

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE Saad DAHLAB-BLIDA



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master II en Chimie Industrielle

Option : Technologie des matériaux

**Adsorption compétitive du bleu de
cibacète, cadmium et cuivre sur les
(oxy)hydroxydes ferriques HFO et
goethite**

Proposé par :

Promotrice : M^{me} F. ZERMANE

Co-promoteur: M^f O. BOURAS

Réalisé par :

M^{lle}: Lamia Denfir

Promotion 2011

Résumé

L'objectif de cette étude consiste à étudier l'efficacité de deux (oxy)hydroxydes ferriques (HFO et goethite) dans l'adsorption, en systèmes monosolutés simples, du bleu cibacète (BC), du cuivre (Cu) et du cadmium (Cd). Ainsi qu'en système ainsi qu'en systèmes binaires des mélanges (BC, Cd) et (Cd,Cu).

En mélanges binaires, l'adsorption compétitive des couples d'adsorbats (CB ,Cd) et (Cd,Cu) sur HFO et goethite a montré globalement que la présence du co-adsorbat en mélange affecte l'adsorption de l'adsorbat principal pour les deux couples étudiés..

Les résultats obtenus ont montré de forte affinité des deux oxyhydroxydes envers le colorant BC par rapport aux métaux Cd et Cu.

Les meilleures rétentions ont été obtenues à pH=7 pour le colorant BC et à pH=5 dans le cas des métaux.

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples par l'emploi du modèle de Freundlich a montré que ce dernier s'adapte parfaitement aux différents résultats expérimentaux relatifs trois micropolluants et dans toute la gamme de pH.

Summary

The objective of this study to investigate the efficacy of two (oxy) hydroxideferric (HFO and goethite) in the adsorption systems, in a sipmls monosolutes of blue cibacète (BC), copper (Cu) and cadmium (Cd).

In binary mixtures, the competitive adsorption of pairs adsorbates (CB, CD) and (Cd,Cu) on HFO and goethite showed overall that the presence of co-adsorbate in a mixture affects the adsorption of the adsorbates main for the two couples studied .

The results showed a high affinity both oxyhydroxides to BC over metals Cd and Cu. The best retention was obtained at pH 7 for the dye and at pH 5 in the case of metals.

Mathematical modeling of adsorption isotherms in single-component systems by the use of Freundlich model showed that it is perfectly suited to experimental results for three different micropollutants and throughout the pH range.

Remerciements

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la force d'arriver à ce stade de ma vie

Je tiens à remercier madame la promotrice Mme. Zermane et mon Copromoteur M. Bouras

Un grand merci à la personne la plus chère à mon cœur, ma mère « que dieu la guérira » qui m'a soutenu malgré son absence avec son dou3a

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Chaḳnane, M. Lazhari et tout le groupe de travail du labo 126

Je remercie mon ami Bilal et aussi Yacine, Amina, Chahra, Faiza qui n'ont pas hésité à m'aider dans les durs moments que j'ai vécus cette année.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Mme Ouḳsili (Tante Katy) pour avoir allégé l'impact de l'absence de ma mère, tonton Mohamed, Malicou et Jazminti.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes chers parents, maman qui a toujours cru en moi et mon père qui m'a toujours poussé en avant.

A mon adorable Ferhat.

A mes très très chères sœurs : Nora , Ismahane , Nana et Mina.

A mes frères Rabah et Sofiane.

A mes précieux cousins : Issam, Omar, Imene, Hanane, Nabila et Sihem.

A mes chères amies : Rym, Yasmine, Nawel, Hanane, Imene, Zahra, Razika et Sabiha.

A Hamza, Mouloud, Mohamed, Djamel , Yacine , Moundhir, Sifo, Ghanou, et Anis.

A mes neveux Abdo, Mehdi, Lina, Anfal, Selsabil, Nada, Cirirne, Houssam, Issou, Kiki, Marie et Malek.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Adsorption et supports adsorbants	
Introduction.....	3
I.1.Synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption	3
I.2.Généralité sur le phénomène d'adsorption.....	4
I.2.1.Adsorption chimique.....	4
I.2.2.Adsorption physique.....	4
I.2.3.Description du mécanisme d'adsorption.....	5
I.2.4.Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	6
I.2.5.Isothermes d'adsorption.....	7
I.3.les adsorbants	
I.3.1.les principaux adsorbants.....	12
I.3.2.Généralité sur les oxyhydroxydes de fer.....	12
I.3.3. Classification.....	12
I.3.4. La charge de surface	13
I.3.5.Dissolution des oxyhydroxydes de fer en solution.....	14
I.3.6.la goethite.....	15
I.7.Théorie de l'adsorption en mélanges binaires (co-adsorption).....	18
Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales	
II-1- Préparation des adsorbants	
➤ Hydroxyde de Fer cristallin (goethite).....	20
➤ Hydroxyde de Fer amorphe (HFO)	20

II.2.Préparation des solutions d'étalonnage

- Le bleu de cibacète.....21
- Les métaux Cu et Cd21

II.3. Application a l'adsorption

- Choix des polluants21

II.3.1.Etude de l'adsorption en systèmes monosolutés simples

- Etudes cinétiques22
- Isothermes d'adsorption24
- Calcul des quantités adsorbées24

II.3.2 Etude de l'adsorption en systèmes binaires

- Etudes cinétiques.....25
- Isothermes d'adsorption.....25

II.3.3 Modélisation des isothermes d'adsorption en systemes monosolutés simples27

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Adsorption en système monocomposé simple

III.1.1. La Cinétique d'adsorption27

III.1.2. Les isothermes d'adsorption28

III.2. Adsorption compétitive en mélange binaire31

III.2.1.La cinétique d'adsorption.....31

III.2.2. Isothermes d'adsorption compétitive en mélanges binaires33

III.2.2.1. Cas de l'adsorbant HFO33

III.2.2.2. Cas de la goethite.....35

III.3 Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système seul37

Liste des figures :

Figure I.1. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [83].....	5
Figure I.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [84].....	8
Figure I.3. Surface d'un oxyhydroxyde de fer couverte de groupements hydroxyles amphotère Fer , oxygene modifié de Stumm (1992a).....	13
Figure I.4. Représentation des différentes morphologies rencontrées pour les particules de goethite et répartition des faces cristallographiques qui composent les cristallites.....	16
Figure I.5. Structure de la Goethite α -FeO(OH)	17
Figure III.1. Evolution des rendements d'élimination des trois micropolluants en fonction du temps sur : (A) HFO , (B) la goethite	27
Figure III.2. Isothermes d'adsorption de bleu cibacete sur : (A) HFO, (B) goethite.....	28
Figure III.3. Isothermes d'adsorption de Cd sur le HFO (A), et sur la goethire (B).....	29
Figure III.4. Les isothermes d'adsorption de cuivre sur : (A) HFO, (B) goethite.....	29
Figure III.5. Evolution des rendements d'élimination de BC et Cd en fonction du temps sur : (A) HFO, (B) goethite.	31
Figure III.6. Evolution des rendements d'élimination de Cd et Cu en fonction du temps sur : (A) HFO, (B) la goethite.	32
Figure III.7. Isothermes d'adsorption du mélange (BC,Cd) /HFO à pH=5.....	33
Figure III.8. Isothermes d'adsorption du mélange (BC,Cd) /HFO à pH=3.....	33
Figure III.9. Isothermes d'adsorption du mélange (Cd,Cu) /HFO à pH=5.....	34
Figure III.10. Isothermes d'adsorption du mélange (BC,Cd)/goethite à pH=5.....	35
Figure III.11. Isothermes d'adsorption du mélange (BC,Cd)/goethite à pH=3.....	35
Figure III.12. Isothermes d'adsorption du mélange (Cd,Cu)/goethite à Ph=5.....	35

Liste des tableaux :

Tableau II.1. Les caractéristiques du cuivre et du cadmium.....	23
Tableau II.2. Les propriétés chimiques du bleu de cibacète.....	24
Tableau III.1 : représentation des résultats de l'étude comparative	36
Tableau III.2. Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du système seul avec le HFO.....	37
Tableau III.3. Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du système seul avec la goethite	37

Introduction générale

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Or si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et/ou domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Durant la dernière décennie, de nombreux chercheurs scientifiques de différents domaines et horizons (chimie, géologie, agronomie, médecine.....) se sont intéressés à développer de techniques de traitement des eaux afin de protéger l'environnement et améliorer la qualité des eaux.

Les techniques conventionnelles employées sont classées en trois catégories :

- Physique et physico-chimique : adsorption, filtration, floculation, coagulation,.....
- Chimique : oxydation, réduction, électrolyse, précipitation,.....
- Biologique : dégradation aérobie et anaérobie.

L'objectif de notre travail qui fait suite à de nombreuses recherches effectuées antérieurement consiste à effectuer des essais d'adsorption, d'abord en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires de couples d'adsorbats sur deux oxyhydroxydes ferriques (hydroxyde de fer amorphe HFO et goethite) .

Afin de structurer notre travail, nous avons opté pour la démarche suivante :

- Une partie théorique traitant essentiellement:
 - L'adsorption compétitive

- Les oxyhydroxydes ferriques (goethite, HFO) .
- Une partie expérimentale traitant :
 - La préparation des adsorbants (goethite, HFO).
 - Etude de l'adsorption (cinétique et isotherme) en systèmes monosolutés simples du bleu cibacète, du cadmium et du cuivre.
 - Etude de l'adsorption (cinétiques et isothermes) en mélanges binaires des couples d'adsorbats (BC,Cd) et (Cd,Cu).
 - Modélisation des isothermes d'adsorption.
 - Résultats et discussion.
 - Conclusion.

Chapitre I

Introduction

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (phénols, colorants), ou agricole (pesticides, engrais) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Afin de réduire au maximum de contaminer les effluents pollués, il existe plusieurs techniques de traitement à savoir : la coagulation-floculation, les techniques membranaires comme l'osmose inverse, la photo dégradation et l'adsorption.

Dans ce présent travail, nous nous proposons d'utiliser un procédé de traitement largement utilisé dans les éliminations de certains micropolluants organiques et inorganiques présents dans les eaux : Ce procédé est l'adsorption

Nous présentons dans ce qui suit quelques généralités sur l'adsorption

I.1. Synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption

Depuis de nombreuses années, plusieurs études ont été effectuées dans l'adsorption de polluants hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux.

C'est ainsi qu'en **1995**, une étude expérimentale à l'adsorption des métaux Cu, Cd, Zn et Pb a été effectuée en utilisant des sédiments d'un cours d'eau pollué par des rejets industrielles. L'objectif étant de mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux, notamment le pH, la masse de sédiments et la température [1]

En **2002**, une recherche scientifique a été réalisée sur l'adsorption des cations de cuivre Cu^{++} et des complexes de citrate de cuivre (Cit-Cu) sur une goethite. Les résultats obtenus ont montré un taux d'adsorption du cuivre apporté à l'état complexé (Cit-Cu) plus élevé par rapport à celui du cuivre apporté sous forme saline (Cu^{++}). Il a été montré également que l'adsorption du cuivre dans les deux cas est en fonction du pH [2].

En **2003**, des études d'adsorption de l'arsenic sous forme de As(III) et As(V), réalisées sous différentes conditions opératoires, ont permis de conclure que les (oxy) hydroxydes de fer ont beaucoup plus d'affinités que les argiles pontées inorganique [3]

Plus tard en 2008 et dans le but d'élimination des colorants non dégradables biologiquement provenant des industries de textiles, une première partie de recherche a été consacrée à l'étude de l'adsorption des colorants sur le phosphate naturel. Cette étude systématique a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption de trois colorants (bleu de méthylène, jaune basique 28 et le jaune réactif 125).

Les résultats expérimentaux ont prouvé que:

- La cinétique d'adsorption pourrait être considérée pour comme étant une cinétique du pseudo deuxième ordre.
- Les capacités d'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène et jaune basique 28) se sont avérées plus élevées que celle relative au colorant anionique (Jaune réactif 125). [49]

I.2. Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules d'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât puisque il provient de l'existence de forces non compensées à la surface du solide et qui sont de natures physiques ou chimiques. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [4]

I.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Ce type d'adsorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant avec des chaleurs d'adsorption, relativement élevées, et qui sont comprises entre 20 et 200 kcal/mol La chimisorption est généralement irréversible et les molécules ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.[4]

I.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole [4]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaisons hydrogène ou Van der Waals [5]. La physisorption est

rapide, réversible et ne modifie les molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile.

