



ADSORPTION DES IONS Cu^{2+} SUR UN CHARBON ACTIF EN POUDRE ET UNE BENTONITE SODIQUE

ADSORPTION OF Cu^{2+} IONS ON POWDER ACTIVATED CARBON AND A SODIQUE BENTONITE

OUAKOUAK. AK¹, YUCEF L².

¹ Département d'Hydraulique, Université d'El Oued, El Oued, Algérie.

² Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS –
Université de Biskra, B.P. 145, R.P., Biskra, Algérie.

ouakouakk@yahoo.fr ; lyoucef2@yahoo.fr

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité de rétention des cations Cu^{2+} par adsorption sur un charbon actif en poudre (CAP) et sur la bentonite de Maghnia à l'état brut (Bb). Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de cuivre en eau distillée.

Nos essais ont montré que la rétention de cuivre sur le CAP et la Bb est un phénomène réversible. Les rendements d'élimination de cuivre sont acceptables, et le maximum d'efficacité a été atteint après 4 heures pour le CAP et après 20 minutes en utilisant la Bb. La cinétique d'adsorption peut être décrite de façon plus appropriée par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

En outre, le pH de traitement influe sur le procédé d'adsorption et le rendement est amélioré avec l'augmentation de pH. La quantité de cuivre adsorbée augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (0,5 à 8 g/l). L'adsorption de cuivre suit les lois de Langmuir, Freundlich, BET et de Dubinin–Radushkevich. La quantité adsorbée est améliorée avec l'augmentation de la teneur initiale en cuivre (1 à 10 mg/l) en utilisant le CAP et la Bb.

Mots clés : cuivre, adsorption, charbon actif en poudre, bentonite.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the effectiveness of retention of cations Cu^{2+} by adsorption on a powder activated carbon (CAP) and on non-treated bentonite of Maghnia (Bb). The treated solutions are synthetic solutions of copper in distilled water.

Our tests have shown that the retention of copper on the PAC and the Bb is a reversible phenomenon. The copper removal efficiencies are acceptable, and the maximum efficiency was reached after 4 hours for PAC and after 20 minutes using the Bb. Kinetic adsorption can be described more appropriately by the kinetic model of pseudo-second order.

In addition, the pH of treatment affects the adsorption procedure and performance improved with increasing pH. The copper amount adsorbed increases with the increase of the dose of the adsorbent (0.5 to 8 g/l). The adsorption of copper follows the laws of Langmuir, Freundlich, BET and Dubinin-Radushkevich. The amount adsorbed is improved with the increase of the initial content of copper (1 to 10 mg/l) using the CAP and the Bb.

Key words: copper, adsorption, powder activated carbon, bentonite.

INTRODUCTION

La contamination des sources d'alimentation en eau par les métaux lourds peut affecter de façon dangereuse la santé publique et l'environnement. Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration. Ils peuvent être distingués des autres polluants, car ils ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants (An et al, 2001).

Parmi ceux-ci, on cite le cuivre qui est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. Il est principalement utilisé comme un métal ou un alliage et est également présent dans les fongicides et les algicides.

Quel que soit leur origine, la consommation de cuivre crée un stress dans les voies gastro-intestinales et respiratoires. Des niveaux excessifs peuvent endommager le foie et les reins, et peuvent être responsables de l'anémie ou de toxicité développée (Bhattacharyya et Gupta, 2011).

L'OMS fixe une teneur maximale de 2 mg/l de cuivre dans les eaux de consommation (OMS, 2004). Par contre, La directive des communautés européennes (CEE) indique un niveau guide de 0,1mg/l (Potelon et Zysman,

1998). Les normes américaines retiennent comme valeur limite 1mg/l (Rodier, 1996).

La réduction de taux de cuivre dans les eaux naturelles constitue une préoccupation majeure, afin de se conformer aux normes de potabilité et d'éviter tout risque sanitaire lié à la toxicité de ce polluant.

Diverses méthodes ont eu pour objectif la séparation du cuivre des solutions aqueuses. Elles sont basées sur la précipitation chimique, l'échange ionique, l'osmose inverse, le traitement électrochimique, ou des procédés membranaires. L'application de ces processus est souvent limitée en raison de contraintes techniques ou économiques (Veglio et al, 2003). Les procédés d'adsorption ont prouvé leurs efficacité pour l'élimination des métaux lourds (Abollino et al, 2003 ; Achour et Youcef, 2003 ; Youcef et Achour, 2006, Achour et al, 2015 ; Larakeb, 2015 ; Larakeb et al, 2015; Bouhamed et al, 2012).

Actuellement, les charbons actifs et les argiles sont largement employés comme des adsorbants. En effet, le charbon actif constitue un support très puissant pour la rétention d'une gamme large de polluants, cette capacité d'adsorption liée au développement de leur fabrication.

Les bentonites sont des argiles riches en montmorillonite qui peuvent être efficacement utilisés comme adsorbants pour la rétention de nombreux polluants. Elles sont disponibles, moins coûteuses, et ont une capacité importante de l'échange ionique avec une surface spécifique importante.

Ce travail a pour but d'étudier la possibilité de l'adsorption des ions cuivre sur le charbon actif en poudre (CAP) et sur la bentonite brute de Maghnia (Bb), en examinant le pouvoir adsorbant de deux matériaux. Les solutions traitées sont des solutions synthétiques des Cu^{2+} en eau distillée en étudiant l'effet de quelques paramètres réactionnels (cinétique d'adsorption, effet de pH, la dose de l'adsorbant et la teneur initiale en Cu^{2+}).

MATERIEL ET METHODES

Solution mère de Cu^{2+}

Une solution mère de cuivre à 100 mg /l dans l'eau distillée a été préparée par utilisation du sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$). Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes dans l'eau distillée pour préparer des solutions étalons pour le dosage des ions cuivre, ainsi que pour la préparation des solutions synthétiques d'eau distillée utilisées au cours des essais d'adsorption.

