



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : **Chimie Analytique**

Par :

M. HAMIMED Mohammed Yassine

M. HAMMOUDI Mostefa

Sur le thème

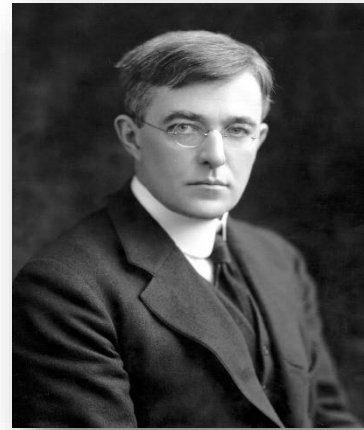
Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de Cu(II) à partir d'une solution aqueuse par la bentonite naturelle et magnétique.

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme. REKKAB AMARA Afaf	MCA	C.U de Maghnia	Présidente
M. ABDERAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme. DIDI Amel	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
M. OUKEBDANE Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Rapporteur

"The scientist is motivated primarily by curiosity and a desire for truth."

Irving Langmuir (1881-1957)



Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance... Aussi, c'est tout simplement que

Je dédie ce travail :

A l'âme de mon frère « Mohammed El-Habib »

Que j'aurai tant aimé que tu sois présent

A mes très chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Vous n'avez cessé de me soutenir moralement ainsi que matériellement et de m'encourager durant toutes les années de mes études. Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir.

A mon très cher Frère « Hamada »

Tu as toujours été à mes côtés et à toujours me soutenir, je ne saurais traduire sur du papier l'affection et l'amour que j'éprouve à ton égard. Je te dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection et en souvenirs de notre indéfectible union. Puisse Dieu te protéger, garder et renforcer notre fraternité.

A ma très chère épouse

Ton soutien, ta gentillesse sans égal m'ont permis de réussir mes études. Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein.

A toute ma famille

Que j'aime tellement

A mes amis et collègues

A mon binôme Mostefa pour approbation et sa sympathie.

A tous ceux qui m'ont donné la force de continuer

Afin de n'oublier personne, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

MOHAMMED YASSINE

Dédicace

Je dédie ce mémoire

*A ma mère, ma femme, ma fille, mon frère et mes
sœurs*

*Pour leur patience, leur amour, leurs soutiens et
leurs encouragements.*

A mes amis et mes camarades

*Sans oublier tous les profs que ce soit du
Primaire, du moyen, du secondaire ou de
l'enseignement supérieur.*

Mostefa

Remerciements

Que dieu soit loué pour innombrables faveurs, en particulier celle de la connaissance qui illumine nos esprits.

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaid de Tlemcen. Sous la direction de Monsieur **DIDI Mohammed Amine**, Professeur à l'Université de Tlemcen.*

*Nous exprimons tout d'abord nos sincères remerciements à Monsieur **OUKEBDANE Khalil**, Maître de conférences au département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, pour la proposition de ce sujet et pour nous avoir soutenue tout au long de cette période de mémoire de master, qu'il trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a honorée en acceptant la direction de ce mémoire et a fait preuve de patience à notre égard. Nous le remercions d'être si généreux et joyeux, disponible et encourageant à tout moment, soucieux pour ses étudiants. Nous espérons que l'avenir nous offrira de nouvelles opportunités de collaborations scientifiques fructueuses.*

*Un merci bien particulier adressé à Madame **LACENE NECER Imane**, Doctorante au département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, pour ses remarques, son dévouement, ses encouragements, sa disponibilité et le soutien qu'elle a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Madame **REKKAB AMARA Afaf**, Maître de conférences au centre Universitaire de Maghnia, qui nous a fait un grand honneur de présider le jury de cette soutenance. Qu'elle accepte l'expression de notre entière reconnaissance.*

*Nous remercions également Monsieur **ABDERAHIM Omar**, Professeur à l'Université de Tlemcen et Madame **DIDI Amel**, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'accepter d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre respectueuse gratitude.*

*Nous souhaitons particulièrement remercier Monsieur **BELKHOUCHE Nasr Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui nous a fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires.*

*Nous remercions avec chaleur toute l'équipe du laboratoire (LTSP) Madame **BENAOUDA Wafaa** et Madame **BELDJILALI Samira** pour leur gentillesse et tous les autres membres du laboratoire, pour l'aide qu'on s'est donnée tout au long de notre formation.*

Enfin Nous remercions tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Merci

Abréviations & Symboles

ϵ :	Le coefficient d'extinction molaire.
Φ :	La vitesse d'agitation.
μ :	Le moment magnétique.
λ :	La bande d'adsorption.
β :	Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'adsorption.
Abs :	L'absorbance.
[A]_L :	La concentration du soluté A dans la phase liquide.
[A]_s :	La concentration du soluté A dans la phase solide.
C :	La concentration de la solution étudiée.
C₀ :	La concentration initiale de métal dans la phase aqueuse.
C_e :	La concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.
D :	Le coefficient de distribution (ou de partage).
E :	Energie moyenne d'adsorption.
Fe₃O₄-Bt :	Bentonite magnétique.
I₀ :	L'intensité de lumière incidente.
I :	L'intensité de lumière transmise.
K₁ :	La constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.
K₂ :	La constante de vitesse à l'équation du pseudo seconde ordre.
K_d :	Constante de distribution de sorption.
K_F et n_f :	Les constantes de Freundlich.
K_{int} :	Constante de diffusion intra-particulaire.
K_L :	La constante d'équilibre de Langmuir.
M :	La masse molaire du métal.
m :	La masse de chaque extractant.
ms :	L'aimantation spécifique.
Na-Bt :	Bentonite sodique.
NPs :	Nanoparticules.
pH :	Potentiel d'Hydrogène.
PZC :	Point de charge nulle.
q_e :	La quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.
q_m :	La quantité maximale de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant.
q_t :	La quantité de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant à l'instant t.
R :	La constante des gaz parfaits.
R_L :	Le facteur adimensionnel de Langmuir.
S :	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.
t :	Le temps.
T :	Température en kelvin.
tpm :	Tour par minutes.
T_r :	Transmittance.
UV :	L'ultraviolet.
V :	Le volume de la solution aqueuse.
Vis :	Le visible.

Tableau des matières

Introduction Générale	8
Partie I : Etude bibliographique	11
Chapitre I : Pollution métallique	12
I. GENERALITES	12
II. COMPOSITION DES EAUX USEES	12
III. TYPES DE POLLUTION DES EAUX USEES	13
III.1. Pollution physique	14
III.2. Pollution chimique	14
III.3. Pollution organique	14
III.4. Pollution microbiologique	14
III.5. Pollution mécanique	14
IV. POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS	14
IV.1. Définition	15
IV.2. Propriétés physico-chimiques	15
V. POLLUTION PAR LE CUIVRE	16
V.1. Aspect théorique sur le cuivre	16
V.2. Propriétés physico-chimiques	17
V.3. Toxicité du cuivre	17
Chapitre II : Extraction liquide-solide / Adsorption	18
I. GENERALITES	18
II. DEFINITION	18
III. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE –SOLIDE	18
IV. AVANTAGES	19
V. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	19
V.1. Séparation par adsorption	19
V.2. Séparation par partage	19
V.3. Séparation par échangeurs d'ions	19
V.4. Séparation par complexation	20
VI. PHENOMENE D'ADSORPTION	20
VI.1. Généralités	20
VI.2. Définitions de l'adsorption	20
VI.3. Types d'adsorption	21

VI.4. Mécanisme de l'adsorption	22
VI.5. Isothermes d'adsorption	23
VI.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	27
VI.7. Etude thermodynamique	28
VI.8. La désorption	28
Chapitre III : Les argiles	29
I. GENERALITES	29
II. STRUCTURE DES MINERAUX ARGILEUX	29
III. CLASSIFICATION DES ARGILES	30
IV. PROPRIETES DES MINERAUX ARGILEUX	30
IV.1. La capacité d'échange cationique	30
IV.2. La surface spécifique	31
IV.3. La capacité de gonflement	31
IV.4. La colloïdalité	31
V. BENTONITE	31
V.1. Définition	31
V.2. Origine de la bentonite	32
V.3. La structure de la bentonite	32
V.4. Types de bentonite	34
V.5. Utilisation de la bentonite	34
Chapitre IV : Les nanoparticules magnétiques	35
I. GENERALITES	35
II. QU'EST-CE QU'UNE NANOPARTICULE ?	35
III. FERROFLUIDE	35
III.1. Définition	35
III.2. Composition chimique du ferrofluide	36
IV. PROPRIETES MAGNETIQUES	36
V. STABILITE COLLOÏDALE DU FERROFLUIDE	38
V.1. Effet du Ph	38
V.2. Effet de la nature des contre-ions	39
VI. UTILISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES	39
VII. EXEMPLES DE QUELQUES FERROFLUIDES	40
VIII. SYNTHÈSE DES PARTICULES MAGNETIQUES « Fe ₃ O ₄ »	41
IX. FONCTIONNALISATION DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES	41
X. EXTRACTION PAR LES MATERIAUX MAGNETIQUE	42

Partie II : Etude expérimentale	43
I. PRODUITS CHIMIQUES	44
II. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE	44
III. SYNTHESSES DES ADSORBANTS	45
III.1. La bentonite sodique	45
III.2. La bentonite magnétique	46
IV. PREPARATION DES SOLUTIONS	46
IV.1. Préparation de la solution mère	46
IV.2. Préparation de la solution du PAN	46
V. PROCEDURE D'EXTRACTION DES METAUX	47
VI. METHODE D'ANALYSE	48
VI.1. Spectrométrie UV/Visible	48
VI.2. Analyse	50
VII. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU CUIVRE	51
VII.1. Etude cinétique d'adsorption	51
VII.2. Effet de la concentration initiale du cuivre	51
VII.3. Influence du pH initiale	51
VII.4. Effet de la température	51
Partie III : Résultats et discussions	52
I. PROCEDURE D'ANALYSE	53
II. ETUDE DE LA SORPTION DU CUIVRE (II) PAR LA BENTONITE SODIQUE ET MAGNETIQUE	55
II.1. Effet du temps de contact	55
II.2. Etude cinétique de sorption de l'ion Cu(II)	58
II.3. Effet du pH sur l'extraction du Cu(II)	62
II.4. Effet de la concentration initiale du Cu(II)	64
II.5. Isothermes d'adsorption du Cu(II)	65
II.6. Etude thermodynamique	69
Conclusion Générale	73
Références	75

Liste des figures

Partie I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Origine des eaux usées	12
Figure I.2 : Composition des eaux usées et leurs effets	13
Figure I.3 : Différents types de pollution	13
Figure I.4 : Classification périodique des éléments	15
Figure I.5 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	20
Figure I.6 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide	21
Figure I.7 : Mécanisme de l'adsorption sur solides poreux	22
Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll	23
Figure I.9 : Modèle d'adsorption de Langmuir	24
Figure I.10 : Modèle d'adsorption de Freundlich	25
Figure I.11 : Phénomène d'adsorption et désorption	28
Figure I.12 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets	29
Figure I.13 : Illustration de l'empilement des feuillets de bentonite	32
Figure I.14 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches	33
Figure I.15 : Géométrie structurale de la bentonite	33
Figure I.16 : Schéma de ferrofluide magnétique	35
Figure I.17 : Comportement des particules magnétiques en présence d'un champ magnétique	37
Figure I.18 : Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique	37
Figure I.19 : Domaine de stabilité d'un ferrofluide ionique en fonction de pH	38
Figure I.20 : Structure cristallographique de magnétite	40

Partie II : Etude expérimentale

Figure II.1: La verrerie et instruments utilisés	44
Figure II.2: Appareillages utilisés	45
Figure II.3: Bentonite sodique	45
Figure II.4: Bentonite magnétique	46
Figure II.5: Illustration du processus de séparation magnétique du cuivre	47
Figure II.6: Protocole d'extraction –bentonite magnétique/bentonite sodique-	47
Figure II.7: Les éléments du spectrophotomètre UV-Visible	49

Figure II.8: Spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus)	50
Figure II.9: Structure chimique de 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol (PAN)	50

Partie III : Résultats et discussions

Figure III.1: Détermination de $\lambda_{\max}$ du métal « Cu »	53
Figure III.2: Evolution de l'absorbance du métal Cu(II) à différentes concentrations	54
Figure III.3: Evolution du rendement d'adsorption de cuivre par la bentonite magnétique (Fe ₃ O ₄ -Bt) et la bentonite sodique (Na-Bt) en fonction du temps, (C ₀ =50ppm ; V=5mL ; m =0,01g ; pHi=4,8 ; T= (18±2 °C))	56
Figure III.4 : Evolution de la quantité de cuivre par la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique (Fe ₃ O ₄ -Bt) en fonction du temps, (C ₀ =50ppm ; V=5mL ; m =0,01g ; pHi=4,8 ; T= (18±2 °C))	57
Figure III.5 : Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du cuivre par la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique (Fe ₃ O ₄ -Bt). (C ₀ =50ppm ; V=5mL ; m=0,01g ; pHi=4,8 ; T=(18±2 °C))	58
Figure III.6 : Courbe du pseudo-second ordre pour l'adsorption du cuivre par la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique (Fe ₃ O ₄ -Bt). (C ₀ =50ppm ; V=5mL ; m=0,01g ; pHi=4,8 ; T= (18±2 °C))	59
Figure III.7 : Modèle Morris-Weber de la diffusion intraparticules du cuivre	61
Figure III.8 : Effet du pH sur le rendement d'extraction du Cu(II) par les deux types d'adsorbants. (C ₀ =50ppm ; V=5mL ; m=0,01g ; Φ= 300 tpm ; T=(18±2 °C))	62
Figure III.9 : Effet du pH sur la capacité de sorption du Cu(II) par les deux types d'adsorbants. (C ₀ =50ppm ; V=5mL ; m=0,01g ; Φ= 300 tpm ; T=(18±2 °C))	62
Figure III.10 : pH de charge nulle (PZC) pour la bentonite magnétique et la bentonite sodique	63
Figure III.11 : Évolution de la quantité d'adsorption sur la bentonite magnétique et la bentonite sodique en fonction des concentrations initiales de cuivre. (V=5mL ; m=0,01g ; t _{Fe3O4-Bt} =10min ; t _{Na-Bt} =30min ; Φ= 300 tpm ; T= (18±2 °C))	64
Figure III.12 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption Cu(II)	66
Figure III.13 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption Cu(II)	67
Figure III.14 : Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption Cu(II)	68
Figure III.15 : Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cu(II) par les deux types d'adsorbants. [Cu(II)] ₀ =50ppm ; m=0,01 g, ; V = 5mL ; Φ= 300 tpm	70
Figure III.16 : L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction de Cu (II) par les deux adsorbants. [Cu(II)] ₀ =50ppm ; m=0,01 g, ; V = 5mL ; Φ= 300 tpm	71

Liste des tableaux

Partie I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques du cuivre	17
Tableau I.2 : Comparaison des deux types d'adsorption	22

Partie II : Etude expérimentale

Tableau II.1 : Réactifs et solvants utilisés	44
---	-----------

Partie III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Valeurs de l'absorbance du métal à différentes concentrations	53
Tableau III.2 : L'équation de régression et le coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage	54
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques d'adsorption de cuivre par la bentonite sodique et la bentonite magnétique	60
Tableau III.4 : Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules	61
Tableau III.5 : Coefficients de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du métal Cu(II) sur les deux adsorbants	69
Tableau III.6 : Les paramètres d'adsorption thermodynamique de Cu(II) sur le Fe ₃ O ₄ -Bt et Na-Bt	71

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau est un élément essentiel à la survie. Compte tenu de son application dans de nombreux domaines dont l'industrie et l'agriculture, son rôle est crucial pour le développement économique de la civilisation humaine [1]. La pollution de l'eau est l'un des défis environnementaux les plus importants auxquels l'homme a été confronté au cours du dernier siècle. Elle a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Les ions métalliques solubles appelés contaminants inorganiques sont considérés comme l'un des problèmes environnementaux les plus importants [2].

Mieux produire et moins polluer sont des défis pour les fabricants de tous les secteurs. Diverses industries telles que la chimie, la pétrochimie, l'agroalimentaire, le textile, les papeteries, les tanneries, etc., génèrent des eaux usées très diverses, nécessitant à chaque fois de nouvelles investigations et le développement de procédés de traitement spécifiques. Cela stimule et encourage donc l'amélioration des technologies existantes de contrôle de la pollution et le développement de nouveaux procédés qui leur permettent de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives. Différentes techniques ont été utilisées pour éliminer certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques [3]. Parmi elles, les méthodes de traitement des eaux usées polluées comprennent des méthodes physiques, chimiques et biologiques, telles que la coagulation-floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption... Cette dernière s'est avérée efficace et relativement bon marché pour l'adsorption des métaux lourds, grâce à sa grande capacité d'épuration des eaux contaminées [4].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les métaux lourds par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) utilisables dans les procédés de dépollution des eaux.

Au cours de ces dernières décennies, la nanotechnologie couvre un vaste domaine multidisciplinaire pour lequel des activités de recherche et d'implantation industrielle ont été développées rapidement au niveau mondial [5], pour cette raison, l'utilisation des matériaux magnétiques, plus particulièrement ceux à base de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer, a fait l'objet d'une attention particulière dans le domaine des sciences de l'environnement. Ces composés sont uniquement magnétiques, car ils sont souvent superparamagnétiques et peuvent donc être facilement manipulés et séparés par des champs magnétiques externes, et cela, sans

avoir recours aux étapes de filtration, décantation ou centrifugation, suivant le processus de décontamination. Par rapport à leurs masses analogues, les nanoparticules magnétiques possèdent également des propriétés remarquables, telles qu'une surface spécifique élevée qui limite la résistance à la diffusion interne, ce qui se traduit par une capacité d'adsorption élevée, une biocompatibilité, une faible toxicité et une forte stabilité [6].

Dans ce cadre, la sorption est l'une des méthodes intéressantes par rapport aux procédés physico-chimiques classiques. De même, une attention particulière a été accordée à l'utilisation des particules magnétiques (leur rapport surface-volume attribut une grande réactivité chimique) afin de rendre la récupération des polluants organiques facile, et cela, grâce à leurs propriétés magnétiques permettant la séparation d'un milieu non magnétique. Dans ce contexte, nous avons étudié l'extraction du métal « Cuivre » par la bentonite sodique et la bentonite magnétique. L'objectif principal de notre travail se situe donc à comparer l'efficacité d'extraction de deux matériaux solides (la bentonite sodique et la bentonite magnétique). Après avoir synthétisé et caractérisé l'extractant magnétique, on essaye d'améliorer les conditions de sorption de cuivre avec ces extractants.

Le travail présenté dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de l'application des nanomatériaux magnétiques dans les procédés de séparations environnementales. Notre manuscrit est divisé en trois parties :

- ✓ La partie théorique divisée en quatre chapitres porte sur la pollution par les métaux, le développement de la méthode d'extraction liquide-solide et de récupération des métaux toxiques ainsi quelques diverses applications des argiles (bentonite) et les nanoparticules magnétiques.
- ✓ La deuxième partie sera réservée aux matériels et méthodes utilisés lors des expérimentations. Une attention particulière sera portée sur les différentes expériences réalisées pour la préparation de diverses solutions métalliques et les protocoles expérimentaux pendant l'extraction de cuivre.
- ✓ Ensuite, la partie résultats et discussions de ce mémoire nous permettent de déterminer les différents paramètres influents l'adsorption de notre métal « Cuivre », et les conditions optimales pour avoir une bonne adsorption.

Enfin, une conclusion générale clôture ce travail en résumant les principaux résultats obtenus.

*P*artie I

Etude bibliographique

Aujourd'hui, la principale cause de pollution de l'environnement provient d'abord de la production et de l'utilisation de diverses sources d'énergie. Généralement, les activités industrielles ou agricoles produisent des polluants contenant de grandes quantités de métaux lourds. La protection de l'environnement impose de limiter la teneur de ces métaux au maximum autorisé. Il existe de nombreuses procédures permettant l'élimination et/ou la récupération de ces polluants (Cuivre, Plomb...) présents dans les eaux usées industrielles ou domestiques, tels que l'extraction par solvant, l'adsorption, ... etc.

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de particules magnétiques a facilité la récupération des contaminants métalliques adsorbés et la régénération des systèmes. Cette technique s'est avérée efficace et relativement bon marché pour l'adsorption des métaux lourds, grâce à sa grande capacité d'épuration des eaux contaminées.

Chapitre I : Pollution métallique

I. GENERALITES

Une eau usée, également appelée eau résiduaire ou effluent, est une eau qui a subi une détérioration après usage. La pollution de l'eau au sens large est définie comme toute modification défavorable d'une caractéristique naturelle (biologique ou physico-chimique) [7]. La pollution de l'eau fait référence à la présence de produits chimiques, de substances solubles ou insolubles, d'organismes, de déchets industriels, de déchets ménagers directs ou indirects, qui modifient les qualités organoleptiques, les compositions chimiques et les propriétés physiques de l'eau. Cela peut entraîner des propriétés gênantes ou nocives pour l'homme et les espèces aquatiques. Lors de son utilisation, l'eau s'épuise ou s'enrichit de diverses substances pouvant provoquer diverses maladies [8].