I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

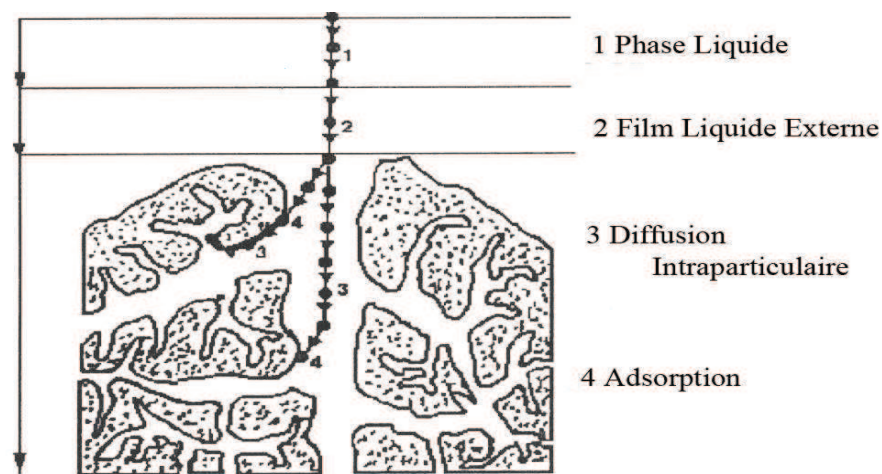


Figure I.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [4].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- **Diffusion** de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- **Diffusion extragranulaire** de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- **Transfert intragranulaire** de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- **Réaction d'adsorption** au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

I.2.4.1. Nature de l'adsorbé

a-Solubilité

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [6].

b-Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...,etc)[7]

I.2.4.2. pH du milieu

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. [8].

I.2.4.3. Température

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température 5-20 °C [9].

I.2.4.4. Concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables, car l'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée [10].

I.2.4.5. Nature de L'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels situés à la surface de l'adsorbant. Pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des adsorbants peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité [11]

a-Surface spécifique

La surface spécifique est généralement proportionnelle à l'adsorption [12]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation de l'adsorbant pourtant elle ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. [8].

b-Porosité :

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [13].

I.2.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

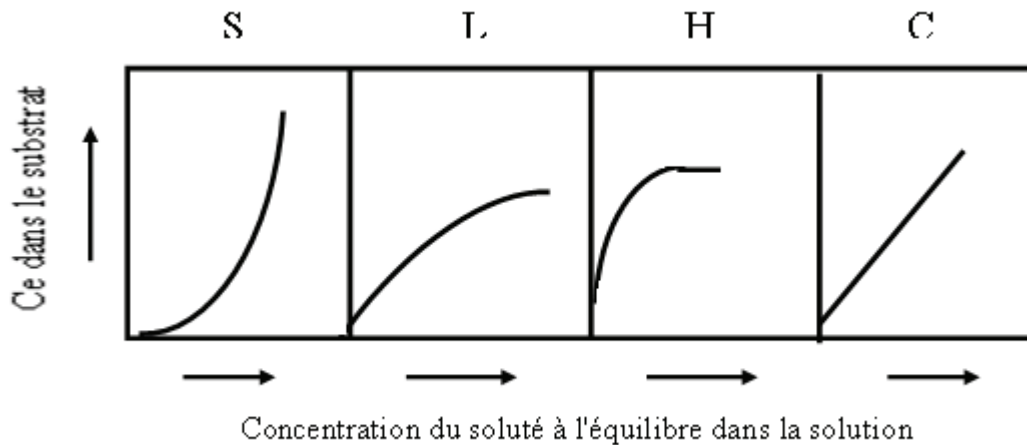


Figure I.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles *et al.* [4].

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption. [4]

1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (Adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [4,5].

3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [4,5].

4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [4,5].

I.2.5.2. Les modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu [13,14]. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme **isothermes**.

Soit :

$$X/m=f(c) \quad (1)$$

- x** : représente la concentration adsorbée en mg/L (à l'équilibre) ;
m : masse d'adsorbant (g) ;
x/m : concentration dans la phase solide (mg/g) ;
c : concentration dans la phase liquide en mg/L (à l'équilibre).

a. Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$Q = Q_m \cdot K \cdot (C_e / (1 + K \cdot C_e)) \quad (2)$$

Q : Quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg/g)

Q_m : Quantité maximale d'adsorption mg/g après extrapolation

K : Constante d'équilibre de l'adsorption L/mg

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide mg/L

Cette représentation de la fonction de saturation de Langmuir est celle donnée par Stumm et Morgan, 1981 [16,17].

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K \cdot Q_m} * \frac{1}{C_e}$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme

totalemant recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

b. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich [16,17,18], présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = k \cdot C_r^{\frac{1}{n}} \quad (1, b)$$

Où K et 1/n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si c croît. Il est linéarisable en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C \quad (2.b)$$

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface.

c. Modèle de Langmuir- Freundlich :

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption du benzène et le toluène dans une phase aqueuse sur charbon actif [19, 20, 21].

Il a comme expression :

$$Q = \left(\frac{b \times Q_m \times C_r^{\frac{1}{n}}}{1 + b \times C_r^{\frac{1}{n}}} \right) \quad (1,C)$$

Q: Capacité d'adsorption (mg/g).

Q_m: Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b (1/mg), n: deux paramètres du modèle.

C_r : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/L).

I.3. Les adsorbants

I.3.1. Les principaux adsorbants

L'adsorption se fait sur des supports adsorbants. Plusieurs adsorbants sont rencontrés dans la littérature scientifique tel que :

- Le charbon actif
- Les argiles
- Les zéolites
- Les résines
- Les géomatériaux
- Les nano tubes de carbone
- Les oxyhydroxydes de fer.....

Dans le présent travail, nous nous intéresserons particulièrement à l'adsorption de Cd^{++} , Cu^{++} et le bleu cibacète sur les oxyhydroxydes de fer.

I.3.2. Généralités sur les (oxy)hydroxydes de fer

Les hydroxydes de fer naturels résultent essentiellement de l'altération des minéraux ferromagnésiens: les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'(oxy)hydroxydes insolubles.[3].

I.3.3. Classification

Les (oxy)hydroxydes de fer constitués d'atomes de fer, d'oxygène et de groupements hydroxyle OH, se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique. A ce jour, on connaît 13 sortes d'(oxy)hydroxydes de fer depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes.

L'évolution des formes amorphes vers les formes cristallisées dépend de la quantité de matière organique présente dans le milieu, celle-ci freine le processus de cristallisation. Ainsi, la forme ionique Fe^{3+} évolue vers les ions hydroxylés complexes $\text{Fe}(\text{OH})_2$

La formation de ces (oxy)hydroxydes de fer dépend donc de différents paramètres tels que le pH, le taux d'oxygène, l'humidité relative (RH) voire les hydrates ferriques amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui s'associent aux argiles et jouent le rôle de cations de liaison au sein des agrégats argile-fer-humus[22]. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces.

En milieu réducteur par contre, Fe^{2+} soluble ou échangeable est présent en quantité d'autant plus grande que le potentiel redox est faible et que le pH est acide.

I.3.4. La charge de surface

Les oxyhydroxydes ferriques possèdent de grandes surfaces spécifiques et contribuent largement à la capacité d'adsorption des sédiments [23]

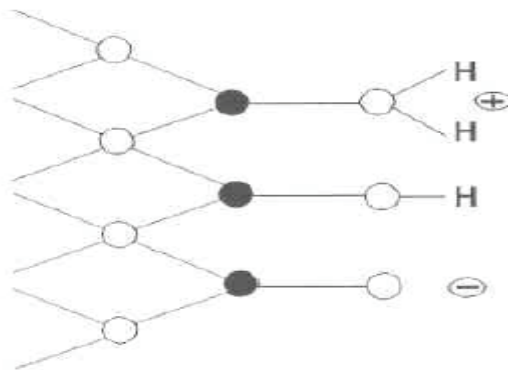


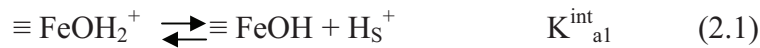
Figure I.3. Surface d'un oxyhydroxyde de fer couverte de groupements hydroxyles amphotères ● Fer ; ○ oxygènes. modifié de Stumm(1992a)

Lorsque la surface d'un oxyhydroxyde de fer est exposée à un environnement aqueux, elle se couvre de groupements hydroxyles [24] .

Les ions $\text{Fe}(\text{III})$ se trouvant en surface se lient à des molécules d'eau qui se dissocient en groupes $-\text{OH}$ amphotères, ils peuvent alors s'associer à un proton et acquérir une charge positive ($\equiv \text{FeOH}_2^+$), ou perdre un proton et devenir chargés négativement ($\equiv \text{FeO}^-$) comme l'illustre la figure I.3.

Souvent, la charge globale de l'oxyhydroxyde de fer résulte en grande partie du transfert de protons à la surface et dépend donc du pH. L'atome de fer lié au groupement hydroxyle

peut agir comme un acide de Lewis et échanger son groupe $-\text{OH}$ contre un autre ligand comme PO_4^{3-} par exemple [25]



Où $\equiv \text{FeOH}_2^+$ désignent des sites à la surface chargés positivement, neutres et chargés négativement et H_s^+ représente la concentration des ions H^+ près de la surface. K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} sont des constantes d'acidité intrinsèques.

I.3.5. Dissolution des oxyhydroxydes de fer en solution

Les mécanismes et les cinétiques de dissolution des oxydes ont été largement étudiés notamment par [24,26].

Selon Stumm, le facteur qui détermine la cinétique de dissolution pour la plupart des oxydes reste les processus mettant en jeu les espèces de surface (interactions avec les H^+ les OH^- ainsi que les anions ou cations présents en solution) et non la diffusion ou les phénomènes de transport des espèces réactives (ou produits de dissolution) à travers la couche superficielle du solide [27].

En effet au cours d'une réaction de dissolution plusieurs étapes successives s'enchaînent :

- le transport des réactifs dissous vers la surface du solide.
- leur adsorption.
- le transfert des espèces réactives du réseau vers la surface.
- les réactions chimiques entre espèces réactives du solide et présentes initialement en solution,
- le détachement des espèces qui ont réagi, et leur transport vers la solution.

D'après la littérature, la solubilité de nombreux oxy-hydroxydes suit une loi linéaire ou bien parabolique en fonction du temps [27]. On remarque également qu'en général, les concentrations en produits dissous atteignent une valeur de saturation lorsque la dissolution s'accompagne d'une précipitation de phases secondaires.

Il existe 2 formes cristallines principales des oxyhydroxydes : **la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)** et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La goethite résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure

que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation[22].

I.3.6. La goethite (α -FeOOH)

La goethite (α -FeOOH) a déjà une très longue histoire d'application depuis qu'elle a été utilisée comme un pigment d'ocre jaune-sombre dans les peintures il y a plus de 30000 ans. La goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme un adsorbant modèle dans la science du sol et dans la science de l'environnement et la technologie. La précipitation de solutions de sels ferriques aboutit généralement à la formation d'un oxyhydroxyde de formule α -FeO(OH) appelé goethite elle peut se former directement à partir de solutions de fer trivalent et par oxydation du fer divalent. Néanmoins, une autre phase, γ -FeO(OH) peut être obtenue à température ambiante, dans des conditions particulières de formation : oxydation rapide du fer divalent au sein d'un précurseur appelé green rust (GR), qui contient également du fer trivalent et des ions chlorure [28]

La goethite a une dureté de 5,5 et une densité de 4,3. Elle cristallise dans le système orthorhombique en fines aiguilles et en agrégats de stalactites. Elle contient en général plus de 63% de fer. On trouve souvent jusqu'à 5% de manganèse dans ce minéral.