Adsorbants utilisés

Pour la réalisation des essais d'adsorption de cuivre, nous avons utilisé un charbon actif en poudre (CAP) et une bentonite sodique à l'état brute (Bb), cette dernière est riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. Les caractéristiques physico-chimiques des deux adsorbants employés sont regroupées dans les tableaux 1, 2 et 3.

Tableau 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de CAP.

Produit	Surface spécifique (m ² /g)	granulométrie
laboratoire Riedel-de Haen	658	20 nm

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite brute Bb (ENOF, 2007).

Argile	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (méq/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Bb (Maghnia)	80	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5

Tableau 3 : Composition chimique de la bentonite brute Bb (ENOF, 2007).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO
58,61 %	21,18%	2,22%	1,50 %	1,23 %	1,05 %	5,33 %

Méthodes de dosage

Le dosage des ions Cu²⁺ dans les solutions testées a été réalisé par absorption atomique en utilisant un spectrophotomètre à émission de flamme (AA 6200, Shimadzu) à une longueur d'onde $\lambda = 324,8$ nm. L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série d'essais.

Pour la mesure du pH des échantillons d'eau, nous avons utilisé un pH-mètre HANNA pH 210 muni d'une électrode combinée (Bioblock Scientific).

Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption de cuivre ont été réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. On fait agiter la solution synthétique de l'eau distillée avec une masse de 2g pour les deux adsorbants. La séparation solide/liquide est réalisée par filtration sous vide sur une membrane de $0,45 \mu\text{m}$ de porosité. Ensuite, on a mesuré le pH de la solution et la teneur du Cu^{2+} résiduel pour chaque échantillon filtré.

Différents essais ont été effectués afin de permettre d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur l'adsorption des ions Cu^{2+} sur le CAP et la Bb, tels que : l'effet du temps d'agitation, l'influence du pH de traitement, l'effet de la masse de l'adsorbant et l'effet de la teneur initiale en cuivre.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude cinétique

Nous avons suivi la quantité des ions Cu^{2+} adsorbée par unité de l'adsorbant durant 6 heures de contact. La dose de l'adsorbant (CAP et Bb) était 2 g/l. Les essais de la cinétique ont été réalisés dans des béchers de un litre sans ajustement du pH pour les deux adsorbants testés en eau distillée.

A partir des résultats présentés sur la figure 1, on peut observer que l'adsorption des cations Cu^{2+} sur la Bb est très rapide, et le maximum de la quantité adsorbée ($Q_t = 2,14 \text{ mg/g}$) est atteint après 20 min d'agitation. Après ce laps de temps, la courbe cinétique démontre une réversibilité plus ou moins lente. Plusieurs études confirment la rapidité et la nature physique des réactions d'adsorption de cuivre par les argiles (Youcef et Achour, 2006 ; Youcef et al, 2011 ; Siéwé et al, 2015). Selon Veli et Alyuz (2007), les cations échangeables présents dans la structure de la bentonite peuvent être échangés par les cations Cu^{2+} dans la solution aqueuse. Le relargage des cations adsorbés peut se produire et il dépend de la valeur de pH (Youcef et Achour, 2006 ; Achour et Youcef, 2003 ; Youcef et al, 2011; Larakeb et al, 2015).

Par contre, pour le CAP la courbe cinétique indique une évolution lente de la quantité du Cu^{2+} fixée jusqu'à une valeur maximale de 2,2 mg/g après 4 heures de contact. Après ce point optimal, nous pouvons néanmoins remarquer une diminution du taux de rétention de cuivre, caractéristique d'une désorption. Plusieurs études ont montré que l'adsorption de cuivre est assez lente (de l'ordre de quelques heures) en utilisant les charbons (Tumin et al, 2008 ; Bohli et al, 2013 ; Venkatesan, 2014).

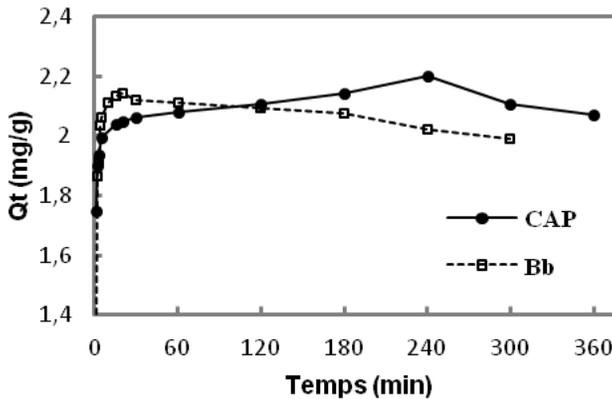


Figure 1 : Évolution de la quantité des cations Cu^{2+} adsorbés sur chaque adsorbant en fonction du temps d'agitation ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$, CAP = Bb = 2 g/l).

Le tableau 4, récapitule les résultats des quantités maximales adsorbées et des temps d'équilibre des essais d'adsorption de cuivre sur le CAP et la Bb.

Tableau 4 : Résultats optima des essais de la cinétique ; CA = Bb = 2 g/l.

Adsorbant	Cu^{2+} initiale (mg/l)	Cu^{2+} résiduelle (mg/l)	Qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
CAP	5	0,6	2,20	4 heures
Bb	5	0,72	2,14	20 min

La diminution de la quantité adsorbée au-delà du temps d'équilibre peut être expliquée par la saturation des sites d'adsorption de CAP et de Bb et/ou le relargage (une désorption) due à la nature des forces d'interaction physique.