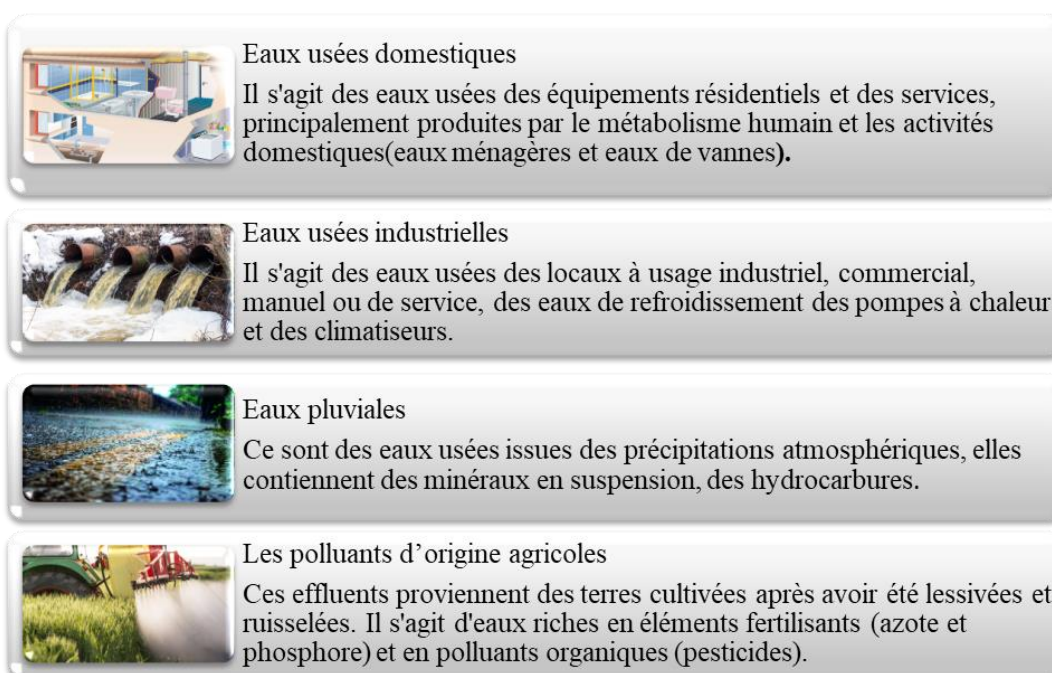


Figure I.1 : Origine des eaux usées [9].

II. COMPOSITION DES EAUX USEES

Les eaux usées sont théoriquement composées de 99 % d'eau et de 1 % de matières en suspensions colloïdales et dissoutes. Bien que la composition exacte des eaux usées varie naturellement selon les sources et les moments, l'eau reste son principal composant. Cependant, lorsqu'une infection se produit, un grand nombre de micro-organismes pathogènes (par exemple, des bactéries, des virus, des protozoaires et des helminthes) sont excrétés de l'environnement dans les matières fécales (figure I.2) [10]. Les eaux usées provenant des

activités industrielles et minières et de la gestion des déchets solides (tels que les lixiviats des décharges) peuvent également contenir des composés organiques toxiques (des hydrocarbures, des biphényles polychlorés « PCB », des polluants organiques persistants « POP », des composés organiques volatils « COV » et des solvants chlorés) et des métaux. De très petites quantités de certains composés organiques peuvent contaminer de grands volumes d'eau. Les conséquences du rejet d'eaux usées non traitées ou mal traitées peuvent être regroupées en trois catégories : les effets néfastes sur la santé associés à la dégradation de la qualité de l'eau, les effets négatifs sur l'environnement dus aux ressources en eau et à la dégradation des écosystèmes, et les impacts potentiels sur l'activité économique [11].

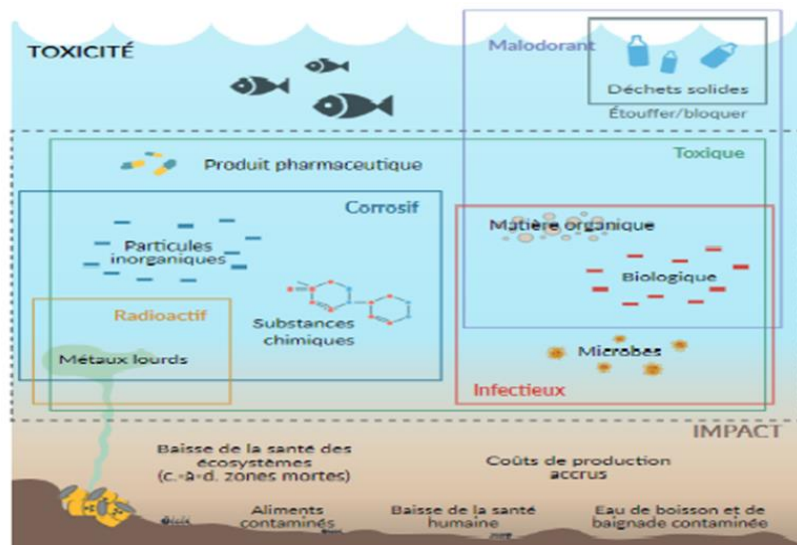


Figure I.2 : Composition des eaux usées et leurs effets [11].

III. TYPES DE POLLUTION DES EAUX USEES

Il existe de nombreuses sortes de pollution : pollution physique, pollution chimique, pollution organique, pollution microbienne et pollution mécanique.

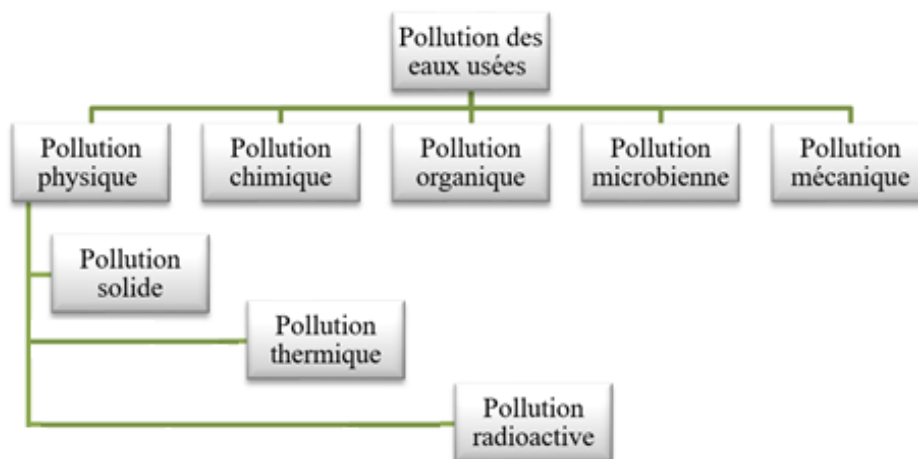


Figure I.3 : Différents types de pollution.

III.1. Pollution physique

C'est le résultat de différents éléments solides causés par les décharges domestiques et industrielles. On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient de particules solides amenées par les eaux industrielles, les eaux de ruissellement et les décharges.
- **Pollution thermique** : généralement causée par l'eau du circuit de refroidissement des usines, pratiquement tout changement de température de l'eau peut avoir un impact majeur sur l'équilibre écologique et la survie des organismes dans le milieu aquatique.
- **Pollution radioactive** : liée aux rejets d'éléments radioactifs provenant des installations nucléaires et des centrales électriques et des usines de traitement des déchets radioactifs (Uranium, Thorium...) [12].

III.2. Pollution chimique

D'une manière générale, la pollution chimique est une pollution causée par des substances chimiques. Les principaux polluants chimiques des eaux usées urbaines sont : les matières organiques (MO), les matières en suspension (MeS), les éléments nutritifs (azote et phosphore), les métaux lourds (Arsenic, Cadmium, Chrome, Cuivre, Nickel, Plomb, Mercure...) et des hydrocarbures peuvent y être présents [8].

III.3. Pollution organique

La pollution organique est généralement causée par les polluants carbonés tels que les matières organiques (boues d'épuration, lisiers, viandes périmées...) et les produits de synthèse organique [8].

III.4. Pollution microbiologique

Elle provient de multiples sources telles que les rejets hospitaliers, les rejets agricoles et les rejets d'eaux usées. L'eau est alors chargée de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et la santé humaine [12].

III.5. Pollution mécanique

La pollution mécanique est déterminée par l'importante accumulation de matières en suspension de différentes formes (sac en plastique, ordures ménagères, cartons et emballages, fibre, sable...) [8].

IV. POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

Aujourd'hui, la question des métaux lourds est devenue un sujet de préoccupation. Une caractéristique commune des effluents industriels est de contenir presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose de limiter la teneur de ces métaux au

maximum autorisé [13]. Ce type de pollution est une préoccupation majeure, car ils ne sont pas biodégradables et ne peuvent pas être métabolisés ou décomposés, de sorte qu'ils peuvent s'accumuler dans l'environnement, entraînant une intoxication aux métaux lourds, certains d'entre eux. Ils se bioaccumulent dans la chaîne alimentaire et peuvent donc se concentrer dans les organismes vivants, atteignant des taux très élevés chez certaines espèces consommées par l'homme, provoquant des effets nocifs [14].

IV.1. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 [15]. Ils comprennent tous les métaux et métalloïdes qui sont toxiques pour la santé et l'environnement [16]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt...etc. [15].

Un métal est une matière, généralement dérivé de minerais, qui a un éclat spécial, bon conducteur de chaleur et d'électricité et possède les propriétés de dureté et de malléabilité. Il se combine facilement avec d'autres éléments pour former des alliages dans l'industrie. Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations. Ils peuvent exister sous des formes ioniques, inorganiques ou même organiques, et selon l'élément et son état, ils ont des degrés de toxicité variables [17].

IV.2. Propriétés physico-chimiques

Les métaux lourds illustrés à la figure I.4 sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais sont généralement présents sous forme de traces (très faibles quantités). Ce sont tous des éléments de transition avec des orbitales d insaturées, y compris les Lanthanides et les Actinides (les blocs d et f de la classification de *Mendeleïev*), à l'exception du Scandium, du Titane et de l'Yttrium.

Bloc s													Bloc p					
H			Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.4 : Classification périodique des éléments.

Nous classons également les métaux lourds comme des éléments intermédiaires moins électronégatifs dans le bloc p, qui incluent le Plomb et l'Étain [18].

V. POLLUTION PAR LE CUIVRE

Le cuivre est une substance très courante qui se produit naturellement dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. Il est utilisé dans de nombreuses industries en raison de ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Le cuivre à fortes doses et sous sa forme oxydée est hautement toxique pour l'homme et peut provoquer la maladie de Wilson, l'anémie, des dommages cardiovasculaires, des anomalies osseuses, des problèmes du système nerveux central, le cancer du poumon et même la mort [19]. Plusieurs études scientifiques ont montré un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées du cuivre et le déclin de l'intelligence chez les adolescents [14].

V.1. Aspect théorique sur le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole *Cu* et de numéro atomique 29. C'est un élément de 4^e période du groupe 11. Il se cristallise dans le système cristallin cubique à faces centrées et fait partie des éléments du bloc "d" communément appelés éléments de transition (métaux de transition). Métal rougeâtre, mou et malléable, l'un des métaux les plus couramment utilisés en raison de ses propriétés physiques, notamment sa conductivité thermique et électrique élevée à température ambiante, sa couleur rougeâtre le diffère, au même titre que l'Or, par la couleur généralement grise des métaux. Le *Cu* est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [20]. Le cuivre est présent dans la nature sous la forme de minerais de cuivre naturels, de minerais oxydés ou sulfurés. Il peut être présent dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou complexe (Cyanure, Ammoniaque, produits organiques, etc.) [21].

Dans les eaux, la majeure partie du cuivre provient de l'érosion des sols dans les cours d'eau (68 %), de la pollution au sulfate de cuivre (13 %), des rejets d'eaux usées qui contiennent du cuivre même après traitement. Il est très largement utilisé dans la fabrication d'équipements électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), la plomberie, les équipements industriels, l'automobile et en chaudronnerie. Le cuivre est un oligo-élément indispensable à la vie à très faible dose. C'est un cofacteur spécifique pour de nombreuses enzymes et métalloprotéines structurales. Cependant, l'excès de cuivre produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes [20].

V. 2. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de l'atome de cuivre sont résumées dans le tableau I.1. Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée. Il possède une excellente conductivité thermique et électrique. À titre de comparaison, seul l'argent comme métal pur qui présente une meilleure conductivité électrique à température ambiante.

Tableau I.1 : Les propriétés physico-chimiques du cuivre [22].

Métal	Cu
Etat ordinaire	Solide
Nombre atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁹ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	63.546
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2595
Electronégativité (v)	1.9
Potentiel normal M ⁿ⁺ / M (v)	0.522/0.345
Rayon atomique (Å)	1.57
Rayon ionique (Å)	0.96/0.72
Masse volumique à 20°C (g.cm ⁻³)	8.96
Energie de 1 ^{ère} ionisation (KJ.mol ⁻¹)	178
Energie de 2 ^{-ème} ionisation (KJ.mol ⁻¹)	646
Energie de fusion	13.05 KJ/mol
Energie de vaporisation	300.3 KJ/mol
Volume molaire	7.11·10 ⁻⁶ m ³ /mol
Pression de vapeur	0.0505 Pa (1084.4°C)

V.3. Toxicité du cuivre :

Le cuivre joue un rôle très important dans de nombreux processus biologiques, voir indispensable pour certains organismes qui l'intègrent dans de nombreuses enzymes [23]. La valeur maximale rencontrée dans les plantes est de 15 ppm. Le cuivre représente un danger lorsqu'il est présent en concentration élevée dans l'environnement. Par son action sur les racines des plantes, le cuivre altère leur développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire, entraînant le lessivage de certains ions (K^+ ; PO_4^{3-}). Il en résulte des effets toxiques sur les plantes et des rendements réduits. Les teneurs totales en $Cu \leq 7$ ppm entraînent des carences cupriques et par contre des toxicités apparaissent au-delà de 180 ppm.

Chez l'homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, nausées, vomissements, irritations intestinales. 1 gramme de $CuSO_4$ constitue une dose mortelle ; pour plus de 44 mg/L d'eau de boisson, il y a une manifestation de gastro-entérites [21].

Chapitre II : Extraction liquide – solide / Adsorption

I. GENERALITES

Les techniques utilisées pour dépolluer les eaux usées varient en fonction des substances impliquées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). Les différentes techniques de traitement peuvent être regroupées en différentes grandes familles : l'évaporation, l'osmose inverse, la filtration, l'électrolyse, l'adsorption, l'extraction liquide-liquide, l'échange ionique sur résines ou précipitation. Dans cette étude, nous avons opté pour la technique d'extraction liquide-solide.

II. DEFINITION

L'extraction liquide - solide est un processus de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (généralement aqueuse) vers une phase solide. Elle fonctionne sur le même principe que l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide organique (exemple : résines) ou minérale (exemple : zéolithe). La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour récupérer et séparer sélectivement les ions métalliques des solutions aqueuses [17].

III. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

L'extraction en phase solide « EPS » utilise l'affinité des solutés dissous ou en suspension dans un liquide (la phase mobile) pour un solide poreux (adsorbant, agent chélatant où résine échangeuse d'ions, ...) traversé par l'échantillon. Le principe de l'extraction en phase solide est donc relativement simple, mais la difficulté de cette technique réside dans les interactions existantes entre le soluté, l'adsorbant et la matrice. En effet, un support solide peut être performant pour retenir une substance donnée, dans une matrice donnée. Cela signifie que si la matrice est modifiée (nature, volume, présence d'autres ions interférents, ...), les facteurs de rétention (taux et sélectivité) changent. Par conséquent, il est important de trouver les facteurs opératoires optimaux pour une rétention efficace de l'analyte. Un soluté (A) est partagé entre deux phases liquide et solide, jusqu'à ce que l'équilibre soit établi [17,24] :



$[A]_L$ et $[A]_S$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement.

Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation suivante [24] :

$$D = [A]_S / [A]_L \quad (I.2)$$

IV. AVANTAGES

- ✓ Rapidité de l'opération d'extraction (sans agitation prolongée, la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- ✓ Plus de sélectivité par le large choix des phases solides (résines), d'extractants et de solvants,
- ✓ Plus économique (faible consommation de solvants),
- ✓ Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

V. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, il existe à ce jour quatre techniques pour réaliser une extraction liquide-solide. Ils sont [24] :

- Séparation par adsorption,
- Séparation par partage,
- Séparation par échangeurs d'ions,
- Séparation par complexation.

V.1. Séparation par adsorption

L'adsorption est l'accumulation à la surface d'un solide : c'est un transfert de substances de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide, ainsi l'adsorption par un solide est un phénomène d'enlèvement des molécules d'une phase liquide ou gazeuse par la surface de ce solide. Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée [24].

V.2. Séparation par partage

Elle est basée sur l'utilisation des phases de greffage obtenues par synthèse. Sur un noyau comme la silice, le polystyrène, les poly-méthanes ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer ; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus basée sur une adsorption, mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile [24].

V.3. Séparation par échangeurs d'ions

L'échange d'ions est un processus par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble attire un ion positif (échange cationique) ou négatif (échange anionique) d'une solution et repousse un autre ion de même signe. L'échange d'ions est fortement dépendant du pH, et généralement soumis à des cinétiques relativement longues.

La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène est la suivante [24,25] :



Où R^- : radical anionique faisant partie de l'extractant échangeur d'ions.

A^+ : ions fixes sur l'extractant ; B^{n+} : ion en solution (soluté).

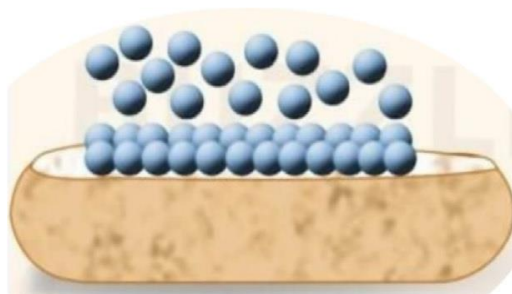
V.4. Séparation par complexation

La complexation ou l'interaction métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles reposent sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes [24].

VI. PHENOMENE D'ADSORPTION

VI.1. Généralités

Le procédé de séparation par adsorption est l'une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans de nombreux domaines, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, raffinage des huiles alimentaires, aux applications environnementales et pharmaceutiques [26]. Elle permet de retenir les polluants présents en phase fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans la phase liquide [27-29]. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par Kayzer pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « adsorption », qui désigne la pénétration de molécules de gaz dans un solide sans interaction [26]. Les atomes ou molécules qui s'approchent de la surface sont alors attirés, provoquant la formation de liaisons entre la particule et la surface ; c'est *l'adsorption*.



Adsorption

Figure I.5 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [30].

VI.2. Définitions de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par différents auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique provoqué par un changement de concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide), nous parlons donc du couple (adsorbat/adsorbant) ;
- L'adsorption par un solide est définie comme le phénomène par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent à la surface du solide ;

- L'adsorption peut également être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase.
- L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des atomes ou des molécules (adsorbats) d'un fluide se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses dus à des interactions physiques et/ou chimiques.
- De manière générale, l'adsorption est définie comme le processus conduisant à une accumulation nette d'espèces à l'interface entre deux phases.

VI.3. Types d'adsorption

VI.3.1. La physisorption (adsorption physique)

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées). Les forces d'attraction entre les molécules de l'adsorbant qui composent la surface solide et les molécules du soluté dans la phase liquide, comprennent les forces dites de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par des phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu sont comprises entre 5 et 40 kJ.mol^{-1} et est considérée comme faible : "donc entièrement désorbée" [14].

VI.3.2. La chimisorption (adsorption chimique)

La chimisorption est associée à une modification profonde de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées avec des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans le cas de la chimisorption, les substrats forment des liaisons covalentes ou ioniques et créent des nouvelles espèces chimiques en surface. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. La chimisorption est essentiellement irréversible et donne lieu à une couche monomoléculaire. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ.mol^{-1} .

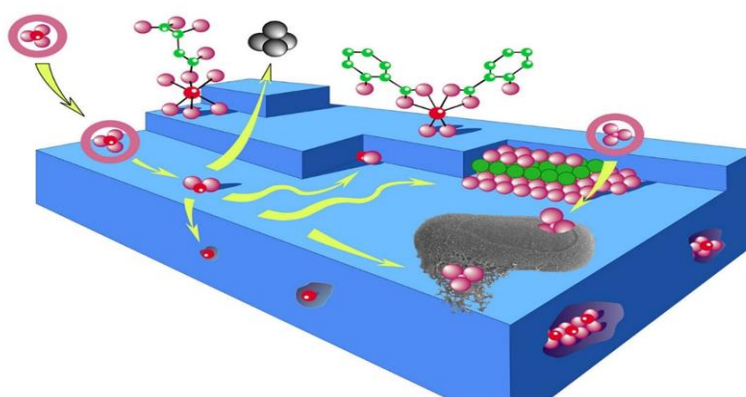


Figure I.6 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.

VI.3.3. Comparaison entre les deux types d'adsorption :

Afin de faire une distinction entre les deux types d'adsorption, une analyse a été faite et qui est représentée dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Comparaison des deux types d'adsorption [32].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal.mol ⁻¹	> 10 Kcal.mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couche	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

VI.4. Mécanisme de l'adsorption

Lors de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorption en passant par les étapes suivantes [33,34] :

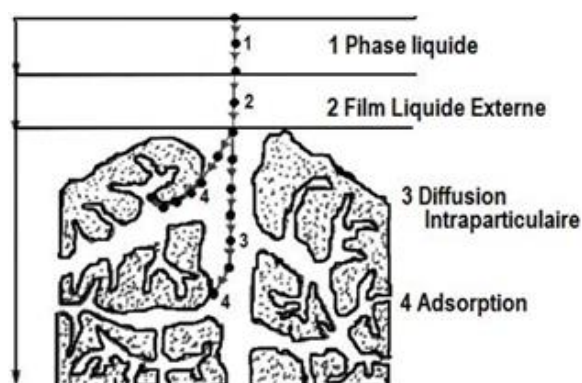


Figure I.7 : Mécanisme de l'adsorption sur solides poreux [34].

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

VI.5. Isothermes d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe appelée «isotherme d'adsorption».

VI.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et coll, ont divisé les isothermes d'adsorption en quatre catégories principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition) [35,36].