La goethite prend naissance dans les endroits où des formations ferrugineuses sont exposées aux intempéries. Elle se forme aussi par précipitation et se dépose au fond des tourbières et des sources ; on la connaît sous le nom de minéral de fer des tourbières. Elle résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation.

Aussi comme un système colloïdal elle a tout à fait une longue histoire, elle forme des cristallites de dimensions colloïdales, qui peuvent être stabilisées dans l'eau à pH au-dessous de 4.

I.3.6.1. Morphologie

La goethite rencontrée dans des sols apparaît sous la forme de particules aciculaires ou fibreuses. Sa morphologie est fortement influencée par sa méthode de synthèse. Des études en microscopie à transmission haute résolution, en XRD et AFM [27] ont montré que la goethite était composée de plusieurs faces cristallographiques dont les plus importantes

en proportion sont les faces latérales $\{110\}$ et sommitales $\{021\}$. D'autres faces peuvent apparaître également en plus faible proportion : les faces latérales $\{100\}$ ou bien $\{010\}$ et $\{001\}$ (Figure I.4) [29,30,31,32].

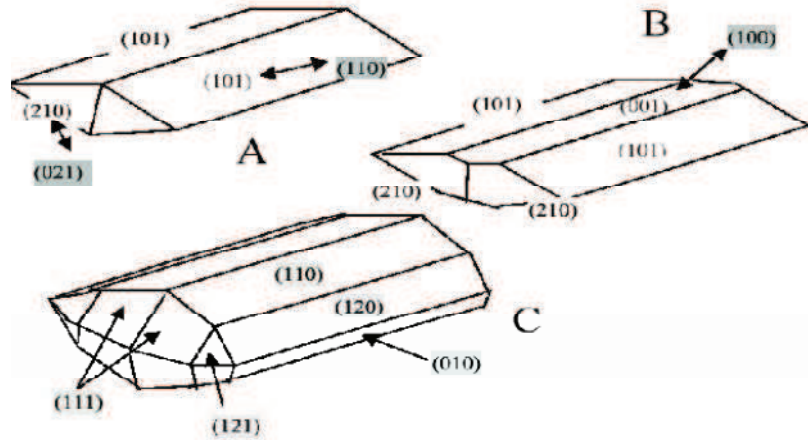
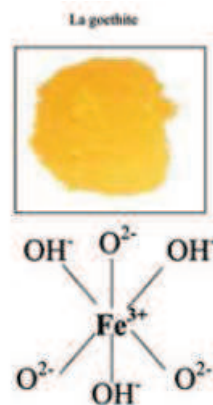


Figure I.4: Représentation des différentes morphologies rencontrées pour les particules de goéthite et répartition des faces cristallographiques qui composent les cristallites.

I.3.6.2. Structure

Il est connu que la goéthite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. Sa structure a été étudiée en 1968 par A. Szytula [33]. C'est un oxyde de fer hydraté de formule $\alpha\text{-FeOOH}$. L'ion Fe^{3+} est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions O^{2-} et 3 ions OH^- appelés ligands.



La Goéthite cristallise dans une maille orthorhombique Les paramètres de la maille ont pour valeurs : $a = 9,95 \text{ \AA}$, $b = 3,01 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$.

La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction $[010]$ et où sont placés les atomes d'hydrogène (**Figure I.5**). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvant dans un environnement tétraédrique OFe_3H ou $\text{OFe}_3\text{-H}$ (liaison H forte). Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal

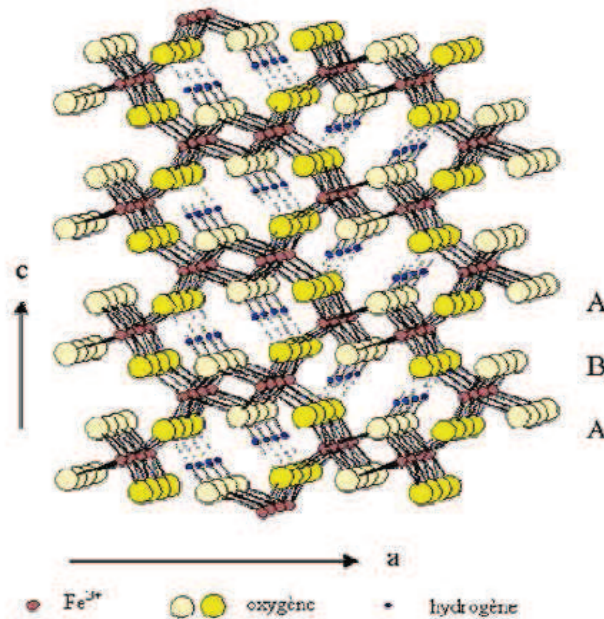


Figure I.5. Structure de la Goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$

I.3.6.3. Acido-basicité de la surface de la goethite :

Une propriété importante caractérisant les oxydes est leur comportement vis-à-vis de l'eau. Beaucoup réagissent avec l'eau pour donner des acides d'autant plus forts que l'élément associé à l'oxygène est électro-négatif ou fortement oxydé.

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité [34]. Par définition, le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique s'annule [35,36].

$$\text{pH} = \text{PZC} \gg \gg \gg \text{QH} = 0$$

En d'autres termes, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface).

La charge QH peut être positive ($\text{pH} > \text{PZC}$), négative ($\text{pH} < \text{PZC}$) ou nulle lorsque $\text{pH} = \text{PZC}$.

Toutefois, si le PZC est très élevé ou très faible (le matériau très basique ou très acide), la charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

Une grande diversité des valeurs de point de charge zéro de la goethite a été trouvée. Elle s'étale de 6,7 à 9,3 [27].

I.7. Théorie de l'adsorption des mélanges binaires (co-adsorption) :

L'adsorption en milieu aqueux s'effectue de deux façons différentes: en régime statique ou dynamique.

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en survenir des interactions compétitives entre les différents solutés qui pourront modifier les performances du matériau adsorbant. Ces interactions compétitives peuvent s'établir de deux façons: l'une lors de la diffusion intraparticulaire, l'autre à l'état d'équilibre entre les solutés possédant une affinité différente pour la surface du solide. Certains auteurs ont caractérisé les paramètres d'interaction entre les différents solutés qui s'élaborent durant les étapes de la diffusion à la surface du solide .

Durant les dernières années, plusieurs travaux en relation avec l'adsorption compétitive ont été réalisés.

En **2003**, l'adsorption du phosphate et de l'arséniate (dans une eau de mer artificielle NaCl à 0,7M) sur une goethite a été étudiée. Il a été montré à travers les résultats obtenus que l'adsorption du phosphate augmente légèrement en présence des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et diminue dans le même sens que le pH en présence de SO_4^{2-} . [37]

En **2005**, des études d'adsorption en système monosoluté système du Cu et Zn puis en mélange binaire du couple Cu/Zn ont été effectuées sur des échantillons de huit sols (horizon de surface). Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption en système monosoluté simple du Cu est nettement supérieure à celle de Zn en particulier pour les sols riches en matière organique .

Dans le système binaire (Cu/Zn), l'adsorption de Zn a été sévèrement influencée par la présence de Cu.[38]

Récemment en 2009, une étude sur l'adsorption compétitive entre le phosphate et l'un des sept benzènes carboxylates (benzoate, le phalate, trimellitate, trimeoate, hemimellitate, pyomellitate et mellitate) sur une goethite a été effectuée par certains auteurs .

En utilisant le Chitosan immobilisé sur une bentonite comme support adsorbant ,ils ont prouvé en 2010 que les capacités d'adsorption en système multi solutés (binaires ou ternaires) (Ni, Pb, Cu) obéissent à l'ordre séquentiel suivant :

Pb(II) > Cu(II) > Ni (II)

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de ces éléments (sur le chitosan) est exothermique.[39]

En 2010, une étude relative à l'adsorption compétitive et à la photodégradation de salicyate et d'oxalate sur une goethite a été réalisé par J. Krýsa, J. Jirkovský, O. Bajt, G. Mailhot

Il a été montré que le pH reste un paramètre crucial dans l'adsorption puisque l'oxalate est préférentiellement adsorbé par la goethite dans la gamme du pH allant de 3 à 6. [40]

Chapitre II

II. Matériels et méthodes expérimentales

II.1.1. Préparation des adsorbants

➤ Hydroxyde de Fer cristallin (goethite)

D'après V.Lenoble [3], La synthèse de la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ a été réalisée par précipitation de sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell (1996).

Le procédé consiste à mélanger rapidement et sous agitation et bullage d'azote (afin d'éviter la carbonatation par CO_2 atmosphérique) 100 mL d'une solution de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) (PANREAC QUIMICA >98%, Prolabo) avec 180 mL d'une solution NaOH (5M (Prolabo, pureté > 98 % (Marque PANREAC QUIMICA))

Le mélange obtenu est dilué à 2L d'eau distillée puis placé ensuite dans une étuve (ICHOR salgatoryan) à 70°C pendant une durée de 60 heures. Le précipité obtenu est ensuite centrifugé pendant 15 minutes puis lavé trois fois avec 500 mL d'eau ultra-pure, afin d'éliminer l'excès des nitrates [3].

Le produit obtenu est séché de nouveau à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures puis broyé jusqu'à obtention d'une poudre brune solide et homogène.

➤ Hydroxyde de Fer amorphe (HFO)

L'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)_3 désigné par HFO (Dzombak et Morel, 1990) a été synthétisé selon le protocole de Schwertmann et Cornell (1996) [3].

Nous dissolvons lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de soude en pastille dans 500 mL de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5M que nous laissons par la suite au repos jusqu'à la décantation du précipité. Par la suite, nous éliminons le surnageant grâce à la centrifugation pendant 20 minutes. Le solide obtenu est lavé trois fois avec de l'eau ultra-pure séché à l'air libre ou dans une étuve à 25 °C puis broyé jusqu'à obtention d'une poudre homogène [3].

II.1.2.Préparation des solutions d'étalonnage

Dans cette étude, nous avons utilisé un spectromètre d'absorption atomique afin de quantifier les éléments métalliques cuivre et cadmium en solution. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde λ .

Pour le colorant bleu cibacète, nous avons utilisé un spectroscope UV visible (SCHIMADZU 1700). Celui-ci sert à mesurer les absorbances aux longueurs d'ondes appropriées obtenues par balayage automatique en utilisant cuve en quartz de 1 cm de trajet optique.

➤ Le bleu de cibacète

A partir d'une solution mère de concentration initiale C_0 ($C_0 = 50 \text{ mg/L} < \text{solubilité dans l'eau}$), nous avons préparé par dilutions successives plusieurs solutions filles de concentrations différentes.

Les mesures des absorbances sont effectuées aux trois valeurs de pH (3 ;5 et 7) .

L'établissement des courbes d'étalonnage est effectué en traçant la courbe **Abs=f (C)**.

➤ Les métaux Cu et Cd

A partir de deux solutions mères de Cu et Cd de même concentrations initiales ($C_0=1 \text{ g/L}$), nous avons préparé par dilutions successives plusieurs solutions filles de Concentrations différentes ayant des valeurs de 20 ; 10 ; 4 et 2 mg/l.

Pour ces métaux, le spectromètre d'absorption atomique enregistre automatiquement les courbes d'étalonnage et donne directement les différentes concentrations des solutions inconnues

II.2. Application à l'adsorption

II.2.1.Choix des polluants

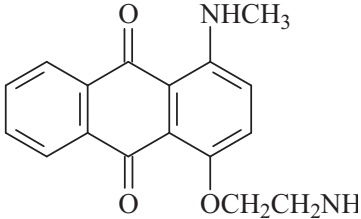
Les études de l'adsorption des trois solutés ciblés (bleu cibacète, Cd^{++} et Cu^{++}) ont été réalisées sur deux (oxy)hydroxydes ferriques HFO et goethite.

Les tableaux (II.1 et II.2) suivants présentent les différentes caractéristiques de ces adsorbats.

