche diffuse dans la solution de force ionique élevée (0.1 M). Ces résultats montrent que le cuivre est spécifiquement adsorbé sur la surface du DCC, ce qui est en accord avec le type d'isotherme trouvée (Freundlich) qui prévoit une chimisorption [93].

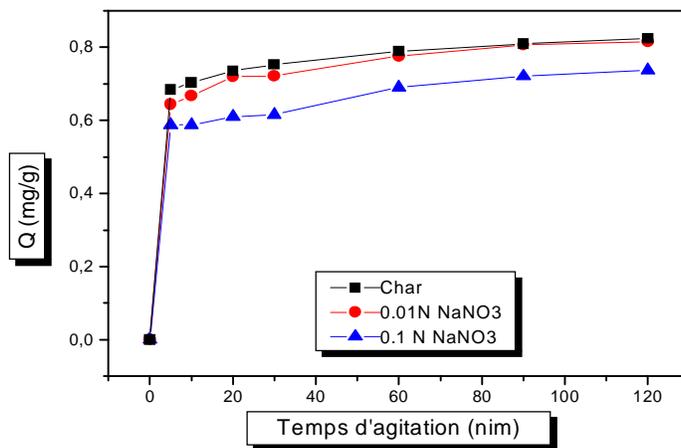


Figure 4.35: Effet de la force ionique sur la capacité de rétention du cuivre
Conditions : [Cu²⁺]₀ = 10 mg/l, v = 600 tr/min, 20°C, m_s = 500 mg, d < 0.125 mm

4.7 Etude détaillée du processus d'adsorption du cadmium

Dans cette partie une étude détaillée du processus de rétention du cadmium sur le CAC est présentée.

4.7.1 Etude Thermodynamique [32,43]

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

A partir de la constante de distribution d'adsorption qui peut être calculée par l'équation (4.2) et donc tous les autres paramètres thermodynamique pour le cadmium.

$$K_{ads} = \frac{q_e \left(\frac{m}{V} \right)}{\left[C_0 - q_e \frac{m}{V} \right]} \quad (4.2)$$

Les variations de l'énergie libre Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0), et L'entropie (ΔS^0) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes [94] :

$$\ln \Delta G^0 = -RT \ln K_{ad} \quad (4.3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.4)$$

Où

R : la constante de gaz parfait (8.314×10^{-3} kJ /mol K) .

T : la température (K)

Des équations (4.3) et (4.4) on peut écrire:

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.5)$$

Le tracé du $\ln K_d$ en fonction $1/T$ présenté dans la figure (4.46) donne une droite de pente $\Delta H^0/R$, et une ordonné à l'origine $\Delta S^0/R$. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau suivant:

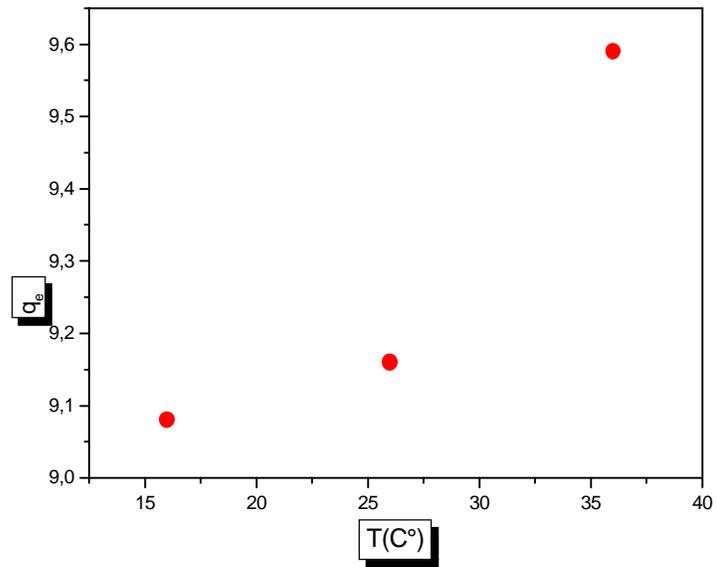


Figure 4.36 : Effet de la température sur la capacité de la rétention du cadmium sur les CAC

Tableau 4.10: Paramètres thermodynamiques du Cd

ΔG^0 (kJ / mol)	ΔH^0 (kJ / mol)	ΔS^0 (kJ / mol. K)
-6.355	31.319	0.126

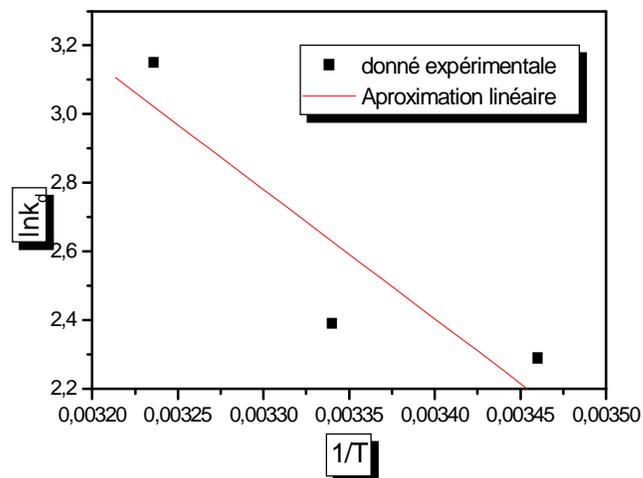


Figure 4.37 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs indique la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption [95,27].

La valeur positive de ΔH^0 suggère que le processus d'adsorption semble être endothermique, puisque le processus net correspond aux résultats de deux étapes simples : (1) échange des molécules du dissolvant (l'eau) précédemment adsorbé, et (2) l'adsorption des molécules du cadmium. Le résultat net correspond à un processus endothermique. En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption (<40kJ/mol). Numériquement, il apparaît que l'adsorption du cadmium sur les CAC est à la limite de nature physique (31.319 kJ/mol). Cependant cela ne peut pas être le cas du fait que la cinétique de pseudo deuxième ordre, obtenue, est basée sur une capacité d'adsorption qui prévoit plutôt la validité de la chimisorption qui contrôle la cinétique [96].

La valeur de ΔS^0 obtenue est positive, indiquant une augmentation en raison de l'adsorption Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption se produise, les ions de métaux lourds près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné.

Comme résultat, la distribution de l'énergie de rotation et de translation entre certaines molécules doit augmenter avec l'augmentation de l'adsorption en donnant une valeur positive de ΔS et l'aspect aléatoire augmentera à l'interface solide-solution durant le processus de l'adsorption. L'adsorption ainsi est probablement spontanée [28].

Il peut aussi être noté que le terme enthalpique est plus grand que celui entropique, ce qui confirme que l'adsorption des ions sur la surface du CAC est due à des interactions électrostatiques, comme souligné dans le premier chapitre.

4.7.2 L'énergie d'activation

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius[32]:

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (4.6)$$

Où

k: la constante de vitesse d'adsorption

E_a : l'énergie d'activation

Dans l'adsorption physique les besoins énergiques sont faibles et l'énergie d'activation généralement n'est que de 4.2 kJ/mol, parce que les forces impliquées sont faibles. Cependant, l'adsorption chimique est spécifique et implique des forces plus fortes [97].

Pour accéder à ce critère il faut étudier la cinétique d'adsorption à différentes températures. La courbe ci-dessous présente le résultat et indique que l'allure de la capacité de rétention est presque la même pour les deux valeurs, mais quantitativement une différence légère est remarquée.