Effet du pH

Nous avons réalisé les essais d'adsorption des Cu^{2+} (5mg/l) dans l'eau distillée sur CAP (2 g/l) et Bb (2 g/l). Le pH de traitement a été varié entre 4 et 9, en fixant un temps de contact de 20 min pour la Bb et 4 heures pour le CAP. Le pH a été maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N).

Les résultats obtenus (figure 2) ont montré une influence considérable de la valeur de pH sur la rétention de cuivre par le CAP et la Bb.

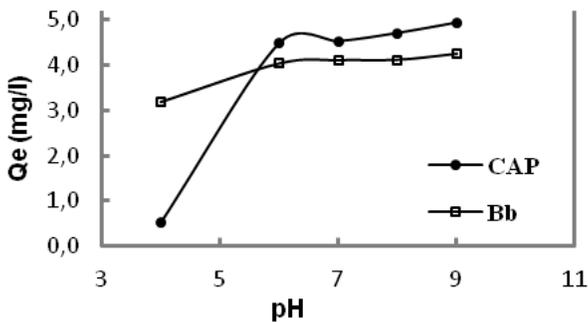


Figure 2 : Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du pH de traitement ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$, Dose de l'adsorbant = 2 g/l).

Nous avons pu observer que la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/l) est améliorée avec l'augmentation de la valeur de pH pour les deux adsorbants. Ainsi, des valeurs considérables du rendement sont obtenues à partir de $\text{pH}=6$ pour les deux adsorbants. Le pH du milieu de dilution affecte non seulement la charge ionique de la surface de l'adsorbant, mais aussi le degré d'ionisation et la spéciation des métaux lourds en solution (Aksu, 2005).

Mécanisme de sorption des cations Cu^{2+} sur la Bb

Dans le cas de la Bb, l'adsorption de Cu^{2+} est caractérisée par la dominance d'un échange cationique rapide et fortement influencé par le pH. Ceci s'ajoute aux forces d'interaction physique entre les cations Cu^{2+} et la surface de la bentonite.

A pH inférieur à 6, il y'a un excès des ions H^+ compétitifs en solution. Selon Jiang et al (2010), Il y'aurait également des sites actifs chargés positivement à

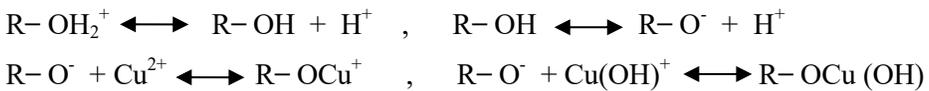
des pH faible, ce qui augmente la concurrence entre les ions H^+ et les cations Cu^{2+} . En plus, les groupes $Si-O^-$ et $Al-O^-$ sont plus protonés et ils sont moins disponibles pour former des complexes avec les ions du métal (Abollino et al, 2003).

Par contre, à pH supérieur à 6, la rétention des ions cuivre croît rapidement, ce qui peut s'expliquer par la diminution de nombre des ions H^+ en solution d'une part. et d'autre part, les sites d'adsorption sont devenus de plus en plus chargés négativement, ce qui augmente probablement l'adsorption par des forces d'attraction électrostatique. Selon Abollino et al (2003), à des pH > 6, L'amélioration de l'élimination de cuivre est attribuée à la précipitation des oxydes de cuivre.

Des études similaires sur l'élimination du cuivre, du zinc ou du cadmium sur des argiles ont montré le même effet de pH (Youcef et Achour, 2006, Youcef et al 2011, Achour et Youcef, 2003, Achour et al, 2015 ; Larakeb et al, 2015 ; Eloussaief et al, 2009 ; Siéwé et al, 2015).

Mécanisme de sorption des cations Cu^{2+} sur le CAP

Dans le cas de CAP, l'élévation de pH de 4 à 6 correspond à une augmentation des charges négatives responsables aux liaisons de l'ion métal sur la surface de CAP. En effet, une sorption par complexation peut se produire entre les groupes fonctionnels polaires du charbon et les ions du métal. L'interaction des Cu^{2+} , $Cu(OH)^+$ et $Cu(OH)_2$ avec les groupes fonctionnels OH de la surface de charbon peut être expliqué par le mécanisme suivant (Bouhamed et al, 2012):

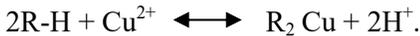


Ou : R représente les sites sur la surface de charbon actif ; $R-OH_2^+$, $R-OH$, $R-O^-$ ce sont les groupes fonctionnels hydroxyle protonés, neutres et ionisés respectivement ; $R-OCu^+$ et $R-OCu(OH)$ représente la formation des liaisons de complexation.

A des pH faibles, les charges des sites d'adsorption deviennent positives et par conséquent la formation des complexes avec l'ion cuivre diminue. De plus, une répulsion d'ions cuivre à partir de la surface de charbon peut se produire (Ghaedi et al, 2015). Les ions compétitifs H^+ sur la surface du CAP peuvent probablement augmenter ces forces de répulsion.

En revanche, à des pH élevés, le nombre des groupements fonctionnels ionisés R-O⁻ sur la surface du charbon est important, et favorise ainsi la formation des complexes avec les cations de cuivre. De même, la diminution du nombre des ions compétitifs H⁺ pourrait améliorer l'adsorption de cuivre sur le CAP.

Selon (Ho et McKay, 2002), les groupes carboxyliques COOH peuvent participer dans une réaction de type échange d'ion. En effet, deux groupes adjacents peuvent lier des cations Cu²⁺ avec la libération de H⁺, tel que :



Modélisation de la cinétique

Pour bien décrire le mécanisme qui contrôle le processus de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant, plusieurs modèles peuvent être utilisés (Ho et al. 2000). De même, l'ordre de la réaction est un paramètre très important dans l'étude cinétique.