Tableau II.1. Les caractéristiques du cuivre et du cadmium [41]

Propriétés / métal	Cuivre		Cadmium	
Numéro atomique	29		48	
Masse atomique	63,546	g.mol ⁻¹	112,4	g.mol ⁻¹
Masse volumique	8,9	g/cm ³ à 20°C	8,7	g.cm ³ à 20° C
Température de fusion	1083°	C	321°	C
Température d'ébullition	2595°	C	767°	C
Rayon atomique (van Der Waals)	0,128	nm	0,154	nm
Rayon atomique	0,096	nm(+1) ;(+ 3)	0,097	nm (+2)
Potentiel standard	+ 0,522	V(Cu ⁺ /Cu)	- 0,402	v
	+ 0,34	V(Cu ⁺⁺ /Cu)		
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹		[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	
solubilité	HNO ₃ , HCl+H ₂ O ₂		HNO ₃ , (HCl,H ₂ SO ₄) chauds et concentrés	
Découverte	Connu dès la préhistoire		1817 son nom vient de la mine de zinc de Kadmos près de Thébes	

Tableau II.2. Les propriétés chimiques du bleu de cibacète

colorant	Structure chimique	Masse molaire (g .mol ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	pKa	Soluble dans
Bleu cibacète	$C_{17}H_{16}N_2O_3$ 	296.24	626	8	Eau, alcool, Acétone, pyridine

II.2.2. Etude de l'adsorption en systèmes monosolutés simples :

➤ Etudes cinétiques :

Cette partie de notre travail consiste à déterminer les temps d'équilibre de l'adsorption de chaque adsorbat sur les deux supports utilisés.

Le procédé consiste à mélanger dans des flacons identiques des masses d'adsorbant (goethite ou HFO) de 5 mg des volumes de **50 ml** de chaque solution polluante (BC, Cd⁺⁺ et Cu⁺⁺) de concentration identique (**C=20mg/L**) au pH du milieu pour le BC. Dans le cas des métaux, nous avons abaissé les pH en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique afin d'éviter leurs précipitations.[42,44]

L'ensemble des flacons est soumis à une agitation dans un secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type : 850) fonctionnant à des oscillations horizontales de 200 coups par minutes (cps.mn⁻¹). Les prélèvements sont effectués dans des intervalles de temps variant de 5 mn à 24 h.

Toutes les solutions récupérées après agitation ont été filtrées sous vide (en utilisant une pompe à vide PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE) sur des membranes Sartorius de porosité 0,45 µm. Les différents filtrats obtenus ont été analysés par UV visible au $\lambda_{\max}=626$ nm pour le bleu de cibacète, et par SAA aux longueurs d'ondes maximales appropriées de 229 et 325 nm respectivement pour les cations Cd⁺⁺ et Cu⁺⁺.

➤ Isothermes d'adsorption :

Dans des flacons identiques, nous avons mélangé des masses différentes de chaque adsorbant variant entre 5 et 100 mg avec des volumes de chaque solution polluante (BC, Cd⁺⁺ ou Cu⁺⁺) 100 mL ayant toutes la même concentration de 20 mg/L

Les pH de ces suspensions ont été ajustés en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide nitrique ou quelques gouttes de soude. Les valeurs des pH retenues sont : pH=5 et 3 (pour le Cd⁺⁺ et Cu⁺⁺) et pH= 7 ; 5 et 3 (pour le bleu de cibacète) .

Les trois séries des flacons ont été soumises à des agitations horizontales sur le même secoueur (200 cps./min) pendant leurs temps d'équilibres obtenus préalablement.

Toutes les solutions récupérées après agitation et filtration sous vide sur des membranes Sartorius de porosité 0,45 µm ont été analysées dans les mêmes conditions citées précédemment par **UV visible** (bleu de cibacète) et par **SAA** (pour les cations Cd⁺⁺ et Cu⁺⁺) .

➤ Calcul des quantités adsorbées

La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r) \cdot V/m$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Quantité de polluant par unité de masse (mg/g)

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

V : volume de l'adsorbant (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

II.2.3 Etude de l'adsorption en systèmes binaires

➤ Etudes cinétiques

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption en systèmes binaires des couples (adsorbant /co-adsorbant) suivants : (BC/Cd) et (Cd/Cu)

Les étapes et les conditions de travail utilisées dans cette partie sont les mêmes que celles suivies dans la partie précédente relative à l'étude de l'adsorption en systèmes monosolutés simples.

Les différentes études cinétiques ont été effectuées pour un rapport adsorbant/co-adsorbant $r=1$.

➤ Isothermes d'adsorption

Pour le tracé des isothermes d'adsorption en mélanges binaires, nous avons utilisé les mêmes procédures que celles utilisées dans les systèmes monosolutés simples.

Les rapports adsorbant/co-adsorbant utilisées dans le tracé des différentes isothermes sont :

$r = 3$; $r = 1$ et $r = 1/3$.

II.3.Modélisation des isothermes d'adsorption :

La modélisation des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples a été effectuée en appliquant les modèles de Freundlich et Freundlich Langmuir. Les ajustements sont effectués grâce à l'emploi du logiciel STATISTICA.

Chapitre III

III. Résultats et discussions

III.1. Adsorption en système monocomposé simple

III.1.1. La Cinétique d'adsorption

Afin de connaître le temps de pseudo équilibre d'adsorption qui sera utilisé par la suite dans la partie isotherme d'adsorption, une étude de cinétique d'adsorption des micropolluants (BC, Cd^{++} , Cu^{++}) sur les deux supports adsorbants d'oxyhydroxyde de fer amorphe HFO et la goethite, a été effectuée à température ambiante et au pH du milieu.

Les résultats sont représentés dans les graphes suivants, donnant l'évolution du rendement R en fonction du temps $R=f(t)$:

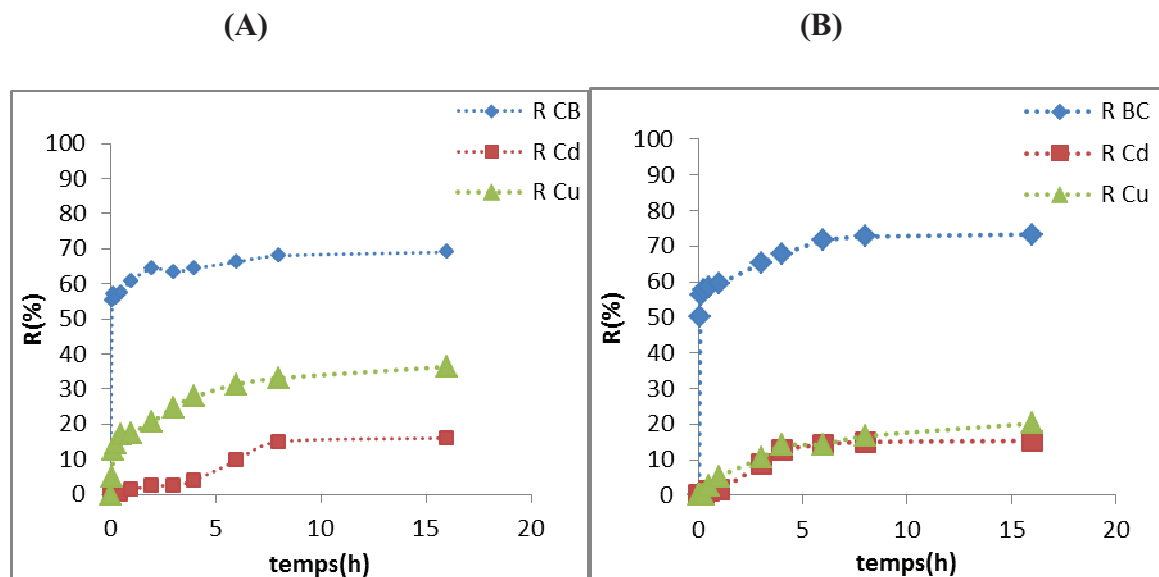


Figure III.1. Evolution des rendements d'élimination des trois micropolluants en fonction du temps sur : (A) HFO, (B) la goethite

Au regards de ces courbes, il apparaît clairement que le colorant Bleu cibacete (BC) présente les meilleures affinités vis-à-vis les deux adsorbants préparés avec des taux dépassant les 70 % suivie par le Cd et le Cu. Ceci peut être expliqué par la différence des solubilités et polarités des trois micropolluants. Le rendement est de l'ordre qui suit :

$$R_{CB} > R_{Cu} > R_{Cd}$$

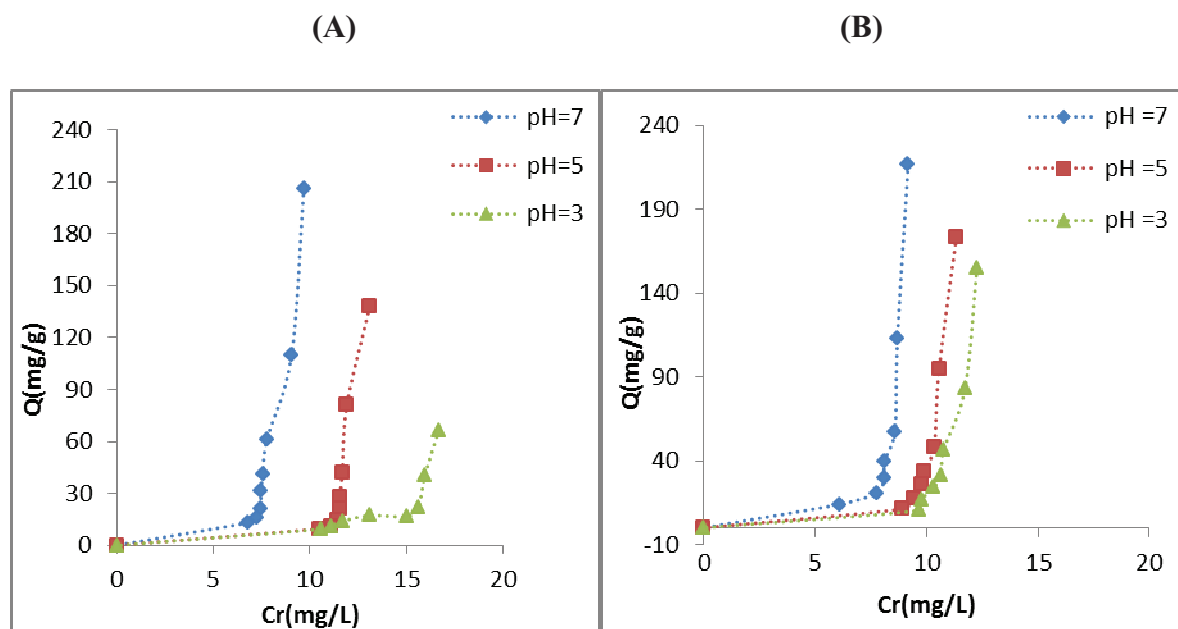
Les temps de pseudo-équilibre enregistrés pour le BC, le Cu et le Cd est de 16h.

De façon générale, les courbes de la cinétique d'adsorption que nous avons réalisée se subdivisent en deux zones :

- Les premières zones de 5 min à 6h : les rendements d'élimination progressent très rapidement, expliquée par la disponibilité des sites actifs des supports adsorbants (HFO et goethite).
- La deuxième zone de 6 h à 16h : Dans cette zone les rendements à ce stade se stabilisent ou bien ils progressent très lentement, expliqué par la saturation des sites actifs.

III.1.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des micropolluants (BC, Cd et Cu) sur les deux supports adsorbants (goethite et HFO) à différents pH sont données sous forme de courbes exprimant les quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles ($Q(\text{mg/g}) = f(\text{Cr})$) Figures III.2.