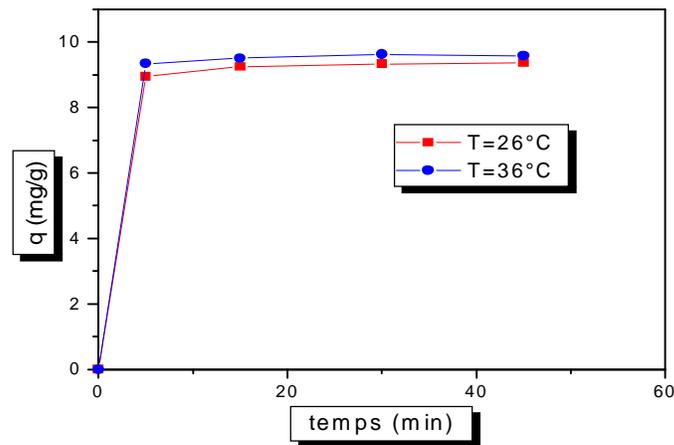


Figure 4.38 : Effet de la température sur la cinétique de la rétention du cadmium par CAC

L'application entre deux températures donne une énergie d'activation de $E_a = 15.91$ J/mole. Cette valeur est nettement plus petite que 4.2 kJ/mole, correspondant à la nature physique du phénomène. Cependant, ci-dessus il été conclu que la rétention est juste à la limite physique et penche plutôt vers une chimisorption de par la nature de la cinétique de pseudo deuxième ordre obtenu. Par conséquent certaines contradictions ont été quelquefois relevées dans un certains nombre de travaux au cours de la présente étude et donc il est assez difficile de se prononcer, dans certains cas, sur la nature du phénomène.

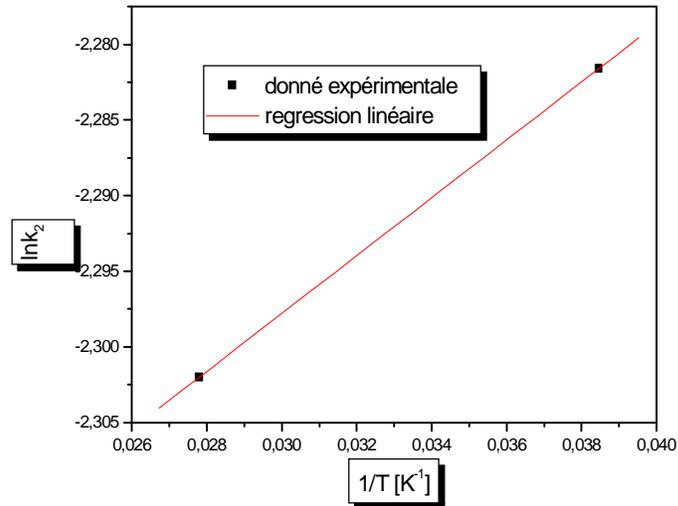


Figure 4.39 : Variation de la constante de cinétique en fonction de la température

4.7.3 Etude de la désorption

La vitesse de la désorption est aussi souvent utilisée pour décider du type d'adsorption, parce que l'énergie d'activation de désorption d'un état d'adsorption physique est rarement supérieure à quelques kilocalories par mole. Par contre, dans un état de chimisorption elle est supérieure à 20 kcal/mol, valeur qui est supérieure ou égale à l'énergie d'activation de la chimisorption. Pour vérifier ce critère différentes expériences ont été réalisées.

En premier lieu la cinétique de la désorption est examinée en utilisant le NaNO_3 0.01N et le HNO_3 0.001N pour deux valeurs de concentration initiale 10 mg/l et 26mg/l. Les courbes obtenues ci dessous montrent que la désorption est très rapide et elles ont la même allure que des courbes d'adsorption. Par contre le rendement de désorption est très faible de l'ordre de 4.49% pour une concentration initiale d'adsorption de 26 mg/l.

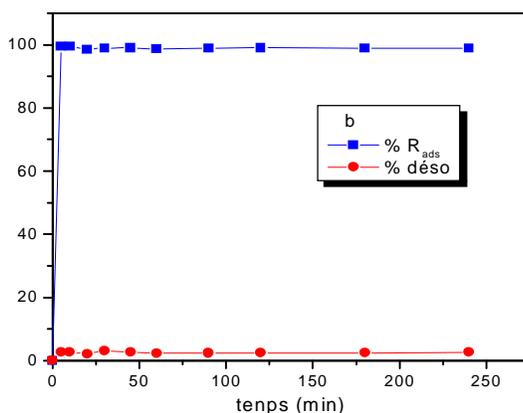
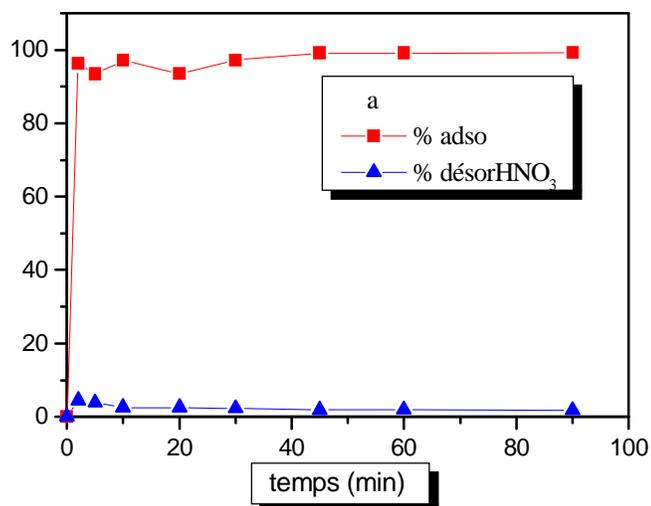


Figure 4.40: Etude de la cinétique de désorption du Cadmium
a: [Cd]=26 mg/l **b:** [Cd]=10 mg/l

Pour améliorer l'efficacité de la désorption d'une concentration initiale de 100mg/l du métal, plusieurs réactifs tel que le HCl, HNO₃, NaNO₃, NaOH, MgCl₂, NaCl, KBr, et le CaCl₂ à une concentration de 0.1N ont été utilisés. Les résultats présentés sur la figure ci dessous montrent que le HNO₃ élimine presque toutes les liaisons de Cd avec les CAC avec une efficacité de 90%. Le HCl aussi présente une efficacité de 84.21%, alors que pour les autres réactifs, l'efficacité du désorption ne dépasse pas les 40%.

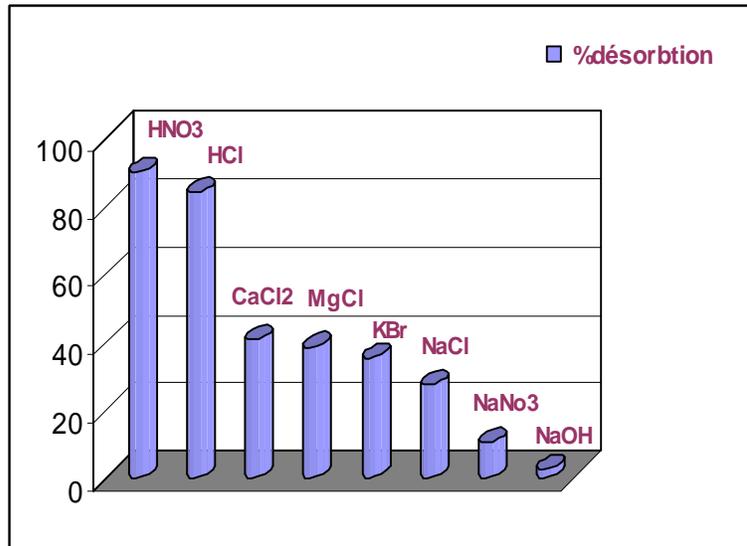


Figure4.41: La désorption du Cd à partir du CAC par différents réactifs

Le pourcentage élevé de la désorption obtenu quand la concentration de la solution augmente de 0.001N à 0.1N de HNO₃ peut être expliqué par la stabilité des complexes de Cd avec les sites actifs de la surface des adsorbants, et les interactions électrostatiques entre les ions du cadmium et les espèces chargées de l'éluant (NO₃⁻ et H⁺), par la compression de la double couche électrique, qui affaiblirait l'interaction entre l'adsorbant et les ions métalliques, favorisant ainsi la désorption [32].

L'efficacité de la désorption a été aussi vérifiée pour les autres types d'adsorbants dont la capacité d'adsorption a été testée au préalable. Les résultats montrés sur la figure ci dessous montrent que le HNO₃ (0.1N) peut effectivement desorber le Cd (100mg/l) de tous les supports étudiés.