Les données cinétiques d'adsorption de cuivre sur le CAP et la Bb ont été analysées sur la base de trois modèles cinétique très utilisés dans la littérature : le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Le pseudo-premier ordre

Ce modèle est exprimé par l'équation de (Langergren, 1898):

$$\text{Log}(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \dots \quad \dots \dots \dots (1)$$

Où : qt est la quantité des ions cuivre adsorbée (mg/g) à l'instant t, q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre, et k₁ est la constante de vitesse (min⁻¹) (figure 1-c).

A partir des résultats de l'étude cinétique du tableau 5, on observe une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental. Le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales est confirmé par une corrélation plus ou moins faible pour le CAP et la Bb.

Le pseudo-second ordre

Ce modèle est donné par l'équation suivante (Ho et Mckay, 1999) :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots \dots \dots (2)$$

Où k_2 : est la constante de vitesse d'adsorption de second ordre (g /min. mg). Les paramètres q_e et k_2 ont été déterminé par l'exploitation de la droite :

$$t/qt = f(t) \text{ (figure 2-c).}$$

Contrairement au modèle précédent, une bonne concordance entre les quantités expérimentales et calculées a été obtenue en utilisant le modèle de pseudo-second-ordre, comme en témoignent les valeurs élevées de r^2 (tableau 5). De même, ce modèle cinétique a été trouvé afin de mieux représenter la cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur des argiles (Bhattacharyya et Gupta, 2011 ; Veli et Alyuz, 2007 ; Weng et al, 2007), et sur des charbons actifs (Ghaedi et al, 2015 ; Rahman et al, 2014). Ce modèle suggère que le processus d'adsorption peut être une chimisorption (Qi Zhou et al, 2012).

Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l'étape de transfert de la masse externe ou la diffusion intraparticulaire ou tous les deux. Pour étudier l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption. L'équation la plus utilisée est celle donnée par (Weber et Morris, 1962) :

$$qt = k_{\text{int}} t^{1/2} + C_i \dots \quad (3)$$

Où K_{int} :est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg /g/min^{1/2}).

C_i : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite (Nandi, 2009). L'effet de cette couche est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C_i , ce qui indique un rôle important de la diffusion externe (Gusain et al, 2014).

Lorsque la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, alors la courbe qt en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine (Deng et Shi, 2015). En outre, si les données montrent une multi-linéarité alors une combinaison de diffusion influe sur le processus d'adsorption (Gusain et al, 2014).

Dans notre cas, l'ensemble des lignes issues de la fonction $q_e = f(t^{0.5})$ sur la figure 3-c ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion de Cu^{2+} dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Nous avons pu distinguer une double linéarité reflète l'existence de deux étapes ; dans un premier temps, le taux d'adsorption élevé, résultant de la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure de l'adsorbant. Dans un second temps, le procédé d'adsorption est contrôlé par la diffusion

intraparticulaire, ce qui caractérisé par un ralentissement du taux d'adsorption, et elle connue comme l'étape de limitation de vitesse (Deng et Shi., 2015). Ces deux phases sont impliquées simultanément lors de l'adsorption (Nandi et al., 2009).

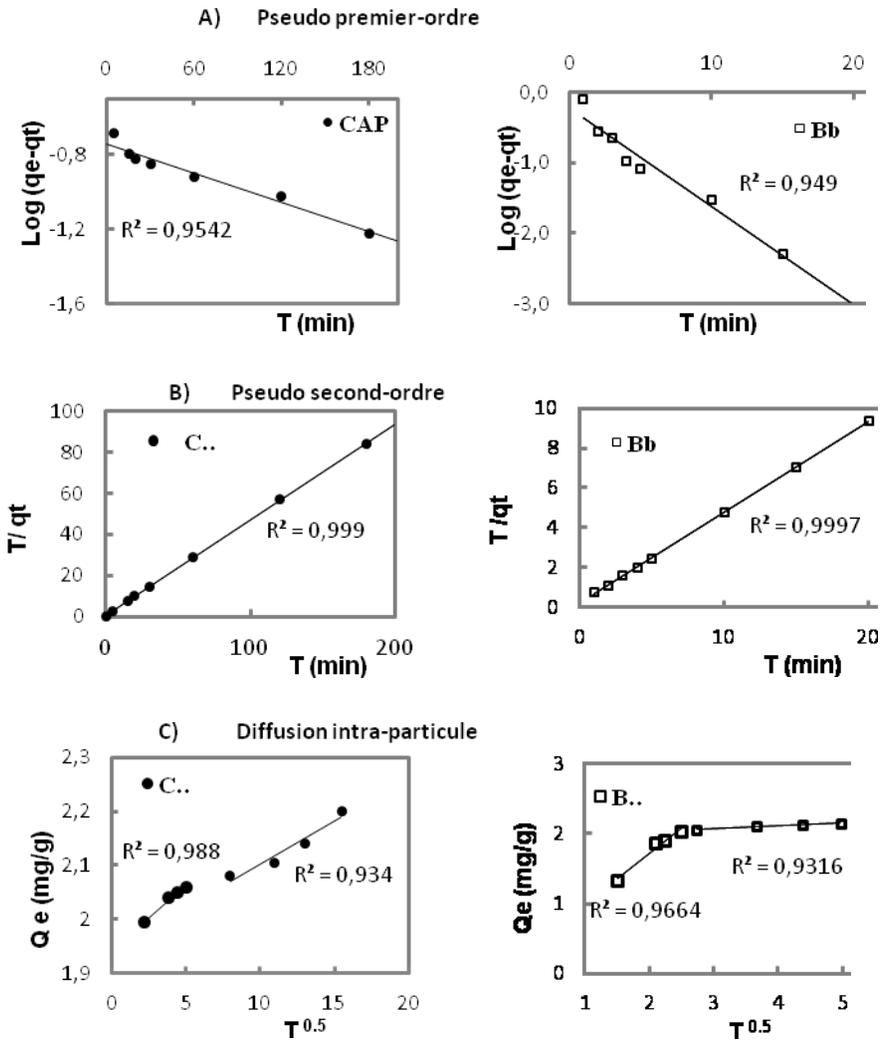


Figure 3 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de Cu^{2+} sur CAP et Bb.