Figures III.2. Isothermes d'adsorption de bleu cibacète sur sur : (A) HFO, (B) goethite

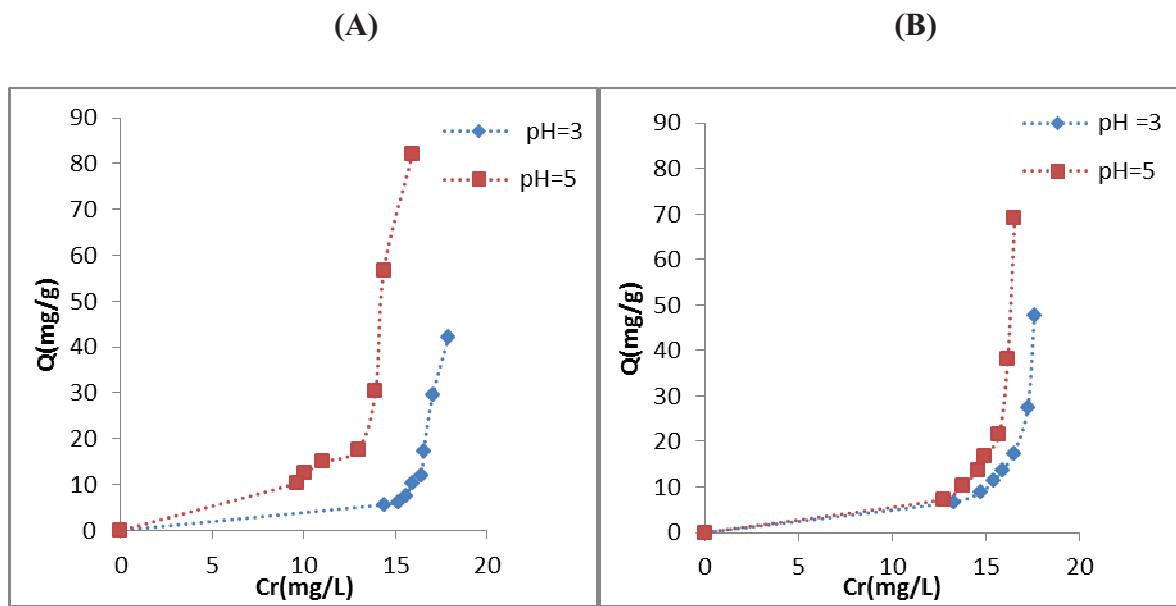


Figure III.3 . Isothermes d'adsorption de Cd sur le(A) HFO, (B) goethite

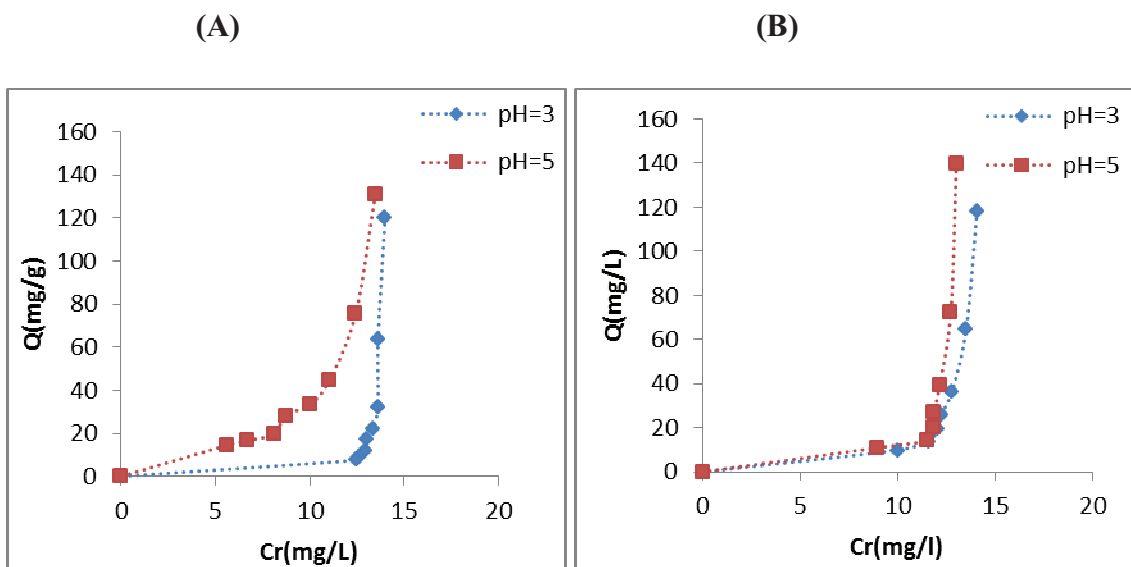


Figure III.4. Les isothermes d'adsorption du cuivre sur : (A) HFO, (B) goethite

Ces représentations graphiques montrent que l'allure de ces isothermes, s'approche beaucoup plus de type S selon la classification de Giles .

A L'issue des résultats obtenus, nous constatons que les meilleures capacités d'adsorptions des métaux sont réalisées à pH=5 avec des retentions allant à 69 et 142 mg/g pour la goethite et 82 et 130,8 mg/g pour l' HFO respectivement pour le Cd^{++} et Cu^{++} . Par contre les quantités adsorbées enregistrées au pH acide (pH= 3) sont faibles. Dans ce contexte, plusieurs travaux surtout ceux donnés par (Kalvet et Masaky, 1990 [45] ; Luoma et Davis, 1983[46] ; Barrow et al., 1981[47] ; Tiller et al., 1984) [48] ; suggèrent globalement que l'adsorption de cations métalliques sur des matériaux solides peut être expliquée selon les deux mécanismes suivants :

- La première correspond à des interactions de type ioniques où les cations jouent le rôle d'ions compensateurs dans la couche diffuse (adsorption non spécifique).

- l'autre correspond à la formation de complexes métalliques de surface par la mise en jeu de liaisons covalentes entre le métal et certaines espèces des sites de surface (adsorption spécifique).

En revanche les meilleures rétentions du bleu cibacète (Figure III.2) sont obtenues à pH=7, avec des $Q= 220,66$ mg/g pour la goethite et 215,19 mg/g pour l'HFO .

L'explication est liée au fait que le point de charge nulle des deux adsorbants (HFO, Goethite) est localisé dans la gamme du pH =5-7 ($\text{PZC}_{\text{HFO}} =5$, $\text{PZC}_{\text{goethite}} =6.7$)[3].

- pour des valeurs de pH supérieures à pH_{PZC} (HFO, Goethite,) les charges de surface des deux adsorbants sont négatives ce qui entraîne une attraction électrostatique sensiblement élevée entre les charges négatives de la surface du solide et celles positives des adsorbats puisque le pK_a du colorant BC est de 8.
- Par ailleurs pour des valeurs de pH inférieures à pH_{PZC} (HFO, Goethite), les deux adsorbants prennent des charges positives, de même le colorant reste toujours chargé positivement ($\text{pH} < \text{pK}_a$), dans ce cas nous assistons à des interactions répulsives ,ce qui explique les faibles rétentions de l'adsorbat. A ce niveau, il pourrait y avoir des interactions donneur-accepteur entre les doublets libres des atomes d'oxygène et d'azote du colorant et les cases vides des éléments formant la charpente des supports HFO et ou goethite.

III.2. Adsorption compétitive en mélange binaire

Dans cette partie de notre étude, nous avons examiné l'effet de l'ajout d'un co-adsorbant organique et/ou inorganique sur la rétention de l'adsorbant principale, pour ce faire nous avons choisi les couples d'adsorbats suivant : (CB/Cd) et (Cd/Cu) .

III.2.1. La cinétique d'adsorption

Afin d'examiner l'effet de la coprésence de deux micropolluants dans le même mélange sur les états d'équilibre de système monocomposé simple, nous avons effectués l'étude de la cinétique d'adsorption à un rapport $r = 1$. Les résultats issus de cette partie d'étude sont donné en terme de courbes exprimant $R = f(\text{Temps})$. figures III.5 et III.6

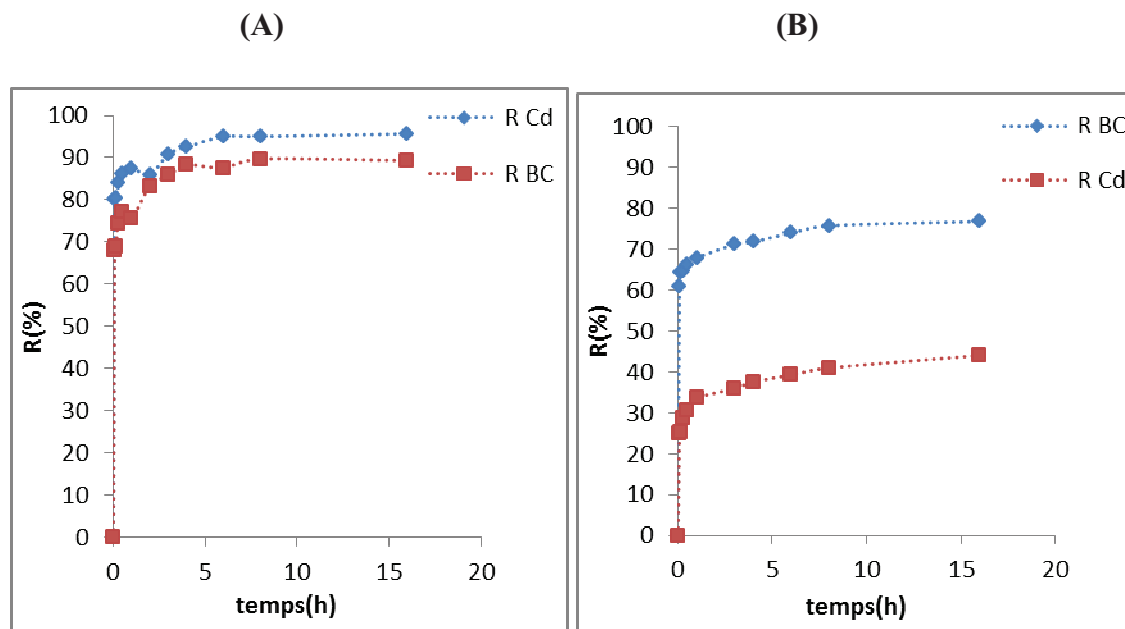


Figure III.5. Evolution des rendements d'élimination de BC et Cd en fonction du temps sur : (A) HFO, (B) goethite

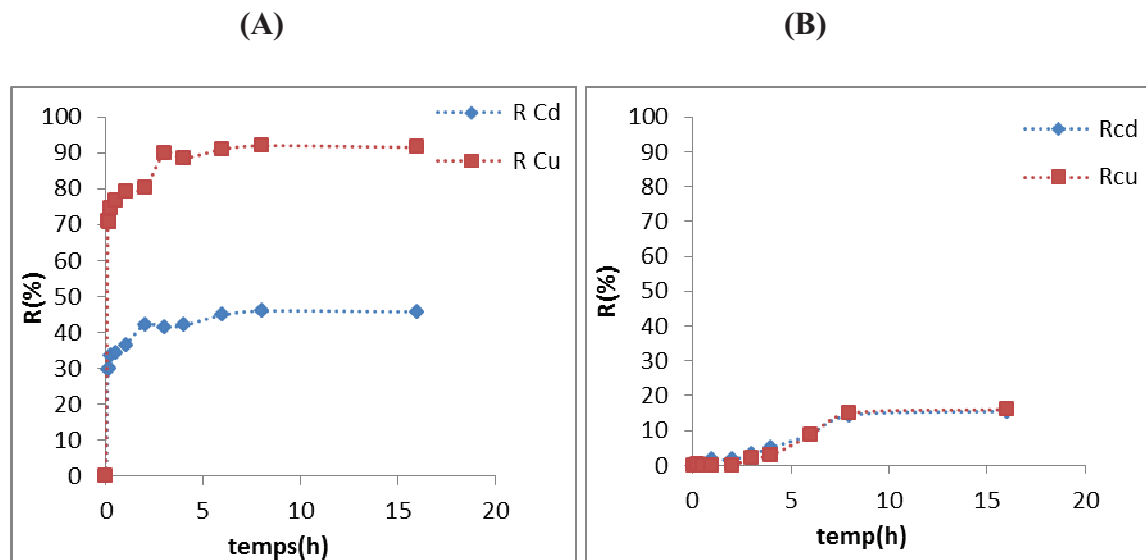


Figure III.6. Evolution des rendements d'élimination de Cd et Cu en fonction du temps sur : (A) HFO, (B) la goethite

A la lumière de ces résultats, nous constatons des améliorations dans les rendements d'élimination des deux micropolluants dans le mélange binaire sur les deux adsorbants. Pour le cadmium les rendements d'éliminations atteignent les 100% dans le mélange BC/Cd sur HFO et dépassent les 80% pour le bleu de cibacète. Pour le couple Cd/Cu les taux d'élimination de Cu est de 90%. De plus nous avons observé une diminution dans le temps de pseudo-équilibre qui passe de 6 h dans le système seul à 4h dans ce système.