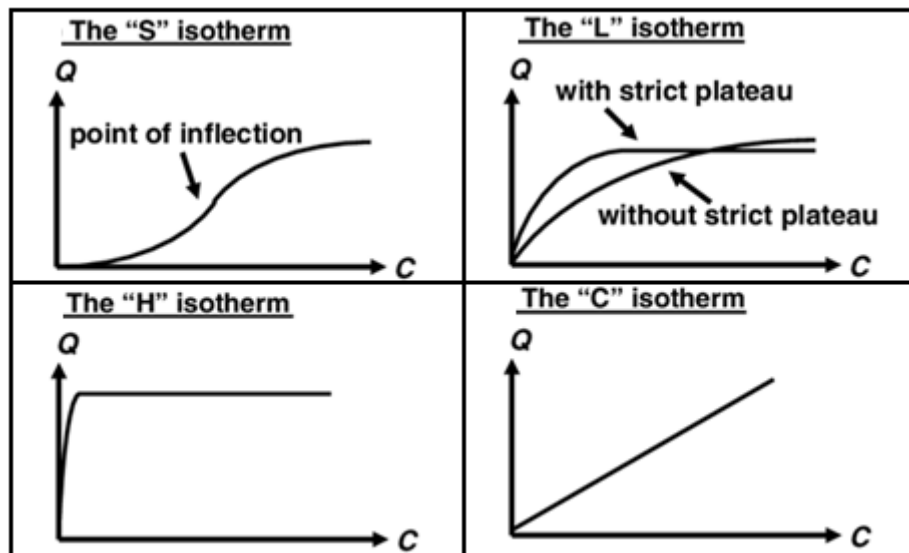


Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll [36].

- **Classe S :** De telles isothermes existent à de faibles concentrations et sont rencontrées lorsque les molécules de soluté se lient aux solides par l'intermédiaire d'un seul groupement et lorsque l'adsorption du solvant est importante. Dans ce cas, les molécules sont tassées verticalement [24].
- **Classe L :** Les isothermes de classe L sont présentes à faible concentration. Cela se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, lorsque l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt vers le plat [24].
- **Classe H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et la quantité d'adsorption apparaît significative à de faibles concentrations. Les courbes de types H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [24].
- **Classe C :** Ce type d'isotherme se caractérise par une séparation constante entre solution et adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité indique que le nombre de sites libres reste constant pendant l'adsorption [24].

VI.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour relier la quantité de l'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle cet équilibre a lieu (C_e). Il s'agit de la relation non cinétique $q_t = f(C_e)$, dite isotherme [37]. En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est obtenue en calculant la différence entre la concentration initiale C_0 et la concentration finale du soluté C_e , selon l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{I. 4})$$

Avec : q_e : la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g) ;

C_e : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/L) ;

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

m : la masse initiale de l'adsorbant (g) ;

V : le volume de solution (L).

Différents modèles ont été construits pour représenter la relation entre q_e et C_e [37]. En plus des modèles simples développés par Freundlich et Langmuir, il existe des modèles plus complexes, qui prennent en compte de conditions spécifiques telles que des changements de force ionique, des effets électrostatiques, ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat.

VI.5.2.1. Modèle de Langmuir

Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, il a décrit l'équation suivante [37] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I. 5})$$

q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres q_m (mg/g) et K_L (L.mg⁻¹ ou L. mmol⁻¹) représentent respectivement la capacité d'adsorption maximale et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption.

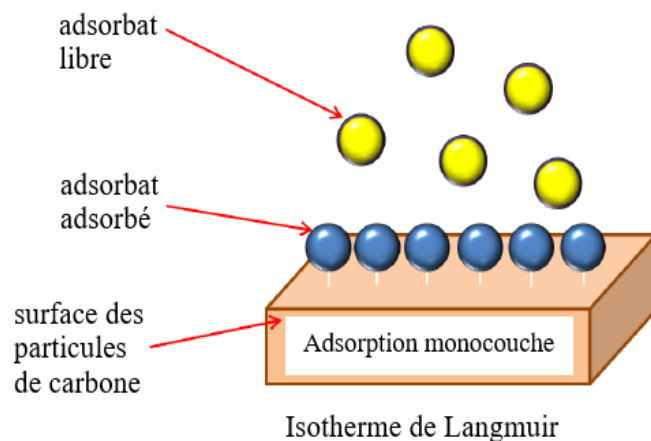


Figure I.9 : *Modèle d'adsorption de Langmuir [38].*

Ce modèle ne tient en compte ni les empilements moléculaires ni les changements d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.5) en C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L .

La forme de l'isotherme peut être employée pour prédire si le système d'adsorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut se traduire par un facteur sans dimensions (R_L), également appelé facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [37] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (I.6)$$

C_0 : la concentration initiale (mg/L)

$R_L = 0$: il est irréversible ; $0 < R_L < 1$: favorable ; $R_L = 1$: linéaire ; $R_L > 1$: non favorable.

VI.5.2.2. Le modèle de Freundlich

Freundlich (1909) a proposé un modèle empirique basé sur la relation entre la quantité d'adsorption q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , suivant cette relation [37] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (I.7)$$

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.7) en $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ permettent de déterminer K_f et n_f [37].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (I.8)$$

Avec : q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

K_f : constantes tenant compte la capacité d'adsorption ;

$1/n_f$: constantes tenant compte la capacité d'adsorption. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

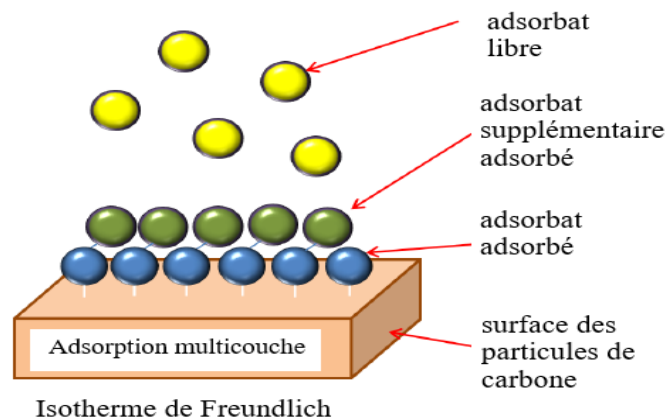


Figure I.10 : Modèle d'adsorption de Freundlich [38].

Il est généralement admis que des valeurs inférieures de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

La constante « n » est souvent remplacée par « $1/n$ » ou le facteur d'hétérogénéité. À noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire et donc de type C [37].

VI.5.2.3. L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie du remplissage volumique des micropores est basée sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores [39].

Cette isotherme suppose une surface hétérogène, elle est exprimée comme suit :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (I. 9)$$

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

q_m : capacité maximale d'adsorption dans les micropores ;

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

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

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

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

T : température (K) de la solution.

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

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (I. 10)$$

L'énergie moyenne d'adsorption E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) peut être obtenue à partir des valeurs de β [40] en utilisant l'équation suivante :

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \quad (I. 11)$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir ne peuvent pas expliquer la nature des 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 sur ces propriétés.

$E < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.

E est entre 8 et 16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'échange d'ions est le facteur dominant.

$E > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

VI.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

VI.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique le plus ancien, le modèle de pseudo-premier ordre, est proposé par la relation de Lagergren et al. C'était la première équation de vitesse développée pour décrire la cinétique d'adsorption dans les systèmes liquide/solide.

L'adsorption est limitée par la formation de liaisons entre le soluté et le site actif, la loi de vitesse peut s'écrire comme suit [17].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I. 12)$$

Où :

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t et q_e : la capacité d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre respectivement;

L'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (I. 13)$$

VI.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre suggère la présence d'une chimisorption, telle qu'un échange d'électrons entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I. 14)$$

Où K_2 (mg. g⁻¹.min⁻¹) est la constante de vitesse. L'équation donne :

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_e^2 K_2} \right) \frac{1}{t} \quad (I. 15)$$

VI.6.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [37]. La fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) pendant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + X_i \quad (I. 16)$$

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

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

VI.7. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours par un processus thermique, exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère de distinction entre la chimisorption et la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH°) est donnée par la relation de Van 't Hoff [41] :

$$\log K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (I. 17)$$

$K_d = q_e/C_e$: constante de distribution de sorption.

R : constante des gaz parfaits.

T : température K.

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure du désordre.

VI.8. La désorption

Le phénomène inverse de l'adsorption est appelé désorption. Il correspond à la libération des molécules préalablement adsorbées sur la phase solide. L'étude de la désorption peut apporter des informations sur la réversibilité de l'adsorption, de fournir des renseignements sur la nature des interactions adsorbat-adsorbant. La désorption peut ne pas être totalement réversible [42].

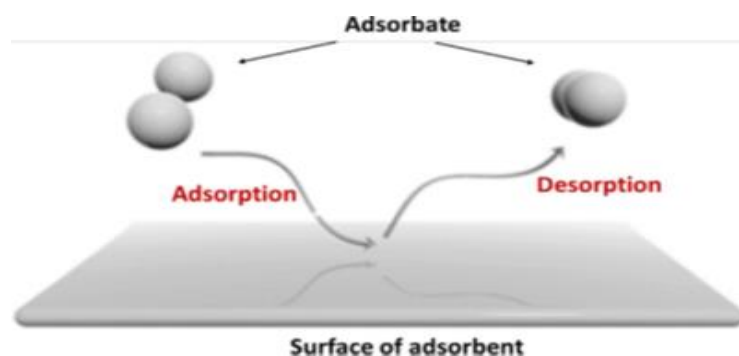


Figure I.11 : Phénomène d'adsorption et désorption [30].

Chapitre III : Les argiles

I. GENERALITES

Les argiles sont des matières premières volcaniques utilisées depuis l'Antiquité. Elles sont des produits de décomposition physique et mécanique des roches siliceuses. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires de diamètre inférieur à 2 micromètres (2 μ m), qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux.

En raison de leurs propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles occupent un large champ d'application, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse, l'industrie du papier, des peintures, les produits cosmétiques et pharmaceutiques, la fonderie et la catalyse [43,44].

II. STRUCTURE DES MINERAUX ARGILEUX

Structurellement, les entités de base qui composent ces minéraux sont des tétraèdres et des octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupes hydroxyles. Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium et consistent en un empilement de feuillets séparés par des intervalles appelés espaces inter foliaire. La combinaison du feuillet et de l'espace inter foliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux. L'argile se caractérise par l'empilement de leurs feuillets élémentaires (figure I.12). Il existe quatre niveaux d'organisation où les plans sont constitués par les atomes [45] :

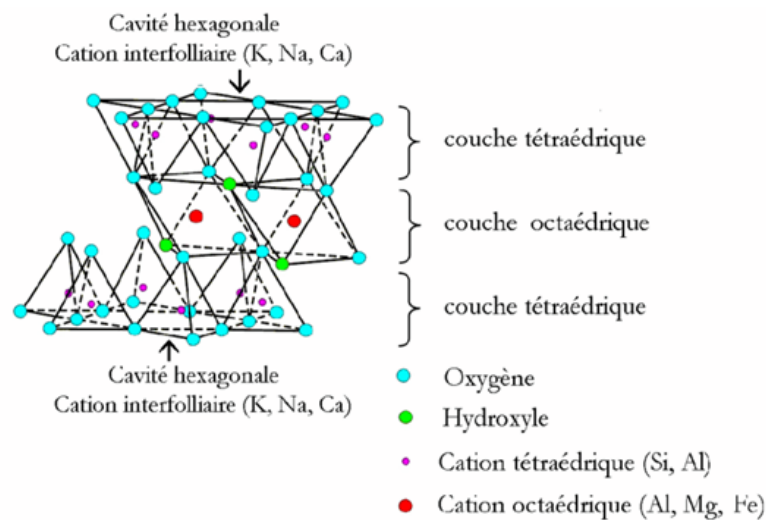


Figure I.12 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets.

- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou de groupements hydroxyles formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets : ils correspondent à des combinaisons de couches.

- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : composé de plusieurs couches empilées.

III. CLASSIFICATION DES ARGILES

Selon la structure des feuillets, ils peuvent être divisés en 3 groupes [46] :

- Les minéraux de type 1:1 (ou T-O), avec une couche d'octaèdre et une couche de tétraèdre. La distance isométrique caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type est conforme aux groupes de la kaolinite.
- Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T), avec une couche d'octaèdre encerclée par deux couches tétraédriques. Les caractéristiques varient à équidistance de 10 Å, et cela est d'après le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, de la smectite et du mica.
- Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O), ont une couche d'octaèdre, deux couches tétraédriques des deux côtés, et un interfeuillet composé d'une couche d'octaèdre. La distance isométrique caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite.

IV. PROPRIETES DES MINERAUX ARGILEUX

Les propriétés particulières des minéraux argileux reposent sur leur petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leurs charges variables. En raison d'une charge négative, dite charge permanente, la montmorillonite échange des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et adsorbe les molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite possède plusieurs autres propriétés intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son prix raisonnable et son état colloïdal [21].

IV.1. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations pour compenser. Cela dépend de la charge permanente et de la charge variable. En effet, elle mesure la quantité de cations échangeables monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) pour compenser la charge électrique d'argile calcinée. Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile ($m_{eq}/100g$).

La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe. Compte tenu de la grande surface de la montmorillonite, elle peut fixer très efficacement les métaux lourds, les cations organiques et certains cations d'hydrocarbures [21].

IV.2. La surface spécifique

La taille des particules d'argiles leur donne une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille, mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile [21].

IV.3. La capacité de gonflement

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa capacité de gonfler de manière significative dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit véritablement une bentonite au sens commercial, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau.

L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique impliquant la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables. En d'autres termes, la montmorillonite peut être séchée et gonflée autant de fois que nécessaire sans modifier ses propriétés, tant que l'eau utilisée est pure et que le séchage n'est pas effectué à haute température [21].

IV.4. La Colloïdalité

La nature colloïdale de l'argile vient du fait que la charge négative à la surface des particules provoque des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à s'agréger pour assurer la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables).

Les propriétés colloïdales sont très importantes pour le processus de purification de l'argile, car elles nous permettent d'éliminer les impuretés non argileuses de densité relativement élevée par sédimentation [21].

V. BENTONITE

V.1. Définition

En 1898, le terme bentonite a été proposé pour désigner une argile ou toucher savonneux appartenant à la formation « Benton shale » et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) où la première exploitation de bentonite a été découverte en 1890. Cette dernière tire son nom de Fort-Benton situé à 650 km environ au Nord de Rock River [47].

V.2. Origine de la bentonite

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée dans l'eau douce ou salée sous forme de cendres volcaniques il y a des millions d'années. Ces cendres ont été transformées chimiquement en bentonite. La bentonite sodique est formée à partir de cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée à partir de cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient également de l'altération des roches siliceuses telles que le basalte et le granite [48].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement sont situés à Oran (Ouest algérien). Nous portons une attention particulière à la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à 1 million de tonnes et à la carrière de Mostaganem (M'zila) dont les réserves sont de 2 millions de tonnes [31].

V.3. La structure de la bentonite

Les bentonites sont constituées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules elles-mêmes se composent d'un empilement de feuillets individuels, formant spatialement une structure du type "jeu de cartes" (figure.I.13).

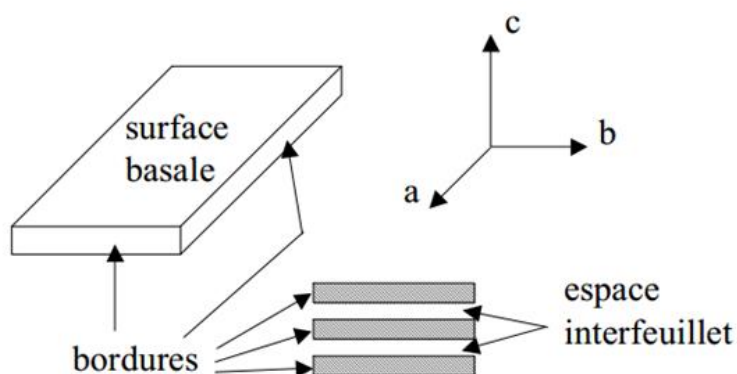


Figure I.13 : Illustration de l'empilement des feuillets de bentonite.

Les feuillets de bentonite sont constitués d'une couche octaédrique (principalement aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice (SiO_2) en coordination tétraédrique (structure appelée T.O.T. ou 2:1), séparés l'un des autres par un espace interfoliaire dans lequel sont situés des cations échangeables associés à des molécules d'eau [49]. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuille associé est d'environ 14 Å. Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que de leur empilement, est présentée sur la figure.I.13 et la figure.I.14, respectivement. La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline de smectite est [49] :



Où :

- ✓ Les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,
- ✓ Les parenthèses indiquent des éléments métalliques en coordination octaédrique,
- ✓ M symbolise un métal autre que Al, Fe, Mg,
- ✓ x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

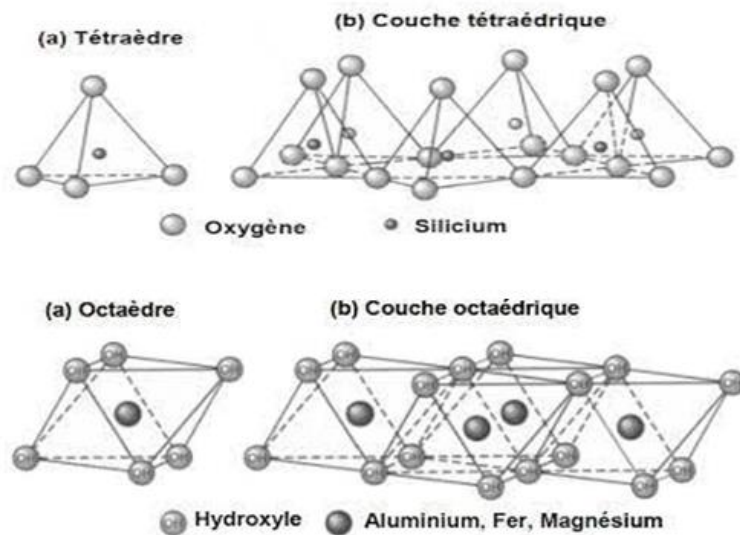


Figure I.14 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

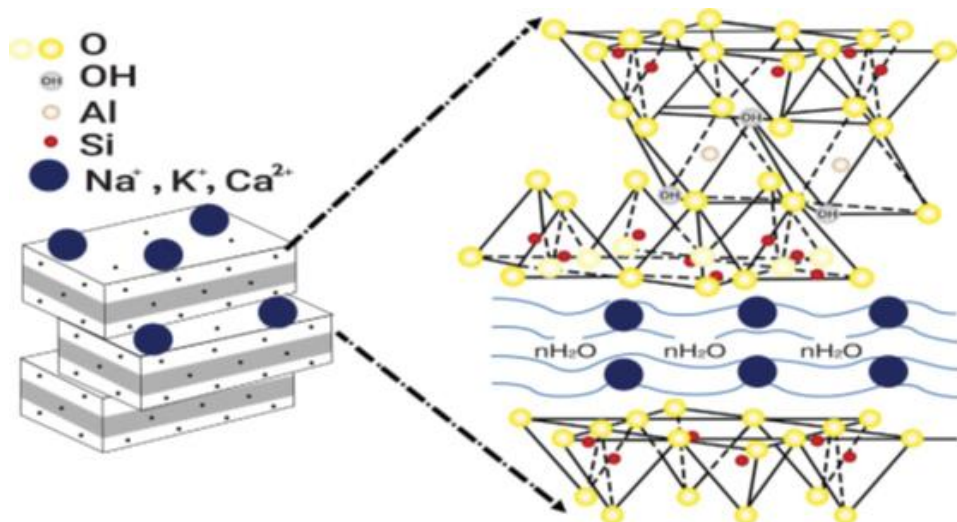


Figure I.15 : Géométrie structurale de la bentonite [30].

Quant aux illites, elles sont également constituées d'une structure T.O.T., mais l'épaisseur globale du feuillet est plus faible (10 Å), et elles n'ont pas la propriété de gonfler en présence d'eau.

V.4. Types de bentonites

En termes de capacité à retenir les molécules organiques, les bentonites sont divisées en deux types, qui sont : bentonites naturelles et bentonites activées.

V.4.1. Bentonites naturelles

Selon la nature du cation échangeable, il existe deux types de bentonite dans la nature :

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le principal cation échangeable, elles ont une grande capacité de gonflement et d'adsorption.
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable dominant, elles ont des capacités de gonflement et d'adsorption plus faibles que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites sont simplement broyés avant leur commercialisation, après un éventuel séchage à 80-90 °C.

V.4.2. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, celle-ci est généralement activée avec du carbonate de sodium, puis séchée et broyée ; ainsi, on obtient des bentonites activées. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou déplacées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très différentes allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [50].

V.5. Utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange d'ions et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles trouvent de plus en plus d'applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc...). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, la bentonite brute doit être préparée (activée) adaptée aux exigences de son utilisation [50].

Chapitre IV : Les nanoparticules magnétiques

I. GENERALITES

La nanoscience est l'une des recherches et des développements les plus importants de la science moderne, et l'utilisation de nanomatériaux présente plusieurs avantages en raison de leur taille et de leurs propriétés physiques uniques. Dans le cadre des technologies actuelles permettant de manipuler la matière et de synthétiser des produits à l'échelle atomique, les nanoparticules présentent des propriétés complètement différentes des produits de même composition, mais de taille supérieure [17]. Ces propriétés donnent accès à des domaines d'application de plus en plus sophistiqués. Dans la plupart des cas, la corrélation entre les propriétés spécifiques magnétiques de ces particules ouvre de nouvelles perspectives.

II. QU'EST-CE QU'UNE NANOPARTICULE ?

Il n'existe pas de définition internationale standard de ce qu'est une nanoparticule, mais un extrait du nouveau document PAS71 (Royaume-Uni) mentionne : « une nanoparticule est un corps ayant une dimension de l'ordre de 100 nm ou moins ». Une remarque est associée à cette définition : « Propriétés uniques qui différencient les nanoparticules des matériaux d'origine, typiquement développées à une échelle critique de 100 nm ». Les « nouvelles propriétés » évoquées dépendent donc entièrement du fait qu'à l'échelle des nanoparticules, leurs propriétés physico-chimiques diffèrent de celles des solides macroscopiques, en partie du fait de leur rapport surface/volume élevé ainsi que des effets quantiques de taille [17,51].

III. FERROFLUIDE

III.1. Définition

Le matériau magnétique utilisé est une solution colloïdale de nanoparticules magnétiques dispersées dans un liquide porteur, appelé « ferrofluide ». La réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant environnantes.



Figure I.16 : Schéma de ferrofluide magnétique.

Ces interactions sont suffisamment importantes pour transmettre le comportement magnétique des nanoparticules à toute la dispersion. Le ferrofluide peut donc se déplacer sans séparation de phase sous l'action d'un champ magnétique. Cette propriété permet de classer les ferrofluides dans la catégorie des matériaux intelligents. L'utilisation des ferrofluides est conditionnée par leur stabilité. Ceci est assuré par la répulsion inter-particules, qui annule les forces attractives entre particules, comme les forces de Van der Waals ou les interactions dipolaires magnétiques.

III.2. Composition chimique du ferrofluide

Deux composants entrent dans la composition d'un ferrofluide : des particules magnétiques solides et un liquide porteur qui les immerge.

III.2.1. Les particules solides

Les oxydes magnétiques, principalement les particules de ferrite, sont une grande partie des particules utilisées dans les ferrofluides. Pour les obtenir, on procède soit à un broyage, soit à une alcalinisation d'un mélange aqueux. Les particules peuvent aussi être métalliques, comme le nickel, le cobalt, le fer, etc. L'avantage de ces particules est leur forte magnétisation. Cependant, leur oxydation rapide peut entraîner une diminution ou une perte de cette magnétisation.

III.2.2. Le liquide porteur

On distingue deux types :

- Les solvants organiques : principalement utilisés dans des applications commerciales, ils doivent avoir une grande stabilité à la température. Par exemple, hydrocarbure aliphatique, diester carboxylique, huile de silicone, polyphényl'éther, etc.
- Les solvants polaires : essentiellement utilisés dans les applications médicales. L'eau et les alcools sont les exemples importants [17].

IV. PROPRIETES MAGNETIQUES

En raison de leur petite taille, les nanoparticules ont des propriétés magnétiques spécifiques. En effet, chaque particule est traitée comme un seul domaine magnétique avec un moment magnétique permanent μ . Son intensité est :

$$\mu = m s V \quad (I.18)$$

Avec (V) le volume de la particule et (m.s) l'aimantation spécifique du matériau composant les particules. Les moments magnétiques des particules sont orientés dans la direction dite de facile aimantation, qui coïncide généralement avec l'axe cristallographique. L'énergie nécessaire pour passer d'un axe facile à un autre est l'énergie d'anisotropie

magnétocristalline E_a qui dépend de la nature du matériau, de la forme et de la taille des particules ainsi que de leur état d'agrégation [24].

$$E_a = KV \quad (\text{I.19})$$

Avec : V le volume de la particule, et

K la constante d'anisotropie.

En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques de ces particules sont orientés de manière aléatoire à l'intérieur de la particule et aucun moment magnétique global ne se produit au niveau de la particule. Sous l'action d'un champ magnétique externe, tous les moments magnétiques de la particule s'alignent dans la direction du champ magnétique, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global (figure I.17).

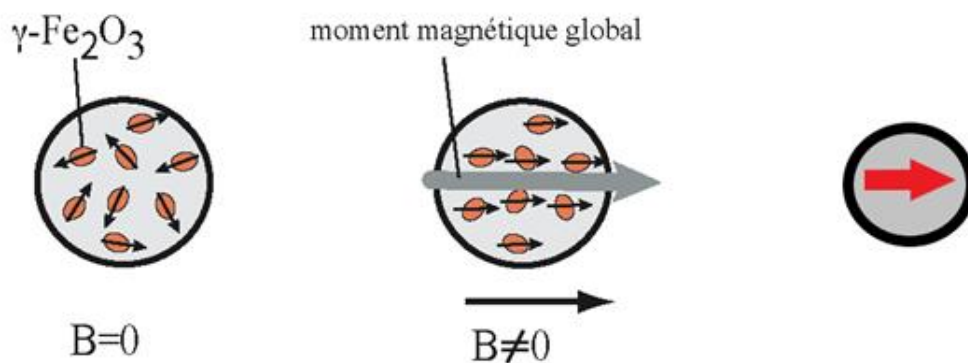


Figure I.17: Comportement des particules magnétiques en présence d'un champ magnétique.

Sous l'action d'un champ magnétique, les moments magnétiques des particules s'alignent parallèlement au champ soit en entrainant la particule au sein du solvant, soit en changeant d'axe de facile aimantation à l'intérieur de la particule en passant d'une direction de facile aimantation à une autre. Le système d'aimantation augmente jusqu'à ce que la valeur maximale des particules soit atteinte. Lorsque le champ est coupé, l'aimantation diminue et il n'y a pas d'hystérésis ni de rémanence à champ nul (figure I.18) [24,52].

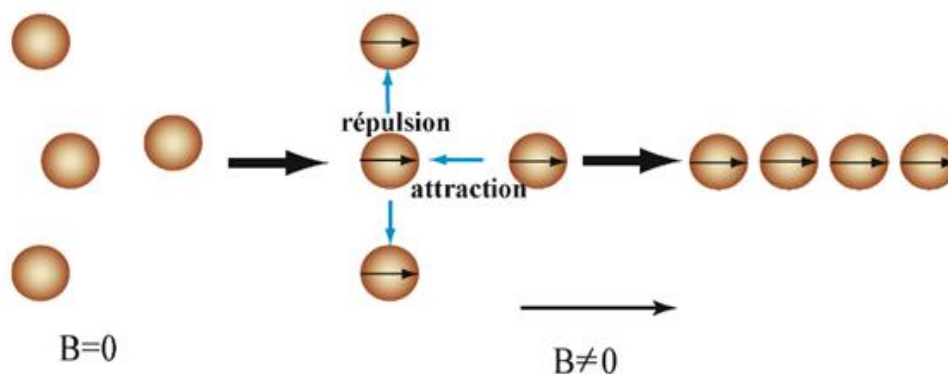


Figure I.18 : Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.

V. STABILITE COLLOÏDALE DU FERROFLUIDE

La stabilité des ferrofluids est liée à l'équilibre délicat entre les forces attractives et répulsives agissant sur les particules. Premièrement, le diamètre moyen des particules doit être suffisamment petit ($D < 15 \text{ nm}$) pour éviter toute sédimentation naturelle des grains par gravité. Pour obtenir des ferrofluids stables, il est nécessaire d'éviter que les particules ne s'agglomèrent entre elles et ne conduisent à des agrégats susceptibles de sédimenter. À cet effet, une répulsion est appliquée entre les particules, qui peuvent être de type stérique ou électrostatique. La nature de la répulsion dépend du choix du solvant dans lequel les particules seront dispersées [24] :

- Lorsque le solvant est un solvant organique apolaire, il peut être adsorbé sur la surface des particules. Ceux-ci créent un encombrement stérique qui maintient les particules à distance en les empêchant de s'agglomérer. On dit alors que le ferrofluide est surfacté.
- Quand le solvant est polaire (eau, alcool ...), des espèces chargées adsorbées sur les particules vont provoquer des répulsions électrostatiques entre les particules. On dit alors que le ferrofluide est ionique.

V.1. Effet du pH

Dans l'eau, la surface des particules est fortement hydratée et possède des groupes hydroxyle ionisables à l'origine de la charge de surface des particules. Ces groupes ont des propriétés acido-basiques, et ils changent de signe en ajoutant une base ou un acide. Par conséquent, la densité de charge de surface est contrôlée par le pH de la solution. Le point de charge nulle (PCN) correspondant au pH auquel on observe l'inversion de charge est caractéristique des oxydes considérés et est de 7,3 pour la maghémite (figure I.19).

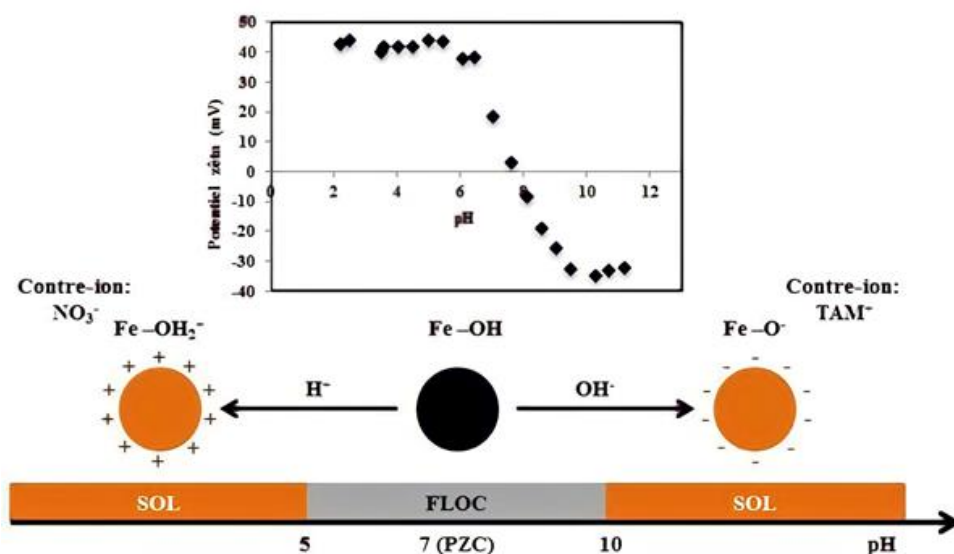


Figure I.19 : *Domaine de stabilité d'un ferrofluide ionique en fonction de pH.*

À proximité du PCN, la répulsion électrostatique est faible pour assurer la stabilité du ferrofluide. Les particules se sont agrégées et un précipité magnétique (FLOC) a été observé. En milieu acide ou basique, les particules sont chargées et les ferrofluides sont stables (SOL) en présence de contre-ions non floculants.

V.2. Effet de la nature des contre-ions

La nature du contre-ion compensant la charge structurale est essentielle. Les ions hautement polarisés floculent le ferrofluide en se condensant sur la surface des particules et en neutralisant la charge de surface. Comme les ions sont petits et chargés, les propriétés de polarisation sont plus prononcées. Inversement, les ions moins polarisés se condensent moins et permettent une stabilité du ferrofluide, par exemple : les ions nitrate NO_3^- , perchlorate ClO_4^- et tétraméthylammonium $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ [24].

VI. UTILISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES

Les nanoparticules (NPS) font aujourd'hui l'objet de nombreuses études en raison de leurs énormes applications en biologie, médecine, biologie moléculaire et chimie bioinorganique, catalyse, transmission et stockage de l'information magnétique, et comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM). De plus, la complexité croissante de ces applications a conduit à la conception de nouveaux nanomatériaux et donc à l'invention d'une nouvelle génération de NPS [53].

Quelques exemples d'utilisation des particules magnétiques : ces derniers peuvent accélérer la coagulation de purins, les polymères fonctionnalisés par un revêtement magnétique sont utilisés pour éliminer les radionucléides dans le lait, l'extraction des colorants, des métaux lourds et l'assainissement de déversement du pétrole.

Depuis l'Antiquité, l'utilisation du magnétisme en médecine suscite les plus grands espoirs. Il a acquis ses lettres de noblesse avec l'invention de l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) qui exploite le magnétisme nucléaire des tissus. Ces dernières années, la nécessité d'éliminer les polluants a reçu une attention considérable en raison de la facilité de séparation des matériaux absorbants magnétiques après utilisation.

Ces composites magnétiques ont les caractéristiques suivantes :

- Ils combinent les propriétés d'adsorption des adsorbants comme le charbon actif ou l'argile avec les propriétés magnétiques de l'oxyde de fer.
- Ils peuvent être utilisés pour éliminer différents types de contaminants tels que les métaux ou les composés organiques dans l'eau.

- Ils peuvent être retirés du milieu par un simple processus de séparation magnétique (si l'aimant est en contact avec la paroi externe du flacon, la suspension magnétique sera attirée par l'aimant et la solution sera facile à séparer).

VII. EXEMPLES DE QUELQUES FERROFLUIDES

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés en raison de leur omniprésence dans la nature, de leur facilité de synthèse et de leur faible coût. La magnétite (Fe_3O_4) est un aimant d'oxyde de fer naturel, d'où son nom, qui lui donne son caractère unique très agréable. La magnétite est le plus magnétique de tous les minéraux sur terre. À ce jour, il existe 16 types différents d'oxydes de fer, et ces matériaux présentent un large éventail de propriétés : magnétiques, optiques et électroniques. Les polymorphes les plus étudiés sont la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [17].

Le matériau le plus courant est l'oxyde de fer qui existe avec différentes stœchiométries : Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 . Il est synthétisé à partir d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} en milieu alcalin (basique). Ce matériau est l'un des moins chers et a donné naissance à toute une gamme de matériaux. En effet, dans les ferrites Fe_3O_4 , les cations Fe^{2+} peuvent être remplacés par d'autres cations divalents tels que Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Mg^{2+} ainsi que leurs alliages. Par conséquent, le moment magnétique de la ferrite peut être réglé en fonction des propriétés recherchées [17].

Lorsque l'on s'intéresse uniquement à l'état d'oxydation du fer, les oxydes peuvent être divisés en trois classes : les oxydes ferreux de formule brute FeO , les sesquioxydes de fer Fe_3O_4 aussi nommés magnétites, et enfin les oxydes ferriques Fe_2O_3 .

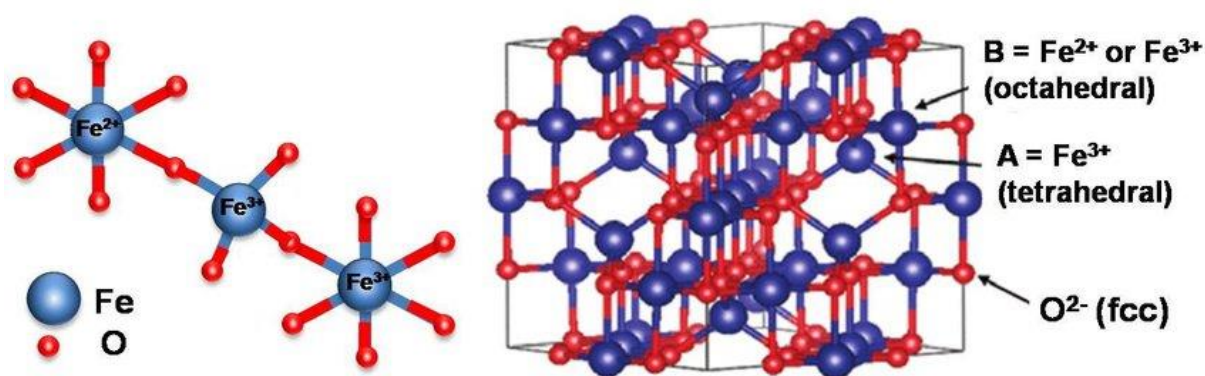


Figure I.20 : Structure cristallographique de magnétite.

Le sesquioxyde de fer, de formule Fe_3O_4 , est un oxyde contenant à la fois des ions ferreux Fe^{2+} et des ions ferriques Fe^{3+} . Sa formule chimique peut également s'écrire sous forme $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et sa forme naturelle est la magnétite, un oxyde noir cristallin. Les cations Fe^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les cations Fe^{3+} occupent l'autre moitié de ces sites et les sites tétraédriques. Les deux types de cations sont organisés selon le même réseau cubique à faces

centrées formé des anions d'oxygène, de sorte qu'ils peuvent facilement passer d'un endroit à un autre. Par conséquent, la structure générale ne change pas en raison des modifications de l'état d'oxydation du cation, ce qui explique la grande sensibilité de la magnétite à l'oxydation et la transition facile de la magnétite à la maghémite avec la formule $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, qui a également une structure spinelle. De plus, la magnétite a un moment magnétique permanent et les spins des cations trivalents Fe^{3+} s'annulent grâce aux ions Fe^{2+} .

VIII. SYNTHÈSE DES PARTICULES MAGNETIQUES « Fe_3O_4 »

Les premiers ferrofluides synthétiques étaient des particules de magnétite et de maghémite. Depuis, le savoir-faire des chercheurs s'est étendu pour synthétiser différents types de ferrites mixtes en remplaçant les cations Fe^{2+} par d'autres cations divalents tels que Co^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} . Les nanoparticules magnétiques nécessitent des conditions de synthèse et de stockage particulièrement draconiennes (atmosphère inerte, milieu anhydre), excluant toute application pratique immédiate. Nous avons choisi d'étudier la structure et les propriétés dynamiques de suspensions de particules dont la synthèse est contrôlée de manière optimale : *la maghémite*.

Conditions de synthèse :

La méthode choisie pour la synthèse de nos particules repose sur 2 étapes, une co-précipitation à 70°C , qui conduira à la formation de germes, suivie d'un traitement hydrothermal visant à une croissance homogène de ces germes [17]. Des solutions de Fe^{2+} 2M et Fe^{3+} 1M sont préparées en dissolvant $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de HCl. Une fois l'équilibre thermique atteint, le pH de la solution est augmenté en ajoutant une quantité appropriée de base à l'aide d'une pompe péristaltique, faisant passer la couleur de la solution de l'orange au brun, puis au noir, marquant la fin de la réaction. Les nanoparticules obtenues, soit après la première étape de précipitation à 70°C , soit après le traitement hydrothermique, ont été récupérées par décantation magnétique ou centrifugation et lavées plusieurs fois avec de l'eau ultrapure désoxygénée pour éliminer le chlore et l'excès de base, puis séchées à l'aide du lyophilisateur [17].

IX. FONCTIONNALISATION DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES

Le développement de la chimie des particules colloïdales a permis de préparer des nanoparticules d'oxyde de fer magnétique fonctionnalisées à l'aide de ligands ou de polyélectrolytes. La gamme de taille de ces nanoparticules leur permet de former une grande surface spécifique, augmentant ainsi significativement leur capacité d'adsorption. La gamme de ligands utilisés s'est progressivement élargie, permettant l'utilisation de telles particules fonctionnalisées pour extraire de plus en plus de contaminants. Ces dernières années, la

nécessité d'éliminer les polluants a reçu une attention considérable en raison de la facilité de séparation des matériaux adsorbants magnétiques après utilisation. La fonctionnalisation des surfaces de nanoparticules peut fournir des matériaux aux propriétés combinées (effet magnétique des nanoparticules avec capacité d'adsorption de la bentonite), qui permettraient l'immobilisation d'un grand nombre d'ions ou de molécules chargées. Une approche de recherche pour obtenir des matériaux magnétiques efficaces en adsorption consiste à insérer des nanoparticules magnétiques dans des adsorbants. De même, des nanoparticules magnétiques peuvent être introduites dans des particules de charbon actif sans modifier la surface spécifique, de sorte que la capacité d'adsorption de ce matériau est augmentée [17].

X. EXTRACTION PAR LES MATERIAUX MAGNETIQUES

L'utilisation de matériaux magnétiques pour séparer les polluants des effluents est une technologie innovante qui a reçu beaucoup d'attention. L'objectif de la technique de séparation magnétique est de fournir une efficacité optimale, un faible coût et une simplicité ; pour ces raisons, la séparation magnétique est une méthode prometteuse pour l'élimination rapide des polluants des solutions de déchets dangereux. Dans les applications environnementales, la séparation magnétique est une méthode avantageuse de technologie de purification, car elle ne génère pas de contaminants tels que des flocculants et peut traiter de grands volumes d'eaux usées en peu de temps [54].

*P*artie II

Etude expérimentale

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, les matériels et produits.

A- *La synthèse d'extractant solide à base des particules magnétiques utilisées dans notre étude (bentonite magnétique),*

B- *l'étude de la sorption de Cu(II) à partir d'une solution aqueuse par la bentonite magnétique,*

C- *l'étude de la sorption de Cu(II) à partir d'une solution aqueuse par la bentonite sodique.*

La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – solide. Les métaux sont analysés par spectrophotométrie UV/visible. Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur la sorption de cuivre :

- ✓ *Effet du temps d'agitation,*
- ✓ *Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique Cu(II),*
- ✓ *Effet du pH initial de la phase aqueuse,*
- ✓ *Effet de la température sur l'extraction.*

I. PRODUITS CHIMIQUES

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont :

Tableau II.1 : Réactifs et solvants utilisés.

Réactif	Formule	Fournisseur
Sel de cuivre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CARLO ERBA
Buffer solution pH 4.0	Tampon commercial	Fluka
Hydroxyde de sodium	NaOH	SIGMA-ALDRICH
Acide chlorhydrique	HCl, 36,5-38%	SIGMA-ALDRICH
Ethanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, 96%	SIGMA-ALDRICH
PAN	1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol	SIGMA-ALDRICH

II. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE

On a utilisé des Erlenmeyers, Béchers, Pipettes (2, 5mL), Fioles jaugées (10, 20, 25,50, 250 mL), Entonnoirs, Tubes à essais, Micro pipette de volumes variables : 10-100 μL .

Un aimant permanent pour la récupération des extractants magnétiques dans la phase aqueuse.

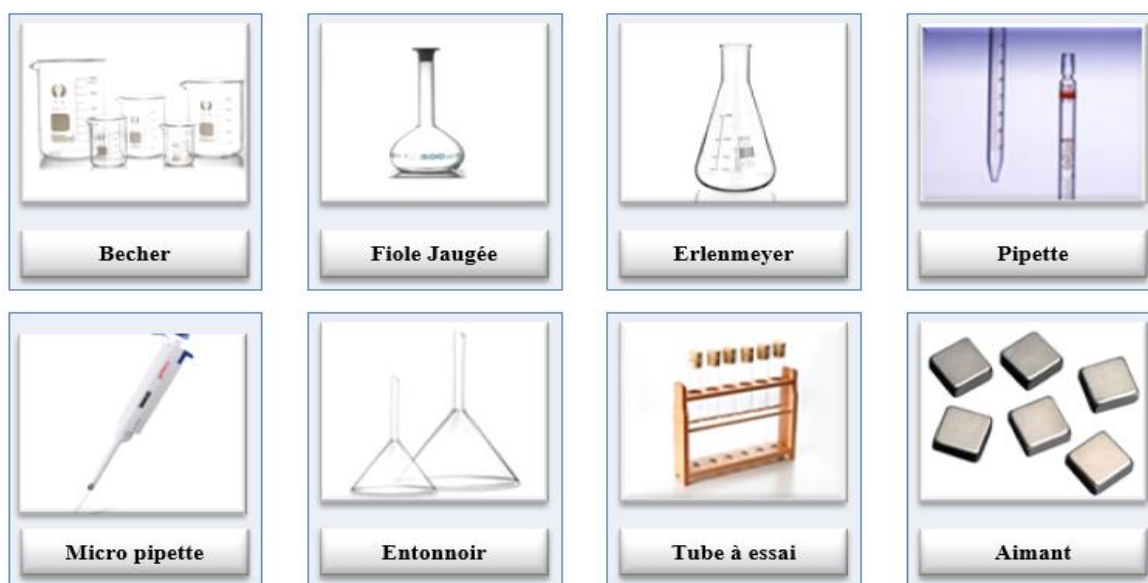


Figure II.1 : La verrerie et instruments utilisés.

- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type (SPECORD 210/plus) a été utilisé pour le dosage du Cu(II),
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type balance analytique (OHAUS),
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type agitateur multiposte (Haier),

- Homogénéisation des solutions par Vortex de marque (IKA-GENIUS 3),
- Centrifugeuse, pour la séparation de la bentonite sodique dans la phase aqueuse, de marque (SLW ULTRA-8TL),
- Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type (IKA WERKE TC-2 / yellow line MSC basic C), pour la réalisation des expériences de température.



Figure II.2 : Appareillages utilisés.

III. SYNTHES DES ADSORBANTS

III.1. La bentonite sodique

La bentonite sodique a été préparée selon un protocole réalisé en deux étapes consécutives. La première consiste à extraire simplement la fraction argileuse de la bentonite qui correspond à la montmorillonite suivie d'une phase d'homoionisation du produit afin d'obtenir un seul contre-ion dans tout l'échantillon.

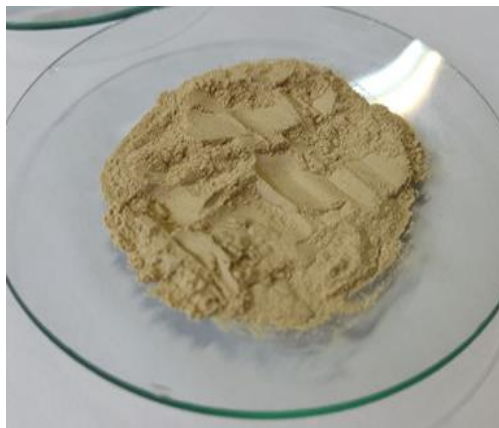


Figure II. 3 : Bentonite sodique.

Un lavage continu tout au long de la préparation garantit l'absence de cations en excès (tous les cations Na^+ présents sont des contre-ions). Le sodium a été choisi comme contre-ion, car il s'agit du cation majoritaire de la bentonite à l'état naturel.

III.2. La bentonite magnétique

Pour préparer notre matériaux magnétique (la bentonite magnétique) nous avons suivi la méthode suivante : on dissout FeCl_3 (7,8 g, 28 mmol) et FeSO_4 (3,9 g, 14 mmol) dans 400 mL de solution aqueuse à 70°C, puis on ajoute 3 g de bentonite. À cette suspension, on ajoute une solution de NaOH (100 mL, 5 mol/L) goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer.

On lave les matières solides obtenues avec l'eau distillée et on les sèche dans un four à 100°C pendant 2 h. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.



Figure II.4 : *Bentonite magnétique.*

IV. PREPARATION DES SOLUTIONS

IV.1. Préparation de la solution mère du cuivre à 100 ppm

Une solution du cuivre a été préparé à 100 ppm à partir de laquelle toutes les autres solutions diluées de cuivre ont été préparées selon la loi de dilution :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{II. 1})$$

Une masse bien déterminée a été pesée (0,0592 g), mise dans une fiole jaugée de 250 mL et ensuite remplie avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.2. Préparation de la solution du PAN (10^{-3} M)

Pour la préparation de la solution du 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol « PAN » à 10^{-3} M, une masse de 0,0048 g a été pesée ($M=249,27$ g/mol), mise dans une fiole jaugée de 20 mL, puis on complète avec l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

V. PROCEDURE D'EXTRACTION DES METAUX

L'extraction du Cu(II) à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de cuivre à extraire (5 mL) est mis en contact avec une quantité (0,01 g), pesée sur une balance analytique, de l'extractant sélectionné (bentonite sodique et bentonite magnétique) pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH_i, ...etc. À la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, sont séparées à l'aide d'un aimant (bentonite magnétique) ou une centrifugeuse (pour la bentonite sodique). Des prélèvements de 100 µL de métal sont dosés par spectrométrie d'absorption UV-Visible après l'ajout de 2 mL de tampon (pH=4,0) à chaque échantillon et 100 µL du PAN.

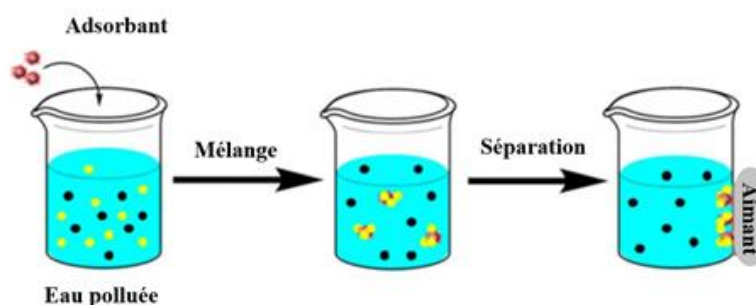


Figure II.5 : Illustration du processus de séparation magnétique du cuivre.

Le schéma général est représenté dans les figures suivantes :

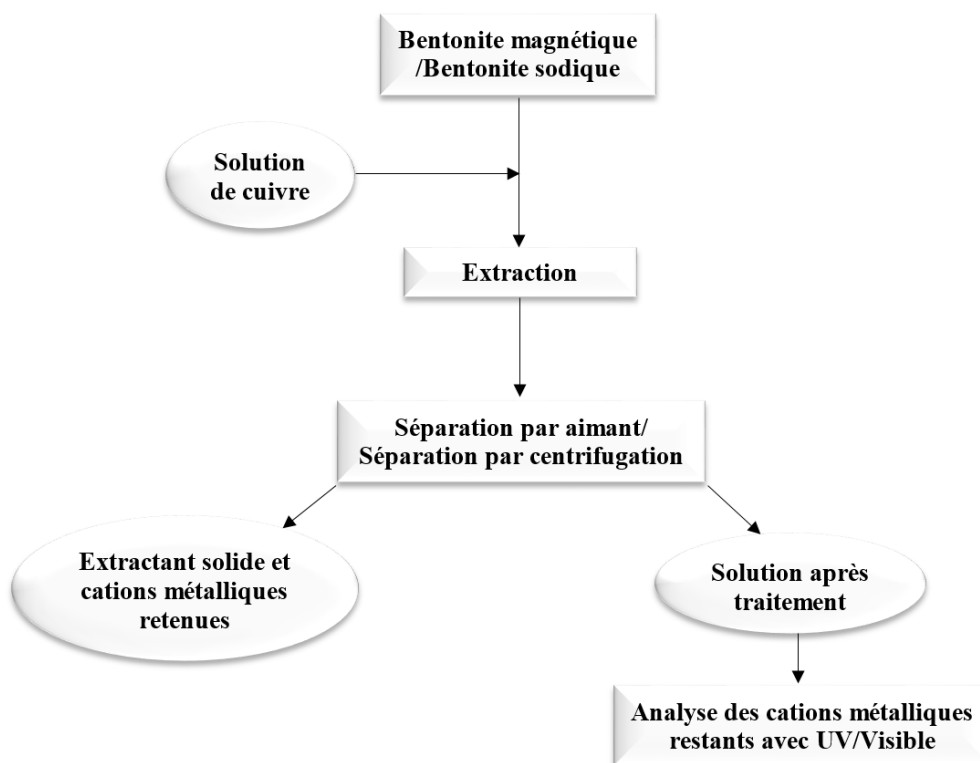


Figure II.6 : Protocole d'extraction – bentonite magnétique / bentonite sodique.

VI. METHODE D'ANALYSE

VI.1. Spectrométrie UV/Visible

Les techniques de spectroscopie UV-Vis sont des méthodes simples et rapides de contrôle et d'analyse des composés, elles nous renseignent sur les propriétés chimiques, les propriétés physico structurales et les caractéristiques optiques des composés dont chaque fonction est absorbée à une longueur d'onde bien déterminée. Le domaine Ultraviolet (UV) est compris entre 185 et 380 nm environ, et le domaine de la lumière visible (VIS) est compris entre environ 380 et 800 nm.

VI.1.1. Principe de la spectroscopie UV/Visible

À l'échelle atomique, la matière n'est pas continue, mais elle est constituée d'un ensemble de particules élémentaires, de même que l'énergie, qui ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice atomique peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} \quad (II. 2)$$

Lorsqu'une molécule accepte un rayonnement ultraviolet ou visible et peut l'absorber, son énergie interne augmente sous forme d'énergie électronique. Ces dernières sont en fait généralement bien supérieures aux énergies vibrationnelles ou rotationnelles qui tombent dans le domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π , assurant la liaison au sein de la molécule. La spectroscopie UV-Vis exprime généralement l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique : un faisceau d'une longueur d'onde donnée traverse une solution contenant un analyte, où une partie de la lumière incidente (I_0) est absorbée par l'analyte dans la solution et une partie (I) passe à travers la solution. La concentration des espèces absorbantes est dérivée du rapport de l'intensité lumineuse absorbée par la solution.

Le rapport entre (I) et (I_0), c'est la transmittance, notée T_r est donnée par : $T_r = \frac{I}{I_0}$ (II. 3)

L'absorbance est définie par : **Adsorbance** = $-\log T_r = \log \frac{I_0}{I}$ (II. 4)

VI.1.2. La loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert est utilisée pour établir la relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit sous cette forme : $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l$ (II. 5)

Avec :

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

VI.1.3. Appareillage :

L'appareillage est assez simple et extrêmement robuste. Il ne nécessite pas d'entretien fréquent à l'exception de celui de la cuve (amovible) qui doit être parfaitement propre et sans rayures.

Il est constitué d'une lampe (source du rayonnement) émettant dans tout le spectre UV-visible (lampe avec filament de tungstène, ou à arc au xénon par exemple), d'un monochromateur et d'un détecteur du rayonnement final. Le tout est relié à un ordinateur qui en permet le contrôle.

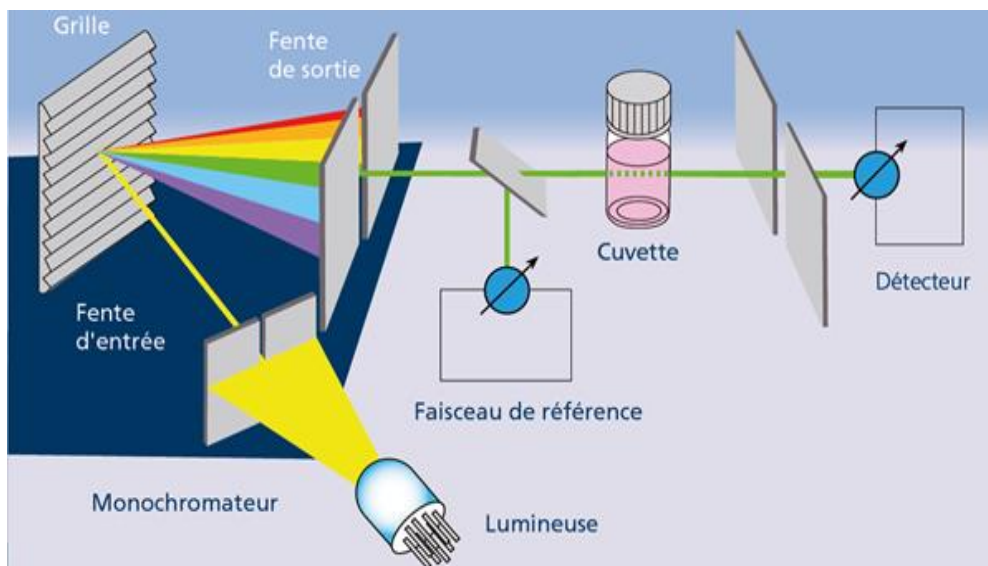


Figure II.7 : Les éléments du spectrophotomètre UV-Visible.

Les composants d'un spectrophotomètre :

- Le monochromateur : il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser.
- La cuve : dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuves, généralement en plastique ou en verre (spectre visible) ou en quartz (UV).
- La cellule photoélectrique : elle permet la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique, le courant produit est très faible et sera amplifié ultérieurement.
- L'amplificateur : c'est un système électronique amplifie le courant fourni par la cellule photoélectrique.

- L'enregistreur : il permet de mesurer le courant fourni par l'amplificateur, il est généralement relié à un microordinateur qui permet d'afficher les résultats en pic (balayage de spectre) ou des valeurs fixes des absorbances.

VI.2. Analyse

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé, est du type (Specord 210/plus), équipé de deux cellules (référence et mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique.



Figure II.8 : Spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus).

Les complexes formés entre le Cuivre / PAN présentent une bande d'absorption maximale dans le visible, à 553 nm. La quantification du cuivre avant et après extraction par l'extractant sélectionné (bentonite sodique ou bentonite magnétique), a été suivie par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible à l'aide de la courbe d'étalonnage.

Le PAN : Au cours de la dernière décennie, l'utilisation des dérivés pyridylazo a connu plusieurs applications dans les dosages spectrophotométriques des métaux. L'une de ces dérivées représentatives de cette famille est le 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol (PAN) (figure II.9) qui présente une très bonne efficacité et sélectivité vis-à-vis plusieurs métaux de transition.

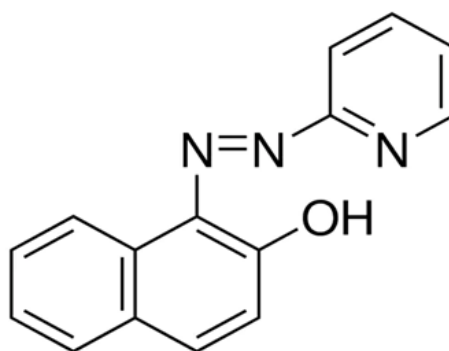


Figure II.9 : Structure chimique de 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol (PAN).

Afin d'analyser les échantillons qui contiennent le cuivre en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible, on procède comme suit :

- Pour le blanc (référence) : On introduit 200 μL d'eau distillée, on ajoute 4mL de la solution tampon ($\text{pH}=4,0$) et 200 μL de PAN (10^{-3}M).
- Pour l'échantillon : On prélève 100 μL de la solution traitée et on l'analyse par UV visible après l'ajout de 2mL de la solution tampon ($\text{pH}=4,0$) et 100 μL du PAN (10^{-3}M).

VII. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU CUIVRE

VII.1. Etude cinétique d'adsorption (Détermination du temps d'équilibre)

Dans des erlenmeyers, on introduit la même quantité de l'extractant sélectionné (la bentonite sodique et la bentonite magnétique) (0,01g). On verse dans chaque erlenmeyer 5 mL de la solution de cuivre 50 ppm, et on applique une agitation de 300 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Des prélèvements sont effectués pendant des durées de temps bien définies. On calcule le rendement d'extraction pour chaque intervalle de temps, et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

VII.2. Effet de la concentration initiale du cuivre

Diverses solutions du Cu(II) à concentrations différentes (entre 5 ppm et 100 ppm), ont été préparées dans des erlenmeyers et mélangées chacune avec la même masse de l'adsorbant (la bentonite sodique et la bentonite magnétique) (0,01g). Après le temps d'équilibre, des prélèvements sont faits pour chaque solution et les analyses à l'UV visible.

VII.3. Influence du pH initial

L'extraction du cuivre est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant les mêmes concentrations (50 ppm) mais à des pH initiaux différents allant de 2 jusqu'à 10. L'ajustement du pH se fait par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH). La concentration du cuivre est de 50 ppm. Le temps d'agitation est maintenu constant et la vitesse d'agitation est fixée à 300 tpm avec les mêmes volumes (5mL), et la même masse de l'adsorbant (la bentonite sodique et la bentonite magnétique) (0,01g).

VII.4. Effet de la température

Des extractions sont faites dans des erlenmeyers, où on a mis en contact une quantité de l'adsorbant (la bentonite sodique et la bentonite magnétique) (0,01g) avec un volume constant (5mL), même temps d'agitation à une concentration de 50 ppm en cuivre, en variant la température du milieu (10°C, 20°C, 30°C, 40°C et 50°C). Après le temps d'équilibre, des prélèvements sont faits pour chaque solution et les analyses à l'UV visible.

*P*artie III

Résultats et discussions

Nos recherches portent sur l'extraction du cuivre « Cu(II) » à l'aide des extractants solides magnétiques synthétisés et caractérisés dans notre laboratoire. L'analyse du métal est réalisée à l'aide de la technique spectrophotométrique dans l'UV-visible.

Dans cette section, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme évoqué ci-dessus, le protocole expérimental réalisé prend en compte l'étude de l'adsorption du cuivre comme contaminant. En utilisant comme adsorbants la bentonite sodique « Na-Bt » et la bentonite magnétique « Fe₃O₄-Bt ». Cette dernière peut être rapidement séparée d'un milieu par un aimant permanent.

Ces études expérimentales nous montrent l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la cinétique d'adsorption.

I. PROCEDURE D'ANALYSE

Avant l'étape d'extraction nous avons déterminé la longueur d'onde maximale pour l'analyse des ions de cuivre (II) :

➤ Détermination de $\lambda_{\max}$ du cuivre :

Une concentration de 50 ppm a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$) du métal « Cu ». L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 553 nm, cette dernière est celle de $\lambda_{\max}$ pour laquelle l'absorbance est maximale.

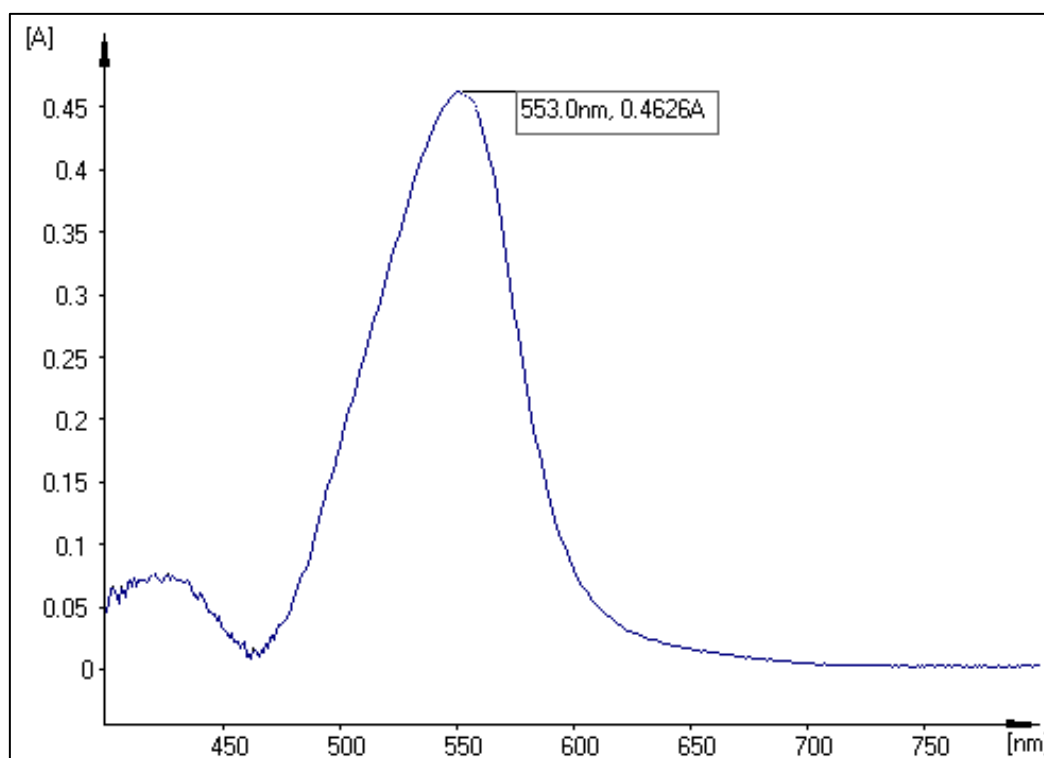


Figure III.1 : Détermination de $\lambda_{\max}$ du métal « Cu ».

Pour doser le métal étudié, plusieurs solutions de ce dernier à différentes concentrations sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère. Pour chaque solution, on mesure l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption ($\lambda_{\max}=553\text{nm}$) par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Valeurs de l'absorbance du métal à différentes concentrations.

[Cu ²⁺](ppm)	5	10	20	30	40
Abs	0.0344	0.0901	0.1548	0.2683	0.3552
[Cu ²⁺](ppm)	50	60	80	90	100
Abs	0.4626	0.6361	0.8729	0.9817	1.0186

La courbe d'étalonnage pour le cuivre par UV-visible est représentée dans la figure III.2 :

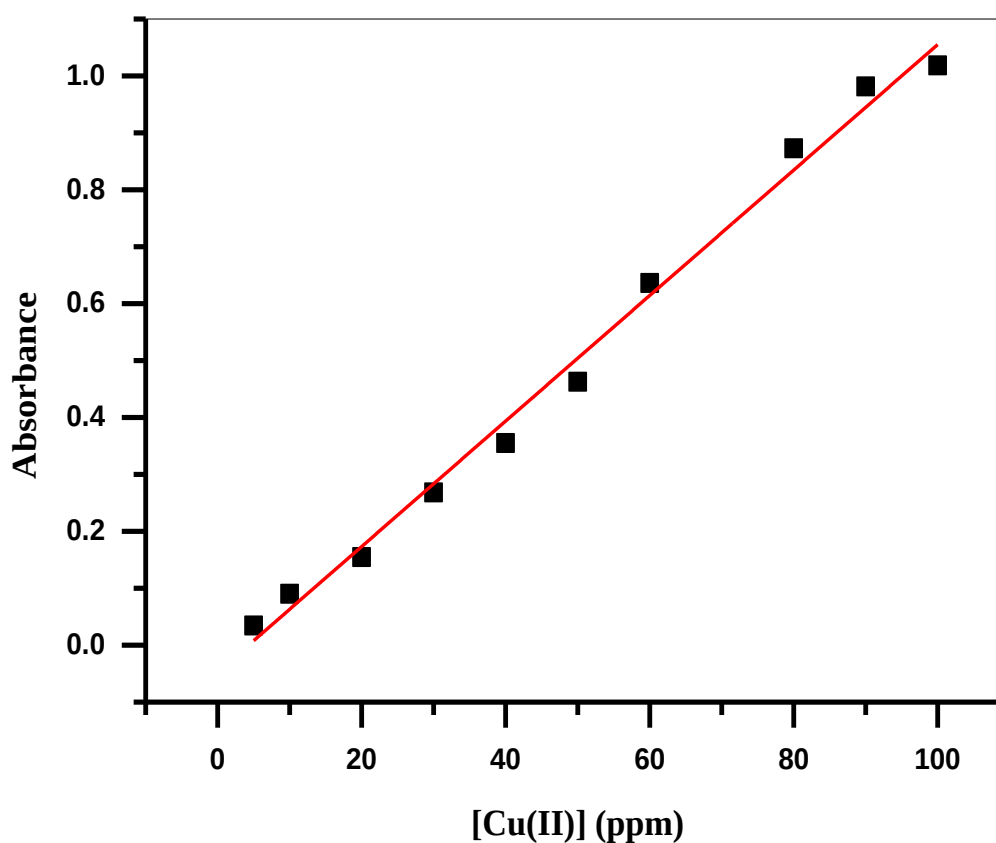


Figure III.2 : Evolution de l'absorbance du métal Cu(II) à différentes concentrations.

La courbe d'étalonnage correspondante au dosage de Cu(II) est une droite dans le domaine de concentration étudié qui lie l'absorbance à la concentration, ce qui montre qu'elle obéit à la loi de Beer-Lambert.

Tableau III.2 : L'équation de régression et le coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage.

Métal	Equation de régression	R ²
Cu(II)	$Abs = 0.01102[Cu(II)] - 0.04707$	0.991

II. ETUDE DE LA SORPTION DU CUIVRE (II) PAR LA BENTONITE SODIQUE ET MAGNETIQUE

Le procédé d'extraction liquide-solide est réalisé par mélange d'une solution aqueuse contenant l'élément (Cuivre II) à extraire avec des concentrations bien connues, et des masses de chaque extractant (bentonite magnétique et bentonite sodique), sous une agitation de 300 tours par minute « tpm », à l'aide d'un banc vibrant. Les deux phases liquide et solide sont séparées, la phase solide est régénérée pour d'autres applications et la phase liquide est analysée par le spectromètre UV-Visible.

Le rendement d'extraction est donné par l'équation (III.1) :

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{III. 1})$$

La capacité de sorption (q) de métal est déterminée par la relation suivante :

$$q(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot M / m \quad (\text{III. 2})$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de métal dans la phase aqueuse (mol/L),

C_e : la concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L),

V : le volume de la solution aqueuse (5 mL),

M : la masse molaire de métal,

m : la masse de l'extractant solide (0,01g).

II.1. Effet du temps de contact

Ce paramètre nous permet de définir le temps d'équilibre qui est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Cu(II) entre la phase aqueuse et l'adsorbant afin d'avoir un rendement maximal. Cet effet est parmi les paramètres les plus importants pour l'extraction. Pour bien voir l'effet de temps de contact sur l'adsorption du métal sur les deux adsorbants, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents, allant de 1 jusqu'à 60 min, des solutions de cuivre de 5 mL, dont la concentration initiale d'adsorbât est 50 ppm et une quantité de l'extractant (0,01g), au pH de la solution « $\text{pHi} = 4.8$ », à une température de 20°C, sous une vitesse d'agitation de 300 tr/min.

Les résultats trouvés sont présentés dans la figure III.3 :

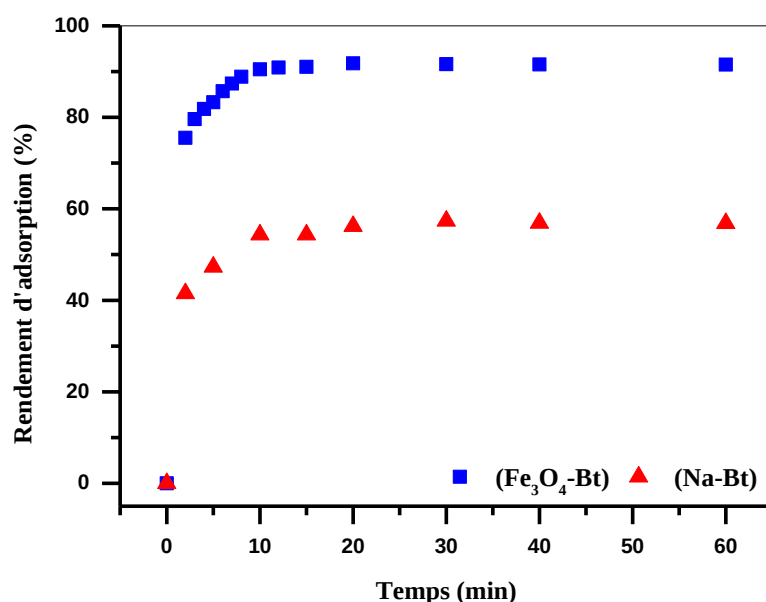


Figure III.3 : Evolution du rendement d'adsorption de cuivre par la bentonite magnétique ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$) et la bentonite sodique (Na-Bt) en fonction du temps, ($C_0=50\text{ppm}$; $V=5\text{mL}$; $m = 0,01\text{g}$; $\text{pHi}=4,8$; $T= (18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

La figure III.3 montre l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps. Un premier aperçu de l'évolution du processus d'extraction montre que, dès les premières minutes, le rendement d'extraction maximal est atteint et continue d'augmenter légèrement pour atteindre un équilibre en fonction du temps. Le temps nécessaire pour extraire la quantité maximale de cuivre par la bentonite magnétique et la bentonite sodique respectivement sont de 10 et 30 minutes. Une adsorption élevée au cours de 10 et 30 minutes pour les deux adsorbants respectivement est due à la grande capacité surfacique des sites d'adsorption libre.

Le temps de contact court de 10 min pour la bentonite magnétique est très intéressant en extraction liquide-solide, car dans la littérature d'autres composites magnétiques ont été étudiés avec un temps d'équilibre de 80 min, telles que les études citées dans cette référence [17].

Par conséquent, des temps d'agitation de 10 min et 30 min pour la bentonite magnétique et la bentonite sodique, respectivement, ont été considérés comme appropriés pour une adsorption maximale et ont été utilisés pour toutes les mesures ultérieures.

La figure III.3 montre que le processus d'adsorption de cuivre peut être séparé en trois étapes : La première étape ($0 < t < 10\text{ min}$) pour la bentonite sodique et ($0 < t < 2\text{ min}$) pour la bentonite magnétique ont une cinétique d'adsorption très rapide du fait de l'établissement d'un gradient de concentration important entre la solution et l'adsorbant et de la disponibilité de sites fonctionnels [55]. C'est-à-dire un échange ionique rapide [56].

Dans la deuxième étape ($10 < t < 30$ min) pour la bentonite sodique et ($2 < t < 10$ min) pour la bentonite magnétique, la cinétique d'adsorption ralentie, ce qui peut s'expliquer par un phénomène de diffusion des ions dans les pores du solide [57, 58] ; le rendement d'adsorption du cuivre fixé évolue vers une valeur maximale, atteignant 57.35 % pour la bentonite sodique et 90.49 % pour la bentonite magnétique. Un comportement similaire a été visualisé dans le cas de l'adsorption du Cr(III) sur la bentonite [56]. Durant la troisième étape ($t > 30$ min) pour la bentonite sodique et ($t > 10$ min) pour la bentonite magnétique, les rendements seront stabilisés au-delà de ce temps.

Afin d'étudier l'effet du temps de contact sur la capacité de sorption, on trace la courbe d'évolution de la quantité de cuivre en mg retenue par gramme de la bentonite en utilisant les résultats de l'étude précédente. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.4 :

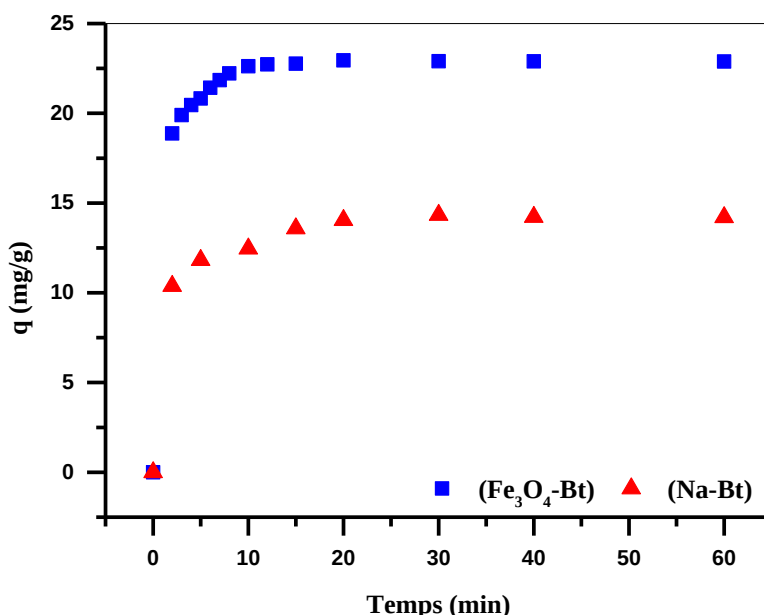


Figure III.4 : Evolution de la quantité de cuivre par la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique (Fe_3O_4 -Bt) en fonction du temps, ($C_0=50ppm$; $V=5mL$; $m=0,01g$; $pHi=4,8$; $T=(18\pm 2\text{ }^{\circ}C)$).

La figure III.4 représente la capacité de rétention de cuivre sur la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique (Fe_3O_4 -Bt). Une forte augmentation de la capacité d'adsorption de notre métal a été constatée.

La capacité d'adsorption $q_e = 14.337\text{ mg.g}^{-1}$ pour la bentonite sodique « l'équilibre est atteint après 30 minutes » et $q_e = 22.622\text{ mg.g}^{-1}$ pour la bentonite magnétique « l'équilibre est atteint après 10 minutes ».

II.2. Etude cinétique de sorption de l'ion Cu(II)

L'une des caractéristiques les plus importantes qui nous permettent de définir l'efficacité d'adsorption et d'étudier la vitesse d'adsorption du soluté et le temps de la réaction est la cinétique d'adsorption. Cette étude nous a également permis de déterminer le mécanisme d'adsorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en termes de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques d'adsorption.

II.2.1. Modèle cinétique

II.2.1.1. Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Ce modèle relie la vitesse de sorption aux quantités adsorbées à l'équilibre et à un instant donné « t », en supposant que la vitesse de sorption à un instant « t » donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée « q_e » à l'équilibre et à la quantité à un instant t « q_t ». L'adsorption peut être réversible [59]. L'équation de la vitesse du premier ordre est donnée par l'expression de Lagergren et Svenska [60] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

- L'ordonnée à l'origine $b = \ln q_e$
- La pente $a = -K_1$

La courbe représentative de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps t est montrée dans la figure III.5 :

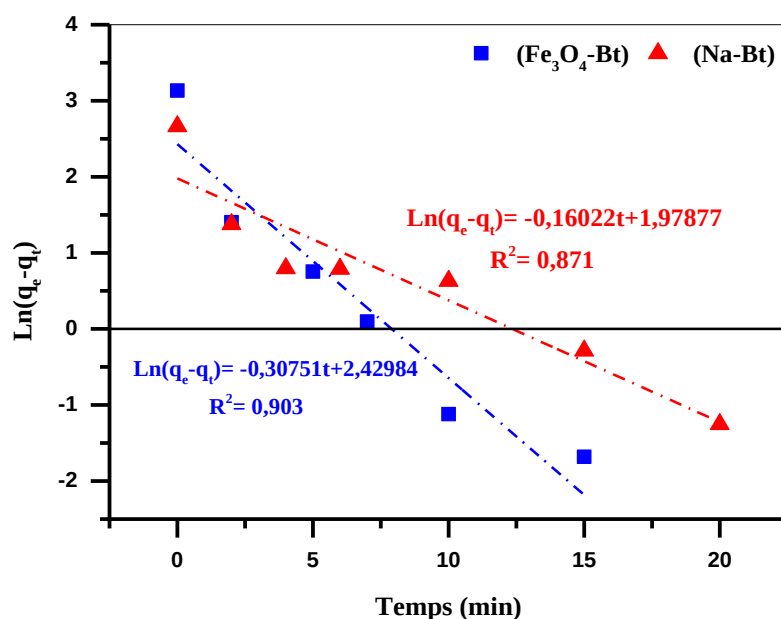


Figure III.5 : Courbe du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du cuivre par la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique (Fe₃O₄-Bt).
($C_0=50\text{ppm}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $p\text{Hi}=4,8$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

II.2.1.2. Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle relie la vitesse de sorption aux quantités adsorbées à l'équilibre et à un instant « t » donné, en supposant que la vitesse de sorption à un instant donné « t » est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre « q_e » et à la quantité à un instant t « q_t », mais l'ordre partiel par rapport aux sites actifs est égal à 2 et l'ordre partiel par rapport au soluté est égal à 0 [61]. La réaction du second ordre est exprimée par l'équation suivante [60] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{III. 4})$$

Avec :

- L'ordonnée à l'origine : $b = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2}$
- La pente : $a = \frac{1}{q_e}$

Le tracé de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$ nous permet de calculer la constante de vitesse K_2 . La courbe est représentée dans la figure III.6 :

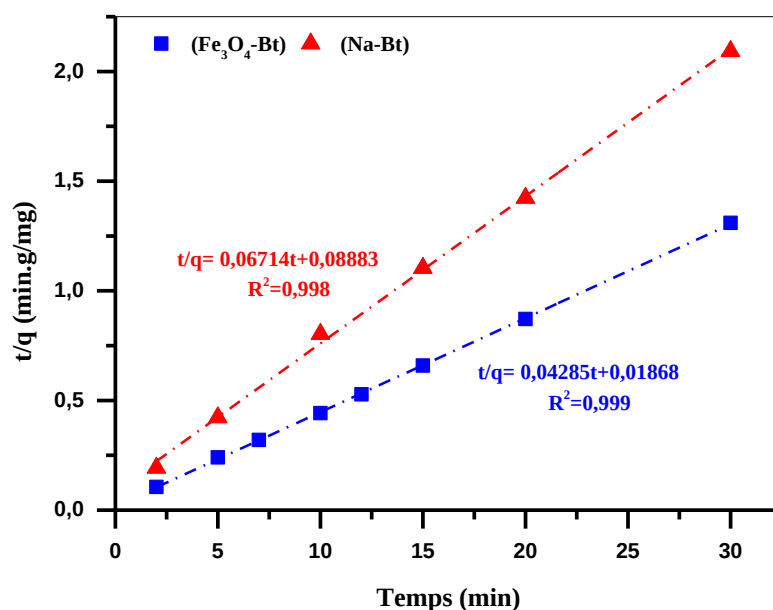


Figure III.6 : Courbe du pseudo-second ordre pour l'adsorption du cuivre par la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique (Fe₃O₄-Bt).
($C_0=50\text{ppm}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\text{pHi}=4,8$; $T= (18\pm 2 \text{ } ^\circ\text{C})$).

Les paramètres des équations de pseudo premier ordre et pseudo-second ordre sont rapportés dans le tableau III.3 (La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e), la constante de vitesse, le coefficient de corrélation (R^2)).

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques d'adsorption de cuivre par la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

Modèles	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
Paramètre	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²
Fe₃O₄-Bt	0.307	11.36	0.903	0.098	23.34	0.999
Na-Bt	0.160	7.234	0.871	0.051	14.89	0.998

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau III.3 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations (III.3) et (III.4), et d'après les coefficients de corrélation des deux modèles qui sont plus importants que dans le cas du pseudo-second ordre et sont très proches de l'unité (0.998 pour la bentonite sodique et 0.999 pour la bentonite magnétique), ceci confirme la linéarité des points. Les résultats de pseudo-second ordre montrent clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus. De plus, dans le cas de la cinétique de second ordre, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 14.34 \text{ mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 14.89 \text{ mg.g}^{-1}$) pour la bentonite sodique, et les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 22.62 \text{ mg.g}^{-1}$) et calculée ($q_{\text{cal}} = 23.34 \text{ mg.g}^{-1}$) pour la bentonite magnétique sont très proches. Alors que dans le cas de la cinétique de premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes : pour la bentonite sodique ($q_{\text{exp}} = 14.337$ et $q_{\text{cal}} = 7.234 \text{ mg.g}^{-1}$), et pour la bentonite magnétique ($q_{\text{exp}} = 22.623$ et $q_{\text{cal}} = 11.36 \text{ mg.g}^{-1}$). On peut conclure que l'adsorption du cuivre par la bentonite sodique et la bentonite magnétique suit le modèle de pseudo-second ordre.

II.2.2. Application du modèle de Morris–Weber

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du métal sur la bentonite sodique et la bentonite magnétique, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire Morris-Weber [31]. Ce modèle démontre la présence ou l'absence d'une limitation diffusionnelle intraparticulaire. L'équation linéaire donne la relation de la capacité d'adsorption du métal (q_t), en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) selon l'équation (III.5) :

$$q_t = k_d t^{1/2} + S \quad (\text{III. 5})$$

Où :

S est une constante qui explique l'effet de couche limite

En traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$, on suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intraparticulaire, contrôlant la cinétique d'adsorption. Les résultats de la modélisation sont illustrés par la figure III.7 :

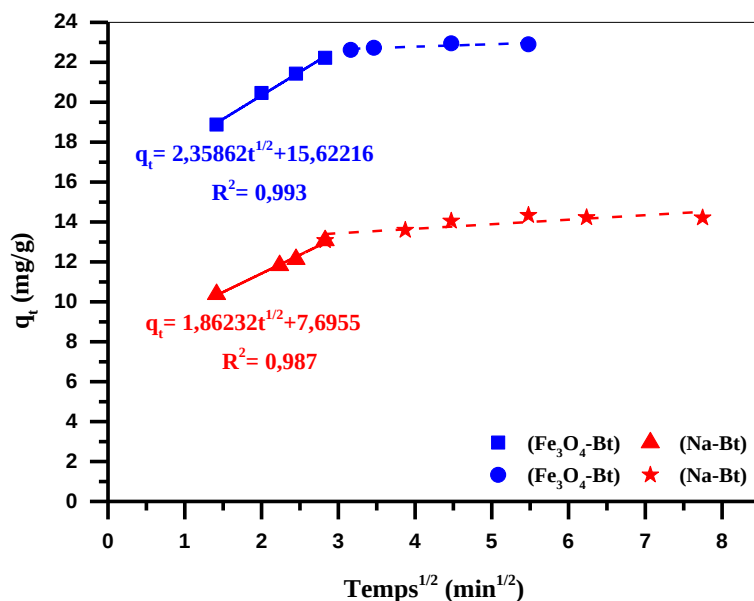


Figure III.7 : Modèle Morris-Weber de la diffusion intraparticules du cuivre.

Le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ représenté par la figure (III.7) n'est pas une droite passant par l'origine. Les valeurs de la constante de diffusion et le coefficient de corrélation (k_d et R^2) sont présentées dans le tableau III.4 ; le fait que la partie linéaire de la courbe ne passe pas par l'origine indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption du cuivre que ce soit sur la bentonite sodique ou la bentonite magnétique. Il est à noter que le phénomène d'adsorption peut impliquer d'autres mécanismes [61].

Tableau III.4 : Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.

Paramètres	$K_d (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5})$	R^2
Fe₃O₄-Bt	2.359	0.993
Na-Bt	1.862	0.987

On suppose que la diffusion intra-particulaire du cuivre au sein de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique suit deux étapes. La première étape (1^{er} palier) est attribuée à la diffusion du métal dans les macro-pores (représentant le transfert des molécules externes à travers le film), tandis que la deuxième étape (2^{ème} palier) représente la diffusion du métal dans les micropores de l'extractant, c'est-à-dire les feuillets de la bentonite sodique ou la bentonite magnétique (représentant la diffusion intraparticule et la liaison métallique dans les sites actifs internes de la bentonite sodique et la bentonite magnétique).

II.3. Effet de pH sur l'extraction du Cu(II)

L'optimisation des paramètres affectant l'adsorption du métal est une étape essentielle du processus d'adsorption. Il permet, d'une part, d'étudier l'effet du pH initial sur l'adsorption des métaux et, d'autre part, de déterminer la quantité maximale des solides adsorbés dans des conditions opératoires choisies. Pour étudier l'effet du pH de la solution, des expériences ont été menées avec des valeurs de pH allant de 1 à 6. Les figures III.8 et III.9 montrent l'effet du pH sur l'adsorption de Cu(II) pour la bentonite sodique et la bentonite magnétique.

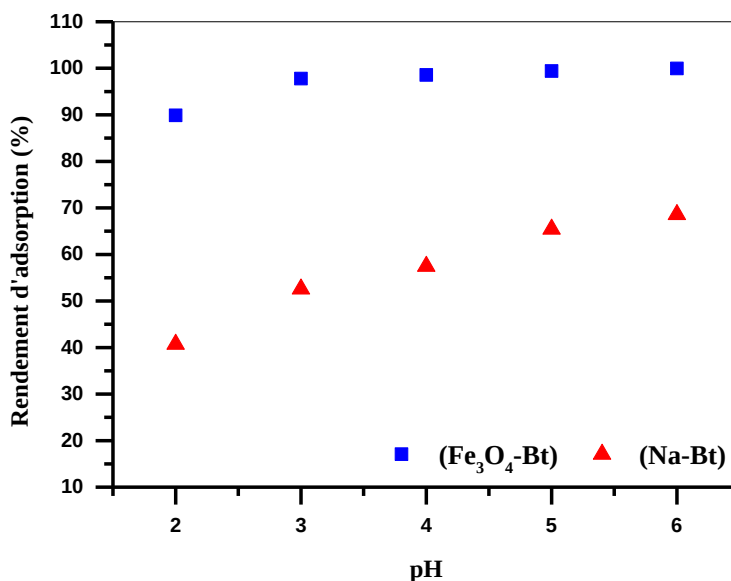


Figure III.8 : Effet du pH sur le rendement d'extraction du Cu(II) par les deux types d'adsorbants. ($C_0=50\text{ppm}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\Phi= 300\text{ tpm}$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

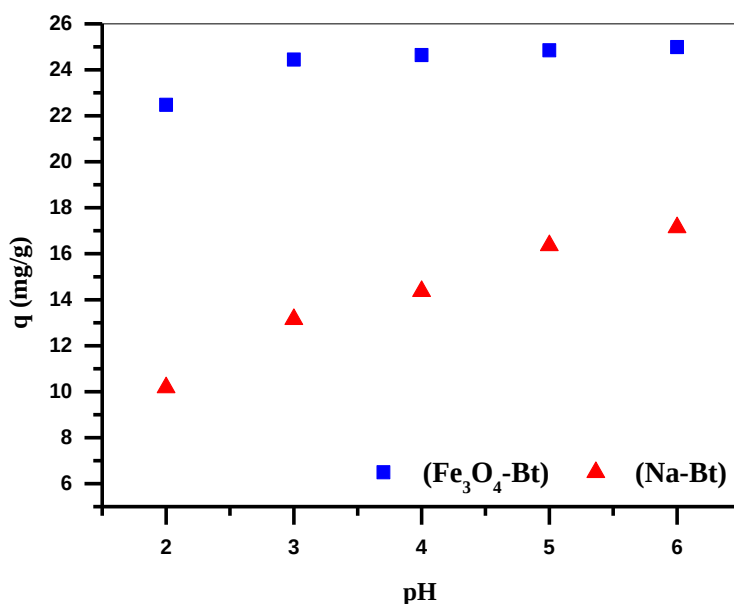


Figure III.9 : Effet du pH sur la capacité de sorption du Cu(II) par les deux types d'adsorbants. ($C_0=50\text{ppm}$; $V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $\Phi= 300\text{ tpm}$; $T=(18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

Le pH initial est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il contrôle le processus et peut ajuster la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Il est bien connu que la charge de surface de l'adsorbant peut être modifiée en modifiant le pH et les espèces chimiques de la solution [62]. L'élimination du métal cationique Cu(II) par adsorption sur les deux adsorbants $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ et Na-Bt a augmenté légèrement de 22.47 à 24.99 mg.g^{-1} (89.89% à 99.96%) pour la bentonite magnétique et de 10.18 à 17.14 mg.g^{-1} (40.71% à 68.57%) pour la bentonite sodique respectivement avec l'augmentation du pH de 1 à 6.

- Aux valeurs de pH de 2 à 3 : la concentration en H^+ augmente, ce qui explique les valeurs faibles du taux d'adsorption [63] ;
- À des pH faiblement acides (4-6), l'effet compétitif des ions H^+ diminue lorsque le pH augmente, ce qui explique la forte adsorption du métal dans cette gamme de pH [63] ;
- À pH élevé (supérieur ou égale à 6), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 100%.

Les valeurs prises pour la représentation de point de charge nulle « zéro » (PZC) présentées dans la figure III.10 pour les deux adsorbants, ont été identifiées à partir des expériences faites par la Doctorante Madame LACENE NECER Imane au laboratoire LTSP.

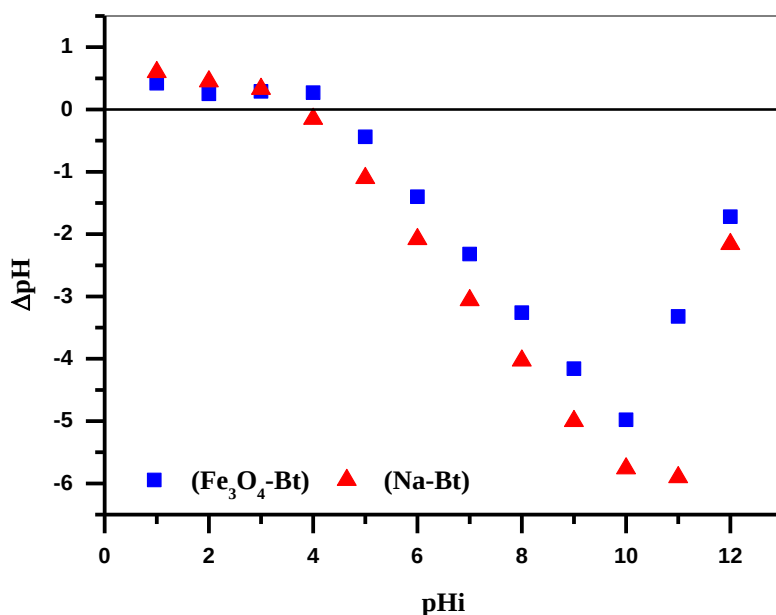


Figure III.10 : *pH de charge nulle (PZC) pour la bentonite magnétique et la bentonite sodique.*

Pour comprendre l'effet du pH sur le processus d'adsorption, le point de charge nulle (pH_{PZC}) présenté dans la figure III.10 de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ a été déterminé à 4.5 ± 0.1 , tandis que pour Na-Bt, ce point a été défini à 3.8 ± 0.1 par la méthode d'addition solide [64].

A des valeurs de pH plus faibles ($< 4,5$ et/ou $3,8$), les ions Cu(II) en solution sont repoussés par la surface chargée positivement des deux adsorbants ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ et Na-Bt). De plus, de nombreux ions H_3O^+ sont présents dans la solution à faible pH, qui entrent en compétition avec le Cu(II) pour les sites d'adsorption, réduisant ainsi l'adsorption des ions chargés positivement [65].

Au-dessus de ce pH ($> 4,5$ et/ou $3,8$), les particules $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ et Na-Bt acquièrent des charges de surface O^- négatives, ce qui entraîne une attraction électrostatique plus forte pour le métal cationique Cu(II) [64].

Par conséquent, la quantité d'adsorption de Cu(II) par $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ et Na-Bt augmente en raison de l'attraction électrostatique entre les ions Cu(II) et la surface chargée négativement de l'adsorbant [65]. De plus, dans ces conditions, l'adsorption de Cu(II) augmente lorsque les ions Cu(II) se combinent avec les ions OH pour former des précipités [65].

II.4. Effet de la concentration initiale du Cu(II)

L'effet de la concentration initiale du métal a été étudié dans une gamme de concentrations de 5 à 100 ppm. Une masse de 0,01 g d'adsorbant approprié a été ajoutée à un volume de 5 ml de chaque concentration initiale de la solution métallique et agitée jusqu'à ce que le temps d'équilibre soit atteint. La figure III.11 montre l'effet de la concentration initiale de Cu(II) sur la capacité d'adsorption du $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ et du Na-Bt .

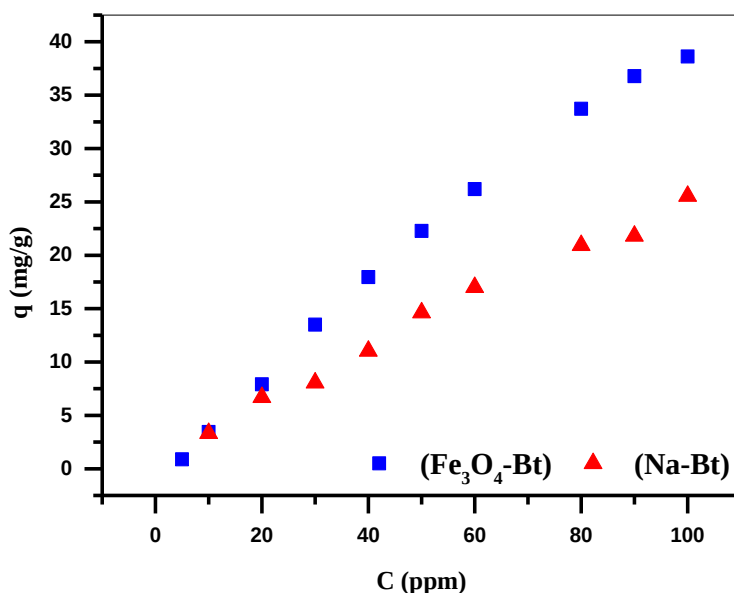


Figure III.11 : Évolution de la quantité d'adsorption sur la bentonite magnétique et la bentonite sodique en fonction des concentrations initiales de cuivre.

($V=5\text{mL}$; $m=0,01\text{g}$; $t_{\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}}=10\text{min}$; $t_{\text{Na-Bt}}=30\text{min}$; $\Phi= 300\text{ tpm}$; $T= (18\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$).

On constate que q_e a fortement augmenté de 0,89 à 38.62 mg.g⁻¹ pour Cu(II) avec la bentonite magnétique, tandis que celui de Cu(II) avec la bentonite sodique était de 3.33 à 25.54 mg.g⁻¹. La tendance est celle de l'augmentation progressive de l'interaction électrostatique entre les ions du cuivre et les sites actifs absorbants. De plus, cela peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que la concentration en ions métalliques augmente, de plus en plus de sites d'adsorption sont couverts. En outre, des concentrations initiales plus élevées conduisent à une augmentation de l'affinité des ions cuivre vers les sites actifs [66].

II.5. Isothermes d'adsorption du Cu(II)

Dans ce travail, trois modèles d'adsorption sont testés : l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).

II.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir indique qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant, que tous les sites d'adsorption sont identiques avec la même énergie et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées. L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (\text{III. 6})$$

L'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (\text{III. 7})$$

La forme de l'isotherme peut être employée pour prédire si le système d'adsorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut se traduire par un facteur sans dimensions (R_L), également appelé facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [37] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{III. 8})$$

Les constantes (q_m et K_L) peuvent être déterminées graphiquement, après une linéarisation de la relation de Langmuir suivant l'équation (III.7) [17]

En traçant la variation du rapport C_e/q_e en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $\{ \frac{1}{(q_m \cdot K_L)} \}$. L'application de l'équation linéarisée de Langmuir aux résultats obtenus pendant l'étude de l'influence des concentrations initiales de Cu(II) sur les quantités de Cu(II) adsorbées par gramme de bentonite magnétique et de bentonite sodique a donné la figure III.12 :

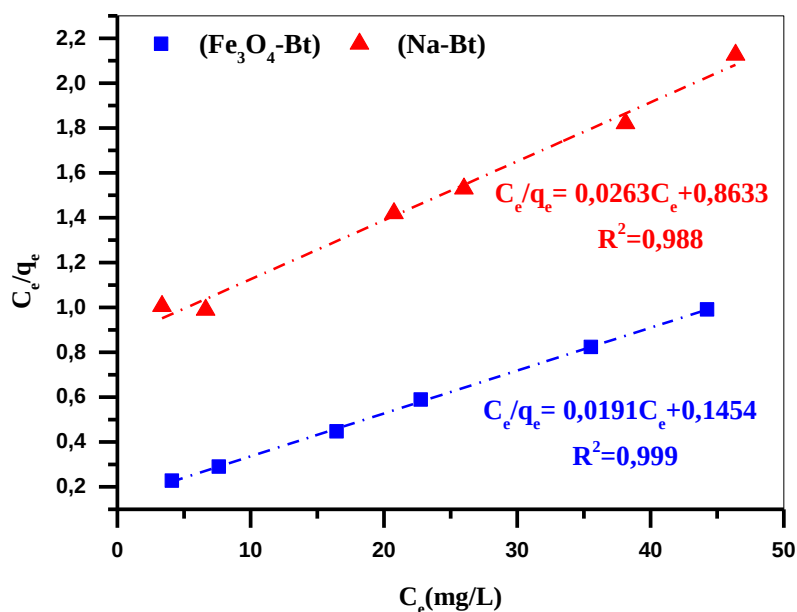


Figure III.12 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption Cu(II).

Les capacités d'adsorption maximales q_m du Cu(II) et la constante de Langmuir K_L pour ce dernier sont déterminées à partir de la courbe C_e/q_e en fonction de C_e .

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Langmuir est de 0,999 pour la bentonite magnétique et de 0,988 pour la bentonite sodique. Les valeurs de q_m et K_L sont respectivement de 52.25 mg/g et 0.132 L/mg pour la bentonite magnétique ainsi de 38.02 mg/g et 0.031 L/mg pour la bentonite sodique.

Le calcul de R_L qui est un facteur sans dimension, appelé facteur de séparation nous a donné une valeur de 0.13 pour la bentonite magnétique et de 0.39 pour la bentonite sodique. Ces deux valeurs sont comprises entre le 0 et le 1 ce qui nous permet de dire que l'adsorption du Cu(II) est favorable.

II.5.2. Isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est adapté à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouche sur une surface hétérogène ; suggère que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Freundlich suppose également que les sites actifs de grande affinité sont occupés en premier. L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{III. 9})$$

L'équation de Freundlich peut être linéarisée comme suit :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_f + \frac{1}{n_f} \text{Ln} C_e \quad (\text{III. 10})$$

Où K_F et $1/n_f$ sont les constantes de Freundlich.

L'application de l'équation de Freundlich à nos résultats expérimentaux, de l'étude de l'influence des concentrations initiales en Cu(II) sur la capacité de sorption (q_e) a donné les résultats présentés dans la figure III.13 :

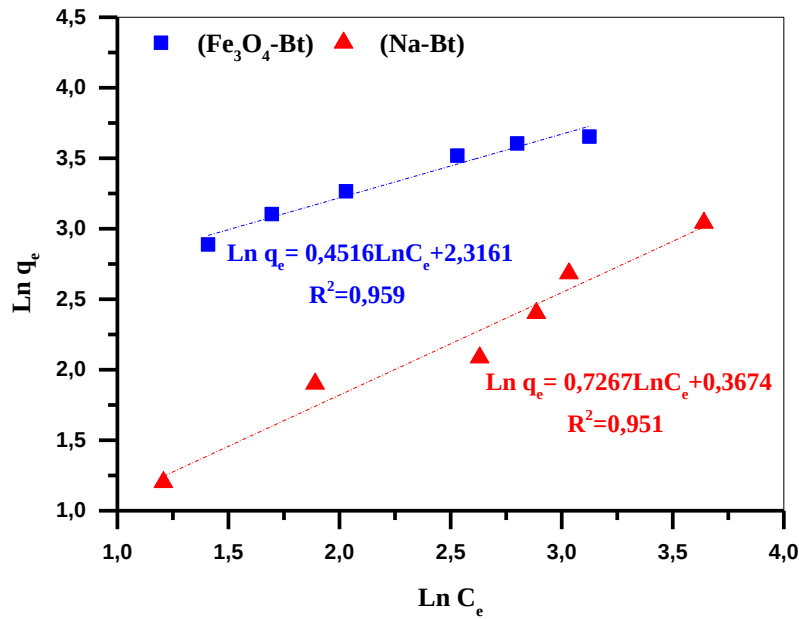


Figure III.13 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption Cu(II).

Les constantes K_F et n_f sont déterminées graphiquement à partir de la courbe de l'expression linéaire de Freundlich, qui sont respectivement de 10.14 L/g et 2.214 pour la bentonite magnétique ; et ils sont de 1.444 L/g et 1.376 pour la bentonite sodique.

Le coefficient de corrélation (R^2) pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Freundlich est de 0,959 pour la bentonite magnétique et de 0,951 pour la bentonite sodique.

II.5.3 : Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement utilisée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [67].

L'isotherme D-R a été décrite par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{III. 11})$$

La forme linéaire de l'équation est donnée comme suite :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{III. 12})$$

Avec :

β : constante liée à l'énergie d'adsorption

q_m : capacité de saturation (mg/g)

ε : constante d'isotherme de Dubinin-Radushkevich estimée comme suite :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{III. 13})$$

L'énergie d'activation peut être calculée selon l'équation suivante :

$$E = (-2\beta)^{-0.5} \quad (\text{III. 14})$$

Les résultats sont illustrés sur la figure III.14 :

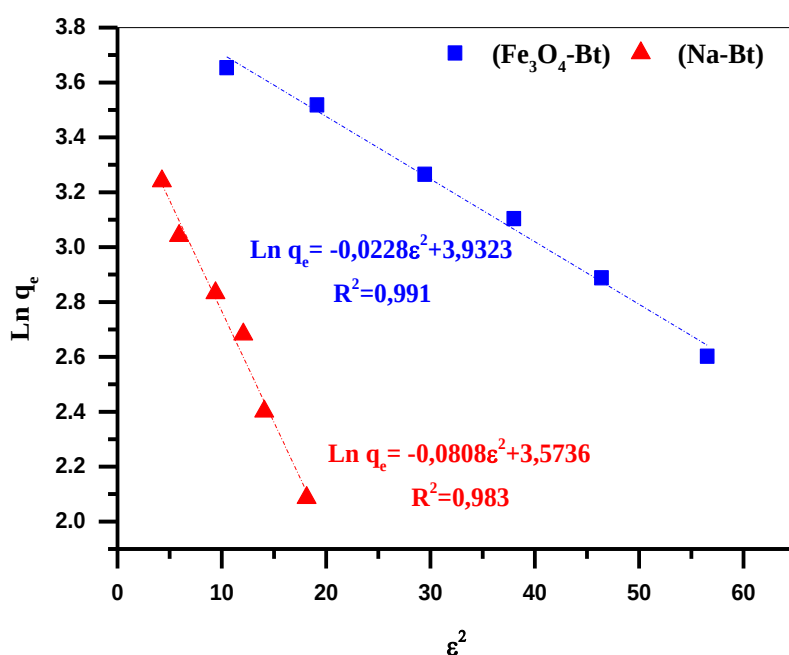


Figure III.14 : Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'adsorption Cu(II).

La constante liée à l'énergie d'adsorption β pour le métal Cu(II) est déterminée graphiquement à partir de la courbe de l'expression linéaire de Dubinin-Radushkevich, elle est de 0.023 mol²/kJ² pour la bentonite magnétique ; et de 0.081 mol²/kJ² pour la bentonite sodique.

De plus, les énergies moyennes d'adsorption de Cu(II) sur la Fe₃O₄-Bt et Na-Bt sont respectivement de 4.662 kJ/mol et 2.484 kJ/mol.

Le coefficient de corrélation (R^2) pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Dubinin-Radushkevich est de 0,991 pour la bentonite magnétique et de 0,983 pour la bentonite sodique.

Le modèle le mieux adapté et l'applicabilité des équations d'adsorption ont été évalués en fonction des valeurs du coefficient de corrélation (R^2). Les paramètres des isothermes d'adsorption du métal Cu(II) sur la bentonite magnétique et la bentonite sodique sont calculés et présentés dans le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Coefficients de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du métal Cu(II) sur les deux adsorbants.

Adsorbants	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			Modèle de D-R		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R_L	R^2	K_F (L/g)	n_F	R^2	E (kJ/mol)	β (mol ² /kJ ²)	R^2
Fe₃O₄-Bt	0.132	52.25	0.13	0.999	10.14	2.214	0.959	4.662	0.023	0.991
Na-Bt	0.031	38.02	0.39	0.988	1.444	1.376	0.951	2.484	0.081	0.983

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 ajustées à l'aide du modèle de Langmuir sont de 0,999 et 0,988 pour Cu(II) respectivement sur les deux adsorbants, tandis que les valeurs R^2 du modèle de Freundlich sont de 0,959 pour Fe₃O₄-Bt et 0.951 pour Na-Bt.

Ces valeurs suggèrent en outre que l'adsorption correspond mieux au modèle de Langmuir. De plus, comme l'indique le tableau III.5 la valeur évaluée de la capacité d'adsorption monocouche maximale modifiée (q_{max}) du modèle de Langmuir est de 52.25 mg/g pour l'adsorption du Cu(II) sur la bentonite magnétique et 38.02 mg/g pour l'adsorption sur la bentonite sodique. Donc, on pourra conclure que l'adsorption de Cu(II) sur Fe₃O₄-Bentonite et Na-Bentonite a suivi un mécanisme d'adsorption monocouche.

Puisque les valeurs de R_L indiquées dans le tableau III.5 sont comprises entre 0 et 1 pour l'adsorption sur les deux adsorbants, cette dernière est donc favorable.

Pour le modèle de D-R, on a trouvé que les valeurs de E pour le métal Cu(II) sur les deux adsorbants sont $< 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui signifie que le processus d'adsorption est une adsorption physique [64].

II.6. Etude thermodynamique

L'effet de la température a été étudié en réalisant des extractions à différentes températures : 13°, 20°, 30°, 40° et 50°. Cette étude nous a permis de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) pour l'extraction de Cu(II) par les deux types adsorbants.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures III.15 :

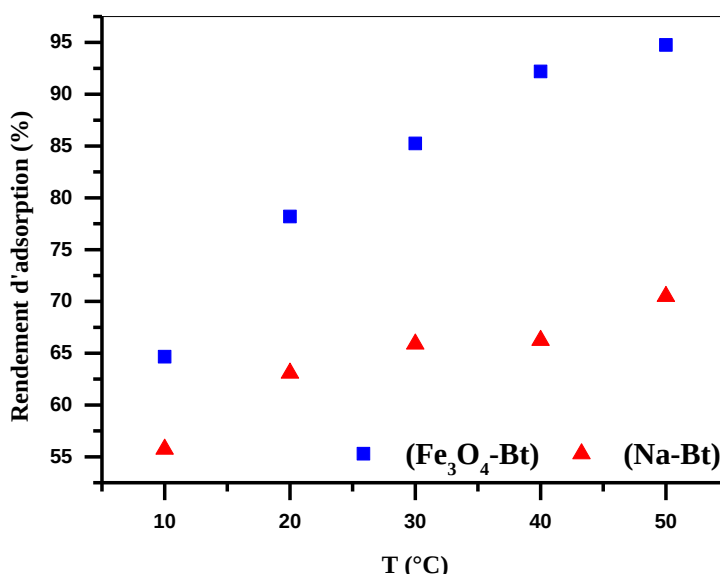


Figure III.15 : Effet de la température sur le rendement d'extraction du Cu(II) par les deux types d'adsorbants. $[Cu(II)]_0 = 50 \text{ ppm}$; $m = 0,01 \text{ g}$; $V = 5 \text{ mL}$; $\Phi = 300 \text{ rpm}$.

La figure III.15 montre que l'augmentation de la température favorise l'extraction du cuivre (II), de 64,66 % à 94,76 %, lorsque la température de la bentonite magnétique passe de 13°C à 50°C. Cette augmentation peut s'expliquer par l'expansion de la bentonite sous l'effet de la chaleur, où l'on peut augmenter la surface poreuse de cette dernière, ce qui nous assure la meilleure extraction. Cette augmentation peut également s'expliquer par la vitesse de diffusion du Cu(II) vers les sites actifs de la bentonite magnétique sous l'influence de l'augmentation de la température. Également pour la bentonite sodique le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 55,73 % à 70,49 %.

Comme il est mentionné précédemment, et en utilisant les résultats de l'effet de température sur l'extraction de Cu(II), on peut déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG). La relation de l'enthalpie libre est donnée par les deux relations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III. 15})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{III. 16})$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III. 17})$$

R : la constante des gaz parfait,

K_d : le coefficient de distribution de Cu(II) entre la phase aqueuse et la phase solide.

Dans notre travail le K_d va être calculé avec la relation suivante :

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{III. 18})$$

C_i : la concentration initial de Cu(II), 50 ppm = 0.787 mol/L.

C_e : la concentration à l'équilibre (M).

V : le volume de la solution utilisée, 5 mL.

m : la masse de des adsorbants utilisée, (0.01g).

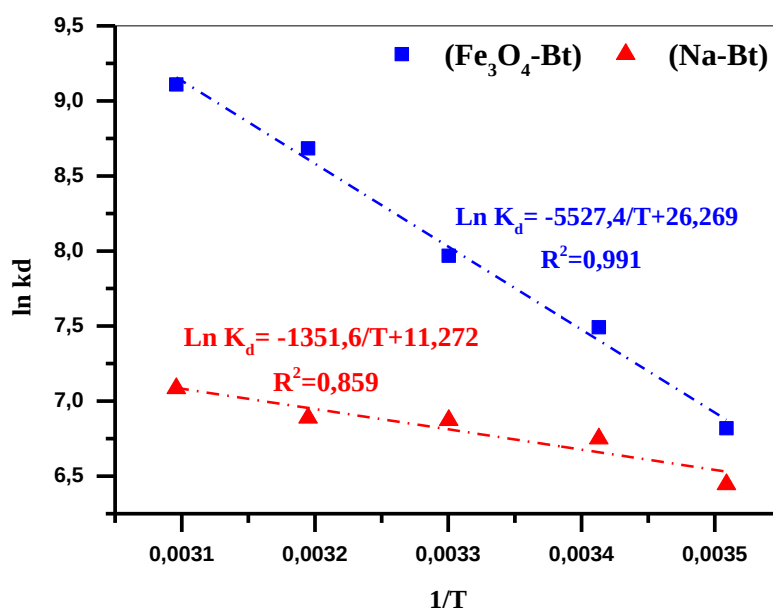


Figure III.16 : L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction de Cu(II) par les deux adsorbants. $[Cu(II)]_0 = 50\text{ppm}$; $m = 0,01\text{ g}$; $V = 5\text{mL}$; $\Phi = 300\text{ tpm}$.

Les valeurs de ΔH et ΔS ont été calculées à partir de la pente et de l'intersection des parcelles de Van't Hoff, respectivement. Elles sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Les paramètres d'adsorption thermodynamique de Cu(II) sur le $Fe_3O_4\text{-Bt}$ et $Na\text{-Bt}$.

Adsorbants	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)				
			285K	293K	303K	313K	323K
Fe₃O₄-Bt	45.95	218.40	-16.16	-18.25	-20.07	-22.60	-24.46
Na-Bt	11.24	93.71	-15.27	-16.44	-17.31	-17.93	-19.03

Les valeurs négatives du changement d'énergie libre de Gibbs, ΔG indiquent que le processus d'adsorption pour les échantillons des adsorbants est thermodynamiquement faisable et spontané [68].

Les valeurs positives de ΔH indiquent le comportement endothermique de la réaction d'adsorption des ions Cu(II) et suggèrent qu'une grande quantité de chaleur est consommée pour transférer les ions Cu(II) de la phase aqueuse vers la phase solide. Les ions de métaux de transition doivent abandonner une plus grande part de leur eau d'hydratation avant de pouvoir pénétrer dans les cavités plus petites. Cette libération d'eau des cations divalents se traduirait par des valeurs positives de ΔS . Ce mécanisme d'adsorption des ions Cu(II) est également soutenu par les valeurs positives de ΔS , qui montrent que les ions Cu(II) sont moins hydratés dans les couches de bentonite que dans la solution aqueuse. En outre, la valeur positive de ΔS indique le désordre accru dans le système avec des changements dans l'hydratation des cations Cu(II)-adsorbants [68].

Des chercheurs ont noté qu'une valeur ΔS positive se produit à la suite de la redistribution de l'énergie entre l'adsorbat et l'adsorbant. Avant que l'adsorption ne se produise, les ions de métaux lourds près de la surface de l'adsorbant seront plus ordonnés que dans l'état adsorbé ultérieur et le rapport des ions de métaux lourds libres aux ions interagissant avec l'adsorbant seront plus élevés que dans l'état adsorbé [68].

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce mémoire est de mener à une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de Cu(II) à partir d'une solution aqueuse sur bentonite naturelle et magnétique. Cette étude est réalisée en vue de la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds tels que le cuivre. Afin d'optimiser les conditions de sorption du métal « Cuivre » par la bentonite sodique et la bentonite magnétique, différents paramètres ont été étudiés. Ce qui nous a permis de conclure que :

- L'étude cinétique d'adsorption du cuivre a montré que l'équilibre d'adsorption a été atteint après 10 minutes pour la bentonite magnétique et 30 minutes pour la bentonite sodique. Les coefficients de corrélation (R^2) qui sont de 0.998 pour la bentonite sodique et 0.999 pour la bentonite magnétique indiquent que le modèle de pseudo-second ordre peut être appliqué pour définir la cinétique d'adsorption pour les deux types de bentonites puisqu'il montre clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus.
- L'étude de l'effet du pH montre que le comportement d'adsorption du métal par Na-Bentonite et Fe_3O_4 -Bentonite dépend du pH de la solution. Le point de charge nulle « zéro » (PZC) de la bentonite sodique est déterminé à 3.8 tandis que la valeur de pH_{pzc} est de 4.5 pour la bentonite magnétique. De plus, le meilleur rendement d'extraction du Cu(II) a été obtenu à un pH compris entre 5 et 6 pour les deux adsorbants due à l'attraction électrostatiques entre la surface de la bentonite et les ions de cuivre (II).
- L'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Cu(II) par les deux types d'adsorbants. Une adsorption monocouche est suggérée pour l'adsorption des ions de cuivre par la bentonite magnétique ($q_{\text{max}} = 52.25 \text{ mg/g}$) et sodique ($q_{\text{max}} = 38.02 \text{ mg/g}$).
- Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'adsorption est spontané thermodynamiquement. Ainsi que les valeurs positives de ΔH montrent le comportement endothermique de la réaction d'adsorption des ions Cu(II). En outre, les valeurs positives de ΔS indiquent le désordre accru dans le système avec des changements dans l'hydratation des cations Cu(II)-adsorbants.

D'après les résultats obtenus dans chaque étude, l'extractant magnétique utilisé dans ce mémoire est un matériau très efficace pour l'adsorption et l'immobilisation des métaux lourds. Le défi n'est pas encore atteint, les travaux menés dans le cadre de ce mémoire ouvrent une direction de recherche qui mérite à notre avis, d'être approfondie.

Références :

- [1] Shabani, E., Salimi, F., Jahangiri, A. (2019). *Removal of arsenic and copper from water solution using magnetic iron/bentonite nanoparticles (Fe₃O₄/bentonite)*. Silicon, 11(2), 961-971.
- [2] Bentahar, Y. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* (Thèse de doctorat, Université Côte d'Azur, France).
- [3] Bouazza, F., Benguella, B. (2019). *Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose*. (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [4] Fatiha, M., Belkacem, B. (2017). *Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen*. (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [5] Oukebdane, K., Belyouci, O., Didi, M. A. (2018). *Liquid-solid adsorption of Cd (II) by maghemite*. Current Nanomaterials, 3(2), 95-102.
- [6] Mokadem, Z., Saidi-Besbes, S. (2018). *Synthèse de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées Application pour la complexation des métaux*. (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [7] Attab, S., (2013) *Amélioration de la qualité microbiologique des eaux epurees par boues activées de la station d'épuration haoud berkaoui par l'utilisation d'un filtre à sable local*, (mémoire de Magister, Université Ouargla, Algérie).
- [8] Pour, M. D. F. D. E. (2019). *Contribution a l'etude de l'etat de pollution d'un canal de collecteur des eaux usees dans la cua* (Thèse de doctorat, Université d'Antananarivo, Madagascar).
- [9] Rabeh, A. A. (2012). *Elimination des métaix lourds (Cd, Pbn Cr, Zn et As) des eaux usées industrielles et naturelles par le procédé d'infiltration-percolation*. (Thèse de doctorat, Université d'Agadir, Maroc).
- [10] WWAP (Programme mondial pour l'évaluation des ressources en eau). (2017). *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau. Les eaux usées – Une ressource inexploitée*. UNESCO, Paris, France.
- [11] Tebib, F., Kalloum, S. (2020). *Evaluation des performances épuratoires de la STEP de Groupement Reggane Nord GRN* (Thèse de doctorat, Université d'Adrar, Algérie).
- [12] Benkaddour, B. (2018). *Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie)* (Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France).
- [13] Tarik Ainane, (2001), *Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes Cystoseira tamariscifolia et Bifurcaria bifurcata*, (Thèse doctorat, Université Hassan II – Casablanca, Maroc).
- [14] Marzougui, Z. (2016). *Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption* (Thèse de doctorat, Université de Lyon, France).
- [15] Arris S. (2008). « *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale* ». (Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie).
- [16] D. C.Adriano, (1986), *Trace elements in the environment*. Springer Verlag, New York.
- [17] Belyouci, O. (2018), *Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du Praseodymium et du cadmium. Optimisation des procédés* (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).

- [18] Mourad Ferhat, (2012), *Co-Adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculant minéral et biologique*, (mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie).
- [19] Khelifi, O. (2018). *Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration* (Thèse de Doctorat, Université de Guelma, Algérie).
- [20] Maibeche, T., Bezzi, A. N., Hammar, A. (2020). *Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants Etude bibliographique* (Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie).
- [21] Bouchekara, M., Bendraoua, A., Kacha, S., Benyoucef, A., Belatoui, A., Ghelamallah, M., (2018) *Elaboration et caractérisation de matériaux poreux à base d'argile modifiée. Application à la rétention de polluants*, (Thèse de doctorat, Université de Mascara, Algérie).
- [22] Belbachir.K, (2011), *Extraction du Bi(II) et du Cu(II) par la résine XAD 1180 imprégnée par le D2EHPA. Optimisation du procédé*, (Thèse de magister Université de Tlemcen, Algérie).
- [23] Georges Bertru, Marc Le Saout et Yvon Gueune, (1986), *Toxicité du cuivre vis à vis de Microcystis aeruginosa Kütz. et d'Aphanizomenon flos-aquae Ralfs*. International Review of Hydrobiology, 71(6) 841-849.
- [24] Miraoui, A, (2016), *Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques* (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [25] Desjardins.R, (1990), *le traitement des eaux* 2ème édition, ISBN 978-2-553-00643-2, Montréal (Canada).
- [26] Nora Sedira, (2013), *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*. (Mémoire de Magister, Université Souk-Ahras, Algérie).
- [27] Khenfoussi, M., Boulghiti, C., Arroussi, A. (2019). *Dépollution des eaux usées par un biosorbant* (Thèse de doctorat, Université d'Adrar, Algérie).
- [28] Low K. S., Lee C. K., Kong L. Y. (1998). *Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth*, Journal of Chemical Technology et Biotechnology, 72, 67-73.
- [29] Weng C. H., Tsai C. Z., Chua S. H., SHARMA Y. C. (2007). *Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay*, Separation and Purification Technology, 54, 187-197.
- [30] Mehrorang, Ghaediet al. (2021). *"Fundamentals of Adsorption Technology."* Interface Science and Technology, vol. 33, Elsevier
- [31] Belbachir, I. (2018). *Modification de la Bentonite de Maghnia et application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds* (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [32] M .Abbas., (2015), *«Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux»*, (Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Algérie).
- [33] Nandi, B. K., Goswami, A., Purkait, M. K. (2009). *Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin*. Journal of hazardous materials, 161(1), 387-395.
- [34] H. Aksas, (2013), *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*, (Thèse de doctorat, Université Boumerdes ; Algérie).
- [35] Amirouche. L, (2011), *Etude de pouvoir de sorption de Cuivre (II), de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*, (Thèse de magister, Université de Tizi-ouzou, Algérie).

- [36] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007). *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied geochemistry, 22(2), 249-275.
- [37] Dali, Nacer. (2021). *Influence des cations échangés sur la Modification Structurale des Argiles et des Bentonites*. (Thèse de doctorat, Université de Mascara, Algérie).
- [38] Nandiyanto, A. B. D., Girsang, G. C. S., Maryanti, R., Ragadhita, R., Anggraeni, S., Fauzi, F. M., ... Al-Obaidi, A. S. M. (2020). *Isotherm adsorption characteristics of carbon microparticles prepared from pineapple peel waste*. Communications in Science and Technology, 5(1), 31-39.
- [39] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, (2007), *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters*, Hazardous Materials, 147, 381-394.
- [40] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, (2007), *Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics*, Journal of Hazardous Materials, 141, 77– 85.
- [41] G.Romero, V.Peralta E.Rodriguez, M. Delgado and T. J.L.Gardia.; (2006), *Potential of Agave lchuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies*. Bioresour.technol; 97 (1); 178-182.
- [42] El Arfaoui Benaomar.A, (2010), *Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires*, (Thèse de doctorat Université de Reims, France).
- [43] H, Bendiaf. (2014). *Adsorption du Thorium (IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisée par la maghémite*. (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [44] Djebbar, M. (2014). *Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants*. (Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie).
- [45] Boudchicha, M. R. (2010). *Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolomite* (Thèse de doctorat, Université de Batna, Algérie).
- [46] Caillère S., Hénin S.and M.Rautureau (1982), *Minéralogie des argiles*, 2ème édition, Masson.
- [47] Maghni, A. (2020). *Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structurale. Application dans l'élimination de colorants industriels* (Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie).
- [48] S.I. Marras, (2007), « *Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration* », Journal of Colloid and Interface Science 315p520-527.
- [49] Derrouche nee Touileb, F. (2007). *Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales* (Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Algérie).
- [50] Bouazza, F, (2019) *Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose* (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [51] F. Orlyé, (2008), *Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif*, (Thèse de doctorat, Université de Paris, France).
- [52] Ngomsik.A, (2006), *Nouveau concept de séparation à base de nanoparticules magnétiques*, (Thèse de doctorat, Université de Paris, France).

- [53] Ciuculescu.E, (2007), *Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille*, (Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France).
- [54] Cecile.G, (2004), *Colloïdes magnétiques : auto-organisation et applications biologiques* ; (Thèse de doctorat, Université de Paris, France)
- [55] M.J. Kassim, A. Pizzi; (2009) ; «*Characterization and performance of Rhizophora apiculata mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II)* », Industrial Crops and Products, 30 152–161.
- [56] Djelloul, B., Driss, A., Djillali, B. (2014). *Adsorption du cuivre Cu (II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien*, Revue science des matériaux, 2352-9954.
- [57] R. Quadeer, J. Hanif., (1994), «*Kinetics of Zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions*’, Carbon», 32(8), p1433.
- [58] C. Airoldi, S. A. M. Critter., (1997), «*Thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na*’, Clays and clay Minerals» 45 (2) , P125.
- [59] P.M. Boonekamp, C.W.G.M. Lowik, L.J.A. Van der Wee-pals, M.M.L. Van wijkVan Lennep, O.L.M. Bijvoet, (1987), *The use of bisphosphonates in the treatment of osteoporosis*. Journal of Bone and Mineral Research, 2, 29–42.
- [60] Zahaf, Faiza. (2017). *Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants*, (Thèse de doctorat, Université de Mascara, Algérie).
- [61] N. Ferrah, (2013), *Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III)*, (Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie).
- [62] O. Abderahim, N. Ferrah, M.A. Didi, D. Villemine., (2011), «*A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin*», J Radioanal Nucl Chem 290: 267– 275.
- [63] S. Saygideger, O. Gulnaz, S. Istifli, N. Yucel., (2005), «*Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: effect of physicochemical environment*», J Hazard Mater 126: 96– 104.
- [64] Oukebdane, K., Necer, I. L., Didi, M. A. (2022). *Binary comparative study adsorption of anionic and cationic Azo-dyes on Fe3O4-Bentonite magnetic nanocomposite: Kinetics, Equilibrium, Mechanism and Thermodynamic study*. Silicon, 1-14.
- [65] Zou, C., Jiang, W., Liang, J., Sun, X., Guan, Y. (2019). *Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption on magnetic bentonite*. Environmental Science and Pollution Research, 26(2), 1315-1322.
- [66] Tumin, N. D., Chuah, A. L., Zawani, Z., Rashid, S. A. (2008). *Adsorption of copper from aqueous solution by Elais Guineensis kernel activated carbon*. Journal of Engineering Science and Technology, 3(2), 180-189.
- [67] Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M, DADA, O, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich (2012), *Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk*, Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC),3,38-45.
- [68] Koyuncu, H., Kul, A. R. (2014). *An investigation of Cu (II) adsorption by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study*. Journal of environmental chemical engineering, 2(3), 1722-1730.

ملخص

في الآونة الأخيرة، هناك اهتمام كبير بإزالة تلوث المياه بسبب تطبيقه في جميع المجالات، مما دفع العديد من الباحثين لإجراء دراسات حول العديد من التقنيات من أجل القضاء على بعض الملوثات القابلة للذوبان في النفايات السائلة مثل "الامتزاز". الهدف من هذه الدراسة هو استخلاص معدن "النحاس" بتقنية الاستخلاص السائل والصلب. باستخدام اثنين من المستخلصات الصلبة والمغناطيسية "بنتونايت الصوديوم والبنتونايت المغناطيسي". مجموعة من العوامل أخذت بعين الاعتبار خلال هذه الدراسة كزمن المزج، عامل الحموضة وتأثير التركيز الأولي... إلخ. يتم البحث عن أداء المستخلص المغناطيسي من خلال دراسة الجوانب الحركية والديناميكية الحرارية والانتشارية لامتصاص أيون المعدن Cu(II). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المستخرج المغناطيسي المستخدم في عملنا هو مادة فعالة للغاية لامتزاز حركة المعادن الثقيلة وشلها.

الكلمات المفتاحية: استخراج سائل صلب، امتزاز، مستخرج مغناطيسي، بنتونايت، نحاس.

Résumé

Récemment, il y a un intérêt considérable pour la dépollution de l'eau du a son application dans tous les domaines, cela a motivé plusieurs chercheurs à faire des études sur plusieurs techniques afin d'éliminé certains polluants solubles dans les effluents tel que l'adsorption. L'objectif de cette étude est l'extraction du métal « Cuivre » par la technique d'extraction liquide-solide. En utilisant deux extractants solides « bentonite sodique et bentonite magnétique ». Des paramètres ont été étudiés tels : le temps d'équilibre, effet de la concentration initial, effet de pH...etc. La performance d'extractant magnétique est recherchée en étudiant les aspects cinétiques, thermodynamiques et diffusionnels de sorption de l'ion métallique Cu(II) dans les phases solides. Les résultats obtenus montrent que l'extractant magnétique utilisé dans notre travail est un matériau très efficace pour adsorber et immobiliser les métaux lourds.

Mots clés : Extraction liquide-solide, adsorption, extractant magnétique, bentonite, cuivre.

Abstract

Recently, there has been considerable interest in the depollution of water due to its application in all fields, which has motivated several researchers to study several techniques in order to eliminate certain soluble pollutants in effluents such as adsorption. The objective of this study is the extraction of the metal « Copper » by the technique of liquid-solid extraction. Using two solid and magnetic extractants « sodium bentonite and magnetic bentonite ». Parameters have been studied such as: equilibrium time, effect of initial concentration, effect of pH...etc. The performance of magnetic extractant is researched by studying the kinetic, thermodynamic and diffusional aspects of sorption of the metal ion Cu(II) in the solid phases. The results obtained show that the magnetic extractant used in our work is a very effective material for adsorbing and immobilizing heavy metals.

Keywords: Liquid-solid extraction, adsorption, magnetic extractant, bentonite, copper.