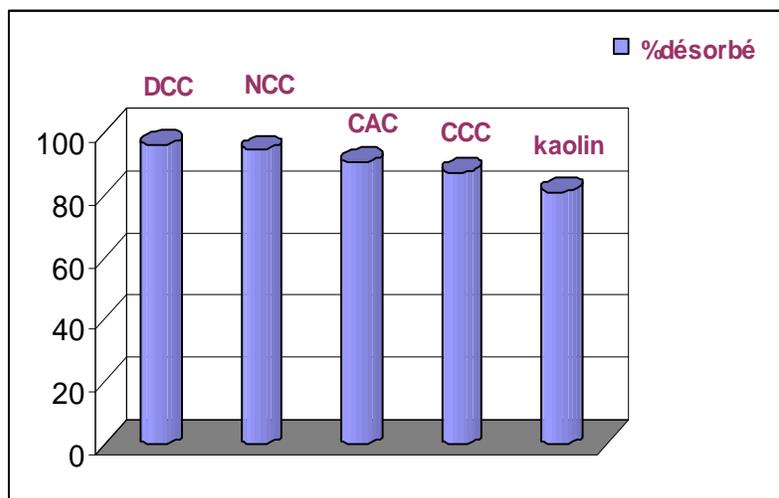


Figure4.42: La désorption du Cd à partir de différents supports

4.7.4 Etude de la réversibilité de l'adsorption

Une expérience d'adsorption a été effectuée où après avoir déversé le surnageant qui est la solution de CdSO_4 , et mesuré le rendement de rétention (71.21%), de l'eau distillée a été ajoutée à l'adsorbant saturé par les ions du cadmium. Après agitation dans les mêmes conditions précédentes et centrifugation suivie par une filtration, la concentration du cadmium largué a été mesurée. Une fraction de 3.54% de la quantité du cadmium adsorbée a été largué par l'eau distillée. Ces résultats indiquent que le processus de rétention du cadmium n'est pas réversible.

4.7.5 Calcul du nombre de couches adsorbées

A partir des valeurs de la surface spécifique, ainsi que l'aire moléculaire de l'adsorbat (Cd), le nombre de couches adsorbées peut être calculé. Comme la chimisorption n'excède pas la monocouche, et connaissant le nombre de couches adsorbées, le type d'adsorption ayant lieu peut être déterminé [98].

La surface spécifique occupée par Cd (II) est calculée par l'équation suivante (Viladkar 1996) [99]

$$S_{\text{Cd}^{2+}} = 6.023 \times 10^{-2} M_f A_m \quad (4.7)$$

Où:

M_f : la quantité de Cd (II) (mmol/l) adsorbée par 100g de charbon lorsque la surface est complètement recouverte par une monocouche.

A_m : aire occupé par une molécule par Å^2 qui peut être calculée à partir du rayon de l'ion du Cd(II) hydraté qui est de 0.426nm.

Numériquement $A_m = \pi r^2 = 56.98 \text{ Å}^2$ et $M_f = \frac{S}{6.023 \cdot 10^{-2} A_m}$.

La capacité maximum d'adsorption du cadmium est de 16.58 mg Cd/g ce qui équivaut à 14.75 mmol/100g, donc le nombre de couches sera $14.75/M_f$. Cependant d'après les résultats du tableau ci-dessous, les valeurs calculées de la capacité de la monocouche du cadmium sur les CAC sont supérieures à la valeur de la capacité maximale d'adsorption qui est de 14.75 mmol/l, donc la surface du charbon est partiellement recouverte et la fraction de surface correspondante peut être calculée.

Tableau 4.11: Calcul de la fraction de surface recouverte.

Méthode	B.E.T	Langmuir	ASE	AMP	ASMP
Surface (m ² /g)	290	460.1	106.7	445.9	183.3
M _f (mmol/100g)	84.49	134.06	31.09	129.92	53.41
E% recouverte	17.5%	11%	47.4%	11.3%	27.6%

Ce résultat montre que la surface des CAC n'est pas totalement recouverte comme l'indique le modèle de Langmuir, malgré le coefficient de corrélation extrêmement élevé obtenue en utilisant l'expression Langmuir-2, ce modèle ne décrit pas parfaitement les données d'équilibre. On constate donc qu'une vérification mathématique de l'équation de ce dernier ne signifie pas forcément une conformité au modèle de la monocouche idéale localisée.

4.7.6 Effet des cations en compétition

En prenant en compte la présence des métaux alcalins et alcalinoterreux dans les eaux usées industrielles et superficielles, et le fait que la concentration de ces éléments peut atteindre un niveau élevé, et que les cations de ces métaux (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), jouent généralement un rôle négatif dans l'application du processus d'adsorption, l'effet de Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ sur la rétention du cadmium par les CAC, a été testé. Comme montré sur la figure ci dessous l'efficacité de rétention du Cd décroît d'une façon remarquable avec l'augmentation de la concentration des ions en compétition, à l'exception du Na⁺. Il est noté que l'effet de ces cations suit l'ordre Ca²⁺ > Mg²⁺ >> Na⁺. Cette séquence peut être expliquée par le fait que généralement le cation bivalent est préférablement plus adsorbé que le cation monovalent, car ayant une faible énergie d'hydratation [100]. L'énergie libre d'hydratation est de -1505 kJ/mol pour le Ca²⁺ et 1830 kJ/mol pour le Mg²⁺ [102].

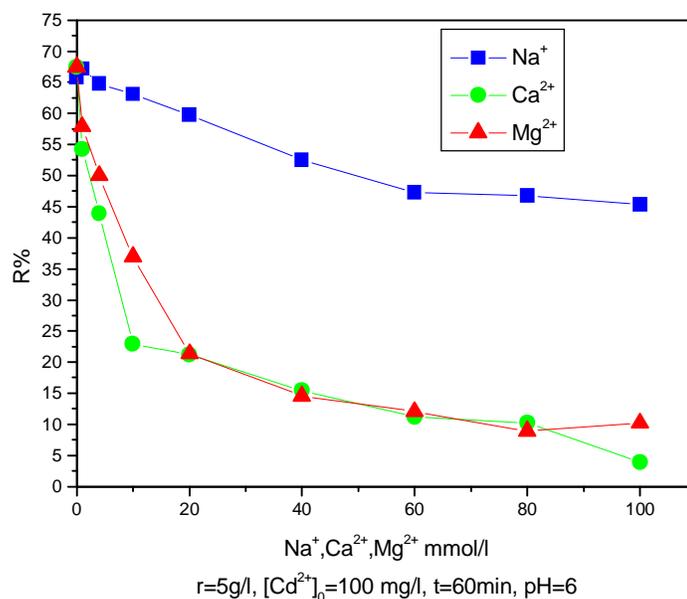


Figure 4.43 : Effet des cations compétiteurs sur la rétention du Cd sur le CAC

4.8 Adsorption simultanée du Cadmium et du cuivre

Dans le but d'approcher le cas réel de la pollution par les métaux lourds, l'effet d'un mélange binaire de Cu^{2+} et de Cd^{2+} dans une solution aqueuse a été testé pour un intervalle de concentration initiale de 60 à 320mg/l. Le résultat montré sur la figure ci dessous montre que c'est l'adsorption du cadmium qui est plus influencée par la présence du cuivre. Pour une concentration initiale de 60mg/l, les capacités de rétention des deux métaux sont voisines, mais elles s'éloignent en augmentant la concentration. Pour le cuivre Q_e atteint un maximum puis décroît brusquement au delà de 200mg/l, par contre pour le cadmium la capacité de rétention est inversement proportionnelle à la concentration.

Ce résultat peut être expliqué par la valeur de la constante d'affinité de l'isotherme de Langmuir b appelé encore le coefficient de l'énergie de fixation[102] qui prend une valeur de 0.0926 pour le Cd et 0.03707 pour le cuivre. Une valeur élevée de b contribue à l'adsorption de l'espèce ionique sur les surfaces de haute énergie avec une faible constante de dissociation. Cependant une valeur faible de b est liée à l'adsorption de l'espèce ionique sur les surfaces de faible énergie avec une constante de dissociation élevée [103].

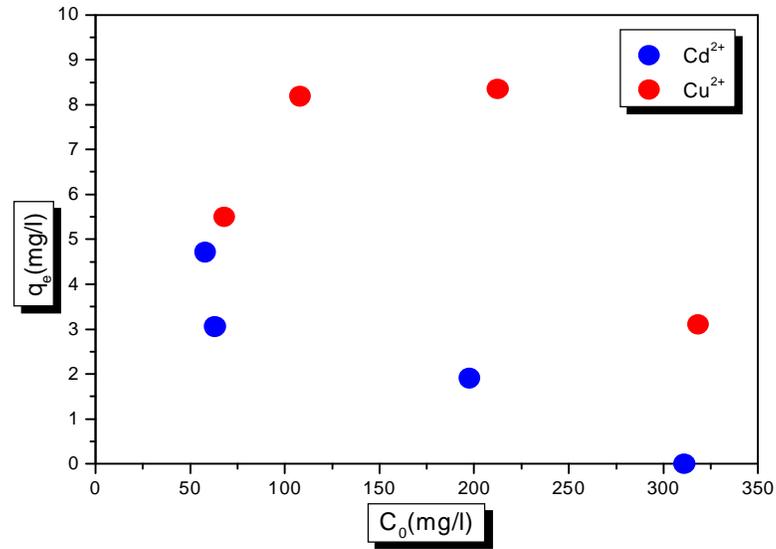


Figure4.44: L'adsorption binaire du Cuivre et du cadmium par le CAC

4.9 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, les supports préparés au laboratoire LIPE se sont montrés efficaces pour l'élimination des cations métalliques des solution aqueuses, mais avec des performances différentes qui peuvent être expliquées par une différence au niveau de l'aire spécifique et de la dimension des pores qui interviennent au niveau du nombre de sites d'adsorption.

Les résultats de l'étude cinétique pour l'ensemble des cations métalliques, montre que la rétention est très rapide, elle est presque instantanée et la régression linéaire a montré que la cinétique est contrôlée par le modèle de pseudo second ordre.

L'étude du processus de diffusion a mis en évidence l'hétérogénéité de la granulométrie et de la porosité des particules adsorbantes. Elle a également fait apparaître l'absence de phase d'initiation en raison de l'intervention rapide de liaisons ioniques

L'isotherme d'adsorption pour le Cu (II) a été étudiée sur deux intervalles de concentrations. Pour les faibles concentrations les données expérimentales sont bien interprétées par le modèle de Freundlich, mais pour des concentrations élevées, l'allure est très différente, ressemblant à celle de l'isotherme B.E.T. Les données expérimentales peuvent aussi être interprétées par l'équation de BET, Langmuir de type2 et/ou Temkin. L'isotherme d'adsorption la mieux appropriée pour le cas du Cd(II) est celle de Langmuir de type2.

L'étude thermodynamique pour le Cd(II) a montré que le processus de rétention est spontané (l'énergie libre négative).

L'étude détaillée du processus de rétention des deux cations par deux procédures différentes, montre que la rétention est probablement par une adsorption spécifique intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.

L'étude de l'adsorption simultanée de Cu^{2+} et Cd^{2+} a montré que le Cu^{2+} a plus d'affinité pour le support étudié que Cd^{2+} .

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

En conclusion on peut dire que cette étude s'est fixée comme objectif l'étude et la comparaison des performances de rétention des supports préparés au laboratoire LIPE à partir de la calcination des sous produits agricoles.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention qui dépend de la structure et de la morphologie de la phase solide, les supports proposés ont été caractérisés par différentes méthodes telles que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la spectroscopie RX, la microscopie électronique à balayage MEB, la détermination de l'aire spécifique et de la taille des pores (BET, ASE, ASMP, AMP).

Pour quantifier les fonctions de surface identifiées par l'IR, la méthode de Boehm a été utilisée, et les résultats ont montré que les fonctions prédominantes sont de type acide.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que la rétention des métaux est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 5 à 10 minutes. L'effet du rapport solide/ liquide, la concentration initiale, la vitesse d'agitation ont aussi été examinés.

Les résultats de l'étude cinétique pour l'ensemble des cations métalliques, montrent que la rétention est très rapide, elle est presque instantanée. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle pseudo second ordre.

L'étude du processus de diffusion a mis en évidence l'hétérogénéité de la granulométrie et de la porosité des particules adsorbantes, et elle a également fait apparaître l'absence de phase d'initiation en raison de l'intervention rapide de liaisons ioniques.

Les performances d'élimination des supports préparés sont différentes. La cinétique est de pseudo deuxième ordre pour le Cd(II) et le Cu(II). L'isotherme d'adsorption pour le Cu (II) a été étudiée sur deux intervalles de concentrations. Pour les faibles concentrations les données

expérimentales sont bien interprétées par le modèle de Freundlich, mais pour des concentrations élevées, l'allure est très différente, ressemblant à celle de l'isotherme BET. Les données expérimentales peuvent aussi être interprétées par l'équation de Langmuir de type 2, BET et/ou Temkin. L'isotherme d'adsorption la mieux appropriée pour le cas du Cd(II) est celle de Langmuir de type 2. L'étude thermodynamique pour le Cd(II) a montré que le processus de rétention est spontané (l'énergie libre négative). La possibilité de la désorption des cations métalliques a été testée en utilisant différents réactifs où celui qui a donné le meilleur pourcentage de désorption a été le HNO₃ 0.1N (90%).

Le résultat de l'effet de la force ionique montre que le cuivre est spécifiquement adsorbé sur la surface des DCC, du fait qu'une augmentation de la concentration de l'électrolyte NaNO₃ de 0.01 M à 0.1M n'entraîne pas une diminution considérable de la capacité d'adsorption (de 0.815 à 0.737 mg/g).

L'étude détaillée du processus de rétention des deux cations par deux procédures différentes, montre que la rétention est probablement due à une adsorption spécifique intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.

On a testé l'effet de la compétition d'ions (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) sur la rétention du cadmium. Le résultat montre que l'efficacité de rétention du Cd décroît d'une façon remarquable avec l'augmentation de la concentration des ions compétiteurs, où l'ordre suivi est Ca²⁺ > Mg²⁺ >> Na⁺.

L'effet d'un mélange binaire de Cu²⁺ et Cd²⁺ dans une solution aqueuse a aussi été testé pour un intervalle de concentration initiale de 60 à 320 mg/l. Le résultat montre que l'adsorption du cadmium est plus influencée par la présence du cuivre que celle du cuivre par le cadmium. Ceci indique que le Cu²⁺ a plus d'affinité pour le support étudié que Cd²⁺.

A la fin de cette étude on peut conclure que les supports préparés présentent une bonne efficacité d'adsorption, en plus de leur disponibilité et du moindre coût de préparation. Il est possible de récupérer les cations métalliques adsorbés en utilisant de l'acide nitrique 0.1N et ce résultat peut être appliqué pour la récupération des métaux précieux tel que l'or (III) et le platine (IV).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issus des traitements des effluents, Editeur Lavoisier (1997).
- [2]: M. G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé, Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, (2001).
- [3]: James W. Moore, Inorganic contaminants of surface water, Springer- Verlag New York Inc (1991).
- [4]: Wang. W, Toxicity of aquatic pollutants by using common duckweed, Environment pollution 198611:1-14.
- [5]: Chapman. G, Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In Toxic Materials in the Aquatic Environment, Oregon State University, WRI, Corvallis, OR(1978).
- [6]: MG. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé -rapport de l'office d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001.
- [7]: HEBERT C.D., ELWELL M.R., TRAVLOS G.S., FITZ C.J., BUCHER J.R, Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice, Fund. Appl. Toxicol, 21, 461, 1993.
- [8]: Robert R. Lavwerys, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 4^{ème} édition. Masson Paris 2003.
- [9]: MALBREIL Nathalie, La pollution en bordure d'autoroute et son impact sur la végétation , DESS Ressources Naturelles et Environnement, Université de Metz, CETE de l'Est, 1997,56 pages.
- [10]: OCDE, 1995, p. 32 OCDE, La pollution des véhicules à moteur - Stratégies de réduction au-delà de 2010, Les Editions de l'OCDE, Paris, 1995,148 pages.
- [11]: DEGOBERT Paul, Automobile et pollution, Editions Technip, Paris1992;
- [12]: Olivier Atteia, Chimie et pollutions des eaux souterraines, Editions Tec. Dco Lavoisier, (2005).
- [13]: Raoul CALVET, Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, (2003).

- [14]: Travis, C.C. Etnier, E.L, 'A survey of sorption relationships for reactive solutes'. *Journal of Environmental Quality*,(1981).10,3-17.
- [15]: F-C. WU, R-L. Tseng And R-S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environnemental Technologie*. Vol .22. pp. 721-729.
- [16]: W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–63.
- [17]: K. Fujiwara et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *J. Hazard. Mater* (2006).
- [18]: E.A. Deliyanni, E.N. Peleka, K.A. Matis. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent *ELSEVIER Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 176–184.
- [19]: M. Chabania, A. Amraneb, A. Bensmailia., Kinetics of Nitrates Adsorption on Amberlite IRA 400 resin, *ELSEVIER Desalination* 206 (2007) 560–567.
- [20]: Wernner Stumm, James J.Morgan. *Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Third edition (1996).
- [21]: Milton J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Second edition.
- [22]: Feiyue Wang, Jingsheng Chen, Willis Forsling., Modeling Sorption Of Trace Metals on Natural Sediments by Surface Complexation, *Environ. Sci. Technol.* (1997),31,448-453.
- [23]: Loux, N.t., Brown, D. S., Chafin, C. R.; Allison, J. D., Hassan, S. M.J.*Chem. ,Speciation Bioavailability*, (1989).
- [24]: Jerald L. Schnoor. *Environmental Modeling Fate And Transport Of Polluants in Water, Air, And Soil*, (1996).
- [25]: Duncan J., Shaw, BSC, PhD, FRSC, *Introduction to Colloid and Chemistry*, Forth Edition, (1994).
- [26]:W.J.WEBER, P. Mc GINLET, L. E.KTZ, Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, Vol. 25, 1991, p.499-528.
- [27]: Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , Jaime Romero-Gonzalez , Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) 488–492.
- [28]: Mehmet Emin Argun , Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust:Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 77–85.
- [29]: N.R. Axtell, S.P.K. Sternberg, K. Claussen, 'Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*', *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 41–48.

- [30]: O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, *J. Hazard. Mater.* (2007).
- [31]: S.E. CHITOUR, *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, Edition OPU. Alger (1981).
- [32]: K. Fujiwara et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *J. Hazard. Mater.* (2006);
- [33]: O.Karnitz Jr. , L. Vinicius Alves Gurgel , Ju´lio Ce´sar Perin de Melo, V. R. Botaro , T. M. Sacramento Melo , R. Pereira de Freitas Gil , L. F. Gil , Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse *Bioresource Technology* 98 (2007) 1291–1297;
- [34]: E.I. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, K.O. Adebawale , A.E. Ofomaja, 'Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 292 (2007) 202–211
- [35]: P.J.Van Soest, Use of detergents in the analysis of fibrous feeds, Preparation of fiber residues of low nitrogen content, *J. O. A. C.* 46 (1963) 825–829.
- [36]: I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *J. Geochem. Explor.* 62 (1998) 241–286.
- [37]: O. Karnitz Jr. , L. Vinicius Alves Gurgel , J. C. Perin de Melo , V. R. Botaro , T. M. Sacramento Melo , R. P. de Freitas Gil b, L. F. Gil, 'Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse', *Bioresource Technology* 98 (2007) 1291–1297
- [38]: Caraschi, J.C., Campana, S.P., Curvelo, A.A.S., 1996. Preparaco eCaracterizaco de Polpas Obtidas a Partir de Bagaco de Cana deAcucar. *Polímeros: Ciencia e Tecnologia* 3, 24–29.
- [39]: Xiao, B., Sun, X.F., Sun, R., 2001. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polymer Degradation and Stability* 71, 223–231.
- [40]: Navarro, R.R., Sumi, K., Fujii, N., Matsumura, M., 1996. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine., *Water Research* 30, 2488–2494.
- [41]: K. Kaikake, K. Hoaki, H. Sunada , R. P. Dhakal , Y. Baba ,.Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II); *Bioresource Technology* 98 (2007) 2787–2791.
- [42]: E. W. Shin, K.G. Karthikeyan , M. A. Tshabalala ; 'Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood', *Bioresource Technology* 98 (2007) 588–594.

- [43]: S. Doyurum, A. Celik, Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake, *Journal of Hazardous Materials B138* (2006) 22–28.
- [44]: A.I.M. Garc'ia, A. Moumen, D.R.Y. Ruiz, E.M. Alcaide, Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake and olive leaves, *Animal Feed Sci. Technol.* 107 (2003) 61–74.
- [45]: H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40 (2002) 145–149
- [46]: K. Anoop Krishnan and TS Anirudhan. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam- activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA* Vol.29 No. 2 April 2003.
- [47]: SCHAWRZJA, DRISCOLL CT and BHANOT AK. The zero point charge of silica-alumina oxide suspensions. *J. Colloid Interface*, (1984). *Sci.*97 55-61.
- [48]: JAMES R and PARKS G Surface and colloid Science. (Ed. DT Matpec), Plenum Press, New York, (1982).
- [49]: BOHEM HP and VOLL. M Basic surface oxides on carbon: 1 Adsorption of acids. *Carbon*, (1970) 8 (2) 227-240.
- [50]: J. Rodier. L'analyse de l'eau: eau naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, sixième édition (1978).
- [51]: PINTA Maurice. Spectrométrie d'absorption atomique, deuxième édition (1980).
- [52]: PINTA Maurice. Spectrométrie d'absorption atomique, Technique de l'ingénieur, 10-1985.p 2825.
- [53]: J.O.Nriagu, and J. M. Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, 1988, 333: 134-139.
- [54]: Boehm H.P. *Angew. Chem.*, 1966, 78, 617.
- [55]: Boehm H.P, Voll M. *Charbon*, 1970, 8,227,
- [56]: Bellamy L.J, *The infrared spectra of complex molecules*, Chapman, Chapman and Hall, London, Vol 1(1975).
- [57]: Zerrarka T.C, *Méthodes spectroscopiques d'analyses chimique*, O.P.U, pp.22-32 (1994).
- [58]: K. Ogino. Adsorption Characteristics of Organic Substances on Surface-modified Carbon Adsorbents: Effects of Surface chemical Structure of Carbon Adsorbents on Adsorption, *International Adsorption Society* (1993).
- [59]: Nicolas Marnier, Jacques Dumonceau, Joël Chupeau et Francine Fromage. Etude Expérimentale et Modélisation de la Sorption des Ions Lanthanide Trivalents sur L'hématite, *C. R. Acad. Sci. Paries*, t.317, Série II, p.311-317,1993.

- [60]: Nicolas Marnier, Annie Delisée, and Francine Fromage. "Surface Complexation Modeling of Yb(III) and Cs(I) Sorption on Silica", *Journal of Colloid and Interface Science* 212,228-233(1999).
- [61]: ZSIGMONDY A.Z. *Anorg.Chem.* 71,356, (1911).
- [62]: CRANSTON R.W., INKLEY F. A, *Advance in catalysis*, 9, 143, Academic Press, (1957).
- [63]: THOMSON W.*Phil. Mag* 42,448, (1871).
- [64]: BONNETAIN L. journée d'études Coultronics Grenoble, Juin (1979).
- [65]: Tean CHARPIN, Bernard RASNEUR,. *Etude de Structure, technique de l'ingénieur* 4-1995, P 1045-5.
- [66]: R. Jenkins et R. Snyder, *Introduction to X-Ray, Powder Diffraction*. New York: Wiley, 1996.
- [67]: R. Jenkins, R. W. Gould et D. Gedche, *Quantitative X-Ray Spectrometry*, 2^e éd. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [68]: Anatoly I. Bortun and Vladimir V. Strelko. *Synthesis Sorptive Properties and Application of Spherically Granulated titanium and Zirconium Hydroxophosphates*, International Adsorption Society (1992).
- [69]: Romero-Gonzalez, M.E., Williams, C.J., Gardiner, P.H.E., 2001. *Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste*. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3025–3030.
- [70]: Crist, R.H., Martin, R.J., Crist, D.R., 1999. *Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids*. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2252– 2256.
- [71]: M. Bencheikh Lehocine, S. Arris, A.-H. Meniai, M. Morcellet, B. Martel, and A. Mansri, *Study and Identification of Retention Process of Heavy Metals by Adsorption on Agricultural Byproducts*, *Eng. Life. Sci.* 3 (2003), 351-361.
- [72]: Moral, F. M., and Hering, J. G. *Principales and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley, New York (1993).
- [73]. Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster, *Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat*, *Environ. Technol.* 17 (1996) 71–77.
- [74]. P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 138.
- [75]. E. Guibal, C. Milot, J.M. Tobin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1454.
- [76]: F. Perineau, A. Gaset, *Etude de l'adsorption de surfactants ionique et non ionique sur de la matière végétale carbonisée*, *CAN. J. CHEM.VOL.* 59,1981.

- [77]: Lecheng Lei, Xiaojuan Li, Xingwang Zhang, Ammonium removal from aqueous solutions using microwave- treated natural Chinese zeolite, *Separation and purification Technology* 58,2008, 359-366,2008.
- [78] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [79]: G. McKay, J. Bino and A.R. Altamemi. the adsorption of various pollutants from aqueous solutions onto activated carbon. *Water Res.*, 19m 1985m 491-495.
- [80]: T. W. Weber and R.K. Chakravorti. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 20(1974)228.
- [81]: D.G. Kinniburgh, General purpose adsorption isotherms, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 895–904.
- [82] Y.S. Ho, C.C. Wang, Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process. Biochem.* 39 (2004) 759–763.
- [83]: Gaballah, I., Kibertus, G.,. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *J. Geochem. Explor.* 62, (1998),241–286.
- [84]: Bencheikh Lehocine. M. Zinc Removal Using Peat Adsorption, *Environmental Technology Letters*, Vol. 10,pp. 101-108.(1989).
- [85]: O. Libknecht. US pat. 2 191 063. *Technique de l'ingénieur*, 3-1986, J2865.
- [86]: P. Smith., US Pat.2 191 063. *Technique de l'ingénieur*, 3-1(986), J2865.
- [87]: F. Charlot. *Les réactions chimiques en solution* Masson, Paris (1969).
- [88]: V. Alexéev. *Analyse qualitative*, Editions Mir (1980).
- [89]: K. H. Lanouette, Heavy Metals Removal, *Chem. Eng. Sci.* 43: 1115 (1988).
- [90]: Caroline L. Peacock and David M. Sherman, Surface complexation model for multisite adsorption of copper(II) onto kaolinite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 15, pp. 3733–3745, (2005).
- [91]: B. Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, S. S. Shukla, K. L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of copper, *Journal of Hazardous Materials* B80 (2000) 33-42.
- [92]: Corinne Ravat, Fanny Montter Extracted From Wheat Bran: Application of the Surface Complexation Model, *Journal of Colloid and Interface Science* 225,329-339(2000).
- [93]: SATTERFIELD. C. *Hétérogeneous catalysis in practice*. Cours dispense au Massachusset Institut of technologie, 1974.
- [94]: C.K. Jain, D.C. Singhal, M.K. Sharma, Adsorption of zink on bed sediment of River London: adsorption models and kinetics, *J. Hazard. Mater.* B114

(2004) 231–239.

[95]: A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 161–170.

[96]: F-C. WU, R-L. Tseng, R-S. Juang, Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay, *Environmental Technology*. Vol. 22 pp 721-729.

[97]: E.I. Unuabonah, K.O. Adebawale, B.I. Olu-Owolabi, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate modified kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* (2006).

[98]: G. SCHAY, L. NAGYT. SZEKRENYESY, *Period. Polytechnica*, (1987).

[99]: VILADKAR.S, AGARWAL.R, KAMALUDIN.A, Adsorption of adenine, adenosine and adenosine nucleotides on nickel(II)- hexacyanoferrate (II). *Bull. Chem.Soc. Jpn.* 6995-100.

[100] B.L. He, W.Q. Huang, *Ion Exchanger and Adsorptive Resin*, Shanghai Sci. Technol. Press, Shanghai, 1985.

[101] Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2995.

[102] W.H. Van Riemsdijk, G.H. Bolt, L.K. Koopal, J. Blaakmeer, *J. Coll. Interf. Sci.* 109 (1985) 219–228.

[103] R. Adhikari, M.V. Singh, *Geoderma* 114 (2003) 81–92.

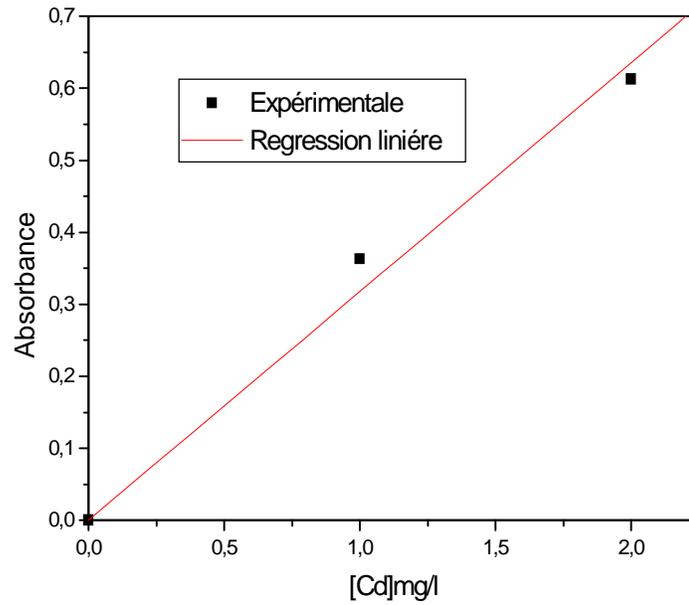
ANNEXES

ANNEXE 1

Les courbes d'étalonnage Le cadmium

L'analyse par l'absorption atomique, avec une flamme Air/ acétylène

Concentration (mg/l)	Absorbance
0.0	0.0
1	0.363
2	0.613



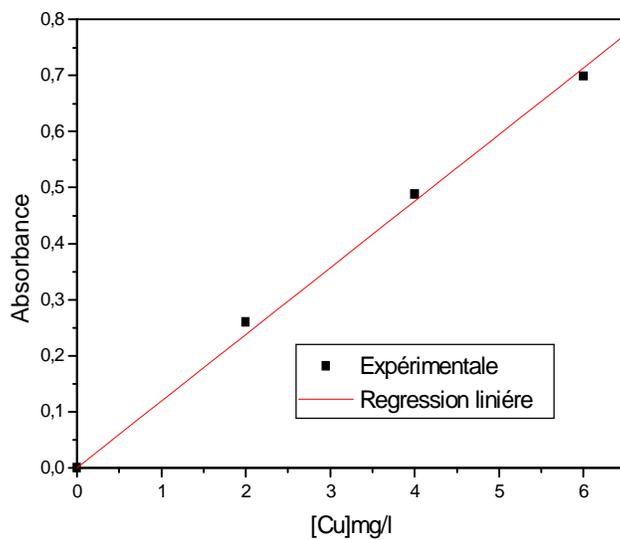
Linear Regression through origin for Data1_B:
 $Y = B * X$

Parameter	Value	Error		
B	0, 3178	0, 01598		
R	SD	N	P	
0, 99438	0, 03573	3	0, 00674	

Le cuivre

L'analyse par l'absorption atomique, avec une flamme Air/ acétylène

Concentration (mg/l)	Absorbance
0.0	0.0
2	0.260
4	0.488
6	0.699



Linear Regression through origin for Data1_B:
 $Y = B * X$

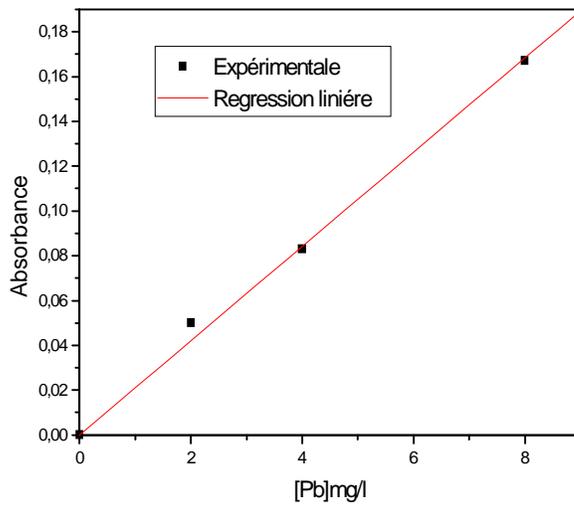
Parameter	Value	Error
B	0,11904	0,00225

R	SD	N	P
0,99887	0,01686	4	<0.0001

Le plomb

L'analyse par l'absorption atomique, avec une flamme Air/ acétylène

Concentration (mg/l)	Absorbance
0.0	0.0
2	0.260
4	0.488
6	0.699

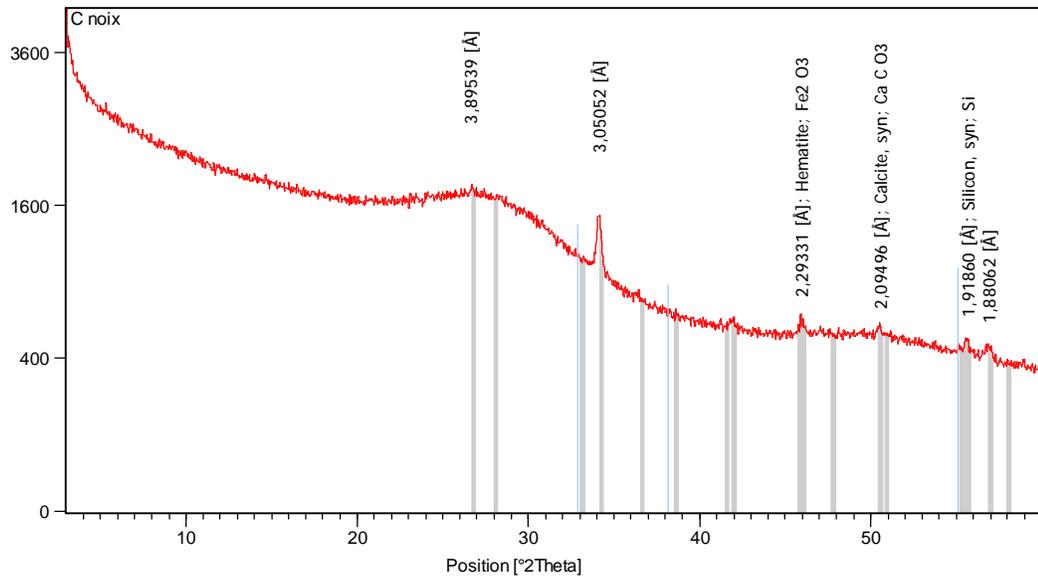
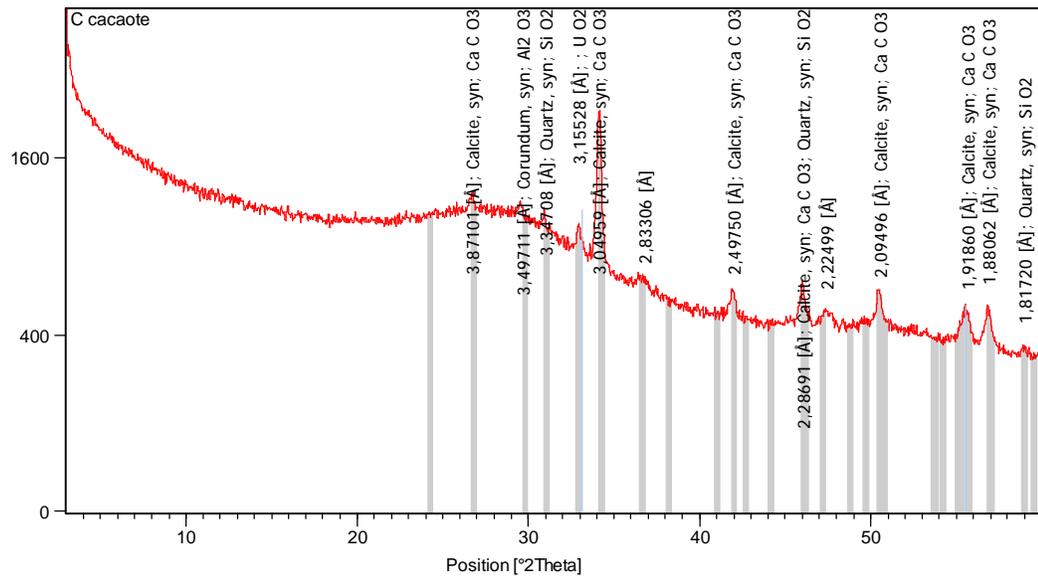


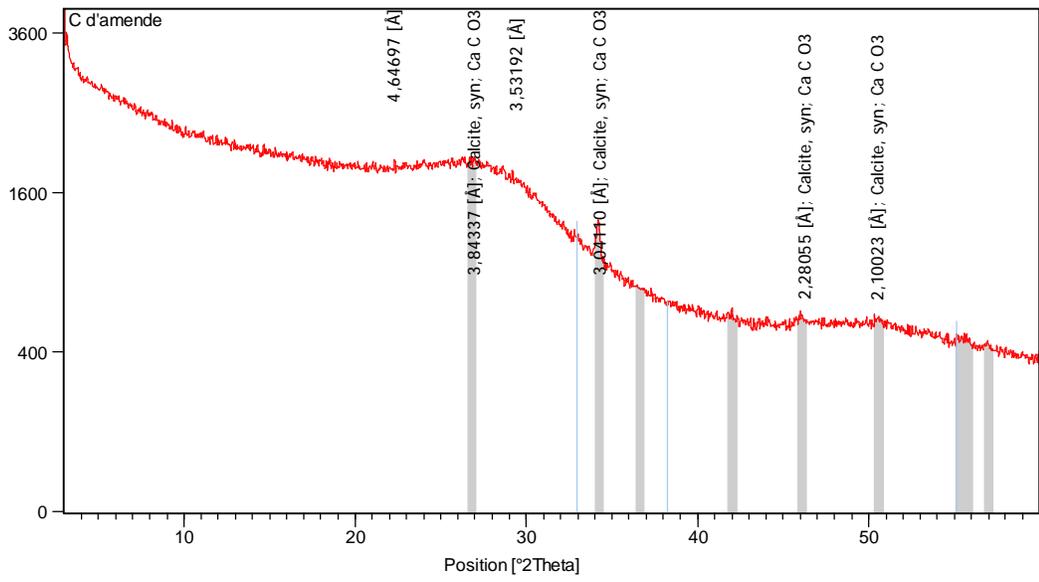
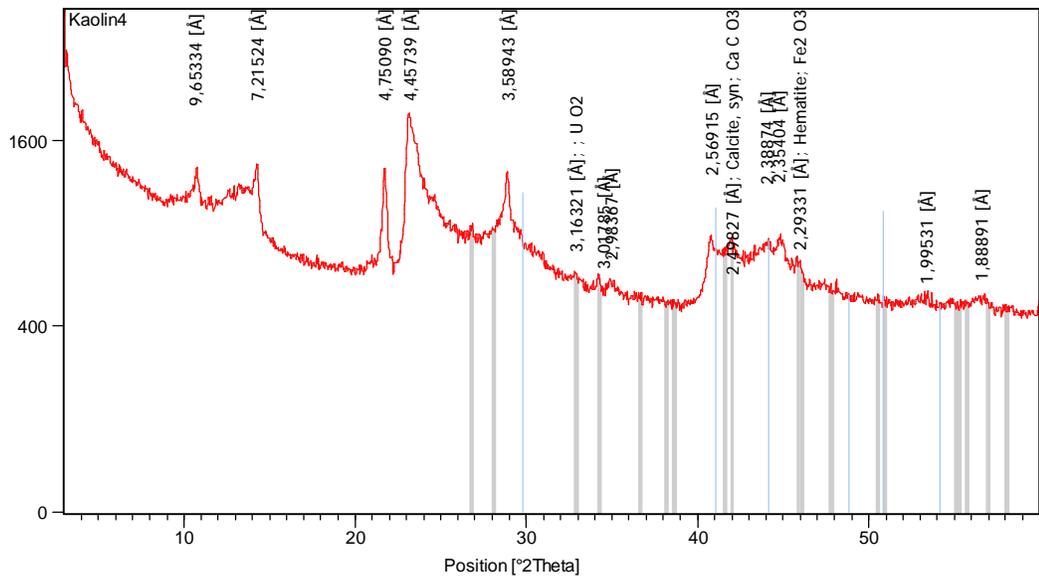
Linear Regression through origin for Data1_B:
 $Y = B * X$

Parameter	Value	Error		
B	0, 02105	5, 11027E- 4		
R	SD	N	P	
0, 99835	0, 00468	4	1, 26293E- 4	

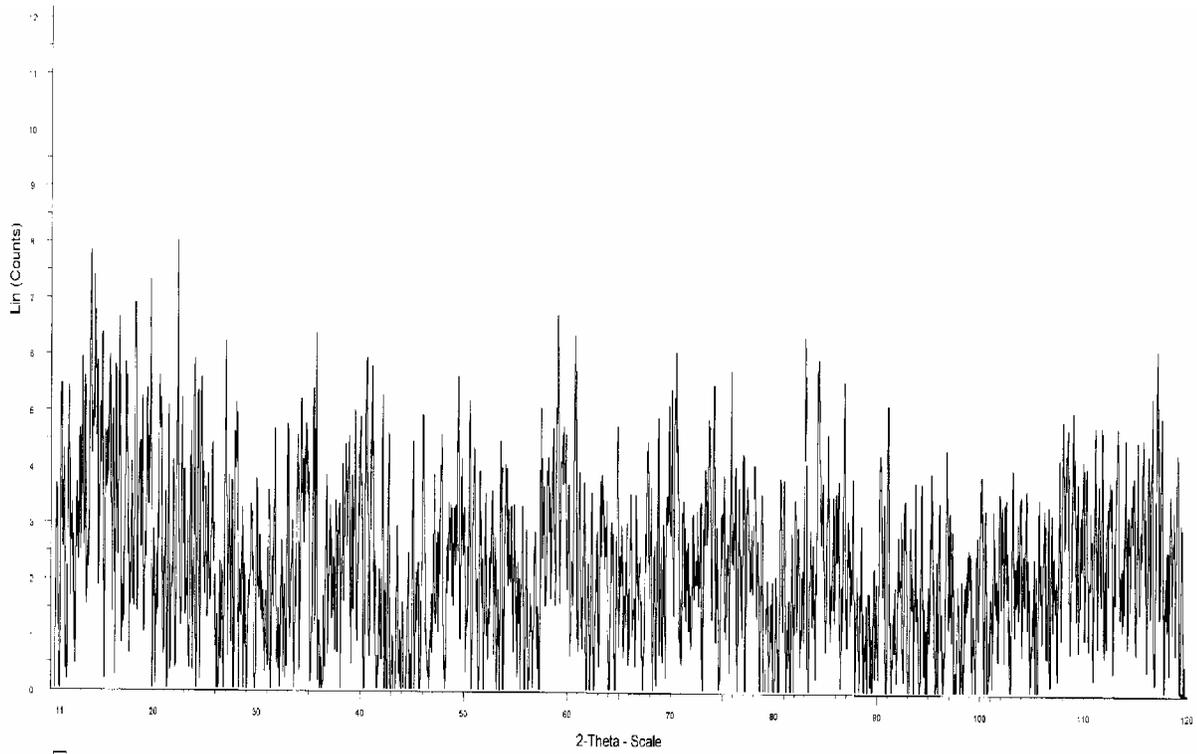
A NNEXE 2

Les spectres de RX





Le spectre RX du DCC



800°C - File: chimindus01.RAW - Type: 2 θ / θ locked - Start: 10.000 ° - End: 120.010 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 1.5 s - Time Started: 1 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Aux3: 0.0 - Display plane: 1 - Anode: Cu -
Operations: Smooth 0 | Background 1.000,1.000 | Import

RESUME

Dans ce travail une série des supports a été préparé à partir de la calcination des déchets agricoles tel que les déchets de céréale, les coquilles d'amande, les coquilles de noix et les coquilles de cacahouète.

La caractérisation des supports proposés par différentes méthodes a montré qu'ils possèdent une structure poreuse étendue avec une surface spécifique moyenne et peuvent être utilisé comme adsorbants, ce qui nous a permet de les appliqué dans l'élimination des cations métalliques des eaux usées tel que le Cd(II), Cu(II), Pb(II) et le Zn (II).

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que la rétention des métaux est très rapide où l'équilibre est atteint au boue de 5 à 10minuite, les performances d'élimination des supports préparés sont différentes, la cinétique est de pseudo deuxième ordre pour le Cd(II) et Cu(II). L'isotherme d'adsorption pour le Cu (II) a été étudié sur deux intervalles de concentration; pour les faibles concentrations les donné expérimentales sont bien interprétés par le modèle de Freundlich, mais pour les concentrations élevés, l'allure est très différente elle ressemble celle de l'isotherme de BET. Les donnés expérimentales peuvent être interprétées par l'équation de Langmuir de type2, BET et/ou Temkin. L'isotherme d'adsorption la mieux approprié pour le cas du Cd(II) est celui du Langmuir de type2. L'étude thermodynamique pour le Cd(II) a montré que le processus de rétention est spontané (l'énergie libre négative). La possibilité de la désorption des cations métalliques a été testée en utilisant différents réactifs où celui qui a donné le meilleur pourcentage de désorption est le HNO₃ 0.1N (90%).

Mots clés: Rétention, Adsorption, Cuivre, Cadmium, Zinc Plomb, élimination, isotherme,

ABSTRACT

In this study a series of carbons were prepared by calcinations of agricultures wastes products.

The characterization of the suggested supports by different method shows that they have a wide porous structure with an average surface specific area and can be used like adsorbents, which us allows of applied in the elimination of the metal cations from the waste water such as Cd (II), Cu (II), Pb (II) and Zn (II).

The effect of some experimental parameter was studied by using a batch adsorption technique. Results shows that the retention of metals is very fast, the equilibrium is reached at the end of the first 5-10 minutes.

The performances of elimination of the prepared supports are different; the kinetics is of the pseudo second order for Cd (II) and Cu (II). The isotherm of adsorption for Cu (II) was studied on two interval of concentration; at low concentration the experimental data are well interpreted by the model of Freundlich, at high concentrations the pace is very different it resembles that of the isotherm to multi-layer, the experimental data can be interpreted by could be described by Langmuir of type2. The thermodynamic study for Cd (II) showed that the process of retention is spontaneous (negative free energy). The maximum percent (90%) of desorption of the metal cations was obtained when the reagent HNO₃ 0.1N is used.

Key words: Heavy metals, copper, adsorption, precipitation, ion exchange, retention, equilibrium.

المقدمة

في هذا العمل مجموعة من المد مصات ثم تحضيرها من خلال حرق بقايا المنتجات الزراعية مثل البقايا المنتجات القمحية, قشور اللوز, قشور الجوز و قشور الفول السوداني .

الدراسة التدقيقية لخصائص المد مصات المقترحة بينت أنها تحتوى على تشكيلة مثقوية و على مساحة خارجية متوسطة, الأمر الذى أمكننا من استعمالها لأزالت أيونات المعادن الثقيلة من المياه الملوثة مثل النحاس, الزنك, الرصاص Cd.

دراسة تأثير العوامل التجريبية بينت أن الاحتباس سريع جدا, الاتزان يحصل خلال خمس-عشر دقائق. نتائج دراسة التماثل الحرارى لأدمصاص أيونات النحاس بينت أنه من نوع فرادليش بالنسبة للتراكز

الضعيفة , أما بالنسبة للتراكيز القوية فيمكن أن يكون من نوع LANGMUIR 2 TEMKIN أو BET

الكلمات المفتاحية : المعادن الثقيلة، النحاس، الزنك الإدمصاص، الترسيب، التبادل الأيوني، الاحتباس، الإيزان