Ces effets seront bien expliqués dans la partie qui suit :

III.2.2. Isothermes d'adsorption compétitive en mélanges binaires

Les isothermes d'adsorption des mélanges binaires sont réalisés pour trois rapports massique adsorbat/co-adsorbat, $r = 3$; $r = 1$ et $r = 1/3$ à pH optimisé préalablement (système monocomposé simple). Un pH= 5 pour le mélange (Cd/Cu), et pH= 3, 5 pour le mélange (BC/Cd). Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures III.7 ; III.8 ; III.9, III.10 ; III.11 et III.12 qui donnent $Q \text{ (mg/g)} = f \text{ (C (mg/L))}$ du mélange binaire comparés à celles obtenues en système monocomposé simple.

III.2.2.1. Cas de l'adsorbant HFO

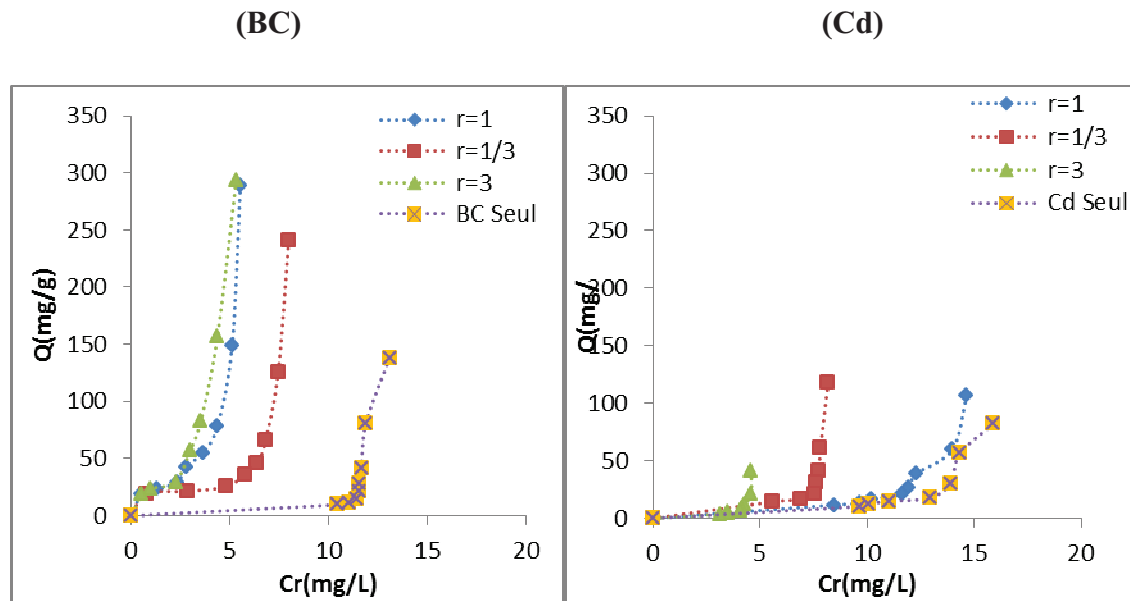


Figure III.7. Isothermes d'adsorption du mélange (BC, Cd) à pH=5

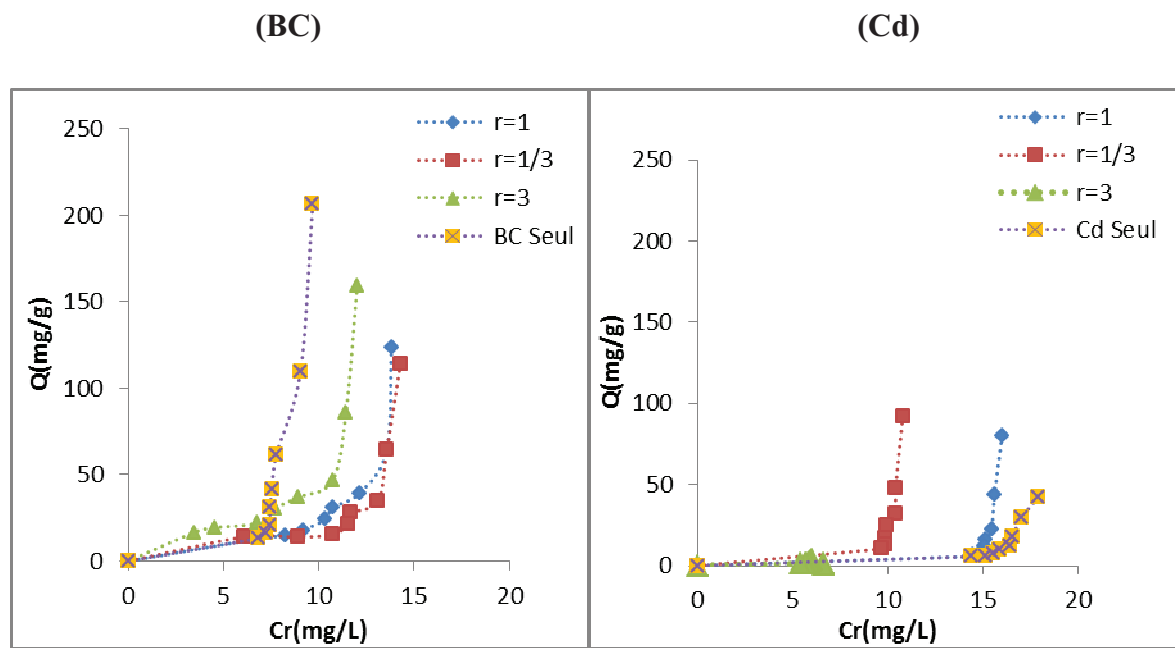


Figure III.8. Isothermes d'adsorption du mélange (BC, Cd) à pH=3

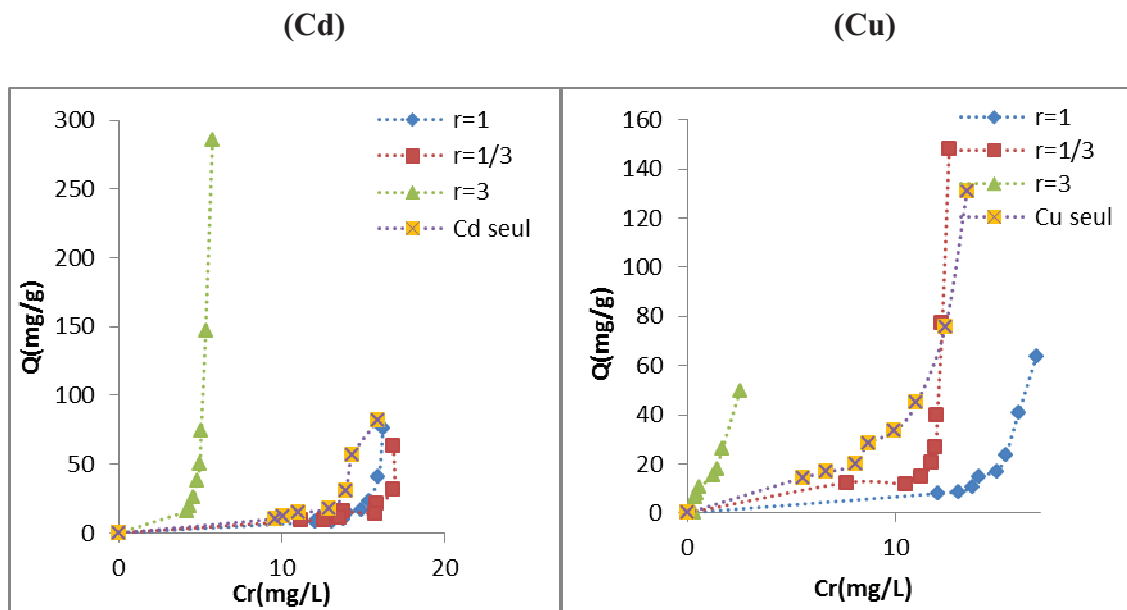


Figure III.9. Isothermes d'adsorption du mélange (Cd,Cu) à pH=5

A travers ces résultats, nous constatons que le pH 5 reste le plus favorable pour l'adsorption de BC dans le mélange au détriment de pH 3. De plus, nous remarquons aussi que la présence des cations Cd^{++} comme co-adsorbat a favorisé l'adsorption de BC ($Q = 290 \text{ mg/g}$).

A pH= 3 ($\text{pH} < \text{PZC}(\text{HFO}, \text{goethite})$), la diminution de la quantité adsorbée du bleu cibacète par rapport au système simple est remarquable, cela est expliquée au fait que la force de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat (le complexe colorant-Cd) est augmenté (le complexe est chargé positivement en deux fois, la charge du colorant et la charge de Cd).

Dans le même mélange les quantités adsorbées du cadmium ont été augmenté par rapport au système monocomposé simple.

Dans le mélange de (Cd/Cu) l'adsorption du Cd est favorisé par la présence de Cu pour un $r=1/3$, car nous avons obtenus des capacités de 260 mg/g . Par contre, les quantités adsorbées de Cu ont été diminuées en présence de Cd dans le même mélange.