Compte tenu des valeurs de la constante de la vitesse k_{int} (tableau 5), nous pouvons déduire que la diffusion des ions Cu^{2+} sur la Bb est plus rapide que celle sur le CAP, ce qui confirme la rapidité de la cinétique en utilisant la bentonite.

De ces résultats, il a été trouvé que la diffusion intraparticulaire a été impliquée lors de l'adsorption de Cu^{2+} sur CAP et Bb, mais elle n'a pas été la seule étape qui détermine le mécanisme. Des résultats similaires ont été trouvés sur des charbons (Arivoli et al, 2009 ; SenthilKumar et al, 2011) et sur des argiles (Bhattacharyya et Gupta, 2011).

Tableau 5: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption de cuivre sur CAP et Bb ($[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$; CAP= Bb = 2 g/l).

<i>Pseudo premier-ordre</i>	qe exp (mg/g)	K₁ (l/min)	qe cal (mg/g)	r²
CAP	2.20	0.0046	0.181	0.949
Bb	2.14	0.3201	0.589	0.954
<i>Pseudo second-ordre</i>		K₂ (g/min. mg)	qe cal (mg/g)	r²
CAP	2.20	0.596	2.141	0.999
Bb	2.14	1.100	2.193	0.999
<i>Diffusion intra-particule</i>		K_{int} (mg /g/min^{1/2})	Ci (mg/g)	r²
CAP	1 ^{ère} étape	0.023	1.943	0.988
Bb		0.726	0.637	0.966
CAP	2 ^{ème} étape	0.015	1.942	0.934
Bb		0.036	1.985	0.931

Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons suivi l'évolution de la quantité adsorbée des cations de cuivre Qe (mg/l) pour des doses variables de l'adsorbant (1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 g/l).

Les essais ont été réalisés en fixant la teneur initiale en Cu^{2+} à 5 mg/l et le temps d'agitation à 4 heures pour le CAP et à 20 min pour la Bb. L'examen des résultats présentés sur la figure 4, permet de déduire que l'élimination de cuivre

est améliorée en augmentant la dose introduite de l'adsorbant (CAP et Bb). Cela à cause de l'accroissement du nombre de sites disponibles pour la fixation des ions cuivre sur la surface de CAP et de la Bb.

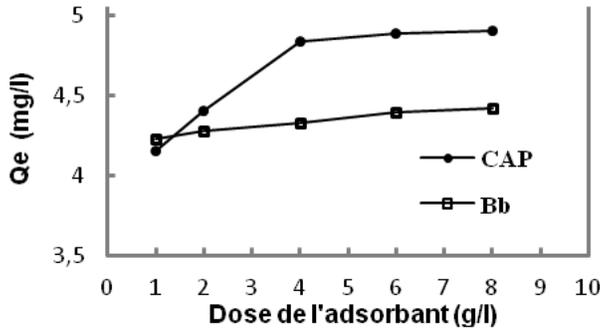


Figure 4 : Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction de la dose de l'adsorbant en eau distillée, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$.

Veli et Alyuz. (2007) ont observé une amélioration du taux d'abattement de cuivre ($C_0=100 \text{ mg/l}$) avec l'augmentation de la dose de l'argile (0.1 à 0.9 g/l), ce qui a été trouvé également dans l'étude de Venkatesan et al. (2014) pour deux types de charbon actif.

Influence de la concentration initiale en Cu^{2+}

La concentration en Cu^{2+} a été variée de 2 à 10 mg/l, en fixant la dose de l'adsorbant à 2g/l.

Les résultats de la figure 5 montrent que l'augmentation de la concentration initiale en Cu^{2+} a entraîné un accroissement de la quantité des cations adsorbés par unité de masse Q_e (mg/g) pour le CAP et la Bb. L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en cuivre dans le cas de l'utilisation du CAP contrairement à l'utilisation de la Bb.

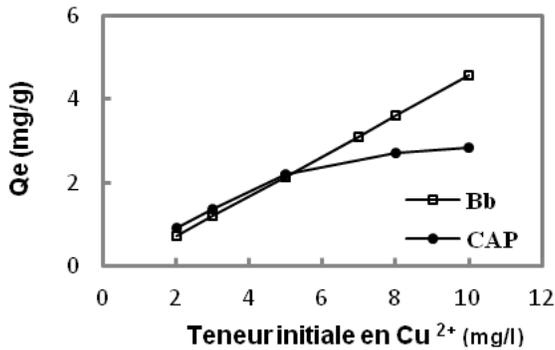


Figure 5 : Évolution de la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la teneur initiale en Cu²⁺, CAP=Bb = 2 g/l.

Lorsque la concentration des ions Cu²⁺ était de 10 mg / l, la quantité de Cu²⁺ adsorbés par le CAP et Bb est respectivement 2,83 et 4,58 mg/g. D'autres auteurs ont abouti à des valeurs d'adsorption de 1,9 mg/g sur la kaolinite et 4.8 mg/g pour la montmorillonite (Bhattacharyya et Gupta, 2011. De même, Tumin et al. (2008) ont observé une amélioration de la capacité d'adsorption de 0,23 à 1,09 mg/g (C₀=10 à 50 mg/l, masse de charbon= 1g).

Modélisation de l'équilibre

Isotherme d'adsorption

Nous avons exploité les résultats de la variation de la teneur initiale des ions cuivre pour l'établissement des isothermes d'adsorption pour une dose de 2 g/l de chaque adsorbant. La détermination de la quantité du Cu²⁺ fixée correspondant à l'équilibre d'adsorption a une température constante, a permis de construire la courbe Qe en fonction de Ce (figure 6).

L'isotherme d'adsorption du cuivre Cu²⁺ sur le CAP, correspond à l'isotherme de type I selon la classification de Brunauer et al. (1943), ce qui traduit une adsorption en monocouche et caractérise les charbons microporeux et les zéolithes. Par contre, l'isotherme d'adsorption sur la Bb est proche de type III, ce qui observé avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption en multicouche (Sun et Meunier, 2003).

Adsorption des ions Cu^{2+} sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique.

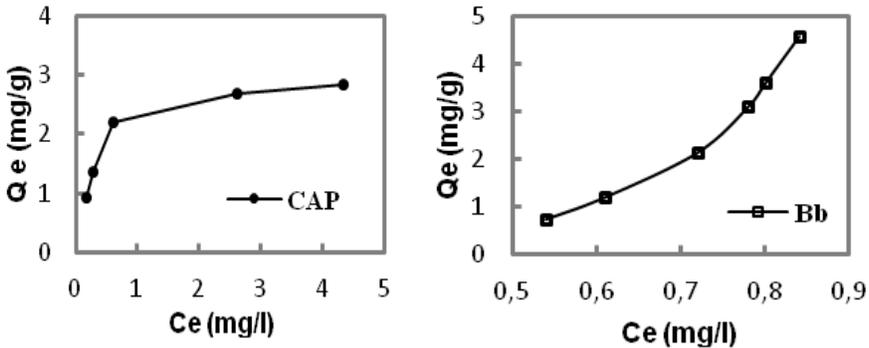


Figure 6 : Isotherme l'adsorption des Cu^{2+} sur CAP et Bb.

Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition de l'adsorbant entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Les modèles de Langmuir, Freundlich, B.E.T et de Dubinin–Radushkevich ont été étudiés dans ce travail.

- **Modèle de Langmuir** : L'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918) décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène (Calvet, 1989). L'expression de la loi de Langmuir est donnée par :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots (4)$$

Avec : $x = (C_0 - C_e)$ est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/l), q_m est la capacité ultime d'adsorption (mg/g), b est la constante d'équilibre d'adsorption.

Le modèle de l'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par le rapport adimensionnel R_L comme un paramètre d'équilibre indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable que ($0 \leq R_L \leq 1$) (Hall et al., 1974):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \dots\dots\dots (5)$$

Avec C_0 : est la concentration initiale du substrat.

- **Modèle de Freundlich** : L'isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906) est donné sous la forme linéarisée suivante :

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots\dots\dots (6)$$

Avec **K_f**: constante définit la capacité de l'adsorbant quand **C_e** est égale à 1, **n** : est une constante indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque (0 ≤ n ≤ 10) (Yadav et al., 2015).

- **Modèle BET**: ce modèle tient compte de la formation de multicouches d'adsorbat, avec une distribution homogène des sites d'adsorption. Les isothermes d'adsorption de type II et III peuvent être décrites par le modèle BET (Sun et Meunier, 2003). L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante (Chitour, 1981):

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m.k} + \frac{K-1}{q_m.k} \left[\frac{C_e}{C_0} \right] \dots\dots\dots (6)$$

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

- **Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)**

L'isotherme D-R (Dubinin et Radushkevich, 1947) est couramment utilisé pour évaluer l'énergie libre apparente de la porosité et examiner la spécification de l'adsorption. Il est exprimé sous la forme linéarisée par l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots (7)$$

Où **q_s** : est la capacité théorique de saturation (mg/g), **β** (mol².kJ⁻²) est une constante liée à l'énergie d'adsorption, et **ε** est le potentiel de Polanyi donné par :

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \dots\dots\dots (8)$$

Avec **R** : est la constante universelle des gaz (8,314 J. mol⁻¹.K⁻¹), et **T(K)** est la température absolue. **E** est l'énergie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorbat lors de son transfert à la surface du solide, et peut être déterminée par l'équation suivante:

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \dots\dots\dots (9)$$

Le tracé de **ln q_e = f(ε²)** nous donne la droite de la pente **β**, et **q_s** est l'ordonnée à l'origine.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6 et la figure 7 présente l'ajustement linéaire de ces lois.

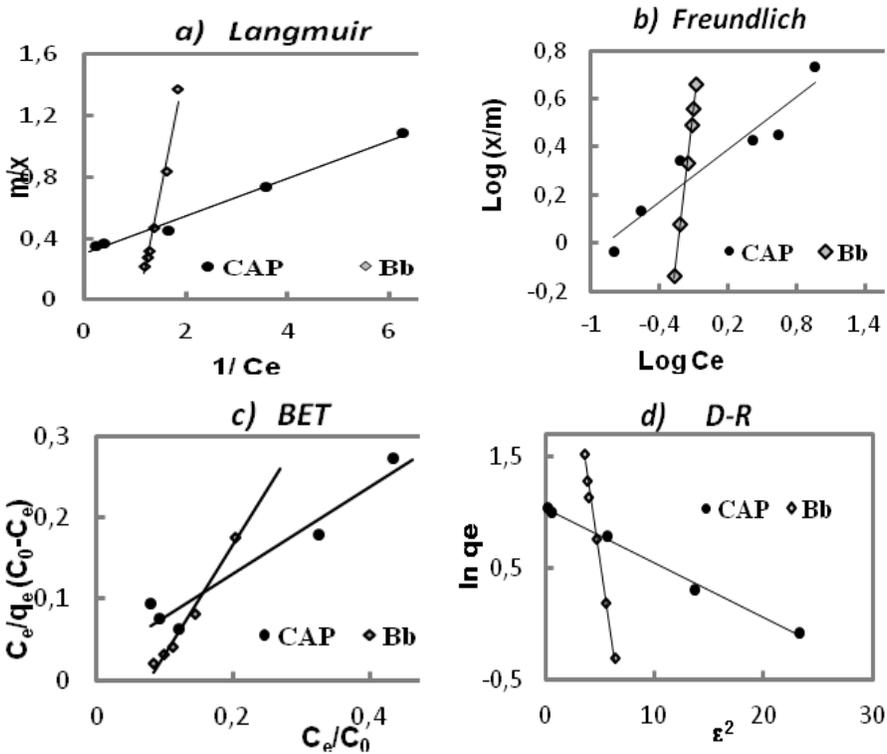


Figure 7 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du cuivre sur CAP et Bb (CAP = Bb = 2 g/l).

L'étude de l'équilibre montre l'applicabilité de tous les modèles étudiés comme témoignent les coefficients de corrélation. En effet, l'adsorption des ions cuivre sur le CAP en eau distillée suit la loi de Langmuir (figure 7-a) avec une excellente corrélation ($r^2=0,99$). Ce qui a été trouvé par différentes études réalisées sur charbon actif (Arivoli et al, 2009 ; Bohli et al, 2013). Ainsi, cette concordance peut s'expliquer par l'homogénéité des sites d'adsorption sur la surface de CAP. Selon Rahman et al. (2014), il y'aurait un contact direct d'ions métalliques sur la surface du charbon actif jusqu'à la couverture monocouche.

La capacité q_m calculée suivant le modèle de Langmuir pour le CAP était 3,31 mg/g. Dans une étude similaire de Bohli et al. (2013) ils ont montré que la capacité d'adsorption ultime d'un charbon actif est de 0,2268 mmole/g (à pH égal à 5.0). D'autre part, Weng et al. (2007) ont trouvé que la capacité d'adsorption maximale de Cu^{2+} sur la montmorillonite activée est de 10,9 mg/g à pH égal à 5.0.

Dans le cas de la bentonite brute (Bb), la figure 7-b représente une bonne concordance des points expérimentaux avec le modèle de Freundlich ($r^2=0,99$), ce qui indique probablement que les sites d'adsorption sur la surface de la bentonite sont hétérogènes. Jiang et al. (2010), ont proposé l'existence de différents types de sites sur la surface de l'argile, avec une différence considérable dans l'énergie selon la position de site.

Compte tenu des valeurs de R_L ($0 < R_L < 1$), nous pouvons déduire que l'adsorption des ions Cu^{2+} est favorable en utilisant les deux adsorbants.

Les résultats de la figure 7-c, montrent l'applicabilité de l'isotherme BET dans le cas de la bentonite, ce qui peut confirmer probablement l'adsorption des cations Cu^{2+} en multicouche, résultant des forces d'interaction de types physiques.

L'isotherme D-R (figure 7-d) décrit nettement les données expérimentales de l'équilibre avec des coefficients de corrélation très élevés ($\approx 0,99$). Ce qui a été prouvé par Veli et Alyuz. (2007), Bouhamed et al. (2012) et Ghaedi et al. (2015). En utilisant ce modèle, les énergies d'adsorption de cuivre pour la Bb et le CAP sont calculées de 0,88 et 3,19 (kJ /mol). Ces valeurs indiquent la prédominance des réactions d'adsorption de type physique ($E < 8$ kJ/mol) (Ozcan et al, 2005).

Tableau 5 : Constantes des modèles d'adsorption de Freundlich, Langmuir, BET et D-R (CAP = Bb = 2 g/l).

Adsorbant	Freundlich				Langmuir		
	n	k	r^2	q_m (mg/g)	B (l/mg)	R_L	r^2
CAP	2,755	2,06	0,914	3,311	2,476	0,074	0,989
Bb	0,246	8,79	0,995	0,538	1,091	0,155	0,980
Adsorbant	BET			Dubinin–Radushkevich			
	q_c (mg/g)	k	r^2	qs (mg/g)	β ($mol^2.kJ^{-2}$)	E (kJ/mol)	r^2
CAP	1,792	23,27	0,934	2,82	0,049	3,19	0,994
Bb	0,808	-12,14	0,984	46,11	0,652	0,88	0,996

CONCLUSION

Notre étude expérimentale a été consacrée à l'élimination du cuivre par adsorption sur deux adsorbants de caractéristiques physico-chimiques différentes (CAP et Bb). Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée en examinant l'influence de quelques paramètres réactionnels sur la rétention de ce métal.

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'équilibre de la cinétique d'adsorption de cuivre sur le charbon actif en poudre (CAP) a été atteint après 4 heures de contact et après 20 minutes en utilisant la bentonite brute (Bb). Les rendements obtenus sont acceptables, et la rétention de Cu^{2+} sur le CAP et la Bb est réversible. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption. De plus, la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'adsorption du cuivre sur les deux adsorbants.
- Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du cuivre et l'adsorption est améliorée avec l'augmentation de pH pour les deux adsorbants.
- Quel que soit l'adsorbant utilisé, la quantité de cuivre adsorbée augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 1 à 8g/l.
- Lorsque la concentration initiale de Cu^{2+} allant de 2 à 10 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (2g/l) l'efficacité d'adsorption subit une nette amélioration dans le cas de l'utilisation de la bentonite et une nette diminution dans le cas de l'utilisation du CAP.
- L'adsorption de cuivre sur le CAP et la Bb est décrite par les modèles de Freundlich, Langmuir, BET et Dubinin–Radushkevich d'une façon satisfaisante.

Les résultats obtenus dans ce travail, ont montré que le charbon actif en poudre et la bentonite brute de Maghnia présentent un pouvoir adsorbant intéressant pour l'adsorption de cuivre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, pp. 1619-1627.
- Achour S., Youcef L., (2003). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, *LARHYSS Journal*, N°2, pp. 69-81.
- Achour S., Bouchemal F., Youcef L., (2015), Inorganic pollutants in south Algeria waters and treatment options by adsorption onto clay, *International Journal of Engineering Research in Africa (JERA)*, Vol. 13, pp 81-90.
- Aksu Z. et Isoglu I.A., (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, No 40, pp. 3031–3044.
- An H.K., Park B.Y., Kim D.S., (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
- Arivoli S., Nandhakumar V., Saravanan S., Nagarajan S., (2009). Adsorption dynamics of copper ion by low cost activated carbon, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol 34, N° 1A, pp.1-12.
- Bhattacharyya K.G. et Gupta S.S., (2011). Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, No 272, pp. 66–75.
- Bohli T., Villaescusa I., Ouederni A., (2013). Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. *J Chem. Eng. Process Technol*, Vol 4, pp.1-7.
- Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., (2012). Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, No 43, pp. 741–749.
- Brunauer S., (1943). The adsorption of gases and vapors, Volume I, *Physical Adsorption*, Oxford University press, United States, 511p.
- Calvet R., (1989). Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 83, pp. 145-177.
- Chitour S.E., (1981). *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, Edition OPU. Alger.
- Deng L., Shi Z., (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196.
- Dubin M.M., Radushkevich L.V., (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR*. No.55, pp.331–333.

- Eloussaief M., Jarraya I., Benzina M., (2009). Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. *Applied Clay Science*, No 46, pp. 409–413.
- Freundlich, H.M.F., (1906). *Über die adsorption in losungen*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, Vol 57 (A), pp. 385–470.
- Ghaedi A.M., Ghaedi M., Vafaei A., Iravani N., Keshavarz M., Rad M., Tyagi I., Agarwal S., V.K. GUPTA., (2015). Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, No 206, pp. 195–206.
- Gusain D., Srivastava V., Sharma Y.C., (2014). Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, No. 20, pp. 841–847.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., (1966). Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, No 5, pp. 212–223.
- Ho Y.S. et McKay G., (1999). The sorption of lead (II) ions on peat, *Water Res.*, Vol 33, pp. 578-584.
- Ho Y.S., Ng J.Y., McKay G., (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, N° 29-2, pp.189-232.
- Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z., (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, No 252, pp. 33–39.
- Lagergren S., (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, No 24 (4), pp. 1-39.
- Langmuir I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, No 40, pp. 1361–1367.
- Larakeb M., (2015). *Élimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation*. Thèse de Doctorat en Sciences hydrauliques, Département de génie civil et d'hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- Larakeb M., Youcef L., Achour S., (2015). Effet de différents paramètres réactionnels sur l'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem et sur le Kaolin, *Revue Courrier du Savoir (CSST)*, N° 19, pp.49-54.
- Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, No. 2161, pp.387–395.
- O.M.S., (2004). *Guidelines for drinking-water quality*, 3rd Ed., Vol.1, Recommendation, Geneva.
- Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A., (2005). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, No. 266, pp.73– 81.

- Patnukao P., Kongsuwan A., Pavasant P., (2008). Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. Bark. *Journal of Environmental Sciences*, No .20, pp.1028–1034.
- Potelon J.L., Zysman K., (1998). *Le guide des analyses de l'eau potable*, Edition La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.
- Rahman M., Adil M., Yusof A.M., Kamaruzzaman Y.B., Ansary R.H., (2014). Removal of Heavy Metal Ions with Acid Activated Carbons Derived from Oil Palm and Coconut Shells. *Materials*, No 7, pp. 3634-3650.
- Rodier J., (1996). *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8^{ème} édition, Ed . Dunod, Paris.
- Senthilkumar P., Ramalingam S., Sathyaselvabala V., Kirupha S.D., Sivanesan S., (2011). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell, *Desalination*, N° 266, pp. 63–71.
- Siéwé J.M., Woumfo E.D., Djomgoue P., Njopwouo D., (2015). Activation of clay surface sites of Bambouto's Andosol (Cameroon) with phosphate ions: Application for copper fixation in aqueous solution. *Applied Clay Science*, No 114, pp. 31–39.
- Sun L.M. et Meunier F., (2003). 'Adsorption. Aspects théoriques'. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1, pp.1-16.
- 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*, Vol. 3, No. 2, pp.180 – 189.
- Veglio F., Esposito A., Reverberi A.P., (2003). Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. *Process Biochemistry*, N° 38, pp. 953-961.
- Veli S. et Alyuz B., (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, No .149, pp. 226–233.
- Venkatesan T., Bommannan N., Kulanthai K., Krishnamoorthy S., (2014). A Comparative Study Of Removal Of Cu (II) From Aqueous Solutions By Thermally And Sulphuric Acid Activated Sesamum Indicum Carbons. *IJSTR*, Vol 3, pp.42-49.
- Weber W.J. et Morris J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng*, No 89, pp. 31–60.
- Weng C., Tsai C., Chu S., Sharma Y.C., (2007). Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*, No 54, pp.187–197.
- Yadav D., Kapur M., Kumar P., Mondal M.K., (2015). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection*, No. 94, pp.402– 409.
- Youcef L., Ouakouak A., Achour S., (2011). Elimination de polluants minéraux et organiques des eaux par adsorption sur des eaux par adsorption sur une bentonite

Adsorption des ions Cu^{2+} sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique.

sodique. Séminaire international sur les ressources en eau au Sahara, 19-20 Janvier, Ouargla, Algérie.

- Youcef L. et Achour S., (2006). Élimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. *Courrier du Savoir*, N°07, pp.59-65.
- Zhou Q., Wang X., Liu J., Zhang L., (2012). Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method. *Chemical Engineering Journal*, N° 200-202, pp. 619–626.