III.2.2.2. Cas de la goéthite

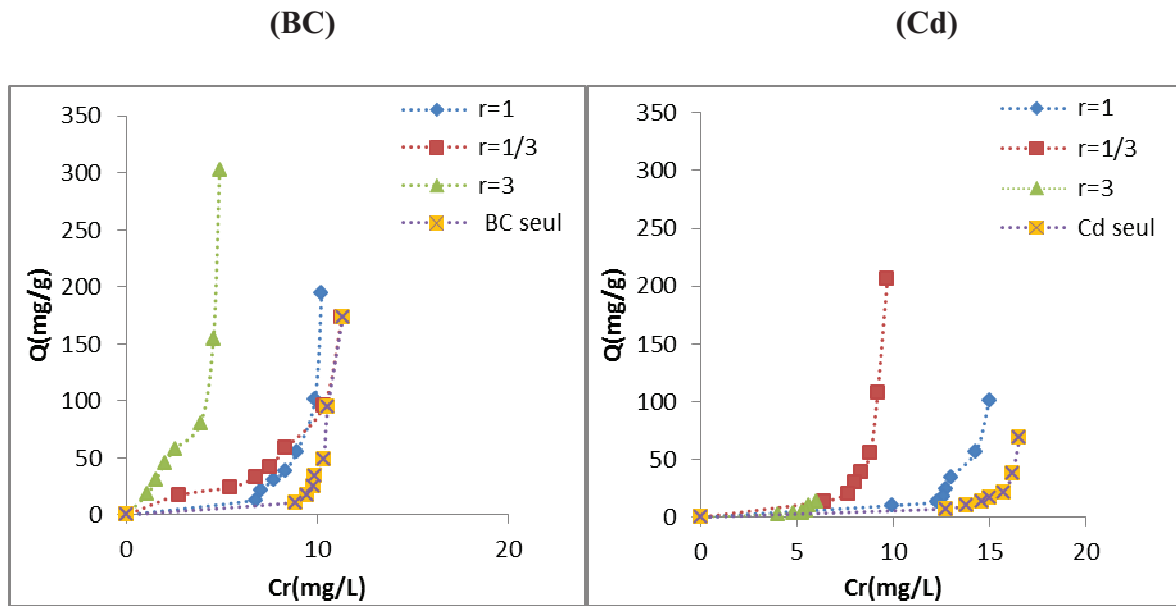


Figure III.10. Isothermes d'adsorption du mélange (BC,Cd) à pH=5

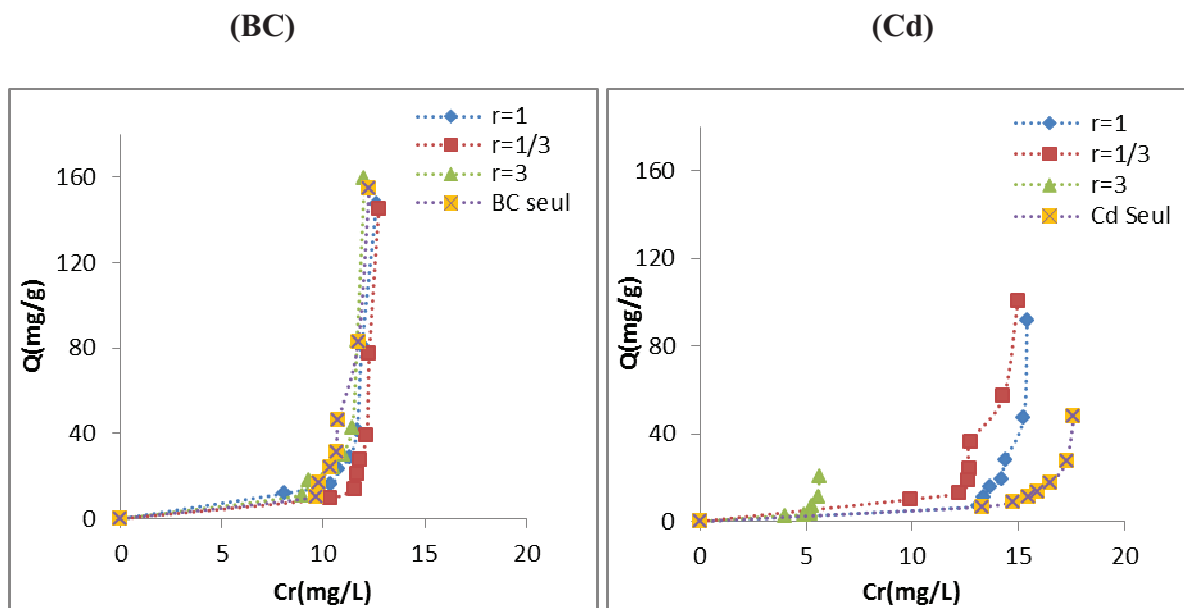


Figure III.11. Isothermes d'adsorption du mélange (BC,Cd) à pH=3

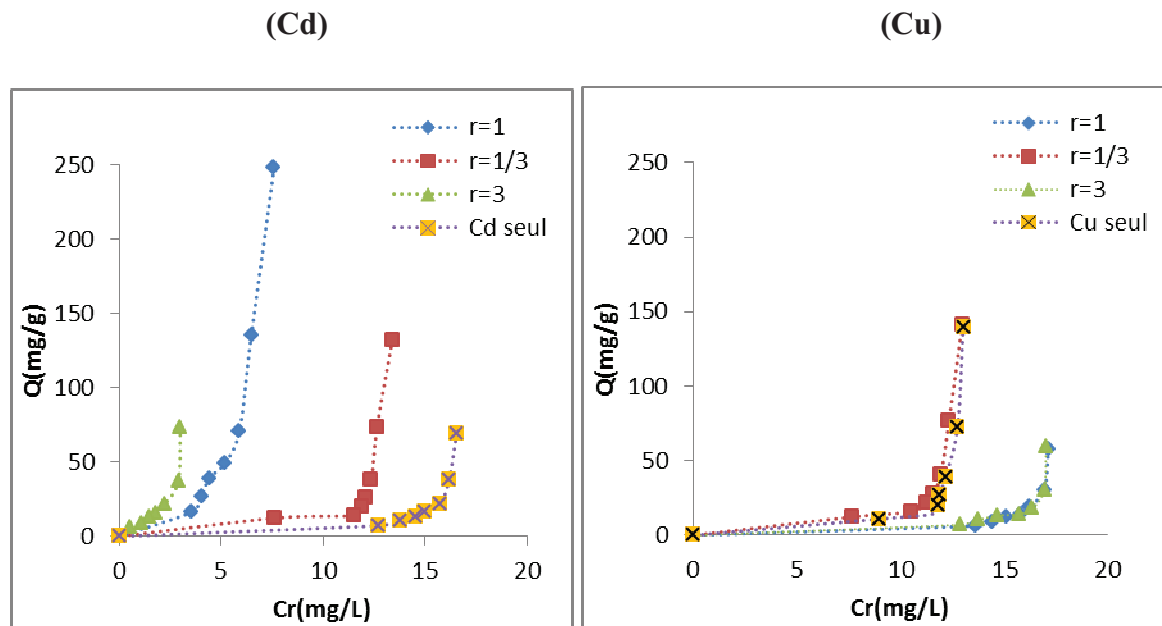


Figure III.12. Isotherme d'adsorption du mélange (Cd, Cu) à pH=5

Les mêmes phénomènes sont observés dans le cas de la goethite, la différence était dans les capacités d'adsorption.

Arrivant à ce stade de notre étude, nous nous proposons d'effectuer une étude comparative relative à l'efficacité de ces supports adsorbants dans les valeurs de pH optimales :

Tableau III.1 : représentation des résultats de l'étude comparative

Polluants/ quantité	Quantité adsorbée sur la goethite (mg/g)	Quantité adsorbée sur le HFO (mg/g)
BC (pH=7)	210	213
Cd (pH=5)	70	89
Cu (pH=5)	120	140

La HFO présente des capacités d'adsorption supérieure à celles que présente la goethite.

L'affinité des deux adsorbants envers les trois micropolluants est de l'ordre : $ads_{BC} > ads_{Cu} > ads_{Cd}$.

III.3 Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système seul

Tableau III.2. Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du système seul avec le HFO

<i>HFO</i>		<i>Modèle de Freundlich</i> $Q=K \cdot C_r^{1/n}$			<i>Modèle de Langmuir-Freundlich</i> $Q= (Q_m \cdot b \cdot C_r^{1/n}) / (1 + b \cdot C_r^{1/n})$			
		$R^2(\%)$	K	1/n	$R^2(\%)$	b	Q_m	1/ n
Bleu cibacète	pH=3	92,32	0,0012	5,26	64,34	0,0006	191,84	3,33
	pH=5	81	0,0002	10	30,05	0,0006	257,41	3,03
	pH=7	97,15	0,00015	7,69	71,08	0,00058	656,68	3,84
Cd	pH= 3	96,35	0,0009	12,5	66,69	0	251	5
	pH=5	93,85	0,00023	5,55	77,06	0,00074	344,01	3,03
Cu	pH=3	90	0,001	20,83	20,4	0,00035	265,93	4
	pH=5	95,18	0,0096	4	83,74	0,00036	434,87	2,56

Tableau III.4. Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du système seul avec la goethite

<i>GOETHITE</i>		<i>Modèle de Freundlich</i> $Q=K \cdot C_r^{1/n}$			<i>Modèle de Langmuir-Freundlich</i> $Q= (Q_m \cdot b \cdot C_r^{1/n}) / (1 + b \cdot C_r^{1/n})$			
		$R^2(\%)$	K	1/n	$R^2(\%)$	b	Q_m	1/n
Bleu cibacète	pH=3	98,73	0.0009	1,07	52,062	0,0007	191,84	3,33
	pH=5	97,82	0,001	10	41,48	0,00022	257,41	2,85
	pH=7	92,28	0,003	15,38	44,77	0,00015	656,68	3,22
Cd	pH= 3	92,45	0,002	10,10	45,71	0,00027	251	2,38
	pH=5	92,75	0,006	16,66	46,86	0,00082	344,01	2,85
Cu	pH=3	98,68	0,004	11,62	52,05	0,00086	265,93	3,12
	pH=5	96,54	0,005	17,54	40,5	0,00081	434,87	3,22

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples a montré que le modèle de Freundlich s'adapte parfaitement aux différents résultats expérimentaux relatifs aux trois micropolluants et dans toute la gamme de pH avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,9

De façon générale, les isothermes obtenues avec les trois micropolluants sont de type S. Les valeurs de $(1/n)$ pour le modèle de Freundlich trouvées pour CB, Cd et Cu sont toutes supérieures à 1 ($1/n > 1$). Ceci caractérise une isotherme de type S et indique généralement que le micropolluant ne s'accroche au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées génèrent l'adsorption des molécules suivantes à cause de la compétition qui existe entre les deux.

Conclusion

Ce travail a comme but principal, l'étude d'adsorption en systèmes monosolutés simples puis en mélanges binaires de deux micropolluants inorganiques (le cadmium et le cuivre) et un organique (le bleu cibacète) sur deux supports adsorbants (HFO et goethite).

L'étude cinétique de l'adsorption de chaque adsorbat montre que le temps de pseudo-équilibre en systèmes monocomposés simples est de l'ordre de 6h. Celui-ci a été amélioré en systèmes binaires puisqu'il est passé à 4h.

Les résultats expérimentaux relatifs de l'étude de différents isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples ont montré que la goethite et le HFO présentent de fortes affinités vis-à-vis des trois micropolluants. Les meilleurs taux d'adsorption, en systèmes monosolutés simples, du Cd (90 et 70 mg/g obtenues respectivement sur HFO et goethite) et du Cu (140 et 138 mg/g obtenues respectivement sur HFO et goethite) ont été réalisées au pH=5.

Pour le colorant BC, des quantités de l'ordre de 213 et 210 mg/g obtenues respectivement sur HFO et goethite) ont été obtenues à pH7.

L'étude de l'adsorption des couples (BC,Cd) et (Cd,Cu) dans les mélanges binaires révèle que :

- Le bleu cibacète et le cadmium ont un effet synergétique puisque la présence du co-adsorbat favorise l'adsorption de l'adsorbat principal
- La capacité d'adsorption suit l'ordre séquentiel suivant : $r = (BC/Cd)=3 > r = 1 > r = 1/3 > BC$ seul pour l'adsorption du colorant et de l'ordre $r=1/3 > r=1 > r=3 > Cd$ seul.
- La présence des ions Cd^{++} dans le mélange (Cd/Cu) a empêché ou a défavorisé l'adsorption des cation Cu^{++} .

A l'issue de l'étude de la modélisation, nous constatons que le modèle de Freundlich est le plus représentatif pour les trois micropolluants traités puisque les coefficients de corrélation trouvés sont jugés satisfaisants (R^2 de l'ordre 0,9).

En perspective, il serait intéressant de poursuivre cette étude en examinant particulièrement les points suivants :

- Etude de la désorption dans le but de régénérer le oxyhydroxydes ferriques usés après saturation pour des raisons économiques
- Etude de la granulation de ces supports adsorbant.
- Etudier la co-adsorption en mélanges ternaires

RESUME

Summary:

The objective of this study is to investigate the efficacy of two (oxy) hydroxide ferric (HFO and goethite).

In the adsorption systems in monosolutés simple bluecibacète (BC), copper (Cu) and cadmium (Cd).

In binary mixtures, the competitive adsorption pairs of adsorbates (CB, CD) and (Cd,Cu) on HFO and goethite showed overall that the presence of co-adsorbate in a mixture affects the adsorption of the adsorbate main the two couples studied ..

The results showed high affinity for the dye to two oxyhydroxides BC compared to metals Cd and Cu. The best retention was obtained at pH 7 and BC for the dye at pH 5 in the case of metals.

Mathematical modeling of adsorption isotherms in single-component systems by use of the Freundlich model showed that adapts perfectly to different experimental results for three micro-and throughout the pH range.

ملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة فعالية اثنين من هيدروكسيد الحديد (أووكسي) (HFO و goethite) بالنسبة لامتزاز في الزرقاء cibacète monosolutés بسيطة (قبل الميلاد) ، النحاس (النحاس) والكاميوم (CD). في مخاليط الثنائية، وأظهرت قدرة على المنافسة أزواج الامتزاز adsorbates من (CB، سي دي) و (الكاميوم، النحاس) على الوقود الثقيل و goethite العام الذي كثف من وجود المشترك في خليط يؤثر على امتزاز كثف الرئيسية درسا لأسرتان..

أظهرت النتائج تقارب عالية لصبغ لاثنين oxyhydroxides بالمقارنة قبل الميلاد الى الكاديوم المعادن النحاس.

تم الحصول على أفضل الاحتفاظ عند pH 7 و ق لصبغ عند pH 5 في حالة المعادن. وأظهرت النمذجة الرياضية للامتزاز الأيسوترم في عنصر واحد عن طريق استخدام أنظمة من طراز فروندليتش التي تتكيف تماما مع النتائج التجريبية المختلفة لمدة ثلاثة المتناهية الصغر وطوال هذه المجموعة الرقم الهيدروجيني.

Résumé :

L'objectif de cette étude consiste à étudier l'efficacité de deux (oxy)hydroxydes ferriques (HFO et goethite) dans l'adsorption, en systèmes monosolutés simples, du bleu cibacète (BC), du cuivre (Cu) et du cadmium (Cd). Ainsi qu'en système ainsi qu'en systèmes binaires des mélanges (BC, Cd) et (Cd,Cu).

En mélanges binaires, l'adsorption compétitive des couples d'adsorbats (CB ,Cd) et (Cd,Cu) sur HFO et goethite a montré globalement que la présence du co-adsorbat en mélange affecte l'adsorption de l'adsorbat principal pour les deux couples étudiés..

Les résultats obtenus ont montré de forte affinité des deux oxyhydroxydes envers le colorant BC par rapport aux métaux Cd et Cu.

Les meilleures rétentions ont été obtenues à pH=7 pour le colorant BC et à pH=5 dans le cas des métaux.

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption en systèmes monocomposés simples par emploi du modèle de Freundlich a montré qu'il s'adapte parfaitement aux différents résultats expérimentaux relatifs trois micropolluants et dans toute la gamme de pH.

Summary:

The objective of this study is to investigate the efficacy of two (oxy) hydroxideferric (HFO and goethite).

In the adsorption systems in monosolutés simple bluecibacète (BC), copper (Cu) and cadmium (Cd).

In binary mixtures, the competitive adsorption pairs of adsorbates (CB, CD) and (Cd,Cu) on HFO and goethite showed overall that the presence of co-adsorbate in a mixture affects the adsorption of the adsorbate main the two couples studied ..

The results showed high affinity for the dye to two oxyhydroxides BC compared to metals Cd and Cu.

The best retention was obtained at pH 7 and BC for the dye at pH 5 in the case of metals.

Mathematical modeling of adsorption isotherms in single-component systems by use of the Freundlich model showed that adapts perfectly to different experimental results for three micro-and throughout the pH range

ملخص :

(HFO و goethite) (أوأكسي) الحديدك هيدروكسيد من اثنين فعالية دراسة هو الدراسة هذه من الهدف (CD) والكادميوم (النحاس) النحاس ، (الميلاد قبل) بسيطة monosolutés cibacète الزرقاء في بالنسبة الامتزاز

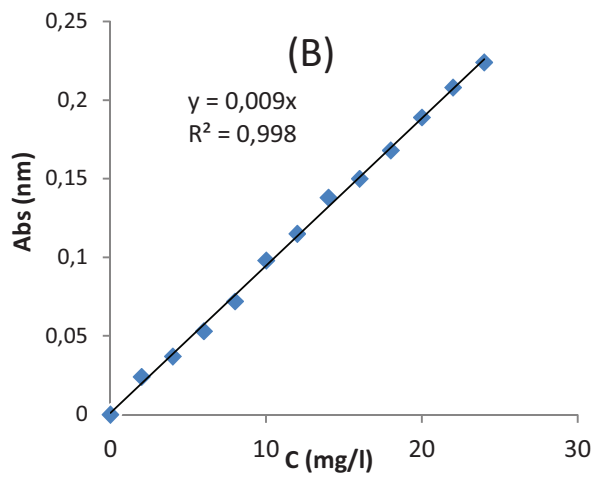
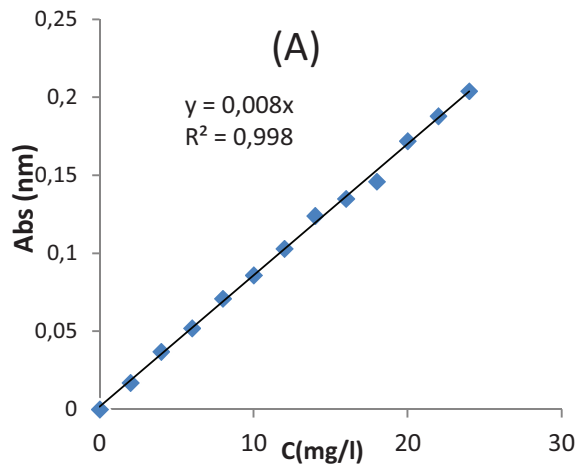
(النحاس الكادميوم،) و (دي سي، CB) من adsorbates الامتزاز أزواج المنافسة على قدرة وأظهرت الثنائية، مخاليط في الرئيسية كثف امتزاز على يؤثر خليط في المشترك وجود من كثف الذي العام goethite و الثقيل الوقود على ..درسا لأسرتان

الكادميوم الى الميلاد قبل بالمقارنة oxyhydroxides لاثنين لصبغ عالية تقارب النتائج أظهرت المعادن والنحاس

المعادن حالة في pH 5 عند لصبغ ق و pH 7 عند الاحتفاظ أفضل على الحصول تم

من أنظمة استخدام طريق عن واحد عنصر في الأيسوثرم للامتزاز الرياضية النمذجة وأظهرت الرقم المجموعة هذه وطوال الصغر المتناهية ثلاثة لمدة المختلفة التجريبية النتائج مع تماما تتكيف التي طراز فروندليتش الهيدروجيني

Annexes



Courbes d'étalonnage du bleu de cibacète : (A) : BC pH=3 ; (B) : BC à pH=5 ;7

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES:

[1] **B;Serpaud,R.AI shukry**,heavy metal adsorption (Cu,Zn,Cd and Pb)by superficial stream sediments, revue des sciences de l'eau,343-355,1994

[2] **A.HATIRA et T. GALLALI** .,Adsorption du cuivre a l'état libre et complexe sur la goethite Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management,)p.168-171. 2002

[3] **V.Lenoble**, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption surdes substrats solides innovants,thèse de doctorat, université de Limoge,2003

[4] **MN.Bakara**,élimination des colorants de synthese par adsorption et par oxydation,thèse de doctorat ,2008

[5] **S.Arris** ,etude expérimental de l'élimintaion des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales,thèse de doctorat,2008

[6] **I. LABIB**, «étude de la cinétique de dégradation photocatalitique colorants synthétique » thèse de magister, école national polytechnique ,2006.

[7] **S.U. Khan**, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.

[8] **W. J. Masschelein**, «processus unitaires du traitement de l'eau potable » Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.

[9] **C. Cardot**, «Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus» Ed. Ellipses, 1999.

[10] **Lecloirec. C, Lecloirec. P, Elmaghari. M, Morvan. J, Martin.G.**, Journal. Envi. Anal. Chem.V.14, (1983), 127.

[11] **Jimmy. L, Humphre. Y, George. E, Keller.L.**, « Techniques sélection, dimensionnement », Dunod (2001).

[12] **F. Edeline**, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998ubilité et facturs :

[13] **R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla**, «Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones » Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006.

- [14] **E.L. Slejko, M.Dekker** , Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York 1985
- [15] **G. Rorrer, Tzu-Uang HSEIN** ,Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from wastewater', Ind. Eng. Chem. Res.1993,32,2170-2178
- [16] **W. J. Weber, P. M. Mc Ginley, L. E. KTZ** ,Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research, Vol. 25, p.499-528,
- [17] **L. ROBERT** ,Opération unitaire-,Techniques de l'ingénieur J2730 a, 1989 [18] **B. Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris** _The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper' J of Hazardous Material B80, 2000, 33-42
- [19] **EDELINE .F**, « L'épuration physico-chimique des eaux » Théorie et Technologie Lavoisier Tech et doc, Ed, Cebedeau
- [20] **A. H. GENAY, A. SEL SHERBINY & A. B. ZAKI**; « adsorption and kinetic studus of the intercalation of some organique compound onto Na montmoriollonite»; j.colloid interf. Sci.245 116-125(2001).
- [21] **S. Hamidouche** « preparation et caracterisation de supports adsorbants innovants organophiles a base d'argiles pontees et d'alginat de sodium. application a l'adsorption du pentachlorophenol» Thèse de magistère Université de Blida (Algérie) (2008)
- [22] **P.Duchaufour**,Introduction à la science du sol,6eme édition, Dunod,Paris, 2001
- [23] **BelzileN . et A. Tessier**(1990).I nteractionBs etweenA rsenica nd Iron Oxyhydroxideisn LacustrineS edimentsG.e ochimiceat CosmochimicAac ta,5 4'.p .103-10
- [24] **Stumm W.** (1992a). Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biologt: The Solid-Electrolyte Interface as Exemplified by Hydrous Oxides; Surface Chemistry and SurfaceR eactivity.P ays-BasK, luwer AcademicP ublishersp,. 443- 472
- [25] **Atkinson R.J., R.L. Parfitt et R.SI.C. Smart** (1974). Infrared Study of Phosphate Adsorptiono n GoethiteJ. . Chem.,SocF.,a radayI. 70:p .1472-1479
- [26] **FortinD ., G.G.L epparde t A. Tessie**(r1 993).C haracteristioesf L acustrineD iagenetiIcr on OxyhydroxidesG. eo chimicae t CosmochimicAac ta, 57: p.4391- 4404

[27] **DC.Myriam.**, Thèse de doctorat, Ecole centrale paris, Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, **2002**.

[28] **Y. Cudennec and A . Lecerf**, Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques en chimie et métallurgie, Insa-Rennes, France

[29] **Schwertmann U., Cornel R.M.**, Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization, edition VCH **1991** .

[30] **Schwertmann U, Cambier P., Murad E.**, Properties of goethites of varying crystallinity, Clays Clay Min., **1985**, 33, 5, p 369-378.

[31] **Smit W., Holten C.L.M., Stein H.N., De Goeij J.J.M., Theelen H.M.J.**, A radiotracer determination of the adsorption of sodium ion in the compact part of the double layer of vitreous silica, J. Colloid Interface Sci., **1978**, 63, 1, p 121-128.

[32] **Torrent J., Barron V., Schertmann U.**, Phosphate adsorption and desorption by goethite differing in crystal morphology, Soil Sci. Soc. Am. J, **1990**.54, p 1007-1012.

[33] **A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A.Wanic, W.Wolski**, Neutron diffraction studies of α -FeO(OH), Physica Status Solidi **26** **1968**,429.

[34] **Pechenyuk S.I.**, The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, Russ. Chem. Bull. , 48, 6, **1999**, p, 1017-1023.

[35] **Parks G.A.**, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxocomplexes systems, Chem. Rev., **1965**,65, p 177-198.

[36] **Morrison S.R.**, The solid-liquid interface (Chap 2), dans 'Electrochemistry at semiconductor and oxidised metal electrodes', Plenum Press, New York, **1980**, p 49.

[37] **Y. Gao** , **A.Mucci** , Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater, *chemical geology*, 2003 volume 199, pages 91_109

[38] **M. Arias** , **C. P Novo**, **E. López**, **B. Soto** Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils 2005

[39] **C M.Futalan**; **CC.Kan**, comparative and competitive adsorption of copper, lead and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *carbohydrate polymers*, 2011, volume 883, pages 528-536

[40] **J. Jirkovský**, **O. Bajt**, **G. Mailhot** Competitive adsorption and photodegradation of salicylate and oxalate on goethite *Catalysis Today* , Volume 161, Issue 1, 17 March 2011, Pages 221-227

[42] **D. Zhao**, **S.Chen**, **S.Yang**, Investigation of the sorption behavior of Cd(II) on GMZ bentonite as affected by solution chemistry *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 1010–1016

[43] **X.Song Wang** , **L. Zhu**, **H J.Lu**, Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions, *Desalination* 276 (2011) 154–160

[45] **L. KALVET**, **H.J MSAKY**. (1980). Facteurs influant la détermination expérimentale des qualités des cations métalliques traces adsorbées par un matériau terreux. *Sciences du sol*, Vol.2.1, pp. 1-14.

[46] **S.N Luoma** and **J.A., Davis**, (1983). Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *marine chem.*, 12, 159-181

[47] **N.J. Barrow** 1981 **J.W POSINER** **A.M. QUIRK** **J.P** 1981 Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface; *Aust. S OIL RES.*, 19, 309-321.

[48] **TYLER G.** (1989) - Uptake retention and toxicity of heavy metal in lichen. *Water, Air, soil pollution*, vol. 47, pp. 321-333

[49] **N.BARKA** (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté