

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en : HYDRAULIQUE

Spécialité (Option) : Sciences de l'Eau et de l'Environnement

**Etude de la rétention du cuivre en solutions
aqueuses par une bentonite de Mostaganem
modifiée**

Présentée par :

Mohamed Ghrissi BOUAZIZ

Soutenue publiquement le : 04 / 07 / 2023

Devant le jury composé de :

Dr. Saadia GUERGAZI	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Leila YUCEF	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. Fattoum BOUCHEMAL	Maître de Conférences 'A'	Examineur	Université d'El Oued
Dr. Toufik MASMOUDI	Maître de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

Résumé

La bentonite brute (BB) disponible localement dans les gisements de Mostaganem (Algérie) a été modifiée en présence de NaOH (B-NaOH), de MgCl₂ (B-MgCl₂) et de H₂SO₄ (B-H₂SO₄) afin d'améliorer sa capacité d'adsorption pour l'élimination des ions cuivre des solutions aqueuses.

La caractérisation de ces adsorbants a montré que la montmorillonite, l'illite et la kaolinite étaient les principaux minéraux argileux identifiés et a prouvé leur structure aluminosilicatée. Dans les solutions synthétiques, la cinétique d'adsorption des ions cuivre sur chaque adsorbant est bien décrite par le modèle du pseudo-second-ordre. L'adsorption du cuivre dépend du pH. Le pH de la solution influe sur l'hydrolyse des liaisons Si-OH et Al-OH dans les réseaux argileux. En plus, il influe sur la spéciation du cuivre dans le milieu.

L'application des modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont indiqué une adsorption favorable des ions cuivre sur chaque adsorbant. Les capacités d'adsorption maximales de Langmuir obtenues sont dans l'ordre suivant : 25,1 mg/g (BB) < 28,03 mg/g (B-H₂SO₄) < 39,89 mg/g (B-MgCl₂) < 72,80 mg/g (B-NaOH).

L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est endothermique et la liaison entre les ions Cu(II) aux sites d'adsorption de chaque argile testée sont fortes. Il peut se produire une physisorption complétée par un échange d'ions ou chimisorption à la surface de chaque adsorbant testé.

L'efficacité d'élimination du cuivre dans les eaux usées industrielles était de 45,75 %, 55,22 %, 63,27 % et 70,39 % en utilisant BB, B-MgCl₂, B-H₂SO₄ et B-NaOH, respectivement. Le traitement des eaux riches en cuivre et contenant différents éléments minéraux ou organiques, risque de ne pas être suffisant pour atteindre une teneur résiduelle en cuivre conforme aux normes de rejets. IL nécessitera des doses importantes de la bentonite et une vitesse d'agitation élevée ou de prévoir un traitement complémentaire à l'adsorption. Quel que soit le paramètre réactionnel étudié, la bentonite modifiée B-NaOH présente une capacité d'adsorption du cuivre plus élevée que les autres adsorbants testés.

Mots clés : Adsorption, cuivre, bentonite de Mostaganem, bentonite modifiée, caractérisation, eaux résiduaires.

Abstract

Raw bentonite (BB) locally available in the deposits of Mostaganem (Algeria) was modified in the presence of NaOH (B-NaOH), MgCl₂ (B-MgCl₂) and H₂SO₄ (B-H₂SO₄) in order to improve its adsorption capacity for copper ion removal from aqueous solutions.

The characterisation of all the adsorbents showed that montmorillonite, illite and kaolinite were the main clay minerals identified and proved their aluminosilicate structure. In synthetic solutions, the adsorption kinetics of copper ions on each adsorbent is well described by the pseudo-second-order model. The adsorption of copper depends on the pH. The pH of the solution influences the hydrolysis of Si-OH and Al-OH bonds in the clay matrix. In addition, it influences the speciation of copper in the medium.

The application of the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models indicated a favourable adsorption of copper ions on each adsorbent. The maximum Langmuir adsorption capacities obtained are in the following order: 25.1 mg/g (BB) < 28.03 mg/g (B-H₂SO₄) < 39.89 mg/g (B-MgCl₂) < 72.80 mg/g (B-NaOH).

The thermodynamic study showed that the adsorption process is endothermic and the binding between Cu(II) ions at the adsorption sites of each clay tested is strong. Physisorption supplemented by ion exchange or chemisorption can occur on the surface of each adsorbent tested.

The removal efficiency of copper from industrial wastewater was 45.75%, 55.22%, 63.27% and 70.39% using BB, B-MgCl₂, B-H₂SO₄ and B-NaOH, respectively. The treatment of copper-rich water containing different mineral or organic elements may not be sufficient to achieve residual copper content in accordance with discharge standards, and will require large doses of bentonite and high agitation rates or additional treatment beyond adsorption. Whatever the reaction parameter studied, the modified bentonite B-NaOH shows a higher copper adsorption capacity than the other adsorbent tested.

Key words: Adsorption, copper, Mostaganem bentonite, modified bentonite, characterisation, wastewater

ملخص

تم تعديل البنتونيت الخام (BB) المتوفرة محليًا في رواسب مستغانم (الجزائر) في وجود هيدروكسيد الصوديوم (B-NaOH) ، ثنائي كلوريد المغنيزيوم (B-MgCl₂) و حمض الكبريت (B-H₂SO₄) من أجل تحسين قدرتها على امتزاز النحاس من المحاليل المائية.

أظهر توصيف هذه الممتزازات أن المونتموريلونيت والإليت والكاولينيت كانت معادن الطين الرئيسية التي تم تحديدها وثبتت تكوينها من الألومينوسيليكات. في المحاليل التركيبية، تم وصف حركيات الامتزاز لأيونات النحاس على كل مادة مازة بشكل جيد بواسطة نموذج شبه الدرجة الثانية. يعتمد امتزاز النحاس على قيمة الأس الهيدروجيني. يؤثر الأس الهيدروجيني للمحلول على التحلل المائي لروابط Si-OH و Al-OH في مصفوفة الطين. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يؤثر على أنواع شوارد و جزيئات النحاس في الوسط.

أشار تطبيق نماذج متساوي الحرارة لـ لونغمير وفرونديش ودوبنين إلى امتزاز مناسب لأيونات النحاس على كل مادة مازة. الحد الأقصى لقدرات امتزاز لـ لونغمير تم الحصول عليها بالترتيب التالي: 25.1 مغ/غ (BB) > 28.03 مغ/غ (B-H₂SO₄) > 39.89 مغ/غ (B-MgCl₂) > 72.80 مغ/غ (B-NaOH).

أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وأن الروابط قوية بين أيونات النحاس (II) و مواقع الامتزاز لكل طين. يمكن أن يحدث الإمتزاز الفيزيائي بالإضافة إلى التبادل الأيوني أو الامتزاز الكيميائي على سطح كل مادة مازة تم اختبارها.

بلغت كفاءة إزالة النحاس من مياه الصرف الصناعي 45.75% و 55.22% و 63.27% و 70.39% باستخدام BB و B-MgCl₂ و B-H₂SO₄ و B-NaOH على التوالي. قد لا تكون معالجة المياه الغنية بالنحاس والمحتوية على عناصر معدنية أو عضوية مختلفة كافية للتوصل إلى تحقيق مستوى النحاس المتبقي معادل لمعايير التفريغ ، وستتطلب جرعات كبيرة من البنتونيت وسرعة رج عالية أو إجراء معالجة تكميلية للامتزاز. مهما كانت العوامل المؤثرة المدروسة، فإن البنتونيت المعدل B-NaOH أظهرت قدرة امتزاز للنحاس أعلى من المواد المازة الأخرى المختبرة.

الكلمات المفتاحية : الإمتزاز، النحاس، بنتونيت مستغانم، البنتونيت المعدل، التوصيف، مياه الصرف

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je voudrais remercier Allah Tout-Puissant de m'avoir donné la force de bien faire ce travail.

Les travaux faisant l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (**LARHYSS**), à l'Université Mohamed Khider-Biskra (Algérie).

Arrivé au terme de ce travail, je veux remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans la réalisation de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame **Leila YUCEF**, Professeur à l'Université de Biskra, pour m'avoir guidé dans la réalisation de cette thèse. Je la remercie sincèrement pour son accueil dans son groupe de recherche, pour la qualité de la formation, pour ses conseils généreux et son aide efficace et pour sa confiance qu'elle m'a accordée pour mener cette thèse.

Je tiens à remercier Madame **Saadia GUERGAZI**, Professeur à l'université de Biskra et directrice du laboratoire LARHYSS d'avoir accepté de présider ce jury et d'évaluer ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Fattoum BOUCHEMAL**, Maître de Conférences 'A' à l'Université d'El Oued qui est accepté d'examiner ce travail et participer au jury.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur **Toufik MASMOUDI**, Maître de Conférences 'A' à l'Université Mohamed Khider-Biskra, pour avoir accepté de faire partie du jury et juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent à Dr. **Amane SAHLI** de la Division de la Technologie des Combustibles, Centre de Recherche Nucléaire de Draria-Algérie, et à M^{elle} **Hajer YUCEF**, du Laboratoire de recherche LPPNM –Université de Biskra, pour leur aide à la réalisation de la caractérisation des adsorbants. Je tiens à remercier Mme. **Naima CHELLOUAI**, Ingénieur de laboratoire au département d'agronomie de l'Université de Biskra, pour son aide précieuse dans l'analyse du cuivre dans les échantillons d'eau par absorption atomique.

Je remercie tous mes amis et collègues qui m'ont soutenu et m'ont encouragé pour accomplir ce travail.

Je suis également reconnaissant envers tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mes études.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents pour leurs sacrifices.

Ma femme et ma petite fille

Mon frère et Mes sœurs

Toute ma petite et grande famille

Toutes mes amis de la promo 2017/2018

Tous les enseignants du département de Génie civil et hydraulique

MCH

Sommaire

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

Partie I : Partie Bibliographique

Partie I	Chapitre I : Etat de connaissance sur le cuivre	
I.1	Introduction	4
I.2	Généralités sur les métaux lourds	4
I.2.1	Définition des métaux lourds	4
I.2.2	Caractéristiques des métaux lourds	5
I.2.3	Origine des métaux lourds	5
I.2.4	Classification biologique des métaux lourds	6
I.3	Généralités sur le cuivre	6
I.3.1	Caractéristiques physico-chimiques du cuivre	6
I.3.2	Bioaccumulation du cuivre	9
I.3.3	Source de cuivre dans l'environnement	9
I.3.3.1	Sources naturelles	9
I.3.3.2	Sources anthropiques	10
I.3.4	Cycle du cuivre dans les sols	11
I.3.5	Biodisponibilité de cuivre dans le sol	12
I.3.6	Contamination de l'air par le cuivre	12
I.3.7	Contamination de l'eau par le cuivre	13
I.3.8	Effets néfastes du cuivre sur la santé humaine	13
I.4	Normes de potabilité et de rejets liquides industriels	14
I.5	Synthèse sur l'état de contamination des eaux par le cuivre en Algérie	15
I.6	Procédés d'élimination des métaux lourds	16
I.6.1	Précipitation chimique	17
I.6.2	Coagulation-floculation	17
I.6.3	Electrochimie	18
I.6.4	Echange d'ions	18
I.6.5	Procédés membranaires	19
I.6.6	Procédés biologiques	19
I.6.7	Adsorption	21
I.7	Conclusion	22

Partie I	Chapitre II : Théorie de l'adsorption et généralités sur la bentonite	
II.1	Introduction	23
II.2	Aspects théorique de l'adsorption	23
II.2.1	Définition de l'adsorption	23
II.2.2	Types de l'adsorption	23
II.2.2.1	Adsorption physique (ou physisorption)	24
II.2.2.2	Adsorption chimique (ou chimisorption)	24
II.2.3	Description des étapes d'adsorption	25
II.2.4	Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption	26
II.2.4.1	Température	26
II.2.4.2	Nature de l'adsorbat	26
II.2.4.3	Nature de l'adsorbant	27
II.2.4.4	pH du milieu à traiter	27
II.2.4.5	Polarité de l'adsorbant et de l'adsorbat	27
II.3	Modélisation de l'adsorption	28
II.3.1	Cinétique d'adsorption	28
II.3.1.1	Modèle de la cinétique du pseudo- premier- ordre	28
II.3.1.2	Modèle de la cinétique du deuxième ordre	28
II.3.1.3	Modèle d'Elovich	29
II.3.1.4	Modèle de la diffusion intra particule	29
II.3.2	Isothermes d'adsorption	30
II.3.2.1	Classification des isothermes d'adsorption	30
II.3.2.1.1	Classification de Brunauer, Emmett et Teller	30
II.3.2.1.2	Classification de Giles	31
II.3.2.2	Les modèles d'isothermes d'adsorption	33
II.3.2.2.1	Isotherme de Langmuir	33
II.3.2.2.2	Isotherme de Freundlich	34
II.3.2.2.3	Isotherme de Dubinin-Radushkevich	34
II.4	Etude thermodynamique de l'adsorption	35
II.5	Critères de choix d'adsorbants industriels	37
II.6	Données générales sur les argiles	38
II.6.1	Domaines d'application des argiles	39
II.6.2	La montmorillonite	39
II.6.3	La bentonite	40
II.6.3.1	Propriétés des bentonites	41
II.6.3.1.1	L'hydratation et le gonflement	41
II.6.3.1.2	Capacité d'échange cationique	42
II.6.3.1.3	Caractère colloïdal	42
II.6.3.1.4	La surface spécifique	43
II.6.3.1.5	Charges des surfaces argileuses	43
II.6.3.1.6	Espace interfoliaire	44
II.6.4	Synthèse des travaux sur l'élimination du cuivre sur bentonite	44
II.7	Conclusion	45

Partie II : Partie Expérimentale

Partie II	Chapitre I : Matériel et méthode	
I.1	Introduction	47
I.2	Solution mère de cuivre	47
I.3	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du rejet industriel	47
I.4	Détermination des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau	49
I.4.1	pH	49
I.4.2	Conductivité	49
I.4.3	Titre hydrométrique (TH)	50
I.4.4	Dosage du calcium (Ca^{2+})	50
I.4.5	Détermination de la concentration du Magnésium (Mg^{+2})	51
I.4.6	Dosage des chlorures (Cl^-)	51
I.4.7	Détermination de la teneur des ions sulfates (SO_4^{-3})	51
I.4.8	Titre alcalimétrique complet (TAC)	52
I.4.9	Détermination de la teneur de $\text{NH}_3\text{-N}$	53
I.4.10	Méthode de dosage du cuivre	53
I.5	Description des adsorbants utilisés	54
I.5.1	Bentonite brute de Mostaganem (BB)	54
I.5.2	Protocole de préparation des bentonites Modifiées	54
I.5.2.1	Bentonite modifiée en présence de MgCl_2 (B- MgCl_2)	54
I.5.2.2	Bentonite modifiée en présence de NaOH (B- NaOH)	55
I.5.2.3	Bentonite modifiée en présence de H_2SO_4 (B- H_2SO_4)	56
I.6	Description des techniques de caractérisation des adsorbants utilisés	57
I.6.1	Détermination du point de charge zéro (pHPZC)	57
I.6.2	Analyse par diffraction des rayons X	57
I.6.3	Analyse par ATR-FTIR	58
I.6.4	Analyse MEB-EDX	58
I.6.5	Analyse BET	59
I.7	Description des essais d'adsorption	59
I.7.1	En solutions synthétiques	60
I.7.2	Application aux eaux du rejet industriel	60
I.8	Analyse des modèles appliqués aux résultats expérimentaux par les fonctions d'erreurs	60
I.9	Conclusion	61
Partie II	Chapitre II : Résultats de la caractérisation des adsorbants testés	
II.1	Introduction	62
II.2	Diagramme de diffraction des rayons X (DRX)	62
II.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée	63
II.4	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	65
II.5	surfaces spécifiques	66
II.6	Charge de surface	68
II.7	Conclusion	68

Partie II Chapitre III : Résultats des essais d'adsorption du cuivre en solutions aqueuses

III.1 Introduction	69
III.2 Essais en solutions synthétiques	69
III.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption du cuivre	69
III.2.2 Effet du pH initial	73
III.2.3 Effet de la dose de l'adsorbant	82
III.2.4 Effet de la concentration initiale en cuivre	83
III.2.5 Isothermes d'adsorption	84
III.2.6 Effet de la vitesse d'agitation	88
III.2.7 Etude thermodynamique	89
III.3 Application du procédé sur des eaux de rejet industriel	93
III.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption	93
III.3.2 Etude de l'effet de la dose de l'adsorbant et de la vitesse d'agitation	97
III.4 Conclusion	98
Conclusion générale	100
Références bibliographiques	103
Travaux réalisés dans le cadre de la thèse	

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
BB	Bentonite brute
B-H₂SO₄	Bentonite activée avec l'acide sulfurique H ₂ SO ₄
B-MgCl₂	Bentonite activée avec le sel de MgCl ₂
B-NaOH	Bentonite activée avec NaOH
OT	Feuille de l'argile composée d'une couche octaédrique et une autre tétraédrique
d₀₀₁	Distance basale de l'argile
BET	Méthode Brunauer-Emmett-Teller
CEC	Capacité d'échange cationique
S_{BET}	Surface BET
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray (Rayon X à dispersion d'énergie)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
ATR-FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et à réflexion totale atténuée
CRND	Centre de Recherche Nucléaire de Draria
LARHYSS	Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
LPCMA	Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications
LPPNM	Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
JORA	Journal officiel de la république algérienne
Origin2018	Logiciel utilisé pour le traçage des courbes et pour l'adéquation des modèles empiriques aux points expérimentaux
C₀	Concentration initiale de l'élément mesuré
C_t	Concentration au temps t de l'élément mesuré
Cu	Cuivre
Eq.	Equation
D-R	Dubinin-Radushkevich
PFO	Pseudo-First- Order (Modèle du Pseudo-premier-ordre)
PSO	Pseudo-Second- Order (Modèle du Pseudo-second-ordre)
pH	Potentiel d'Hydrogène
pH_{PZC}	pH du point de charge nulle
k_{int}	Constante de la diffusion intraparticule
q_e	Quantité de l'élément adsorbé (mg) à l'équilibre par g de l'adsorbant
q_{e,calc}	Quantité de l'adsorption de l'ion métallique par gramme de l'adsorbant, obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origin2018
q_{e,exp}	Quantité de l'ion métallique adsorbée (mg) à l'équilibre par gramme de l'adsorbant, obtenue expérimentalement
Q_{max}	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mg/g)

Liste des abréviations

q_t	Quantité de l'élément adsorbé (mg) au temps t par g de l'adsorbant
R(%)	Rendement d'élimination du polluant en %
R²	Coefficient de détermination, obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
χ²	chi carré obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
RSS	La somme résiduelle des carrés obtenu après ajustement du modèle empirique linéaire aux points expérimentaux
T	Température
ΔG°	L'énergie libre de Gibbs
ΔH°	La variation de l'enthalpie
ΔS°	La variation de l'entropie

Liste des figures

Partie I : Partie Bibliographique	
Partie I	Chapitre I : Etat de connaissance sur le cuivre
Figure I.1 Place des métaux lourds dans le tableau périodique (www.quebecscience.qc.ca)	5
Figure I.2 Structure cristalline du cuivre métallique et distances interatomiques des atomes dans la maille cubique (Borel et al., 1976)	7
Figure I.3 Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau ou diagramme de Pourbaix (David, 2003).	8
Figure I.4 les principaux pays producteurs de cuivre en 2019 (USGS, 2020).	10
Figure I.5 Cycle théorique des métaux dans les sols (Denaix, 2007)	11
Figure I.6 Techniques de traitement des eaux contaminées par le cuivre (II)	16
Figure I.7 Mécanismes de l'élimination des métaux lourds en présence des micro-organismes (Idée du schéma a été extraite de Kurniawan et al. (2021))	20
Figure I.8 Diagramme des différentes approches de l'élimination du cuivre des eaux par phytoépuration ((Idée du schéma a été extraite de Abou Seeda et al., (2020))	21
Partie I	Chapitre II : Théorie de l'adsorption et généralités sur la bentonite
Figure II.1 illustration schématique de l'adsorption physique et chimique. (Idée du schéma a été extraite de Hu, (2004))	24
Figure II.2 : Schéma des étapes de transfère de l'adsorbant au sein de l'adsorbant. (Idée du schéma a été extraite de Hu et al, (2021))	26
Figure II.3 Classification des isothermes selon Brunauer (Brunauer et al., 1938 ; Abebe et al. ; 2018)	30
Figure II.4 Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al., 1974)	32
Figure II.5 Domaine d'application les argiles (Eslinger et Pevear, 1988).	39
Figure II.6 Structure de la montmorillonite en multi échelle.	40
Figure II.7 Représentation schématique de la Structure de la Montmorillonite	40
Figure II.8 Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate (Gatineau et Tchoubar, 1973)	41
Figure II.9 Phénomène de gonflement d'une particule argileuse (Velde, 1992)	42
Figure II.10 Adsorption à l'équilibre et échange ionique (Carretero M. I., 2002).	44
Figure II.11 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (Grim, 2011)	44
Partie II : Partie Expérimentale	
Partie II	Chapitre I : Matériel et méthode
Figure I.1 Localisation et exemple de la production de l'ENICAB-Biskra (Google image)	48
Figure I.2 pH mètre utilisé pour mesurer le pH des échantillons d'eau	49
Figure I.3 Conductimètre Biobloscientific LF 315	49
Figure I.4 Détermination du TH par complexométrie à l'EDTA	50
Figure I.5 Dosage du calcium par complexation à l'EDTA	50

Liste des figures

Figure I.6 Détermination de la concentration des ions chlorures (Cl ⁻)	51
Figure I.7 Photomètre PALINTEST 5000	52
Figure I.8 Mode opératoire de la détermination du TAC	52
Figure I.9 Multiparamètre HI 83200-02 pour le dosage de NH ₃ -N	53
Figure I.10 Dosage du cuivre dans les échantillons prélevés par utilisation du Spectrophotomètre à absorption atomique-Schimadzu AA-6200. (Laboratoire pédagogique du Département d'Agronomie-Université de Biskra)	54
Figure I.11 Schéma explicatif des étapes de l'activation de la bentonite par MgCl ₂	55
Figure I.12 Schéma explicatif des étapes de l'activation de la bentonite par NaOH	55
Figure I.13 Réacteur utilisé pour l'activation de la bentonite	56
Figure I.14 Schéma explicatif des étapes de l'activation de la bentonite par H ₂ SO ₄	56
Figure I.15 Appareil utilisée pour la mesure DRX des adsorbants utilisés (Rigaku-MINIFLEX-600) (Laboratoire de recherche LPCMA –Université de Biskra)	57
Figure I.16 Technique de la détermination du spectre ATR-FTIR par utilisation du Perkin elmer spectrum two (Laboratoire de recherche LPPNM –Univ-Biskra)	58
Figure I.17 Appareils utilisés (VGA3 TESCAN) pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants (Laboratoire de recherche LPCMA – Université de Biskra)	59
Partie II Chapitre II : Résultats de la caractérisation des adsorbants testés	
Figure II.1 Diagrammes DRX des bentonites brute et traitées	62
Figure II.2 Spectre infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) des bentonites brutes et traitées.	63
Figure II.3 Micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB) de bentonites brutes et traitées.	64
Figure II.4 N ₂ adsorption-desorption isothermes des adsorbants testés.	66
Figure II.5 pH du point de charge nulle (pHPZC) des adsorbants testés.	67
Partie II Chapitre III : Résultats des essais d'adsorption du cuivre en solutions aqueuses	
Figure III.1 (a) Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu(II) en solutions synthétiques sur les bentonites brute et traitées et tracés des modèles cinétiques PFO, PSO et Elovich, (b) Modèle de diffusion intra-particulaire. (Cu(II) ₀ = 10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH ₀ = 5,5)	70
Figure III.2 (a) Effet du pH sur l'adsorption du cuivre sur les bentonites (Cu(II) ₀ = 10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L), (b) Point de charge nulle pour les adsorbants utilisés	73
Figure III.3 Liaisons possibles entre les ions cuivre et les liaisons Si-OH ou Al-OH de la bentonite à pH de la solution > pH _{pzc} de la bentonite.	74
Figure III.4 Schématisation de l'adsorption des ions cuivre dans l'espace interfoliaire de la bentonite après échange ionique avec les ions échangeables de la bentonite (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , ..) (Idée du schéma a été extraite de Ait Hmeid et al., (2021))	75
Figure III.5 Espèces dominantes de cuivre selon la variation du pH dans une solution aqueuse à 25°C en utilisant le logiciel Visual MINTEQ (Version 3.0) (Cu ²⁺ ₀ = 10 mg/L).	75
Figure III.6 Comparaison entre les spectres ATR-FTIR des bentonites BB et B-H ₂ SO ₄ avant et après adsorption du cuivre.	78
Figure III.7 Comparaison entre les spectres ATR-FTIR des bentonites B-MgCl ₂ et B-NaOH avant et après adsorption du cuivre.	79
Figure III.8 Comparaison entre les spectres DRX des bentonites BB et B-H ₂ SO ₄ avant et après adsorption du cuivre.	80

Liste des figures

Figure III.9 Comparaison entre les spectres DRX des bentonites B-MgCl ₂ et B-NaOH avant et après adsorption du cuivre.	81
Figure III.10 Effet de la variation de la dose de bentonite sur le rendement d'élimination du cuivre (pH ₀ = 5,5, dose de l'adsorbant = 0,1 g/L à 4 g/L).	82
Figure III.11 Effet de la variation de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des ions Cu(II) (pH ₀ = 5,5, dose de l'adsorbant = 0,1 g/L à 4 g/L).	83
Figure III.12 Effet de la variation de la teneur initiale en cuivre sur l'évolution du rendement d'adsorption du cuivre sur les argiles testées en eau distillée. (pH ₀ = 5.5, Cu(II) ₀ = 1-100 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L).	84
Figure III.13 Isothermes d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute et traitée.	85
Figure III.14 Evolution du rendement d'adsorption du cuivre sur les bentonites brute et activées en fonction de la vitesse d'agitation.	89
Figure III.15 Evolution de l'efficacité d'adsorption des ions Cu(II) sur les bentonites brute et activées en fonction de la température des solutions synthétiques d'eau distillée. (Dose de l'adsorbant = 1 g/L, Cu(II) ₀ = 10 mg/L, T° = 25, 30, 40, 50 °C).	90
Figure III.16 Courbes de Van't Hoff, ln(K _d) en fonction de 1/T pour l'adsorption de Cu(II) sur les bentonites brute et activées en solutions synthétiques d'eau distillée. (Dose de l'adsorbant = 1 g/L, Cu(II) ₀ = 10 mg/L, T° = 25, 30, 40, 50 °C).	91
Figure III.17 Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu(II) sur les bentonites brutes et traitées et (a) tracés des modèles cinétiques PFO, PSO et Elovich, (b) Modèle de diffusion intra-particulaire en eaux résiduaires. (Cu(II) ₀ = 18,10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH ₀ = 6,08).	94
Figure III.18 Comparaison entre l'efficacité du traitement à l'équilibre en eau distillée et en eau du rejet (Dose de l'adsorbant = 1 g/L)	95
Figure III.19 Effet de la variation de la dose de bentonite sur (a) le rendement d'élimination du cuivre et (b) la concentration résiduelle du cuivre. (Dose de l'adsorbant = 0,1 g/L à 4 g/L).	97
Figure III.20 Effet de la variation de la vitesse d'agitation sur (a) le rendement d'élimination du cuivre et (b) la concentration résiduelle en cuivre. (Vitesse d'agitation 100 à 1500 trs/min).	98

Liste des tableaux

Partie I : Partie Bibliographique	
Partie I	Chapitre I : Etat de connaissance sur le cuivre
Tableau I.1 Principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels (Alloway et al., 2013).	6
Tableau I.2 Principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaires (www.futura-sciences.com).	8
Tableau I.3 Les valeurs limites du cuivre dans les rejets d'effluents liquides industriels selon les catégories d'installations (Annexe II) (JORA, 2006).	15
Partie I	Chapitre II : Théorie de l'adsorption et généralités sur la bentonite
Tableau II.1 Comparaison des deux types d'adsorption (Karge et Weitkamp, 2008)	25
Partie II : Partie Expérimentale	
Partie II	Chapitre I : Matériel et méthode
Tableau I.1 Caractéristiques physiques et chimiques des eaux usées de l'ENICAB	48
Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite brute de Mostaganem (ENOF, 2004)	54
Partie II	Chapitre II : Résultats de la caractérisation des adsorbants testés
Tableau II.1 Analyse EDX des bentonites brute et traitées (Composition (% en poids)).	66
Tableau II.2 Paramètres texturaux des adsorbants préparés	67
Partie II	Chapitre III : Résultats des essais d'adsorption du cuivre en solutions aqueuses
Tableau III.1 Paramètres des modèles cinétique PFO, PSO, Elovich et diffusion intraparticule de l'adsorption des ions Cu(II) en solutions synthétiques sur bentonites brute et modifiées. (Cu(II) ₀ = 10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH ₀ = 5,5)	71
Tableau III.2: Précipités formés du cuivre à la surface des argiles après traitement d'adsorption aux conditions optimales de la cinétique d'adsorption (Cu(II) ₀ = 10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH ₀ = 5,5)	76
Tableau III.3: Valeurs du pic caractéristique d001 de la montmorillonite et de sa position avant et après traitement (Le traitement aux conditions optimales de la cinétique d'adsorption) (Cu(II) ₀ = 10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH ₀ = 5,5)	77
Tableau III.4 : Comparaison entre les résultats de l'EDX avant et après adsorption (au temps d'équilibre de la cinétique d'adsorption) pour chaque adsorbant testé.	77
Tableau III.5 Paramètres des modèles des isothermes d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute et les bentonites traitées.	87
Tableau III.6 Comparaison des capacités maximales d'adsorption de Cu ²⁺ selon le modèle de Langmuir (Q _{max}) pour les bentonites brute et traitées à celles rapportées dans la littérature.	88
Tableau III.7 Paramètres de la thermodynamique d'adsorption du cuivre sur les bentonites brute et activées en solutions synthétiques d'eau distillée (Dose de l'adsorbant =1 g/L, Cu(II) ₀ = 10 mg/L, T° = 25, 30, 40, 50 °C).	92
Tableau III.8 Paramètres des modèles cinétique PFO, PSO, Elovich et diffusion intraparticule de l'adsorption des ions Cu ²⁺ en eaux résiduaires sur bentonites brute et modifiées. (Cu(II) ₀ = 18.10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH ₀ = 6.08)	96

Introduction générale

Introduction générale

Les métaux lourds sont couramment utilisés dans divers processus industriels tels que l'exploitation minière, le nettoyage des métaux, les bains de placage, la peinture, les usines de carton, la galvanoplastie, les industries des engrais et de la céramique, les industries textiles et photographiques, les produits pharmaceutiques, qui sont des sources potentielles d'ions de cuivre dans les effluents industriels (*Oltelon et al., 1998 ; Wang et al., 2016 et Amer et al., 2017*). Ces polluants ont des propriétés chimiques particulières qui leur confèrent, à un taux supérieur aux normes, une toxicité pour l'homme et les organismes vivants du règne animal et végétal (*Oltelon et al., 1998*).

Parmi ces substances, le cuivre est considéré comme un élément essentiel à la vie des organismes vivants. Consommé à des concentrations dépassant la norme de potabilité, soit 2 mg/L de cuivre (*OMS, 2008; JORA, 2014*), il est considéré comme toxique. Dans l'organisme, le cuivre a été associé à de nombreux problèmes de santé tels que des lésions rénales, une forte fièvre, une hémolyse et des vomissements...etc (*Oltelon et al., 1998*).

Différentes méthodes de traitement des effluents et des eaux contaminées contenant des polluants métalliques tels que les ions cuivre (Cu^{2+}) ont été développées au fil des ans afin de prévenir leur impact délétère sur la santé publique et l'écosystème. Le traitement comprend plusieurs méthodes telles que la précipitation chimique (*Youcef et al., 2014 ; Chen et al., 2018 et Li et al., 2020*), l'électrocoagulation (*Meunier et al., 2006*), la coagulation-floculation, l'échange de cations et la séparation par membranes (*Wang et al., 2005 ; Barakat, 2011 ; Chobanoglous et al., 2003 et Alalwan et al., 2020*). Cependant, certaines de ces techniques présentent des inconvénients tels que des processus de traitement compliqués, la production de sous-produits toxiques, une consommation d'énergie élevée et un coût élevé.

L'adsorption est récemment devenue l'une des méthodes alternatives de traitement des eaux usées contaminées par des métaux lourds. Le transfert de masse par adsorption est un processus dans lequel un contaminant passe de la phase liquide à la surface de la phase solide et concerne les interactions physiques et/ou chimiques. L'applicabilité technique et la rentabilité sont des facteurs clés qui jouent un rôle décisif dans la sélection de l'adsorbant le plus approprié pour purifier les polluants inorganiques des eaux usées contaminées (*Krstić et al., 2018*). L'adsorption est un processus de séparation efficace en raison de son faible coût d'exploitation et de sa faible consommation d'énergie (*Wongkoblap et al., 2013*).

Les argiles naturelles, comme la bentonite, ont été utilisées pour éliminer les polluants chimiques des eaux usées. En outre, la bentonite a une charge de surface négative nette qui permet d'éliminer efficacement les composés cationiques de l'eau (*Toor et al., 2012 et Alexander et al., 2019*). La couche d'expansion des aluminosilicates avec différents cations échangeables en surface tels que le calcium, le sodium, le magnésium et le potassium fournit l'affinité et la capacité d'adsorption de la bentonite. L'adsorption de la bentonite est une méthode de référence dans le traitement de l'eau et des eaux usées en raison de son processus simple, de son approvisionnement bon marché et abondant en adsorbant, et de ses excellentes propriétés adsorbante qui permettent d'obtenir des efficacités d'élimination exceptionnelles pour les polluants cibles (*Alexander et al., 2019*).

Les résultats concernant l'élimination du cuivre avec l'argile de bentonite naturelle ou activée par un acide (*de Almeida et al., 2014*), activée par un hydroxyle (*Wongkoblap et al., 2013*) et activée par un sel (*Shamim et al., 2016*) sont significatifs et prometteurs. Toutes ces études ont appliqué le processus d'élimination par sorption en raison de son efficacité et de son faible coût.

En Algérie, la littérature existante a confirmé la large application de la bentonite algérienne naturelle et traitée pour l'élimination du cuivre des solutions aqueuses (*Boufatit et al., 2011 ; Mohammed-Azizi et al., 2013 ; Cherifi-Naci et al., 2015 ; Djebbar et al., 2015 ; Ouakouak, 2017 ; Zahaf et al., 2018 ; Bouazza et al. 2018 ; Ouakouak et al., 2020 et Athman et al., 2019*). Bien que les résultats concernant l'élimination du cuivre avec les bentonites algériennes soient pertinents et impressionnants, il est encore nécessaire d'optimiser les conditions de traitement des eaux usées et d'améliorer la capacité d'adsorption des bentonites soumises à des modifications structurelles. Les résultats prometteurs obtenus par rapport à ce qui précède nous incitent à poursuivre le travail sur ce sujet afin d'évaluer d'autres perspectives potentielles.

Ainsi, dans le présent travail, nous rapportons l'utilisation de la bentonite brute (BB) obtenue à partir du gisement de Mostaganem (Algérie). Cette bentonite a été traitée individuellement en présence de H_2SO_4 , NaOH et $MgCl_2$, respectivement, afin d'améliorer sa capacité d'adsorption pour l'élimination des ions cuivre des solutions aqueuses.

Ce travail sera présenté en deux parties :

- La première partie relative à une synthèse bibliographique et comporte deux chapitres. Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de connaissance sur le polluant étudié où

nous détaillerons les caractéristiques de cet élément et leurs effets néfastes sur l'être humain et sur l'environnement. Un état de connaissance sur la pollution des eaux naturelles par le cuivre en Algérie sera également exposé.

Le deuxième chapitre portera sur les aspects théoriques de l'adsorption, la description du mécanisme d'adsorption, les facteurs influençant la capacité d'adsorption et les hypothèses de la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption et un aperçu sur la bentonite et son utilisation dans le domaine de l'élimination du cuivre en solutions aqueuses.

- La seconde partie sera consacrée à la présentation des essais expérimentaux et elle comportera trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous allons donner une description de la méthodologie expérimentale, les caractéristiques des produits et du matériel utilisés, les méthodes de dosages et le protocole suivi pour réaliser les essais d'adsorption.

Dans le deuxième chapitre nous discuterons la caractérisation des différents adsorbants préparés. Les résultats de plusieurs analyses seront discutés parmi elles, la composition chimique, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée ATR-FTIR, la mesure de la surface spécifique, la caractérisation morphologique et composition élémentaire de surface (MEB-EDX), et le point de charge nulle.

Dans le dernier chapitre, on présentera les résultats relatifs à l'adsorption de cuivre sur la bentonite brute et les bentonites modifiées en solutions synthétiques d'eau distillée et en eau de rejet industriel. Les effets de différents paramètres réactionnels (temps d'agitation, pH du milieu, rapport adsorbat/adsorbant) sur le mécanisme d'adsorption seront étudiés. Plusieurs modèles d'adsorption seront appliqués pour simuler les données expérimentales d'adsorption.

Partie I : Partie Bibliographique

Chapitre I :

Etat de connaissance sur le cuivre

I.1 Introduction

La pollution de l'eau causée par les ions de métaux lourds est un problème environnemental mondial (Fu et al., 2011 ; Zhang et al., 2016). La pollution des eaux est un changement dans la qualité et la nature de l'eau qui rend son utilisation non sécuritaire et dérange les écosystèmes aquatiques. Cela peut concerner les eaux superficielles et les eaux des nappes souterraines (Sang et al., 2008). La source de pollution provient principalement des activités humaines, l'industrie, l'agriculture et des ordures ménagères et industrielles (Popescu et al. 1998). Parmi ces polluants, on trouve les métaux lourds qui sont des éléments métalliques très denses et qui ont des effets toxicologiques importants (Pirsalami et al. 2021).

Ce chapitre sera consacré à la présentation d'une synthèse bibliographique sur les métaux lourds et spécifiquement sur le cuivre. Pour atteindre nos objectifs, nous mettons l'accent sur leur origine, leurs propriétés physico-chimiques, leur toxicité pour l'environnement et la santé de l'humanité, et sur leur utilisation.

I.2 Généralités sur les métaux lourds

I.2.1 Définition des métaux lourds

Il existe de nombreuses définitions des métaux lourds, en fonction de leur environnement. Les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Les métaux lourds sont des éléments métalliques (**figure I.1**) avec des densités supérieures à 5 g/cm^3 (Pirsalami et al. 2021). Ces substances englobent l'ensemble des métaux nuisibles à la santé et l'environnement. Le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium constituent les métaux lourds les plus communs considérés comme toxiques pour les humains. D'autres éléments, tels que le cuivre, le zinc et le chrome, sont nécessaires en petites quantités à l'organisme et peuvent devenir toxiques à fortes doses. Ils ont un aspect brillant et ont une structure cristalline à température ambiante, mais le mercure est un liquide ayant une bonne ou une excellente conductivité thermique et électrique (Lacoue-Labarthe, 2007).
- Tout métal à numéro atomique élevé, généralement supérieur au sodium ($Z=11$) (Groy, 1978 ; Browning, 1974).
- En toxicologie, ils peuvent être définis comme l'accumulation de métaux (généralement dans le tissu adipeux) qui ont des effets très nocifs sur l'organisme dans la nature (Adli, 2016).

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

■ Métaux **Li** : Solide à 25°C, sous 1 bar
■ Semi-conducteurs **He** : Gaz à 25°C, sous 1 bar
■ Non-métaux **Br** : Liquide à 25°C, sous 1 bar
■ Gaz nobles **Tc** : Obtenu par synthèse

	Lanthanides et actinides																								
I	II												III	IV	V	VI	VII	VIII							
1	H																								He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne							
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar							
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
7	Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub													

Série des Lanthanides													
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Série des Actinides													
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

Figure I.1 Place des métaux lourds dans le tableau périodique (www.quebecscience.qc.ca)

I.2.2 Caractéristiques des métaux lourds

Les métaux lourds ont les propriétés physiques typiques des métaux (excellente conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement positifs et sont attribués à la perte de cations métalliques électroniques de charge variable. Ces cations métalliques à haute densité de charge et propriétés électrophiles peuvent former des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires avec des ligands (*Galvez-Cloutier et al., 2005*).

I.2.3 Origine des métaux lourds

Une forte proportion de métaux lourds est introduite dans l'environnement à partir de sources tant naturelles qu'humaines (*Gouin et al., 2016*).

a) Sources naturelles : Les ressources naturelles importantes comprennent l'activité volcanique, l'altération continentale et les incendies de forêt. Les apports volcaniques peuvent être des émissions élevées dues à une activité explosive ou de faibles émissions, en particulier l'activité géothermique et le dégazage magmatique (*Morel, 1996*).

b) Sources anthropiques : Les métaux d'origine anthropique sont présents sous forme chimique relativement réactive. Par conséquent, le risque est bien supérieur à celui des métaux naturels, qui sont généralement fixés sous des formes relativement inertes. Les

sources anthropiques comprennent les activités pétrochimiques, l'utilisation des combustibles fossiles, les activités industrielles, les transports et les municipalités (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères) ainsi que les déchets agricoles et certains produits (interrupteurs électroniques, amalgames dentaires, lampes fluorescentes) (*Dietrich, 1998*).

I.2.4 Classification biologique des métaux lourds

Les métaux sont généralement divisés en deux catégories, selon qu'ils sont biologiquement essentiels ou non (**tableau I.1**). En fait, ils peuvent être essentiels au développement de formulations biologiques (oligo-éléments), tandis que d'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent causer des dégâts (*Hopkin, 1989 ; Alloway et al., 2013*).

Tableau I.1 Principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels (*Alloway et al., 2013*).

Oligo-éléments essentiels	Eléments non- essentiels
Fer, Cuivre, Manganèse, Zinc	Cadmium, Mercure, Cobalt, Molybdène, Sélénium, Chrome, Nickel, Vanadium, Arsenic, Plomb, Cadmium

I.3 Généralités sur le cuivre

Le cuivre est un métal utilisé depuis la préhistoire. Il y a dix mille ans, c'était déjà exploité dans le nord de l'Irak, probablement à partir de pépites de cuivre locales. Les premiers artefacts en cuivre remontent à plus de 6 000 ans. Il est utilisé pour fabriquer des armes, des outils et des bijoux. L'extraction du cuivre en tant que minerai a commencé en 5000 avant Jésus-Crist. (*Emsley, 2003*).

I.3.1 Caractéristiques physico-chimiques du cuivre

Le cuivre est un métal de la première série de transition. Il fait partie du groupe 1.1 (IB) dans le tableau périodique des éléments (**Figure I.1**). Il est facile à allier, antimicrobien, facilement assemblable, ductile, résistant, non magnétique, attrayant, recyclable et catalytique (*Davis, 2001*). Le cuivre a un numéro atomique de 29, un poids atomique de 63,54 g.mol⁻¹ et une structure cristalline cubique à faces centrées (*Isabey, 1933*). Les deux isotopes naturels sont le ⁶³Cu (69%) et le ⁶⁵Cu (31%) (*Emsley, 2003*). Le cuivre est un élément de transition

et, en tant que métal précieux, il possède des propriétés inhérentes similaires à celles de l'argent et de l'or. Son excellente conductivité électrique, sa ductilité, sa résistance à la corrosion et sa biofonctionnalité proviennent de l'origine élémentaire du cuivre. Le cuivre a une grande solubilité par rapport à d'autres éléments tels que le nickel, le zinc, l'étain et l'aluminium. A l'état métallique (Cu_0), il a une couleur rouge-orangée, sa structure cristalline est cubique face centrée de paramètre de maillage $a=3,61 \text{ \AA}$ (**Figure I.2**) et de densité $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$. Sa densité supérieure à 5 g.cm^{-3} le classe dans la famille des métaux lourds (*Pirsalami et al. 2021*). Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (*Isabey, 1933*).

Selon la règle classique du garnissage orbital atomique (règle de Klechkowski), la configuration devrait être $3d^9 4s^2$. En revanche, la configuration électronique $s^1 d^{10}$ est plus économe en énergie que la configuration $s^2 d^9$. Le **tableau I.2** présente les principales propriétés physicochimiques du cuivre. Étant donné que les électrons de la coque inférieure sont capables de pénétrer dans le réseau métallique, ses températures de fusion et de vaporisation sont élevées. Les formes naturelles les plus courantes sont les ions cuivre Cu^{2+} ($3d^9$) et cupreux Cu^+ ($3d^{10}$).

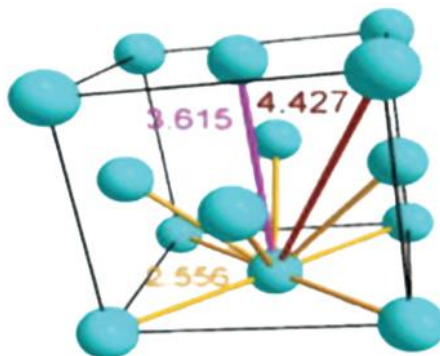


Figure I.2 Structure cristalline du cuivre métallique et distances interatomiques des atomes dans la maille cubique (*Borel et al., 1976*)

Tableau I.2 Principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaires (www.futura-sciences.com).

Paramètre	Valeur
N° atomique	29
Masse molaire	63,5 g.mol ⁻¹
Densité	8,9 g.cm ⁻³
T° de fusion	1084°C
T° de vaporisation	2567°C
Conductivité électrique	59,6 105 S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W.m ⁻¹ K ⁻¹

Les formes stables du cuivre sont présentées par le diagramme d'équilibre de Pourbaix pour le système Cu-H₂O (*David, 2003*) en traçant potentiel-pH (**Figure I.3**).

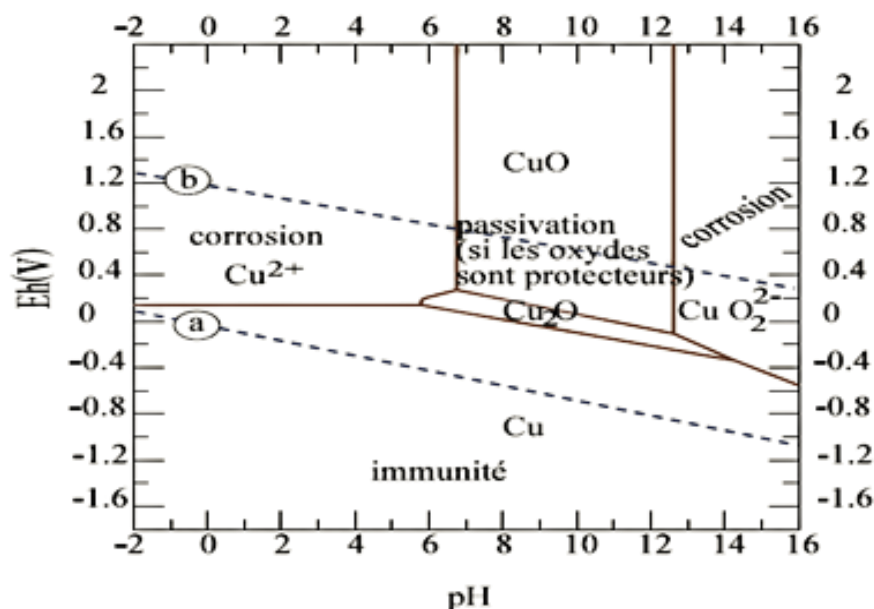


Figure I.3 Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau ou diagramme de Pourbaix (*David, 2003*).

Le cuivre est insoluble dans l'eau, mais la plupart de ses sels sont solubles : chlorure de cuivre, nitrates et sulfates. Le carbonate de cuivre, l'hydroxyde de cuivre et le sulfure de

cuivre sont insolubles (*Boucheseiche et al., 2002*). La couleur spéciale du cuivre provient de sa structure électronique : le métal est une exception à la loi de Madelung, avec un seul électron dans la sous-couche 4s, au lieu de deux. La solution de cuivre est verdâtre, une caractéristique qu'elle partage avec l'or dans la pénombre (*Haddoud, 2013*).

Le $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est déposé sous forme de précipité bleu clair lorsque de l'alcali est appliqué aux solutions de sel de Cu^{2+} . C'est quasiment insoluble dans l'eau. L'oxyde de cuivre (II) (CuO) noir, se trouve parfois dans la nature et peut être facilement obtenu en chauffant du cuivre dans l'air (*Nekrassov, 1969*).

I.3.2 Bioaccumulation du cuivre

La bioaccumulation du cuivre désigne la capacité de certains organismes (plantes, animaux, champignons, micro-organismes) à absorber et à concentrer le cuivre dans tout ou une partie de leur organisme (*Prasad et al., 2001 ; Regier et al., 2015*).

La bioaccumulation est l'accumulation intracellulaire qui implique la liaison des métaux aux composés intracellulaires, la précipitation intracellulaire, la méthylation et d'autres mécanismes (*Kaduková et Virčíková, 2005*). L'accumulation reflète un équilibre dynamique entre les processus d'assimilation, de stockage et d'excrétion (*Landrum et al., 1996*).

I.3.3 Source de cuivre dans l'environnement

I.3.3.1 Sources naturelles

Le cuivre est naturellement présent dans les roches et le sol. Les sols sédimentaires contiennent plus de cuivre que les sols en nappe (*Fernandez-Calvino et al., 2008*). Les roches de cuivre les plus concentrées sont les roches volcaniques. (*Kabata-Pendias, 2010*).

La teneur en cuivre de la croûte terrestre est modérée (*Wedepohl, 1995*) ; il existe dans la nature sous forme de sulfures tels que la covellite (CuS), le chalcocite (Cu_2S), la chalcopirite (CuFeS_2) et la bornite (Cu_3FS_3), soit oxydé en forme malachite ($\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$), chrysocolle ($\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et la chalcanthile ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Sa teneur naturelle est d'environ 60 mg/kg dans la croûte terrestre et de $2,5 \times 10^{-4}$ mg/L dans la mer (*Vinot, 2004*). Sa teneur moyenne dans la croûte continentale supérieure est estimée à $14,3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (*Wedepohl, 1995*).

1.3.3.2 Sources anthropiques

Les principales sources d'apport anthropique de cuivre dans l'environnement sont :

- L'activité minière qui génère de grandes quantités de déchets, car les minerais et les concentrés ne représentent qu'une petite fraction du matériel extrait total (*Balabanova et al., 2011*). Selon l'United States Geological Survey (USGS), l'extraction annuelle mondiale de cuivre en 2019 était d'environ 20 millions de tonnes. La capacité minière annuelle la plus élevée a été enregistrée au Chili, au Pérou, en Chine puis le reste des pays du monde (**Figure I.4**) (*USGS, 2020*).

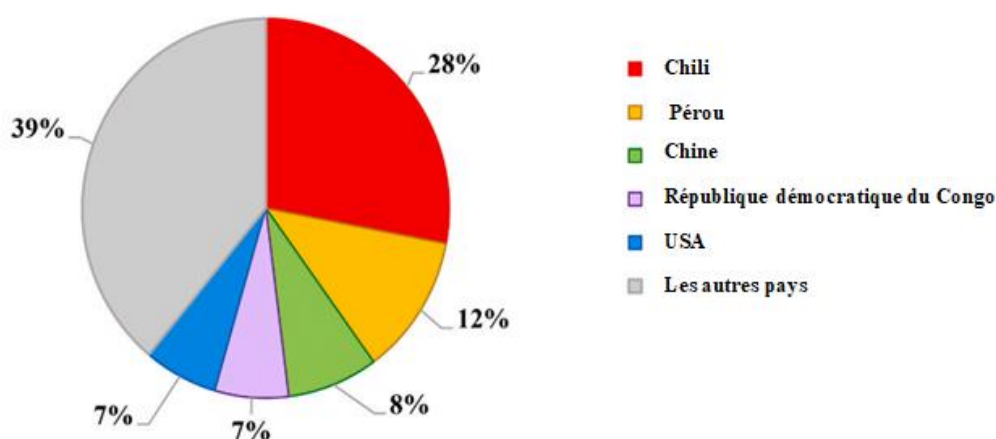


Figure I.4 les principaux pays producteurs de cuivre en 2019 (*USGS, 2020*).

- Les centrales thermiques qui sont des sources de combustion telles que les incinérateurs municipaux.
- Les activités agricoles qui impliquent l'ajout de cuivre aux aliments du bétail et de la volaille, ce qui épand du fumier de bétail et de volaille (*Lamichhane et al. 2018*).
- Le traitement phytosanitaire des cultures, de la vigne et des arbres à l'aide d'engrais minéraux
- Le compost et les boues des stations d'épuration qui diffusent principalement vers le sol (*Hoang et al., 2009*).
- Les applications du cuivre en agriculture biologique et conventionnelle (dont le sulfate de cuivre) en raison de ses propriétés fongicides et algicides (*Monbet et Coquery, 2013*).
- Les applications industrielles, à savoir que le bronze d'aluminium a un aspect doré et brillant et est utilisé pour la décoration. Alors même s'il est relativement invisible, le cuivre est partout dans notre environnement : électricité, plomberie, outillage, etc.... Les

dérivés du cuivre sont utilisés comme catalyseurs (par exemple dans la fabrication du caoutchouc), pigments ou colorants (céramique, verre, émaux, textiles, encres, peintures), peintures antisalissures, prévention de la croissance microbienne dans les filets de pêche) conservateurs (*Monbet et Coquery, 2013*).

- L'utilisation des alliages de cuivre. Alors que le bronze est le plus ancien alliage connu, le cuivre forme un autre alliage de zinc, le laiton. C'est un alliage anti-brillant utilisé dans la fabrication d'armes. Le nickel peut également être ajouté au cuivre. Du fait de sa résistance à la corrosion, le cupronickel entre dans la composition de composants et dans la fabrication d'équipements marins (hélices, usines de dessalement).

I.3.4 Cycle du cuivre dans les sols

Le cuivre dans le sol peut être transporté par les solutions du sol, absorbé par les plantes ou rejeté dans les eaux souterraines. De plus, il peut se fixer sur certaines surfaces minérales ou organiques en phase solide, qui peut ensuite être relargué en solution. Contrairement aux polluants organiques, le cuivre, comme tous les éléments traces métalliques ne se dégrade pas et persiste. Cependant, sa spéciation varie avec le temps et les conditions environnementales, et il peut participer aux cycles biogéochimiques (**Figure I.5**) (*Denaix, 2007*).

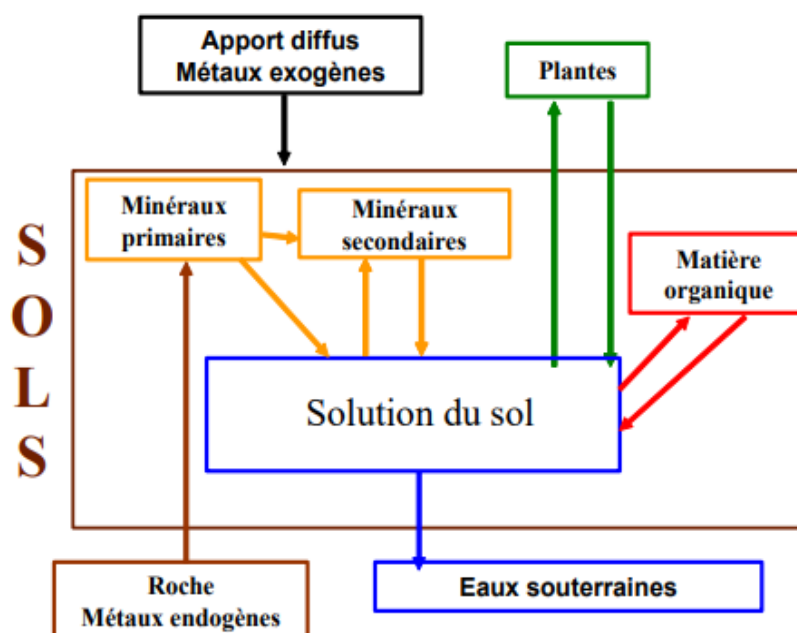


Figure I.5 Cycle théorique des métaux dans les sols (*Denaix, 2007*)

I.3.5 Biodisponibilité de cuivre dans le sol

Connaître la teneur totale en cuivre d'un sol contaminé ne suffit pas pour évaluer le risque qu'il représente.

Seule la partie dite « biodisponible » du cuivre est assimilée par les plantes. Lorsque les plantes extraient les éléments minéraux des solutions du sol, le cuivre assimilable sera du cuivre en solution ou du cuivre sous forme libre, qui peut se présenter sous forme de complexes organiques ou inorganiques. La rhizosphère (Partie du sol proche des racines des plantes, très riche en micro-organismes et en substances biologiques) est affectée par de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques qui permettent au cuivre lié au sol d'entrer en solution (*Calvet, 2003 ; Bravin, 2008*). Le cuivre peut se fixer aux roches et aux sédiments. Dans le premier cas, la quantité disponible est infinie et n'est pas importante pour l'environnement, mais lorsque les conditions changent pour rendre le métal à nouveau soluble, l'accroissement de la concentration menace directement l'environnement en raison de la disponibilité des végétaux. De plus, les pluies acides ont accru la mobilité des métaux lourds dans le sol et leur concentration dans les produits agricoles ces dernières années (*Di Benedetto, 1997*).

Des concentrations excessives de cuivre dans le sol peuvent entraîner des modifications quantitatives et qualitatives de la flore (bactéries, champignons, algues...) et de la faune du sol (vers de terre, fourmis, araignées, nématodes, mollusques, protozoaires...) (*Paulino et al., 2006*). Dans des cas extrêmes, les fonctions biologiques du sol peuvent être altérées et des effets phytotoxiques observés, affectant le fonctionnement des cycles biogéochimiques. La raison principale de ces manifestations toxiques est l'inactivation des enzymes due à la liaison irréversible des oligo-éléments aux protéines à activité enzymatique.

Qualitativement, les modifications de la flore et de la faune du sol sous l'influence des éléments traces ont été principalement causées par les différences de sensibilité des différents genres et espèces. Au-delà d'un certain seuil, seuls les microorganismes les plus résistants survivent, ce qui réduit la diversité (*Girard, 2005*).

I.3.6 Contamination de l'air par le cuivre

Les émissions atmosphériques naturelles sont importantes pour certains métaux et sont dues pour une bonne part à l'érosion des sols, aux éruptions volcaniques, mais aussi aux embruns marins, aux feux de forêts, etc... (*Leygonie, 1993*)

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition (www.lennotech.com). Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors sous forme de particules fines. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut et s'ajoute au cuivre directement rejeté dans les eaux ou dans les sols (*Leygonie, 1993* ; www.lennotech.com). Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules dépendent de leur contenu et de leur composition (*Di Benedetto, 1997*).

I.3.7 Contamination de l'eau par le cuivre

Il est difficile de prévoir la présence de métaux dans l'environnement du fait qu'ils subissent de nombreuses transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.) (*Rodier et al., 2009*). Plusieurs facteurs influent sur la migration des métaux lourds comme le cuivre dans les eaux souterraines et les eaux de surface :

- La forme chimique initiale du métal,
- La porosité du sol,
- Le pH du milieu. Car en milieu acide, les métaux peuvent se dissoudre, en milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- Activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, tandis que d'autres les dissolvent avec des générateurs d'acide,
- Potentiel redox du sol
- La composition minérale et organique du sol,

La contamination du milieu aquatique par le cuivre provenant des activités humaines provient principalement des eaux usées des usines de traitement, de l'utilisation d'algicides aquatiques à base de cuivre, des bains de galvanoplastie, de l'utilisation agricole de pesticides à base de cuivre et des eaux usées industrielles (*Environnement Canada, 1994*).

I.3.8 Effets néfastes du cuivre sur la santé humaine

Les composés de cuivre, peuvent atteindre l'organisme à travers la peau, par ingestion (diffusion par gradients de concentration dans le sang) ou par inhalation. Ceux d'un diamètre supérieur à 20 µm vont se déposer, mais ceux d'un diamètre de 10 à 20 µm vont affecter le

nasopharynx. Les particules entre 1 et 5 μm de diamètre se déposent dans la trachée, et les particules inférieures à 1 μm de diamètre atteignent les bronchioles et le sang (*Bagheri et al., 2018 ; Chan et al., 2022*).

Dans tout le corps, une carence en cuivre peut entraîner une croissance lente, une perte de poids, un œdème général, une anémie, une maladie osseuse, des anomalies cardiovasculaires et une maladie du système nerveux central. Une carence chronique en cuivre peut entraîner des mutations génétiques (*Drucker et Wilding, 1977 ; Cumings, 1959*).

D'autre part, une absorption excessive de cuivre peut entraîner une intoxication pouvant entraîner la mort (*Owen, 1981*). Les symptômes de l'empoisonnement au cuivre sont les suivants : nausées et vomissements, suivis d'un coma et éventuellement de la mort. Les cas d'empoisonnement au cuivre sont relativement rares et résultent généralement d'une tentative de suicide ou d'une ingestion accidentelle de sels de cuivre. Cependant, il y a également eu des cas d'empoisonnement léger chez des personnes qui ont ingéré des aliments acides ou des liquides en contact avec du cuivre métallique pendant une période de temps. Les cas d'intoxication chronique au cuivre sont très rares, car l'organisme se protège très bien d'une exposition chronique à de faibles doses de cuivre (*Houtman et Van den Hammer, 1975 ; Owen, 1981*).

I.4 Normes de potabilité et de rejets liquides industriels

Selon le Journal Officiel de la République Algérienne (*JORA, 2011*), la limite de concentration en cuivre dans l'eau potable dans les eaux de surface ne doit pas dépasser 2 mg/L, et elle ne doit pas dépasser 0,05 mg/L dans les eaux souterraines.

L'organisation mondiale de la santé a préconisé une teneur admissible de cuivre dans l'eau potable de 2 mg/L (*OMS, 2008*).

Selon la directive communautaire européenne, la concentration maximale de cuivre dans l'eau potable est de 2 mg/L (*CEE, 2020*). Au-delà de 3 mg/L peuvent apparaître des saveurs astringentes, des colorations et des corrosions.

Pour les eaux de rejets d'effluents liquides domestiques, la législation algérienne par un décret du vingt et un Juin 2009 (*JORA, 2009*) a fixé la valeur maximale de cuivre par 1 mg/L. La république algérienne a même fixé la valeur limite du cuivre dans les rejets d'effluents liquides industriels à 0,5 mg/L (*JORA, 2006*) ; et a spécifié la teneur limite en cuivre selon le type de l'industrie dans l'annexe II du même décret (N°26- 23 Avril 2006).

Dans le **tableau I.3** on a regroupé les valeurs maximales exigées pour le cuivre dans les rejets d'effluents liquides industriels selon les catégories d'installations.

Tableau I.3 Les valeurs limites du cuivre dans les rejets d'effluents liquides industriels selon les catégories d'installations (Annexe II) (JORA, 2006).

Type d'industrie	Industrie mécanique	Industrie de Verre	Industrie de Ciment, Plâtre et chaux	Industrie de transformation des métaux
Valeur limite de cuivre (mg/L)	0,7	0,1	0,1	1,5

I.5 Synthèse sur l'état de contamination des eaux par le cuivre en Algérie

A travers la synthèse bibliographique que nous avons effectuée sur l'état de contamination des eaux naturelles par le cuivre en Algérie, il semble évident que les ressources en eau dans quelques régions de notre pays sont touchées par le problème de pollution. Parmi les résultats consultés, on cite les suivants :

- Selon *Keddari et al. (2019)*, des valeurs élevées d'indicateurs de pollution tels que Cu^{2+} indiquent que le milieu récepteur de l'Oued Boumerzoug à Constantine, au Nord-Est de l'Algérie, est dans un état de pollution extrême. L'analyse chimique de certains échantillons d'eau prélevés de l'Oued a montré que la concentration en cuivre variait entre $35,16 \pm 9,85 \text{ mg.kg}^{-1}$.
- Les travaux de *Khaled-Khodja et al. (2016)* ont mis en évidence le risque de contamination à Oued Bouhamra dans la plaine de la ville d'Annaba. Cette pollution est due aux déchets industriels non traités en amont. Selon ces mêmes auteurs, l'analyse chimique de quelques échantillons d'eau prélevés dans la plaine de l'Oued Bouhamra ont montré qu'entre octobre 2009 et août 2010 la concentration en cuivre a varié entre 4 et $17,54 \mu\text{g/L}$.
- Selon *El Hadj et al. (2012)*, Mers El Kebir se trouve dans le port pétrolier (industriel) d'Arzew et le port de pêche de Beni Saf dans le Nord-Ouest de l'Algérie. L'analyse chimique de quelques échantillons d'eau prélevés dans les plaines portuaires a montré des concentrations de cuivre allant de 9,62 à $67,03 \mu\text{g/g}$.
- Dans le cadre d'une étude menée par *Benhalima et al. (2020)*, un échantillonnage a été réalisé au niveau du bassin versant de la Seybouse situé à l'extrême nord-est de l'Algérie. Selon les analyses effectuées sur les échantillons d'eau prélevés, la concentration de cuivre à

la station S2 était la plus faible à 0,147 mg/L, et la plus élevée a été remarqué au niveau S1 à 0,185 mg/L.

- *Boumaza et al. (2021)* ont tenter d'évaluer le risque de contamination chimique de l'eau douce dans la mine de phosphate de Djebel Onk et les villages environnants de la Wilaya de Tebbessa, en Algérie. Ils ont noté que les concentrations de cuivre dans les eaux souterraines varient de 1,2 à 2 µg/L, et les concentrations de cuivre dans les eaux de surface variaient de 2 à 3,3 µg/L. Les mêmes auteurs ont montré que la concentration de cuivre dans l'eau de source était d'environ 0,45 µg/L.

- Le travail de *Kada et al. (2022)*, a montré que dans la région de Sétif, au nord-est de l'Algérie le niveau de contamination des eaux souterraines destinée à l'alimentation en eau potable par des éléments traces métalliques. Les résultats d'analyses chimiques de quelques échantillons d'eaux prélevées ont montré que la concentration du cuivre au niveau de S1 la valeur la plus faible qui est de 0,99 mg/L, et la valeur maximale de 1,08mg/L au niveau de S10 et S11.

I.6 Procédés d'élimination les métaux lourds

Afin de choisir une technique adéquate pour la dépollution des eaux, il est évident d'avoir une idée sur son efficacité et ses conditions d'application. On peut distinguer plusieurs types de procédés d'élimination des métaux lourds des eaux polluées (**Figure I.6**), on cite : la précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'électrochimie, l'échange d'ions, les procédés membranaires (comme l'osmose inverse et l'électrodialyse), les procédés biologiques et l'adsorption.

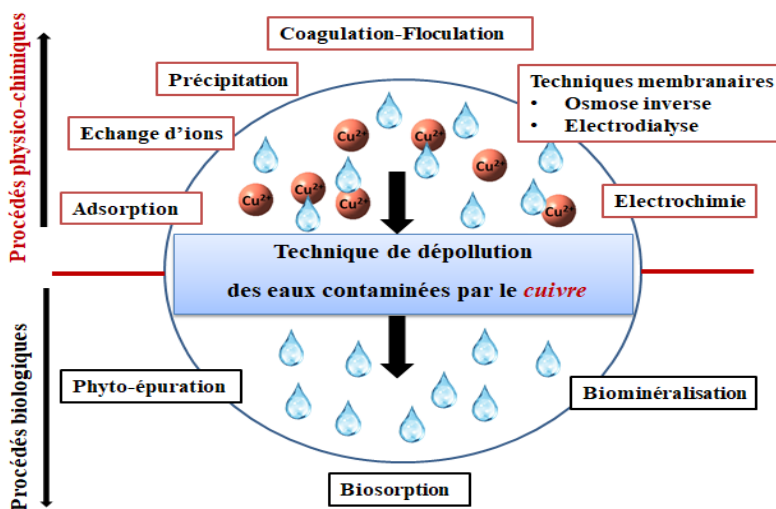


Figure I.6 Techniques de traitement des eaux contaminées par le cuivre (II)

I.6.1 Précipitation chimique

Selon la loi de Berthollet ou loi redox (*Leviel, 1989*), la précipitation chimique est la formation de composés insolubles d'éléments indésirables se trouvant en solution sous l'action de réactifs appropriés. Dans le traitement des eaux usées, la précipitation chimique a prouvé son efficacité dans l'élimination des métaux lourds (*Eckenfelder, 1982 ; Youcef et al, 2006*).

En pratique, plusieurs facteurs doivent également être pris en compte, tels que :

- Les coûts des réactifs pour les carbonates et les hydroxydes.
- Toxicité de quelques réactifs, excès inévitable en eau, dans ces cas les sulfures sont désavantagés.
- La séparation des précipités, qui est généralement médiocre pour tous les procédés, ne peut être réalisée qu'avec des polyélectrolytes.
- Le pH est impliqué dans la majorité de ces réactions de précipitation de sorte que la solubilité minimale n'est pas atteinte au même pH pour tous les métaux, ce qui complique le traitement des eaux contenant plusieurs métaux (*Wante, 1995 ; Benalia et al, 2021*).

D'après *Benalia et al, (2021)*, le rendement maximal de rétention de cuivre dans les eaux de rejet industriel (ENICAB-Biskra, Algérie) a pu atteindre 99,99% en utilisant les précipitants Ca(OH)_2 et NaOH et 99,94% en utilisant le Na_2CO_3 pour les conditions initiales suivantes: dose de 400 mg/L pour chaque précipitant, $\text{Cu}^{2+}_0=18,10$ mg/L et $\text{pH}_0=6,08$.

I.6.2 Coagulation-floculation

La Coagulation-floculation est un procédé de traitement qui permet d'éliminer les impuretés contenues dans l'eau. Le but principal de la coagulation est de déstabiliser les particules fines en suspension, favorisant ainsi leur agglomération. Le processus se caractérise souvent par une injection et une dispersion rapide du sel de métal trivalent Al(III) ou Fe(III) , qui neutralise et perturbe les particules colloïdales, conduisant à la formation de floccs (*Soares et al., 2002*). En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals dominant, ce qui permet l'agrégation et la floculation des fines en suspension. Un floculant est ensuite ajouté pour faire accélérer la formation des floccs. En augmentant la taille des particules, le processus de floculation augmente le taux de capture des floccs lors du traitement de filtration (*Abdelhalim et al., 2003*).

Cependant, cette technique seule n'est pas toujours suffisante pour réduire la concentration des métaux lourds aux niveaux permis par les normes de qualité de l'eau. Il est

parfois nécessite un traitement complémentaire (*Fu et Wang, 2011*). De plus, avec la grande quantité de boues produites, le coût des additifs est relativement élevé. Par conséquent, afin d'évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement des eaux par coagulation-floculation-sédimentation, il convient également de considérer le coût du traitement des boues et, si nécessaire, du traitement post-sédimentation (*Saleh et al., 2022*).

I.6.3 Electrochimie

La technologie d'électrochimie présente les avantages suivants : simplicité d'utilisation, efficacité d'élimination élevée et faible formation de boues (les précipités produits pendant la floculation ou le dépôt), mais le coût élevé de l'électricité et de la séparation augmente le coût de son application (*Fu et wang, 2011 ; liu et al., 2023*).

L'électrocoagulation est l'une des méthodes électrochimiques permettant d'éliminer les ions cuivre des effluents industriels avec une efficacité qui dépasse 99 % (*Fu et wang, 2011 ; Akbal et Camci, 2011 ; Ab Hamid et al., 2022*). Cette méthode dépend de l'anode métallique dissoute à partir de matériaux d'électrodes Al, Fe ou hybrides Al/Fe in situ pour produire un coagulant. Des ions métalliques sont générés à l'anode, tandis que de l'hydrogène gazeux est formé à la cathode, ce qui peut aider à faire flotter les particules d'agglomérats hors de l'eau. L'électrocoagulation présente un certain nombre d'avantages par rapport aux traitements alternatifs, notamment le fait qu'elle est rapide, efficace, économique et écologique (*Ab Hamid et al., 2022*).

I.6.4 Echange d'ions

Les procédés d'échange d'ions ont été largement utilisés pour éliminer les métaux lourds des eaux usées car ils présentent une capacité de traitement élevée, grande efficacité d'élimination et cinétique rapide (*Kang et al. et al., 2004*). Les résines échangeuses d'ions, qu'il s'agisse de résines solides synthétique ou naturelle, ont la capacité spécifique d'échanger leurs cations avec les métaux dans les eaux usées. Les résines synthétiques et les zéolites sont couramment préférées car elles sont efficaces pour éliminer presque entièrement les métaux lourds de la solution (*Fu et wang, 2011*).

La méthode d'échange d'ions a une grande capacité d'élimination des contaminants, un taux d'élimination rapide, une élution efficace et une longue durée de vie. L'élution efficace est bénéfique pour la récupération du Cu(II) mais la réutilisation à long terme de la résine et la

possibilité de récupérer les composés cibles à partir de la solution régénérée limitent l'application (*liu et al., 2023*).

I.6.5 Procédés membranaires

a) Osmose inverse

Le principe est que sous l'action d'un gradient de pression, le solvant est transféré d'une solution diluée à une solution concentrée à travers les parois des micropores (*Diard, 1996*). Il s'agit d'un processus de purification de l'eau utilisée pour produire de l'eau potable pour les chaudières et l'industrie alimentaire (*Japas et al., 2022*) ainsi que pour le traitement des eaux usées (*Ab Hamid et al., 2022*). De nombreuses recherches scientifiques ont démontré l'excellente efficacité des membranes d'osmose inverse pour l'élimination du Cu(II), en particulier pour les concentrations élevées de Cu(II) et la coexistence d'ions contaminants (*Fu et wang, 2011 ; Ab Hamid et la., 2022 ; Liu et al, 2023*). Les membranes d'osmose inverse ont la capacité de séparer le Cu(II), avec une efficacité qui dépasse 95% dans les eaux usées industrielles synthétiques et réelles (*Ozaki et al., 2002 ; Ab Hamid et al., 2022*). L'inconvénient majeur de ce traitement est le coût des membranes et du traitement (*Liu et al, 2023*)

b) Electrolyse

Ce processus permet le transfert des ions métalliques de la solution sous l'action d'un courant électrique (gradient de champ électrique) à travers la membrane de dialyse (*Eckenfelder, 1982*). L'électrodialyse est utilisée pour extraire le cuivre, le nickel et l'argent des bains de traitement de surface (*Azzoug, 1995*). L'électrodialyse s'est avérée très efficace pour éliminer le Cu (II) des solutions aqueuses avec un taux de 0,51 à 1,11 mol h⁻¹ m⁻² (*Cifuentes et al., 2009*).

I.6.6 Procédés biologiques

Le processus d'élimination biologique du Cu(II) en solutions aqueuses comprend la biosorption, la bioaccumulation et la biominéralisation, ainsi que la phyto-épuration (*Liu et al., 2023*).

Les micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures), également appelés biomasse, proviennent des forêts, de l'agriculture, de l'eau, des villes et des industries, et sont les plus sérieux pour développer des processus biologiques épurateurs (*Grimm et al., 2008 et*

(Liu et al., 2021). Ces micro-organismes peuvent contribuer à l'immobilisation du cuivre par la biosorption, la bioaccumulation et la biominéralisation, ainsi que son activation par oxydoréduction, acidolyse, ou la décomposition par complexation des phases contenant du cuivre (Kurniawan et al., 2022) (Figure I.7). La remédiation microbienne des métaux lourds a été utilisée dans l'élimination de la contamination par les métaux lourds en raison de ses avantages exceptionnels de haute efficacité et de faible coût. Cependant, il existe encore de nombreux problèmes dans son application à grande échelle. Les mécanismes moléculaires de la détoxification des métaux lourds doivent être mieux élucidés afin d'améliorer l'accumulation des ions de métaux lourds par les micro-organismes (Liu et al., 2023).

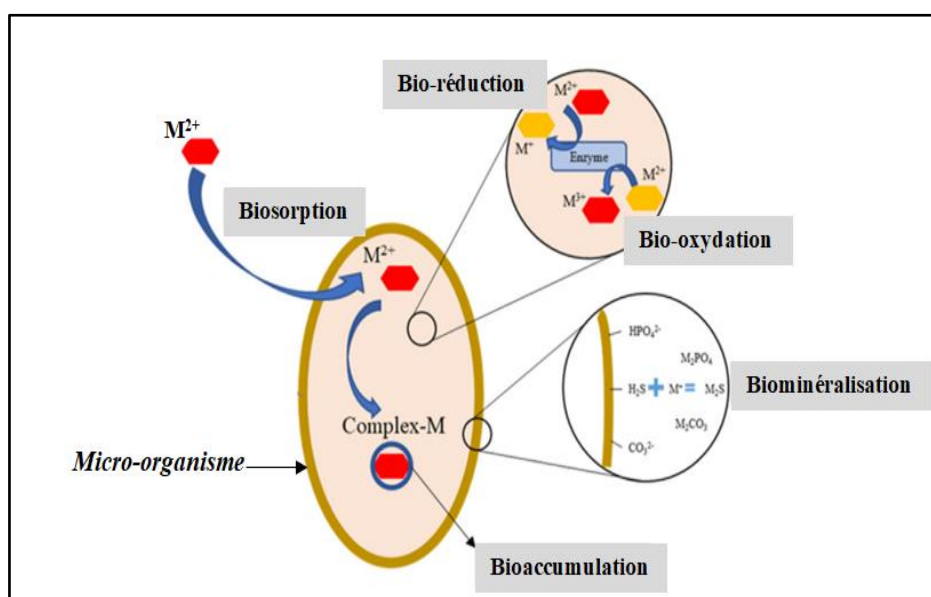


Figure I.7 Mécanismes de l'élimination des métaux lourds en présence des micro-organismes (Idée du schéma a été extraite de Kurniawan et al. (2021))

La phytoépuration est l'utilisation technique de plantes vertes associées à des microorganismes bénéfiques pour le sol afin d'éliminer les métaux lourds par des mécanismes de dégradation et de détoxification des sols et des eaux contaminés (Figure I.8) (Abou Seeda et al., 2020). Selon Seghairi et al. (2013), la présence d'un filtre planté assurait une efficacité de rétention significative du cuivre contenu dans les eaux usées industrielles, avec une réduction de 75,96 % en un temps de séjour de 15 jours.

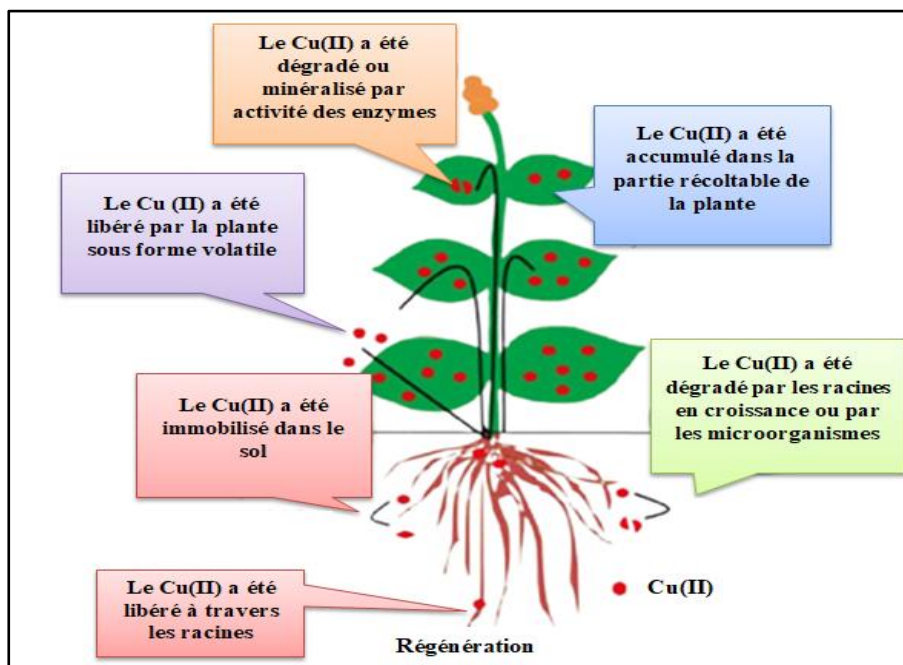


Figure I.8 Diagramme des différentes approches de l'élimination du cuivre des eaux par phytoépuration ((Idée du schéma a été extraite de *Abou Seeda et al., (2020)*)

I.6.7 Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur des surfaces solides (adsorbants) par l'intermédiaire de phases de solution gazeuse, liquide ou solide (*Chitour, 2004*).

Pour l'élimination des métaux lourds comme le cuivre, plusieurs matériaux adsorbants ont été testés ou appliqués. On cite les charbons actifs ou les biochars préparés à base des résidus agricoles (*Youcef et al., 2022 ; Soudani et al., 2022*). Les argiles comme la bentonite ont également prouvé leur efficacité dans la rétention du cuivre, soit par leur utilisation à l'état brut ou après modification chimique (*Sadeghalvad et al., 2016 ; Bouaziz et al., 2021*). Le défi de cette technique est d'utiliser un adsorbant adéquat, économique et avec un rendement et d'une capacité d'adsorption élevés. Ce traitement pose également le problème de régénération de l'adsorbant pour pouvoir l'utiliser pendant plusieurs cycles d'adsorption.

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les métaux lourds et plus spécifiquement sur le cuivre. On peut noter les points essentiels :

- Le cuivre est un oligo-élément, de nature métallique il se trouve en état de trace dans la nature et possède des propriétés chimiques et physiques diverses. Ceci explique son exploitation dans les différents domaines (industrie, agriculture, santé, ...).
- L'utilisation du cuivre dans plusieurs domaines a permis d'accroître la teneur du cuivre dans l'environnement (sol, eau, air) en comparaison à sa teneur à l'état naturel, ce qui a conduit à la pollution du sol, l'air et de l'eau. La pollution de ces milieux par le cuivre, comme c'est le cas en Algérie, peut présenter une menace pour l'environnement qui va ensuite nuire à la santé de l'homme.
- Les teneurs de cuivre dans l'eau potable et les eaux de rejets ont été fixées par différentes législations afin de protéger la faune, la flore et l'être humain. Et différentes techniques de dépollution des eaux sont appliquées comme le cas de la technique d'adsorption.

Partie I : Partie Bibliographique

Chapitre II :

Théorie de l'adsorption et généralités sur la bentonite

II.1 Introduction

La technique d'adsorption est largement utilisée pour la purification des rejets liquides industriels et a connue des applications environnementales et pharmaceutiques. Il a été prouvé que l'utilisation des argiles comme la bentonite tant qu'adsorbant présente de nombreux avantages : elle permet d'éliminer de nombreux types de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, l'humus, les détergents, goût et odeur (*Kurniawant et al., 2006*).

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de donner d'une part, une idée sur ce processus en se basant sur la définition de l'adsorption, ses étapes, et les paramètres influençant l'efficacité de cette technologie dans la dépollution des eaux. Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption, on va passer en revue la modélisation de la cinétique d'adsorption ainsi que des isothermes d'adsorption. Une idée sur l'étude de la thermodynamique de l'adsorption sera également présentée. D'autre part, on va présenter un aperçu sur les argiles, puis on va présenter les propriétés physiques et chimiques, la structure, les propriétés de la bentonite.

II.2 Aspects théorique de l'adsorption

II.2.1 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été inventé par Kayser en 1881 pour faire la distinction entre la condensation de gaz sur les surfaces et l'absorption de gaz, le processus par lequel les molécules de gaz pénètrent dans une substance (*Gaballah et Kilbertus, 1998 ; Kuang et al., 2013*). L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules d'un effluent liquide ou gazeux se fixent sur une surface solide. Alors, l'adsorbat a été nommée la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant est la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu (*Sreeremya, 2017*).

II.2.2 Types de l'adsorption

L'adsorption se produit lorsque les conditions énergétiques ou cinétiques permettent aux molécules de se fixer à la surface de l'adsorbant. Par conséquent, il est utile de distinguer en fonction de la nature des forces de surface deux grandes classes d'adsorption (adsorption physique et chimisorption) (*Karge et Weitkamp, 2008 ; Berger et al., 2011*) (**Figure II.1, Tableau II.1**).

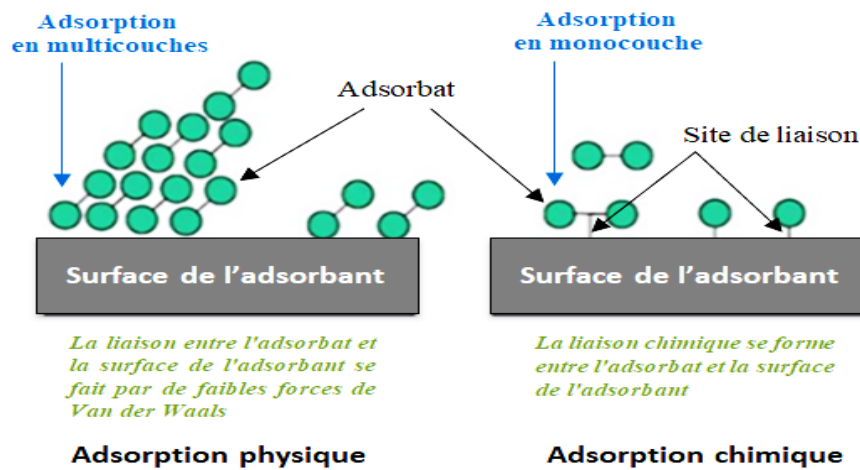


Figure II.1 illustration schématique de l'adsorption physique et chimique
(Idée du schéma a été extraite de [Hu, \(2004\)](#))

II.2.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à basse température. Les molécules sont adsorbées sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption inférieures à 20 kcal/mol ([Colombani Bosinco, 1997](#)). Les forces électrostatiques telles que les liaisons hydrogène ou les forces de Van der Waals (liaisons physiques plus faibles) assurent l'interaction entre les molécules de soluté (adsorbant) et les surfaces solides (adsorbant) ([Senesi et al., 1989](#)). Complétées par diverses contributions électrostatiques (polarisation, interactions champ-dipôle et gradient de champ-quadrupôle), qui peuvent être importantes, voire dominantes, pour les adsorbants polaires ([Karge et Weitkamp, 2008](#)). L'adsorption physique est un processus rapide et réversible.

II.2.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption impliquant une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre un adsorbant et un adsorbant ([Koller, 2005](#)). La chimisorption est généralement irréversible et modifie les molécules adsorbées. Ceux-ci ne peuvent pas être accumulés sur plus d'une seule couche. Les forces impliquées dans la chimisorption sont beaucoup plus fortes et impliquent un degré substantiel de transfert ou de partage d'électrons, comme dans la formation d'une liaison chimique. Par conséquent, la chimisorption est très spécifique et les énergies d'adsorption sont généralement beaucoup plus élevées que celles de l'adsorption physique ([Karge et Weitkamp, 2008](#)). La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol ([Ferro-Garcia et al., 1998](#)).

Dans le **tableau II.1**, sont récapitulées les principales caractéristiques de chaque type d'adsorption.

Tableau II.1 : Comparaison des deux types d'adsorption (Karge et Weitkamp, 2008)

Adsorption physique (physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
Faible chaleur d'adsorption (1,0 à 1,5 fois la chaleur latente d'évaporation).	Chaleur d'adsorption élevée (> 1,5 fois la chaleur latente d'évaporation).
Non spécifique.	Très spécifique.
Monocouche ou multicouche.	Monocouche uniquement.
Pas de dissociation des espèces adsorbées	Peut impliquer une dissociation
N'est significatif qu'à des températures relativement basses.	Possible dans une large gamme de températures.
Rapide, non activé, réversible.	Activé, peut être lent et irréversible.
Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbat puisse se produire.	Transfert d'électrons conduisant à la formation d'une liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

II.2.3 Description des étapes d'adsorption

L'adsorption se traduit par une diminution globale de la concentration d'un ou plusieurs éléments dans la phase liquide. Cet ou ces éléments vont être piégés à la surface et/ou dans les pores de l'adsorbant. L'adsorption est le résultat d'une succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour qu'un adsorbat achève son parcours de fixation au site d'adsorption, il doit passer par au moins quatre étapes décrites ci-dessous (**Figure II.2**) (Kislenko, 2002 ; Hu et al., 2021) :

1. Diffusion en vrac : l'adsorbat diffuse de la phase liquide externe vers la phase liquide près de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion externe : diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant.
3. Diffusion interne : transfert de l'adsorbat de la structure poreuse à la surface externe de l'adsorbant vers le site actif interne.
4. Réactions d'adsorption au contact des sites actifs internes. Une fois adsorbé, l'adsorbat est considéré comme immobile.

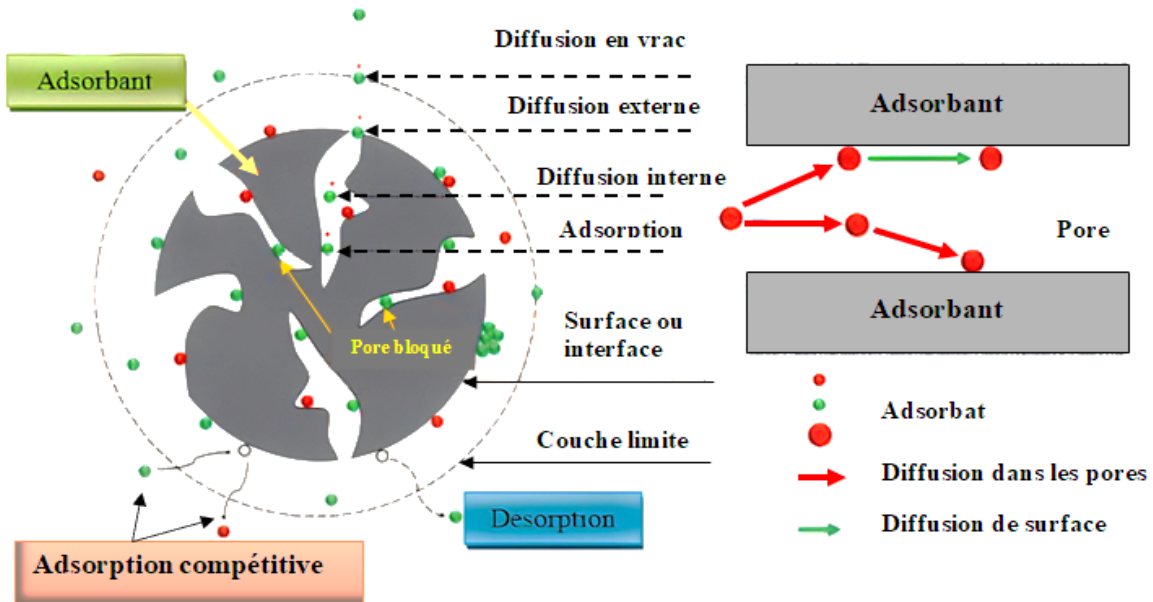


Figure II.2 : Schéma des étapes de transfert de l'adsorbat au sein de l'adsorbant (Idée du schéma a été extraite de [Hu et al, \(2021\)](#))

II.2.4 Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un matériau adsorbant, parmi les plus importants on cite :

II.2.4.1 Température

La physisorption est généralement un processus exothermique, son développement est donc favorisé à basse température. En revanche, la chimisorption est endothermique ([Errais, 2011](#)).

II.2.4.2 Nature de l'adsorbat

Toutes les substances ne s'adsorbent pas de la même manière. La capacité de rétention du polluant est une fonction de :

- ✓ Sont énergie de liaison, et sa concentration dans le milieu liquide.
- ✓ Sa structure et sa taille de l'adsorbat ; un haut poids moléculaire réduit sa diffusion dans les pores de l'adsorbant,
- ✓ Sa solubilité, plus la solubilité d'une substance dans un solvant est faible, meilleure est son adsorption.

II.2.4.3 Nature de l'adsorbant

Les matériaux adsorbants sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques. La capacité d'adsorption dépend largement des propriétés de l'adsorbant. Les principales caractéristiques de l'adsorbant sont les suivantes (*Pennell, 2002 ; Peñafiel et al., 2019 ; Bardestani et al., 2019 ; Iwuozor et al., 2021*):

- ✓ Surface spécifique: constitue la surface disponible pour les espèces adsorbées. Les adsorbants courants ont de grandes surfaces spécifiques, supérieures à 500 m²/g, et se caractérisent par une très forte microporosité ;
- ✓ Propriétés physicochimiques de la surface (présence de groupements ionisables, de groupements fonctionnels réactifs, etc...). Va moduler la nature de la liaison adsorbant/adsorbat ;
- ✓ La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant ;
- ✓ La densité des particules : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption ;
- ✓ La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération

II.2.4.4 pH du milieu à traiter

Pour la plupart des adsorbats, le pH du milieu à traiter affecte le taux de leur rétention sur l'adsorbant, car ce dernier influe sur la charge superficielle de l'adsorbant et les espèces du polluant (*Paul et al., 2006 ; Argun et al., 2007*).

II.2.4.5 Polarité de l'adsorbant et de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires (*Bougdah, 2007*).

II.3 Modélisation de l'adsorption

II.3.1 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en capacité de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des caractéristiques les plus importantes définissant l'efficacité d'adsorption (*Baret et al., 1968*). Les études de la cinétique d'adsorption jouent un rôle important dans l'identification du temps d'équilibre étant le temps de contact optimal pour un processus d'adsorption. Dans l'adsorption en phase aqueuse, deux modèles de réaction cinétique (c'est-à-dire les équations du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre), le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticule ont été largement appliqués pour décrire mathématiquement les constantes de la cinétique d'adsorption (*Tran et al, 2017*).

II.3.1.1 Modèle de la cinétique du pseudo- premier- ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre a été proposé pour la première fois par *Lagergren (1898)*. Ce modèle est exprimé par la relation suivante (Eq.(1)):

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad \dots(1)$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Le pseudo-premier ordre suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbant sur un site actif à la surface de l'adsorbant.

II.3.1.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle décrit le processus de sorption comme étant contrôlé par la chimisorption impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le soluté et l'absorbant. Il suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbant sur deux sites actifs sur la surface de l'adsorbant. La vitesse de réaction de pseudo-seconde-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre proposée pour la première fois par *Blanchard et al., (1984)* est la suivante (Eq.(2)) :

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad \dots(2)$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-seconde-ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

II.3.1.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich (*McLintock, 1967*) décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat - adsorbant (*Tong et al., 2011*).

Ce modèle est représenté par l'équation suivante (Eq.(3)):

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(\beta q_t)} \quad \dots(3)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $\alpha\beta \gg t$, $q_t = 0$ à $t = 0$ et

$q_t = t$ à $t = t$, l'équation s'écrit sous sa forme nonlinéaire comme suit (Eq.(4)):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + \alpha \times \beta \times t) \quad \dots(4)$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g/min)

β : La constante de désorption (mg/g) liée à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption.

II.3.1.4 Modèle de la diffusion intra particule

Selon le modèle proposé par *Weber et Morris (1963)*, lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticule, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption. Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante (Eq.(5)) :

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C_i \quad \dots(5)$$

K_{int} : La constante de la diffusion intraparticule (mg/g min^{1/2})

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

C_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

t : temps (min)

La courbe $q_t = f(t^{1/2})$ sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intraparticule est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (*Ngah et al., 2008*). Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (*Deng et Shi, 2015*).

II.3.2 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont généralement étudiés à travers leur comportement isotherme. Une isotherme décrit la relation qui existe à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration de soluté dans un solvant donné à une température constante (*Gregg et al., 1948*).

II.3.2.1 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des substances dissoutes sont analogues par leurs formes générales aux isothermes d'adsorption relatives aux gaz (*EL-Geundi, 1991*). Il y a deux classifications des isothermes d'adsorption (celles de Brunauer, Emmett et Teller et celles de Giles) :

II.3.2.1.1 Classification de Brunauer, Emmett et Teller

La **figure II.3** illustre la forme de chaque type d'isothermes, selon la classification proposée par Brunauer, Emmett et Teller (*Brunauer et al., 1938*).

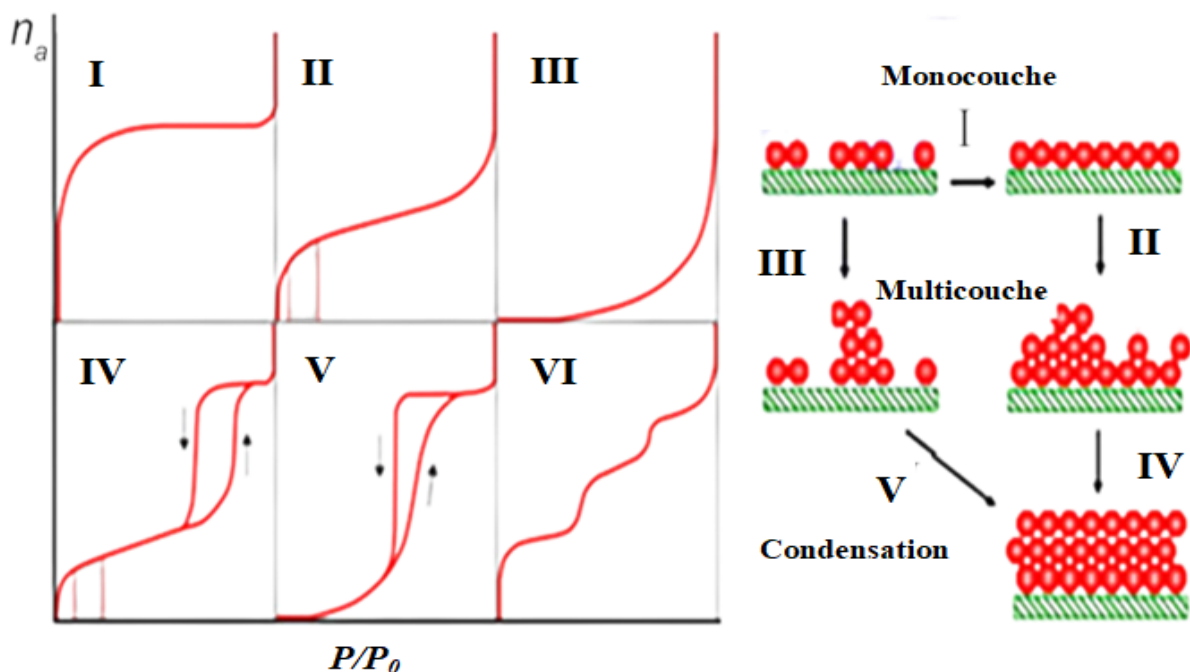


Figure II.3 Classification des isothermes selon Brunauer (*Brunauer et al., 1938 ; Abebe et al. ; 2018*)

Avec : $x = P / P_0$; P : pression à l'équilibre ; P_0 : pression de vapeur saturante ;
 m : masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant.

a) Les isothermes de type I

Sont typiques d'une adsorption en monocouche. Elles correspondent au remplissage de micropores avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbant et l'adsorbé et elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression (*Langmuir, 1916*).

b) Les isothermes de type II

Correspondent en général à l'adsorption multicouches sur des surfaces non microporeuses, ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) (*Jurinak et al., 1957*).

c) Les isothermes de type III

Sont relativement rares et indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. On y constate un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé et des interactions adsorbant- adsorbé relativement fortes.

d) Les isothermes de type IV

Peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbé sur une surface non poreuse très homogène. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

e) Les isothermes de type V

Reflètent une forte interaction entre les adsorbés. De plus, l'existence d'une hystérésis entre l'équilibre d'adsorption ou de désorption peut être expliquée par l'existence de mésopores où l'adsorbé se retrouve sous forme condensée.

f) Les isothermes de type VI

Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme).

II.3.2.1.2 Classification de Giles

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbant-adsorbé étudiée. Les isothermes d'adsorption de soluté à solubilité limitée ont été classées par Grilles et ses collaborateurs (*Ottobong, 1990*) en quatre principales classes (**Figure II.4**).

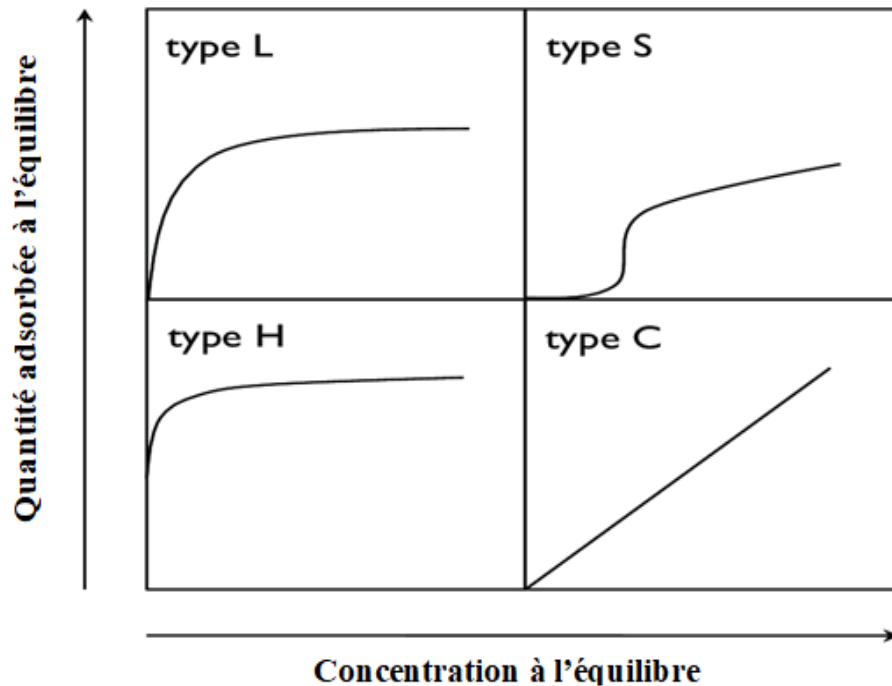


Figure II.4 Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al., 1974)

Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation (Schubert et al., 1971) :

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.
- La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.
- La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport $\frac{q_e}{C_e}$ (appelé coefficient de distribution (K_d)) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

II.3.2.2 Les modèles d'isothermes d'adsorption

Une grande variété de modèles d'isothermes d'adsorption a été appliqués dans la littérature. Parmi ceux-ci, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés, suivis par le modèle de Dubinin-Radushkevich, en raison de l'utilité des paramètres de leurs paramètres du modèle, de leur simplicité et de leur facilité d'interprétation (*Tran et al ; 2017*).

II.3.2.2.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (*Langmuir, 1918*) a été basé sur les hypothèses initiales suivantes :

- L'adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{max}) ;
- Tous les sites actifs sont identiques ;
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle isotherme de Langmuir sous sa forme non linéaire est exprimé par l'équation (Eq.(6)):

$$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \dots(6)$$

Où

- q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),
- Q_{max} : est la capacité maximale d'adsorption à saturation de Langmuir (mg/g),
- C_e : est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre(mg/L),
- K_L : est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir (L/mg) liée à l'énergie d'adsorption qui reflète quantitativement l'écart entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Notons que la favorabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L (*Vunain et al, 2017*) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \dots(7)$$

- Si $R_L > 1$, alors les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- Si $R_L < 1$, alors les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si $R_L = 0$, alors l'adsorption est irréversible.

II.3.2.2.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich ([Freundlich, 1906](#)) est un modèle qui s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. L'expression nonlinéaire de l'équation de Freundlich est donnée comme suit (Eq.(8)) :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \dots(8)$$

Où

q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre(mg/g),

C_e : est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre(mg/L),

K_F : est la constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption ((mg/g)/(mg/L)^{1/n})

n : (sans dimension) est le facteur d'hétérogénéité. La valeur de n comprise entre 0 et 10 indique que l'adsorption est favorable ([Kumar, 2006](#)).

II.3.2.2.3 Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ([Dubinin, 1947](#)) ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores ([Nghah et al., 2008](#)). L'isotherme non linéaire de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$q_e = q_{DR} e^{-K_{DR}\varepsilon^2} \quad \dots(9)$$

Où :

q_{DR} : Capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mg/g)

K_{DR} : Constante liée à l'énergie d'adsorption (mol²/kJ²)

$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$ (kJ/mol), est l'énergie moyenne d'adsorption qui est nécessaire pour transférer 1 mole d'ions de la phase liquide à la surface du solide.

$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$. ε est le potentiel de Polanyi (kJ/mol); R est la constante des gaz parfaits (kJ/mol K), T est la température (K).

L'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich fournit des informations importantes au sujet des propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique (*Hamdaoui et al., 2007 ; Tran et al., 2016*).

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

II.4 Etude thermodynamique de l'adsorption

L'étude thermodynamique est un élément indispensable pour prédire les mécanismes d'adsorption (par exemple, les mécanismes physiques et chimiques) (*Tran et al, 2016 ; 2017*). Généralement, une variation ou une transformation d'un système est accompagnée d'une variation de l'énergie libre de Gibbs' (ΔG°) (*de Oliveira et al., 2022*). Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les lois de la thermodynamique à l'aide des équations suivantes (*Tran et al, 2016 ; 2017*) :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \quad \dots(10)$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre

R : constante de gaz parfaite 8, 31447 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : température $^\circ\text{K}$.

Dans le cas de molécules réagissant sur une surface, l'énergie de Gibbs est constituée de deux termes, un terme d'enthalpie (ΔH°) représentant l'énergie d'interaction entre la molécule et la surface d'adsorption, et un terme d'entropie (ΔS°) (*Farooq et al., 2022*), indiquant la modification et l'arrangement de molécules en phase liquide et en surface. Ainsi, la relation liant ΔG° , ΔH° et ΔS° comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \dots(11)$$

Où :

ΔH° (KJ.mol^{-1}) est la variation d'enthalpie.

ΔS° ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la variation d'entropie.

T (en Kelvin (K)) est la température absolue.

En général, le phénomène d'adsorption est toujours associé à un processus thermique qui peut être exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) (*Joshi et Manocha, 2017*).

Bien que le signe négatif de la valeur de ΔG° indique le phénomène spontané de la sorption du métal. Alors que le signe positif de la valeur de ΔG° , montre que le phénomène de la sorption est réversible (*Tazerouti et Amrani, 2010*). La mesure de la chaleur d'adsorption, ΔH° , est le principal critère de distinction entre chimisorption et physisorption. Typiquement, l'énergie libre de physisorption varie de -20 à 0 kJ/mol, tandis que celle de chimisorption varie de -400 à -80 kJ/mol (*Labidi et al., 2016*).

Afin de déterminer les paramètres ΔG° , ΔH° et ΔS° en utilise l'équation de Van't Hoff. L'équation bien connue de Van't Hoff est obtenue en substituant Eq. (10) dans Eq. (11):

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{1}{T} \times \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad \dots(12)$$

La valeur de ΔG° est calculée de l'équation (11). La pente et l'intersection de la droite $\ln K_C$ en fonction de $1/T$ sont utilisées pour évaluer les valeurs d'entropie (ΔS°) et d'enthalpie (ΔH°), respectivement.

Selon la littérature, la dérivation de la constante d'équilibre K_C la plus employée peut être effectuée à partir du coefficient de distribution (K_d) ou des constantes des isothermes d'adsorption (K_F de Freundlich ou K_L de Langmuir) :

1. Constante d'équilibre dérivée du coefficient de distribution K_d

Dans ce cas et dans la constante d'équilibre K_C est remplacé par Le coefficient de distribution (K_d) qui est défini comme suit (*Biggar et Cheung, 1973*) :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \dots(13)$$

Où :

q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration résiduelle en cuivre à l'équilibre (mg/L). Alors l'unité de K_d est en L/g.

Canzano et al. (2012) ont proposé de convertir le coefficient de distribution K_d (L/g) à K_d (sans dimension) par la multiplication de K_d (L/g) par le facteur 10^3 . Ce chiffre (10^3) a été proposé en se basant sur le fait que : 1 L correspond à 1Kg = 10^3 g.

2. Constante d'équilibre dérivée de la constante K_F de Freundlich

La constant K_F ((mg/g)/(mg/L) $^{1/n}$) est obtenue après application du modèle de Freundlich (*Freundlich, 1906*): $q_e = K_F C_e^{1/n}$ aux points expérimentaux. La constante de Freundlich K_F ((mg/g)/(mg/L) $^{1/n}$) peut être obtenue sans dimension comme suit (*Tran et al, 2016*) :

$$K_c = \frac{K_F \rho}{1000} \left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{\left(1-\frac{1}{n}\right)} \quad \dots(14)$$

Où :

ρ est la densité de l'eau pure (en admet $\rho \sim 1.0$ g/mL).

3. Constante d'équilibre dérivée de la constante K_L de Langmuir

La constant K_L (L/mg) est obtenue après application du modèle de Langmuir (*Langmuir, 1918*): $q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ aux points expérimentaux.

- K_C peut être calculé comme il a été reporté par *Milonjic (2007; 2009)* et *Tran et al. (2017)* selon l'équation Eq(15):

$$K_C = 10^6 K_L \quad \dots(15)$$

Où:

le facteur 10^6 est la densité de l'eau (considérant que la densité de l'eau pure est de 1,0 g/mL) et le terme : $10^6 K_L$ est sans dimension. 10^6 : (1 L = 10^6 mg, la densité de la solution est de ≈ 1 g/ mL).

- K_C peut être aussi calculé comme il a été reporté par *Zhou et Zhou (2014)* comme suit:

$$K_C = Mm. 55,5 \cdot 10^3 \cdot K_L \quad \dots(16)$$

Où:

Mm (g/mol) est le poids moléculaire du polluant (l'adsorbat), 55,5 est le nombre de moles de l'eau pure par litre (1000 g/L divisé par 18 g/mol) et le terme: Mm. 55,5 . 10^3 . K_L est sans dimension. 10^3 (l'unité de Mm. 55,5. K_L , est (g/mol). $\frac{g}{mol}$. (L/mg) = g/mg, en multiplie par 10^3 pour obtenir K_C sans dimension.

II.5 Critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont (*Moreau, 2003*) :

- ✓ La capacité d'adsorption pour les composants à retenir,
- ✓ Grande efficacité,
- ✓ La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer,
- ✓ Résistance physique,
- ✓ Prix peu élevé

- ✓ La désorbabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

II.6 Données générales sur les argiles

L'argile est la partie altérée de la roche qui expose la surface de l'écorce Terrestre (*Bailey, 1980*). Ils sont généralement formés par l'altération des minéraux de la roche sous l'action des eaux de surface ou des fluides hydrothermaux (*Guggenheim, 1995*). Les schémas de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels ; par conséquent, ils sont toujours accompagnés d'impuretés (*Lenoble, 2003*). L'argile, en tant que roche, est constituée d'une variété de très petites particules telles que : carbonates, silice, alumine, sulfures, oxydes et hydroxydes de fer, oxydes de manganèse, matière organique (*Carrado et al., 2006*).

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines (*Ombaka, 2016*). Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse, telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses (*Dill, 2020*).

Selon plusieurs chercheurs (*Varma, 2002 ; Caillère et al., 1982 ; Murray, 2006*), l'intérêt accordé à l'utilisation des argiles se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur leurs surfaces,
- Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.
- L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique (*Amirouche, 2011*). Elles tirent essentiellement leurs origines d'altération chimique de certains minéraux composant les minéraux parent (*Grim, 1959*). Les argiles ont une origine géologique secondaire (*Ferrario et al., 2000*), elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques (*Aguilera et al., 2010*).

II.6.1 Domaines d'application des argiles

Selon son type, l'argile s'avère être un minéral très utile dans différents domaines (**Figure II.5**). Par conséquent, on peut fabriquer des tuiles et des briques, de la poterie en exerçant sa capacité de mise en forme après mélange avec de l'eau. L'argile est également utilisée pour fabriquer du ciment (*Abi, 2014*). Les argiles fournissent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, conditions de formation, diagenèse, etc.) (*Weaver, 1960*). Les ingénieurs pétroliers déduisent la condition thermique (maturité) des sédiments (*Wenger et al., 2001*). Les ingénieurs de génie civil s'intéressent aux propriétés de l'argile en tant que matériau industriel (réfractaire, matériau de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des sols argileux pour concevoir des engrais (*Pizzeghello et al., 2011*).

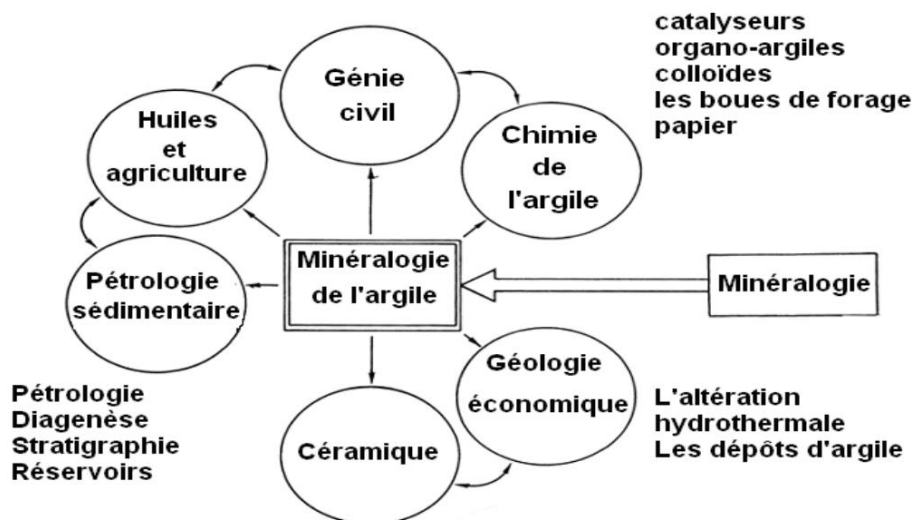


Figure II.5 Domaine d'application les argiles (*Eslinger et Pevear, 1988*).

II.6.2 La montmorillonite

C'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite (*Bozkaya et al., 2007*) ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} (*Caillère et al., 1982*). La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 méq/100g d'argile calcinée à 900°C (*Bouazza, 2012 ; Bougdah, 2007*). L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais

accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation (*Mering et al., 2000*). Dans la **figure II.6**, on présente les différentes structures de la montmorillonite et les modes d'associations en suspension.

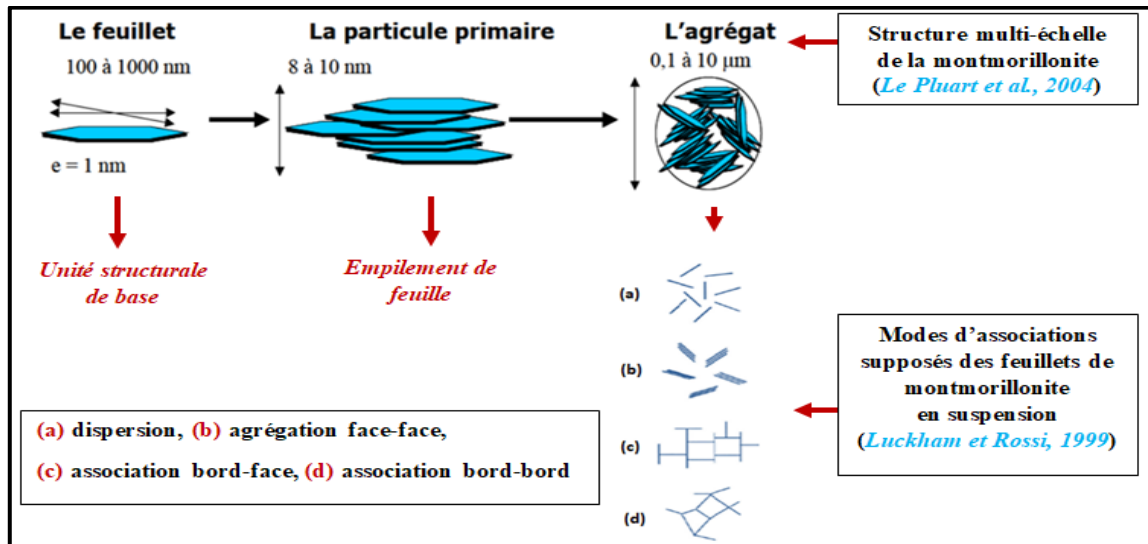


Figure II.6 Structure de la montmorillonite en multi échelle.

II.6.3 La bentonite

La bentonite est une argile de type montmorillonite. La bentonite contient généralement plus de 75% de la montmorillonite, dont la structure est représentée sur la **figure II.7**.

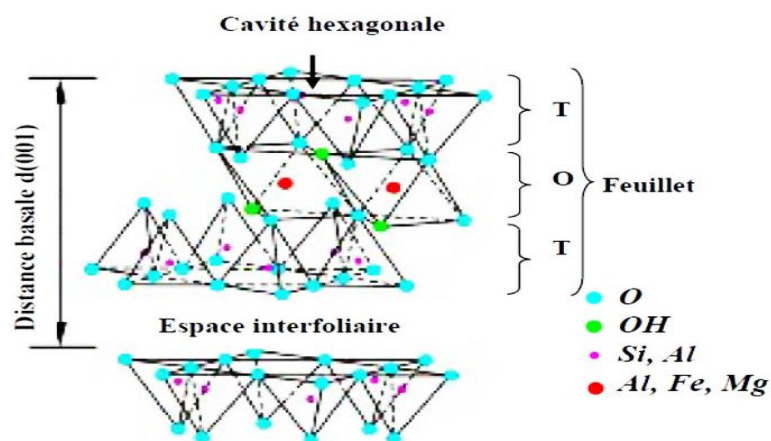


Figure II.7 Représentation schématique de la Structure de la Montmorillonite

(*Cailler et al., 1982*)

Les bentonites sont des minéraux avec des phases aluminosilicatées en couches naturellement formées (*Han et al., 2019*) (**Figure II.8**). Ces feuilles tétraédriques sont condensées avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1.

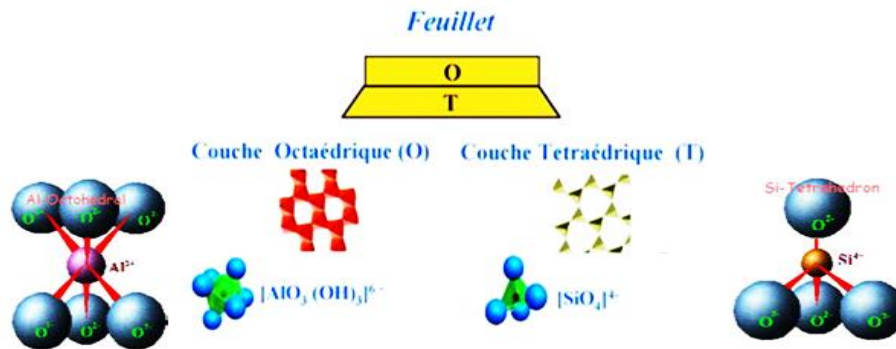


Figure II.8 Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate (*Gatineau et Tchoubar, 1973*)

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement sont situés en Oranie (ouest algérien). On note notamment la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) avec des réserves estimées à 1 million de tonnes et de Mostaganem (M'zila) avec des réserves estimées à 2 millions de tonnes (*Bouras et al., 2002 ; Youcef et al., 2006 ; Bouazza, 2012 ; Achour et al., 2003 et AL Mardini, 2008*).

II.6.3.1 Propriétés des bentonites

La bentonite est une roche argileuse cassante, douce et lisse au toucher, et dont la couleur (blanc, gris ou jaunâtre) dépend de composés minéraux étroitement associés et d'impuretés (substances organiques et oxydes et hydroxydes d'aluminium, oxydes et hydroxydes de silicium, oxydes métalliques et carbonates) (*Al-Ani et Sarapää, 2008*). Ainsi, certaines bentonites sont riches en sodium et d'autres en calcium, potassium ou magnésium (*Couch et al., 1968*). La bentonite se caractérise par de fortes capacités de gonflement, d'échange d'ions et d'adsorption (*Bougdah, 2007 ; Bouazza, 2012 et Bouras, 2002*).

II.6.3.1.1 L'hydratation et le gonflement

En présence d'eau, la bentonite peut former des solides hydratés, des gels et/ou des suspensions plus ou moins stables. Ceci est possible grâce aux propriétés gonflantes de cette argile. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuilles (**Figure II.9**). La montmorillonite a les propriétés de gonflement les plus intéressantes

de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, et il est à noter que même lorsqu'elle est séchée à 105°C, la montmorillonite présente généralement une distance basale d'environ 12 Å, preuve de la présence d'eau liée entre le feuillage sa hiérarchie (*Eslinger et Peaver, 1988 ; Mehlich., 1948*).

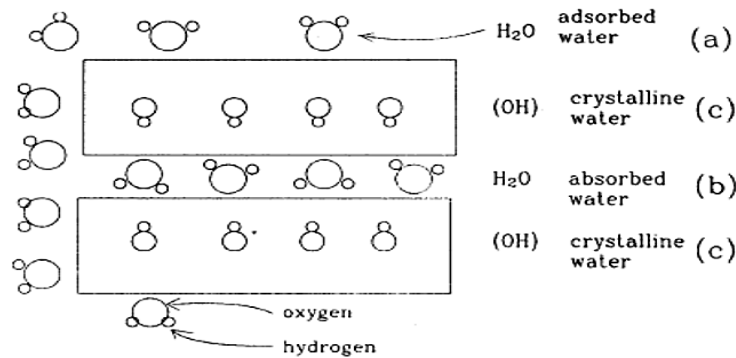


Figure II.9 Phénomène de gonflement d'une particule argileuse (*Velde, 1992*)

II.6.3.1.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7) (*Janek et al., 2003*).

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (méq/100g) (*Pédro, 1994*).

Cette caractéristique est en fonction du type d'argile, de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Cette propriété est importante dans le comportement rhéologique des argiles (*Chiu et al., 1990*).

II.6.3.1.3 Caractère colloïdal

Le caractère colloïdal de l'argile provient de la charge négative présente à la surface des particules provoquant une répulsion entre les particules d'argile, 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'ions O²⁻ et

OH⁻ fortement liés, et la gravité forme un nuage d'ions positifs autour du noyau argileux, assurant la neutralisation du système (H⁺ et cations échangeables) (*Issaadi, 2001*).

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

II.6.3.1.4 La surface spécifique

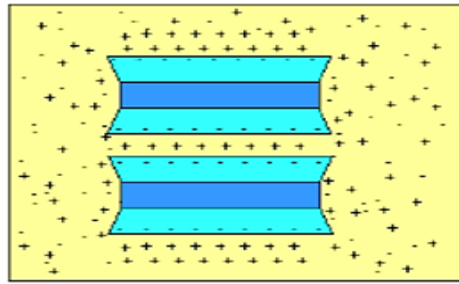
La surface spécifique est une caractéristique importante pour caractériser les matériaux poreux, qui spécifie toutes les surfaces accessibles aux particules ioniques, est exprimé en m²/g (*Wakim, 2005*). La surface spécifique d'un matériau argileux est un indicateur de sa susceptibilité aux phénomènes de retrait-gonflement et est donc un paramètre important dans le choix des méthodes de restauration. Elle est généralement mesurée en immobilisant un gaz (azote) en une monocouche à la surface de chaque particule à basse température. C'est la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) (*Lamb, 1943 ; Brunauer et al., 1938*). On peut distinguer :

- ✓ Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- ✓ Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes.
- ✓ Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

II.6.3.1.5 Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (**Figure II.10**). Il existe deux types de charge :

- ✓ une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al³⁺ pour Si⁴⁺ dans le tétraèdre, Mg²⁺ ou Fe²⁺ pour Al³⁺ dans l'octaèdre), de signe négatif.
- ✓ une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe (+) ou (-).



Vermiculite ou Smectite (Structure 2 :1)

Figure II.10 Adsorption à l'équilibre et échange ionique (Carretero M. I., 2002).

II.6.3.1.6 Espace interfoliaire

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis pour les phyllosilicates (Figure II.11). Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 type de smectite (Pédro, 1994). Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques.

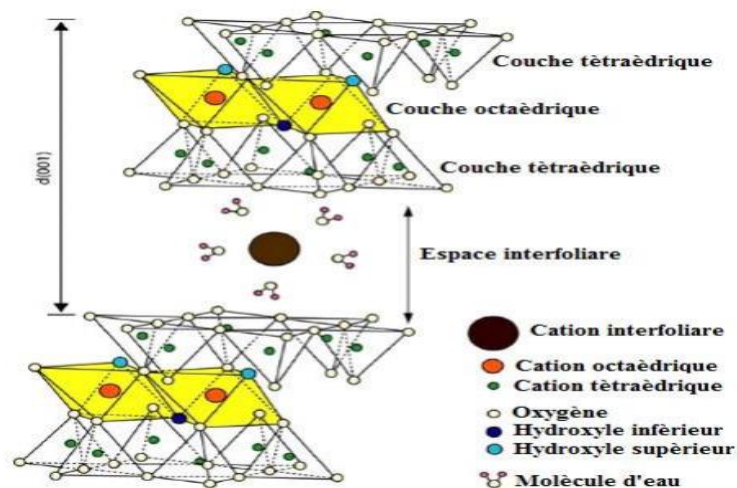


Figure II.11 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (Grim, 2011)

II.6.4 Synthèse des travaux sur l'élimination du cuivre sur bentonite

La bentonite a été largement utilisée pour la rétention du cuivre en solutions aqueuses. La bentonite a été testée à l'état brut et après activation. L'activation (ou la modification) est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (par utilisation d'un acide, une base ou un sel).

Les résultats concernant l'élimination du cuivre avec l'argile de bentonite naturelle activée par un acide (*de Almeida et al., 2014*), activée par un hydroxyle (*Wongkoblap et al., 2013*) et activée par un sel (*Shamim et al., 2016*) sont significatifs et prometteurs.

En Algérie, Selon certains travaux de recherche publiés (*Boufatit et al., 2011 ; Cherifi-Naci et al., 2015 ; Djebbar et al., 2015 ; Ouakouak et Youcef, 2016 ; Ouakouak, 2017. Zahaf et al., 2018 ; Bouazza et al. 2018 ; Ouakouak et al., 2020 et Athman et al., 2020*), il semble que la bentonite algérienne naturelle et traitée est un adsorbant efficace pour l'élimination du cuivre des solutions aqueuses. On présente quelques résultats :

- ***Boufatit et al. (2011)*** : L'utilisation de la bentonite de Mostaganem activée en présence de HCl (0,05 M) a permis d'atteindre un rendement d'élimination de Cu^{2+} de l'ordre de 96 % après 90 min de temps de contact.
- ***Ouakouak (2017)***: La bentonite de Maghnia (Algérie) a été utilisée à l'état brut et après activation chimique par l'acide sulfurique (H_2SO_4). L'activation de la bentonite a été effectué dans un réacteur de 500 cm^3 à un rapport massique $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Bentonite} = 0,2$. L'efficacité d'élimination des ions Cu^{2+} a été 85,6 % pour la bentonite brute ; et 27,8 % pour la bentonite activée.
- ***Athman et al. (2020)*** : La bentonite d'El Menia (Ghardaia, Algérie) traitée avec une solution 0,05 M HCl, a montré une bonne efficacité d'élimination du cuivre (93 %) pendant 40 minutes d'agitation.

Selon les résultats de ces travaux, il en ressort également que l'efficacité de la bentonite est affectée par de nombreux facteurs, tels que la surface spécifique, la valeur initiale du pH de la solution aqueuse, la concentration initiale de cuivre ou la quantité d'adsorbant utilisée et de nature de la bentonite.

II.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, on a fait une synthèse décrivant le phénomène d'adsorption. Cette synthèse bibliographique nous a permis de conclure que :

- L'adsorption d'un polluant à la surface d'un adsorbant peut être physique ou chimique ou une combinaison des deux types. L'adsorption d'un tel polluant peut avoir lieu selon quatre étapes de transfert et peut être influencée par plusieurs paramètres concernant le milieu aqueux, l'adsorbant et l'adsorbat.

- Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à la surface et dans les pores de l'adsorbant.
- La modélisation de l'équilibre d'adsorption par l'utilisation de différents modèles isothermes permis de confirmer si l'adsorption est favorable ou non et de décrire la répartition de l'adsorbat entre sur la phase solide à l'équilibre
- Les argiles font partie de la famille des phyllosilicates. La bentonite est une argile qui contient généralement plus de 75% de la montmorillonite. Elle est caractérisée par une surface spécifique importante et par une capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement considérable. La bentonite est largement testée pour la rétention du cuivre en solution aqueuses. L'utilisation de la bentonite comme adsorbant a été testé à l'état brut ou après modification.

Partie II : Partie Expérimentale

Chapitre I : Matériel et méthodes

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés physico-chimiques des solutions utilisées pour les tests d'adsorption. Différentes méthodes de détermination de ces paramètres sont également décrites. Nous décrivons également les différents adsorbants utilisés et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation, afin d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques, des caractérisations systématiques ont été réalisées.

Enfin, nous décrivons la procédure suivie lors de la réalisation des tests d'adsorption du cuivre en solution aqueuse sur chaque adsorbant sélectionné.

I.2 Solution mère de cuivre

Du sulfate de cuivre penta-hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) de qualité analytique a été utilisé pour la préparation des solutions aqueuses de 1000 mg/L de Cu^{2+} en eau distillée. Cette solution a été diluée à différentes concentrations selon l'essai réalisé lorsque cela était nécessaire.

I.3 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du rejet industriel

Les eaux usées industrielles testées sont issues de l'entreprise des industries du câble (ENICAB) située à Biskra (**Figure I.1**). Ces eaux ont été utilisées avant traitement.

L'entreprise des industries du câble de Biskra est une société algérienne chargée de la fabrication de câbles électriques, offrant une gamme large et diversifiée de produits comprenant des câbles basse tension, des câbles industriels, des câbles moyenne tension et des câbles haute tension nus.

Les caractéristiques physiques et chimiques des eaux usées industrielles sont indiquées dans le **tableau I.1**. Il semble que le pH de cette eau usée est légèrement acide (pH ~ 6,08). La conductivité est supérieure à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cette eau usée est donc fortement minéralisée. On peut noter la présence de niveaux élevés de calcium (124 mg/L), magnésium (550 mg/L), chlorure (784) et sulfate (754 mg/L) dans cette eau usée. La concentration moyenne de cuivre est de 18,10 mg/L. Une telle concentration de ce métal est bien supérieure à la norme algérienne pour les rejets industriels liquides (0,5 mg/L) et à la valeur limite imposée pour l'industrie de transformation des métaux (1,5 mg/L) indiquées dans le Journal Officiel de la République Algérienne (*JORA ; 2006*).



Figure I.1 Localisation et exemple de la production de l'ENICAB-Biskra (Google image)

Tableau I.1 Caractéristiques physiques et chimiques des eaux usées de l'ENICAB

Paramètre	Valeur moyenne	Valeur maximale autorisée (JORA, 2006)
Température (C°)	24	< 30
pH	6,08	6.5-8.5
Conductivité (µS/cm)	4470	-
TH (méq/L)	52	-
Ca ²⁺ (mg/L)	124	-
Mg ²⁺ (mg/L)	550	-
Cl ⁻ (mg/L)	784	-
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	754	-
TAC (méq /L)	3,94	-
Ammoniaque (NH ₃ -N) (mg/L)	1,4	-
Cu ²⁺ (mg/L)	18,10	0,5 Rejets liquides industriels 1,5 Industrie de transformation des métaux

- : Non fixé

I.4 Détermination des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau

I.4.1 pH

Le pH des échantillons a été mesuré par utilisation d'un pH mètre de laboratoire WTW INOLAB instruments - pH 7310P. La mesure a été réalisée après étalonnage de l'appareil avec des solutions tampons à pH égal à 4,01 et 7.

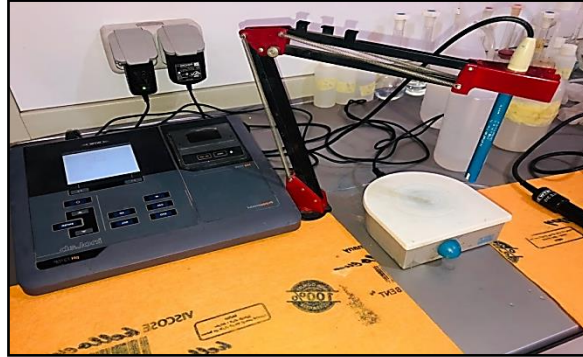


Figure I.2 pH mètre utilisé pour mesurer le pH des échantillons d'eau.

I.4.2 Conductivité

La conductivité est exprimée en milli siemens/ cm ou en μ siemens/cm et mesurée en trompant la sonde du conductimètre de type LF 315 dans l'échantillon et en attendant la stabilité de la lecture.



Figure I.3 Conductimètre Bioblo Scientific LF 315

I.4.3 Titre hydrométrique (TH)

La dureté totale ou hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} . Le mode opératoire suivi pour la détermination du TH consiste à prélever 100 ml d'eau à analyser, ajouter 5 ml de solution tampon (pH = 10) et une pincée d'indicateur coloré (Noir Eriochrome T). Enfin, on verse la solution d'EDTA jusqu'au virage du rouge vieux au bleu vert, ce volume versé correspond à la dureté totale (en °F) (Rodier, 2009) (Figure I.4).



Avant titrage



Après titrage à l'EDTA

Figure I.4 Détermination du TH par complexométrie à l'EDTA

I.4.4 Dosage du calcium (Ca^{2+})

La teneur en ions Ca^{2+} a été déterminée par complexométrie à l'EDTA dans un milieu alcalin à pH = 12, en ajoutant à 50 ml de l'échantillon 5 ml de NaOH (1 M) avec le Murexide comme indicateur coloré. Le titrage est réalisé avec une solution de l'EDTA (N= 0,02 éq/l) jusqu'au virage pourpre. Le volume versé correspond à la dureté calcique (en °F) (Tardat-Henry et Beaudry, 1984) (Figure I.5).



Avant titrage



Au point de virage

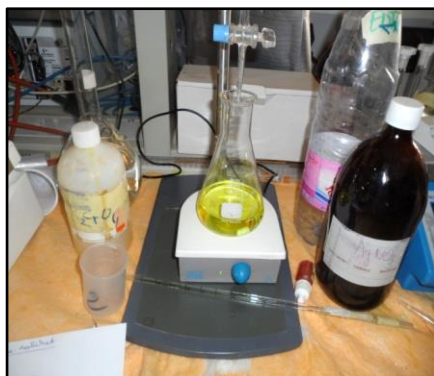
Figure I.5 Dosage du calcium par complexation à l'EDTA

I.4.5 Détermination de la concentration du Magnésium (Mg^{+2})

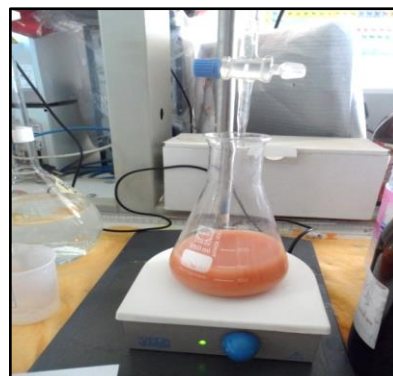
La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne (la teneur en magnésium), exprimée en degrés français (Rodier, 2009).

I.4.6 Dosage des chlorures (Cl^-)

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent ($AgNO_3$), en présence de chromate de potassium (K_2CrO_4) jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique, c'est le principe de la méthode de Mohr (Rodier, 2009) (Figure I.6).



Avant titrage



Après titrage par nitrate d'argent

Figure I.6 Détermination de la concentration des ions chlorures (Cl^-)

I.4.7 Détermination de la teneur des ions sulfates (SO_4^{-3})

Le dosage est effectué grâce à un photomètre PALINTEST (Figure I.7) réglé à une longueur d'onde de 520 nm, la gamme de mesure varie de 0 à 200 mg/l. On passe à la dilution de l'échantillon avant mesure si la première lecture dépasse la gamme de mesure.

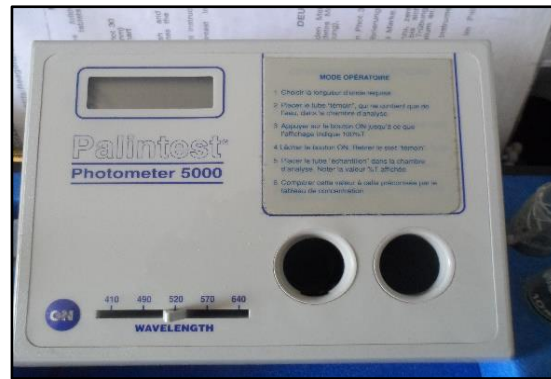


Figure I.7 Photomètre PALINTEST 5000

I.4.8 Titre alcalimétrique complet (TAC)

L'échantillon d'eau à analyser est additionné de quelques gouttes (2 à 3) de méthylorange puis titré à l'aide d'une solution de l'acide sulfurique (N/50) jusqu'au virage du jaune à l'orange (**Figure I.8**). Le TAC est exprimé en milliéquivalents par litre ou en degrés français (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984*).

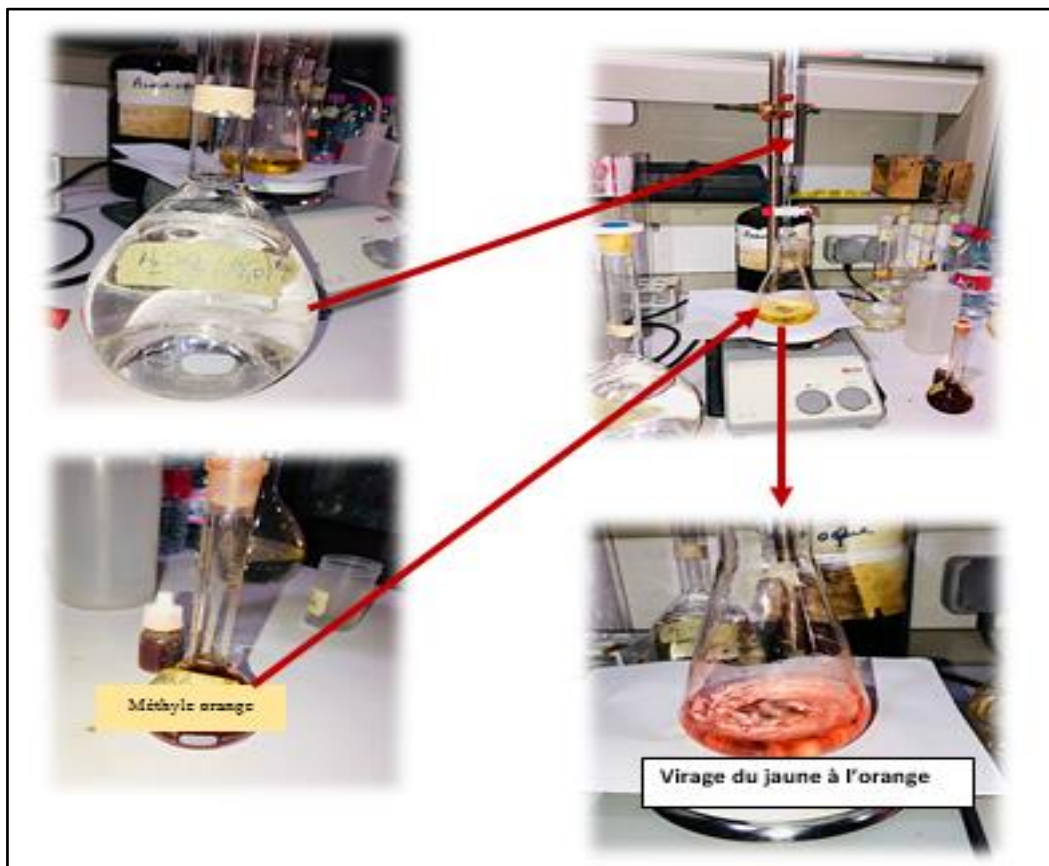


Figure I.8 Mode opératoire de la détermination du TAC

I.4.9 Détermination de de la teneur de $\text{NH}_3\text{-N}$

Le dosage de l'azote ammoniacal a été réalisé par utilisation d'un spectrophotomètre multi paramètres de type HI 83200-02 (**Figure I.9**). Le mode opératoire de la détermination de la concentration a été décrit par le catalogue de l'appareil.



Figure I.9 Multiparamètre HI 83200-02 pour le dosage de $\text{NH}_3\text{-N}$

I.4.10 Méthode de dosage du cuivre

La concentration des ions Cu^{2+} dans les échantillons d'eau a été déterminée par utilisation d'un photomètre à flamme d'absorption atomique modèle Shimadzu AA-6200 (**Figure I.10**). Pour mesurer la teneur de cuivre dans un échantillon d'eau, on doit procéder à l'étalonnage de l'appareil. Pour chaque 50 ml de l'étalon ou de l'échantillon, on ajoute 0,035 ml d'acide nitrique. Pour déterminer la teneur en cuivre dans l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. On note la lecture correspondante puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, on calcule la concentration inconnue en cuivre.



Figure I.10 Dosage du cuivre dans les échantillons prélevés par utilisation du Spectrophotomètre à absorption atomique-Schimadzu AA-6200 (Laboratoire pédagogique du Département d'Agronomie-Université de Biskra)

I.5 Description des adsorbants utilisés

I.5.1 Bentonite brute de Mostaganem (BB)

La bentonite locale utilisée, à savoir la bentonite brute (BB), a été fournie par ENOF (Entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles). Cette argile naturellement abondante et disponible localement dans le gisement de M'Zila à Mostaganem (Algérie). Le cation majoritaire dans cette argile est le calcium, ceci lui confère le caractère calcique (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite brute de Mostaganem (ENOF, 2004)

pH	Cations échangeables (méq/100g)			
	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺
9,1	46,7	8,1	7,8	6

A l'état brut. La bentonite utilisée a été tamisée pour obtenir des particules de taille inférieure à $< 2 \mu\text{m}$, elle a été séchée à $75 \text{ }^\circ\text{C}$ puis broyée.

I.5.2 Protocole de préparation des bentonites Modifiées

I.5.2.1 Bentonite modifiée en présence de MgCl_2 (B- MgCl_2)

On suivant le protocole proposé par *Hussain et al.(2016)*, la bentonite traitée avec MgCl_2 a été obtenue en introduisant 50 g de la BB dans 500 mL d'une solution 1 M de $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$

et en agitant pendant 24 heures. Le mélange filtré a été lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlorure. L'argile a ensuite été séchée à 110 °C et désignée B-MgCl₂ (**figure I.11**).

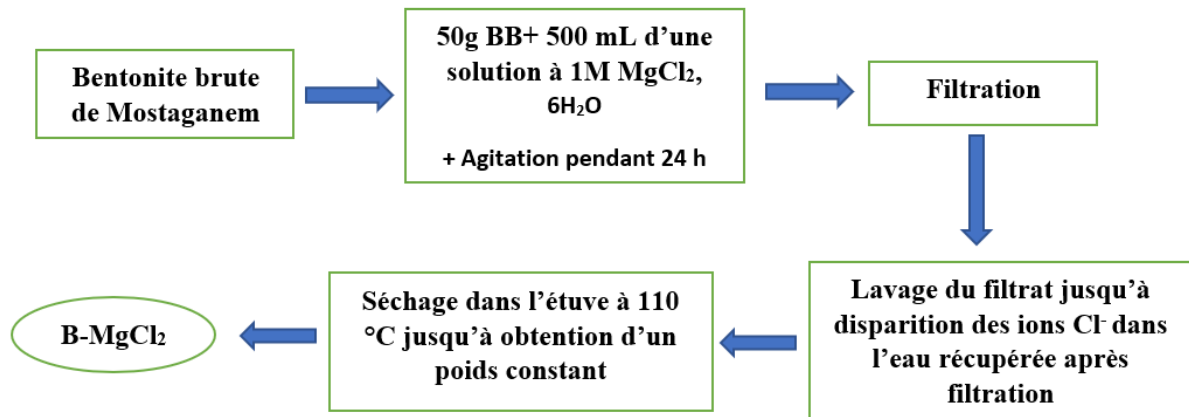


Figure I.11 Schéma explicatif des étapes de l'activation de la bentonite par MgCl₂

I.5.2.2 Bentonite modifiée en présence de NaOH (B-NaOH)

La bentonite traitée avec NaOH a été préparée en suivant le protocole proposé par [Wongkoblap et al.\(2013\)](#). En a mélangé 50 g de la BB avec une solution de NaOH (1 N) à un rapport pondéral de 20 % dans un réacteur de 250 mL. Sous agitation continue, le mélange a été chauffé à environ 100 °C pendant 1 heure. La bentonite traitée a ensuite été filtrée et lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit compris entre 6 et 7 (**Figure I.12**, **Figure I.13**). Enfin, l'argile a été séchée à 110 °C et nommée B-NaOH.

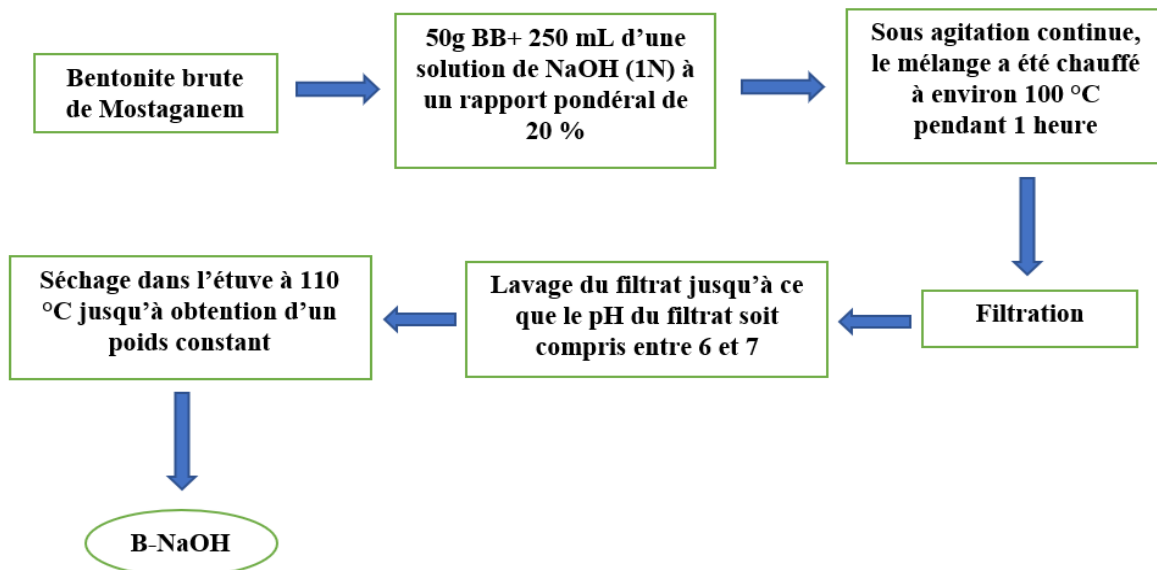


Figure I.12 Schéma explicatif des étapes de l'activation de la bentonite par NaOH

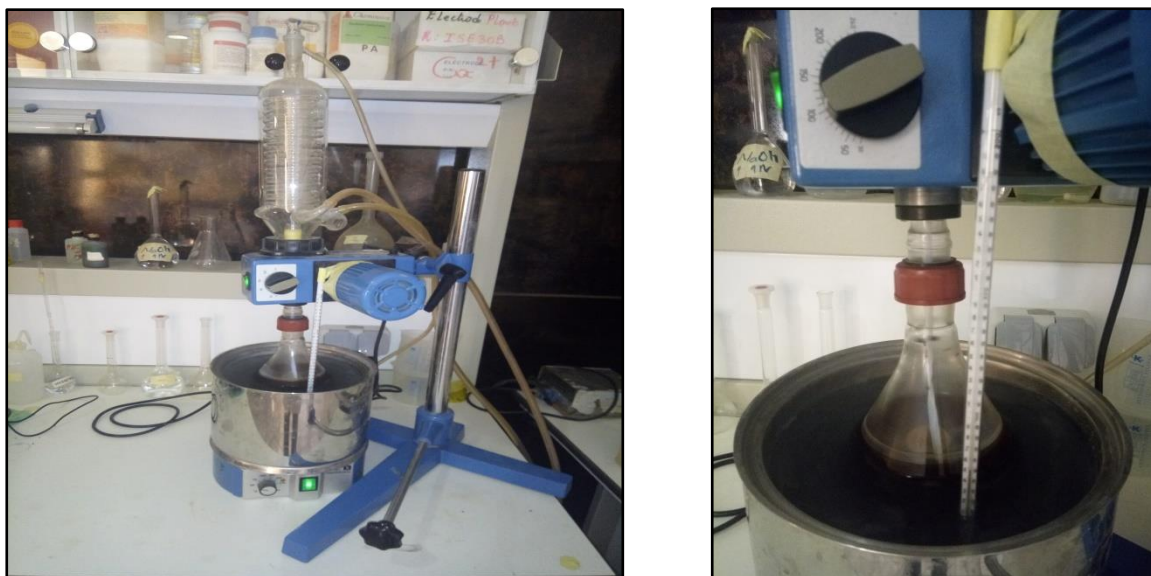


Figure I.13 Réacteur utilisé pour l'activation de la bentonite

I.5.2.3 Bentonite modifiée en présence de H_2SO_4 (B- H_2SO_4)

La bentonite traitée avec H_2SO_4 a été obtenue par l'introduction de 50 g de BB dans un Réacteur de 250 mL, suivie de la solution d'acide sulfurique (10 % H_2SO_4) dans un rapport massique de 20 % (Wongkoblap *et al.*, 2013). Le mélange a ensuite été chauffé à environ 100 °C pendant 1 heure. La bentonite activée est ensuite filtrée et lavée avec de l'eau distillée. Lorsque toute trace d'acide a disparu et ne donne plus lieu à la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum, la bentonite a été séchée à 110 °C pendant 1 heure. L'argile a été nommée B- H_2SO_4 (Figure I.14).

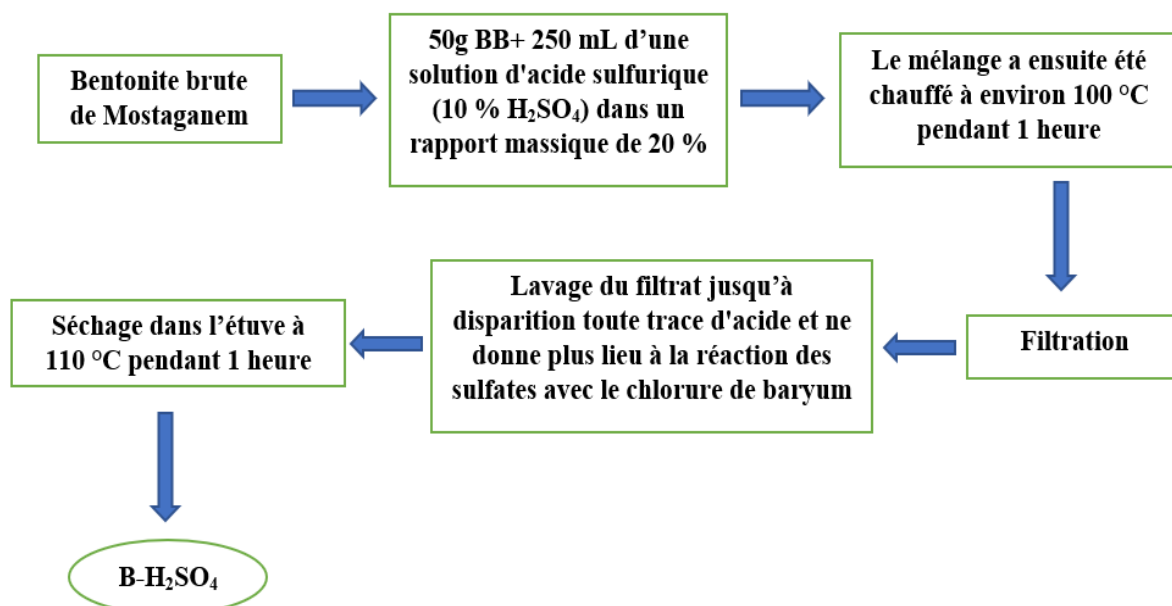


Figure I.14 Schéma explicatif des étapes de l'activation de la bentonite par H_2SO_4

I.6 Description des techniques de caractérisation des adsorbants utilisés

Les adsorbants testés ont été caractérisés en utilisant différentes techniques :

I.6.1 Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})

Le point de charge zéro (pH_{PZC}) a été mesuré selon la méthode décrite par *Zbair et al (2018) et Noh et Schwarz (1989)*. Le pH initial (pH_i) de solutions de NaCl 0,01 M (50 mL) a été ajusté à une plage de pH de 2 à 11 en ajoutant des gouttes de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. Ensuite, 50 mg de l'adsorbant ont été ajoutés à chaque solution. Les suspensions ont été agitées pendant 24 h à température ambiante et le pH final des solutions (pH_f) a été mesuré. Le pH_{PZC} est obtenu par le tracé du pH_f-pH_i de la solution en fonction du pH_i. Le pH_{PZC} de l'adsorbant est le point où le pH initial et le pH final ont la même valeur.

I.6.2 Analyse par diffraction des rayons X

Cette méthode de caractérisation peut mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (telles que leur texture et leur cristallinité). Les phénomènes de diffraction sont causés par l'interaction des ondes électromagnétiques, telles que les rayons X, avec le milieu périodique des substances cristallines.

La structure des adsorbants testés a été interprétée après obtention du spectre obtenu sur une plage de 2θ de 2° - 70° par la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), à l'aide du diffractomètre à rayons X (Miniflex 600) (**Figure I.15**).



Figure I.15 Appareil utilisée pour la mesure DRX des adsorbants utilisés (Rigaku-MINIFLEX-600) (Laboratoire de recherche LPCMA –Université de Biskra)

I.6.3 Analyse par ATR-FTIR

Les groupes fonctionnels de surface de chaque adsorbant testé ont été identifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) dans la gamme de nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} en utilisant le Spectrum Two de Perkin Elmer (**Figure I.16**).



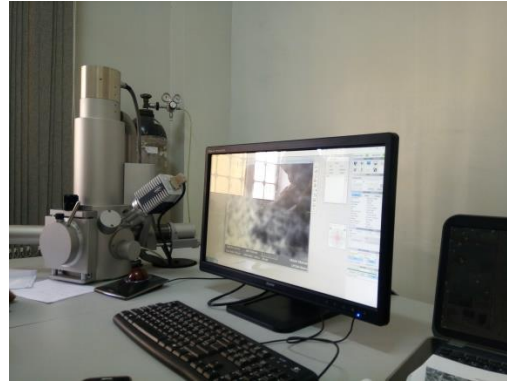
Figure I.16 Technique de la détermination du spectre ATR-FTIR par utilisation du Perkin elmer spectrum two (Laboratoire de recherche LPPNM –Univ-Biskra)

I.6.4 Analyse MEB-EDX

Afin d'étudier la morphologie de surface et la composition chimique de surface des adsorbants testés, on a déterminé les images MEB en conjonction avec l'EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) de chaque adsorbant en utilisant un microscope électronique à balayage VGA3 Tescan (**Figure I.17**). La métallisation garantit que tout échantillon introduit dans un microscope électronique à balayage est conducteur afin de contrer les effets de charge, qui est la cause de nombreux artefacts d'imagerie et peut même rendre l'observation impossible.



Étape 1: Métallisation de l'adsorbant



Étape 2 : Obtention de l'image MEB et de l'EDX

Figure I.17 Appareils utilisés (VGA3 TESCAN) pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants (Laboratoire de recherche LPCMA – Université de Biskra)

I.6.5 Analyse BET

Les caractéristiques texturales des échantillons de chaque adsorbant (Surface spécifique BET ; Langmuir surface spécifique ; Surface des micropores ; Surface externe ; Volume total des pores) ont été obtenues à partir d'isothermes d'adsorption-désorption de N₂, méthode décrite par Brunauer, Emmett et Teller, par utilisation de l'appareil Micromeritics ASAP 2010 V5.00 au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND)-Alger.

I.7 Description des essais d'adsorption

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un agitateur magnétique en mettant en contact l'échantillon (50 mL) avec une dose bien déterminée de l'adsorbant. La séparation solide /liquide de l'échantillon prélevé a été réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de 0,45 µm de porosité. Pour chaque échantillon filtré en mesure le pH et la teneur résiduelle en ion cuivre. Tous les tests d'adsorption dans des solutions synthétiques ont été réalisés à pH = 5,5 (sauf pour l'étude de l'influence du pH). Les solutions HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M) ont été utilisés pour ajuster le pH initial des solutions.

Les quantités de cuivre adsorbées sur les argiles à tout moment (q_t (mg/g)), à l'équilibre (q_e (mg/g)), et le pourcentage d'élimination du cuivre (%), ont été calculés à partir des équations 17, 18 et 19 :

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} V \quad \dots(17)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad \dots(18)$$

$$\text{Rendement d'élimination de cuivre (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad \dots(19)$$

Où C_0 (mg/L), C_t (mg/L) et C_e (mg/L) sont la concentration initiale, la concentration au temps t et les concentrations de cuivre à l'équilibre, V (L) est le volume de la solution de métal et m (g) est la masse de l'adsorbant utilisé.

I.7.1 En solutions synthétiques

Les paramètres de réaction ont été modifiés, notamment l'influence du temps d'agitation (2 à 6 heures), le pH de la solution (de 2 à 10), l'effet de la dose de bentonite (de 0,1 à 4 g/L) et la teneur initiale en ions métalliques (de 1 à 100 mg/L), l'effet de la vitesse d'agitation (100 à 1500 tours/min) et l'effet de la température de la solution pendant le traitement (25, 30, 40 et 50 °C).

I.7.2 Application aux eaux du rejet industriel

En utilisant les eaux usées industrielles de l'entreprise d'industrie du câble (ENICAB) située à Biskra (Algérie), l'influence du temps d'agitation (2 à 5 heures) a été testée. A cela s'ajoute l'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant et de la vitesse d'agitation (100 à 1500 tours/min).

I.8 Analyse des modèles appliqués aux résultats expérimentaux par les fonctions d'erreurs

Les fonctions d'erreur sont des équations statistiques utilisées pour mesurer l'écart entre les données prévues théoriquement et les valeurs des données expérimentales réelles. Les modèles non linéaires de la cinétique et des isothermes d'adsorption ont été validés à l'aide de deux fonctions d'erreur statistique différentes, à savoir le coefficient de détermination (R^2) et le chi carré (χ^2). On conclut que le modèle est applicable si la valeur de χ^2 la plus proche de zéro et la valeur de R^2 est la plus proche de l'unité (Kumar et Sivanesan, 2006).

$$R^2 = \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum(q_{e,exp} - q_{e,mean})^2} \quad \dots(20)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad \dots(21)$$

Où :

- $q_{e,exp}$ (mg/g) est la quantité de l'élément adsorbée par unité de masse à l'équilibre obtenue à partir de l'équation
- $q_{e,calc}$ (mg/g) est la capacité de l'adsorption obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origin 2018.
- $q_{e,mean}$ (mg/g) est la moyenne des valeurs de $q_{e,exp}$.

Pour le modèle linéaire de diffusion intraparticulaire, la somme résiduelle des carrés (RSS) a été également déterminée. La fonction RSS est un outil statistique utilisé par plusieurs chercheurs pour juger de l'accord entre la quantité expérimentale du polluant adsorbé et la quantité calculée adsorbée (*Boparai et al, 2011*). Plus la valeur est faible, plus la courbe est en adéquation avec les valeurs expérimentales. Elle est exprimée par l'équation suivante (équation (22)) :

$$RSS = \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2 \quad \dots(22)$$

I.9 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les solutions traitées ainsi que les méthodes de détermination des paramètres physico-chimiques de ces solutions. Nous avons donné une description de la bentonite de Mostaganem à l'état brut ainsi que sur les protocoles de préparation des bentonites obtenues par modification de l'argile brute (B-MgCl₂, B-NaOH et B-H₂SO₄). Les méthodes de caractérisation de ces adsorbants ont été également décrites. Une description des essais expérimentaux d'adsorption du cuivre sur chaque adsorbant a été faite pour ceux effectués en solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux de rejet industriel.

Partie II : Partie Expérimentale

Chapitre II : Résultats de la caractérisation des adsorbants testés

II.1 Introduction

La bentonite est généralement composée de montmorillonite, qui appartient à la famille des smectites (*Bhattacharyya et al., 2008*). Elle est utilisée à l'état brute ou modifiée dans une large éventail d'activités (*de Pablo et al., 2011*). L'activation ou la modification est le processus d'amélioration des propriétés d'adsorption des argiles en les soumettant à des traitements thermiques ou chimiques (*Hu et al., 2010*). L'activation chimique, comme dans notre cas, la bentonite est activée avec un acide fort (acide sulfurique) H_2SO_4 , une base forte (NaOH) et un sel de $MgCl_2$.

Le but de ce chapitre est d'étudier les caractéristiques physico-chimiques des bentonites brutes et modifiées avec H_2SO_4 , NaOH et $MgCl_2$. La modification de bentonite est confirmée avec le résultat des analyses par diffraction de rayons X (DRX), Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR), Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse BET pour la surface spécifique.

II.2 Diagramme de diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons sont présentés dans la **Figure II.1**. Le diffractogramme des rayons X de la bentonite brute a montré un pic caractéristique à $2\theta = 7,07^\circ$ ($d = 12,50 \text{ \AA}$). Un tel motif est caractéristique de la smectite montmorillonite et est en bon accord avec les travaux antérieurs (*Mohammed-Azizi et al., 2013 ; Djebbar et al., 2016 et Bouazza et al., 2006*). D'autres pics correspondant à l'illite et à la kaolinite sont apparus à $2\theta = 8,78^\circ$ ($d = 10,06 \text{ \AA}$) et $2\theta = 12,37^\circ$ ($d = 7,15 \text{ \AA}$) respectivement. Cela signifie que la Montmorillonite, l'illite et la Kaolinite sont les principaux minéraux argileux qui ont été identifiés dans la bentonite brute testée. En outre, la bentonite brute contient des impuretés qui sont caractérisées par une forte réflexion à $2\theta = 26,68^\circ$ identifiées comme quartz, calcite avec des pics à $2\theta = 29,44^\circ$ et $47,55^\circ$, respectivement et feldspath avec une réflexion à $2\theta = 30,74^\circ$. Des impuretés associées de montmorillonite, illite, kaolinite et quartz ont également été trouvées dans tous les adsorbants. Le feldspath et la calcite (à $2\theta = 47,55^\circ$) considérés comme des impuretés dans l'argile à l'état brut ont fortement diminués dans l'échantillon activé par l'acide sulfurique (H_2SO_4) et la bentonite traitée en présence de $MgCl_2$. Le traitement de la bentonite avec H_2SO_4 , $MgCl_2$, et avec NaOH a augmenté les valeurs du pic caractéristique d_{001} de la montmorillonite de $12,50 \text{ \AA}$ à $14,77 \text{ \AA}$, $14,87 \text{ \AA}$ et à $14,93 \text{ \AA}$. Ce phénomène est accompagné par le déplacement de sa position de $7,07^\circ$ à $5,98^\circ$, $5,94^\circ$ et $5,92 \text{ \AA}$, respectivement, ce qui confirme que la bentonite brute a été modifiée après traitement.

Ceci est en accord avec les résultats antérieurs (*Mohammed-Azizi et al., 2013 ; Djebbar et al., 2016 ; Bouazza et al., 2006 ; Zahaf et al., 2018 et Ouakouak et al., 2020*). L'augmentation de la distance intercouche d_{001} peut être attribuée à l'intercalation du ligand inorganique, qui est préférentiellement orienté parallèlement au plan de la couche (*Bouazza et al., 2006*). Il est également connu que le processus de traitement à l'acide élimine par lessivage les impuretés telles que la calcite et certains ions tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} et Al^{3+} (*Mohammed-Azizi et al., 2013*).

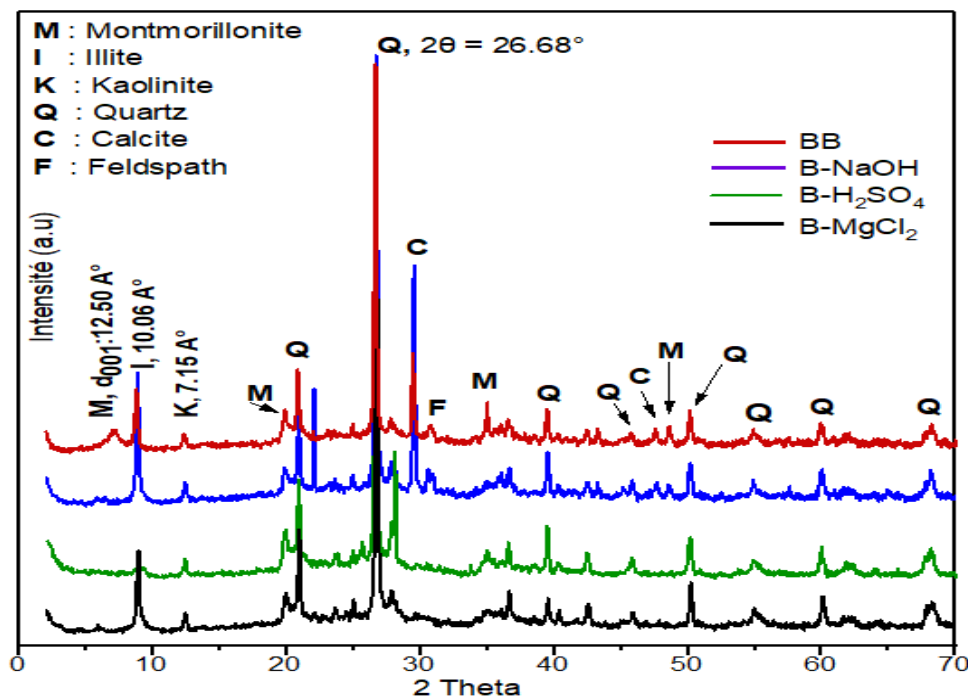


Figure II.1 Diagrammes DRX des bentonites brute et traitées

II.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) des bentonites brute (BB) et activées sont présentés dans la **Figure II.2**. Toutes les fonctions détectées ont prouvé la structure aluminosilicate de l'argile. La présence de molécules d'eau est due à l'adsorption liée à la propriété de gonflement du matériau. La bande observée à 3620 cm^{-1} est caractéristique des smectites alumineuses (*Petit et al., 2003*). Le pic à 3620 cm^{-1} pourrait être attribué à la vibration d'étirement -OH des groupes Al-OH et à la vibration d'étirement -OH de l'eau liée, respectivement (*Chang et al., 2020*). De même que la bande à 915 cm^{-1} de déformation (*Pushpalettha et al., 2005*). Une bande faible (moins intense) remarquée à 3697 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison hydroxyle (-OH)

dans l'espace lamellaire (Tyagi *et al.*, 2006 ; Liu *et al.*, 2009) des bentonites brute et traitées. En outre, pour les quatre argiles, la bande d'absorption à 1640 cm^{-1} peut être attribuée à la fois à la vibration d'étirement OH et à la déformation de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (Boufatit *et al.*, 2011 ; Bouazza *et al.*, 2006).

Une large bande apparue à 1000 cm^{-1} , correspond à la vibration Si-O de la couche tétraédrique de la bentonite (Zahaf *et al.*, 2018 ; Angar *et al.*, 2017 ; Baziz, 2010). Trois vibrations de flexion des groupes hydroxyles associés à Al^{3+} à 915 cm^{-1} (Al-OH-Al), Fe^{3+} à 875 cm^{-1} (Al-Fe-OH) et Mg^{2+} à 836 cm^{-1} (Al-Mg-OH) confirment la substitution dans la couche octaédrique (Tyagi *et al.*, 2006). Le reste des bandes entre 1000 et 525 cm^{-1} dans tous les échantillons est dû aux vibrations d'étirement de Si-O, Si-O-Si, OH attaché aux groupes Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} et aux impuretés de quartz de silice, respectivement (Boufatit *et al.*, 2011 ; Chang *et al.*, 2020 ; Dib *et al.*, 2009). Les pics de vibration caractéristiques de la montmorillonite se situent à $467,5\text{ cm}^{-1}$ (flexion Si-O-Si) (Djebbar *et al.*, 2016). Le principal changement de spectres que l'on retrouve après traitement avec H_2SO_4 et MgCl_2 est la disparition de la bande d'absorption centrée à 1429 cm^{-1} indique la libération des anions carbonate (CO_3^{2-}). Ceci est dû à la dissolution de la calcite (CaCO_3) (Khalil *et al.*, 1988). Ces résultats ont confirmé l'absence de calcite, comme le montrent les diagrammes DRX.

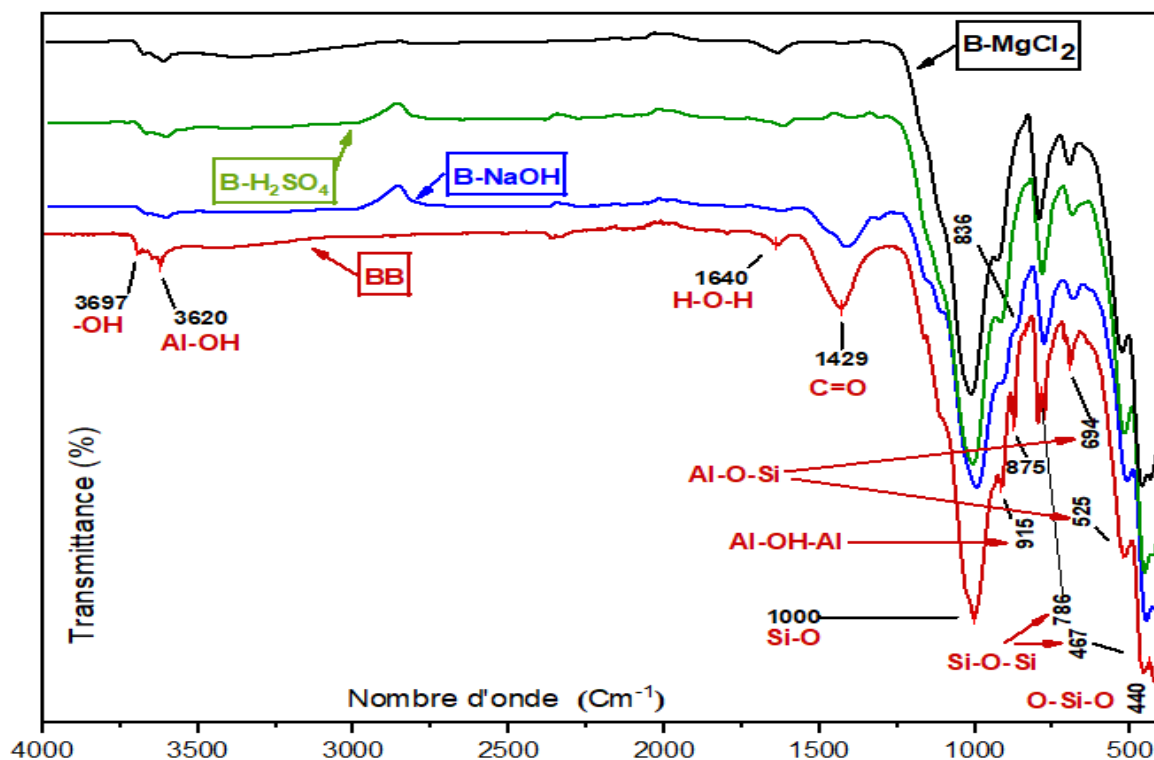


Figure II.2 Spectre infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) des bentonites brutes et traitées.

II.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB des argiles testées (**Figure II.3**) ont montré une structure cristalline avec de multiples vides et micropores d'agrégats de smectite pseudo-sphériques. D'autres fragments non façonnés agglomérés sont également visibles. Ce lissage présente une porosité élevée des particules de bentonite qui lui confère le caractère d'être un bon adsorbant.

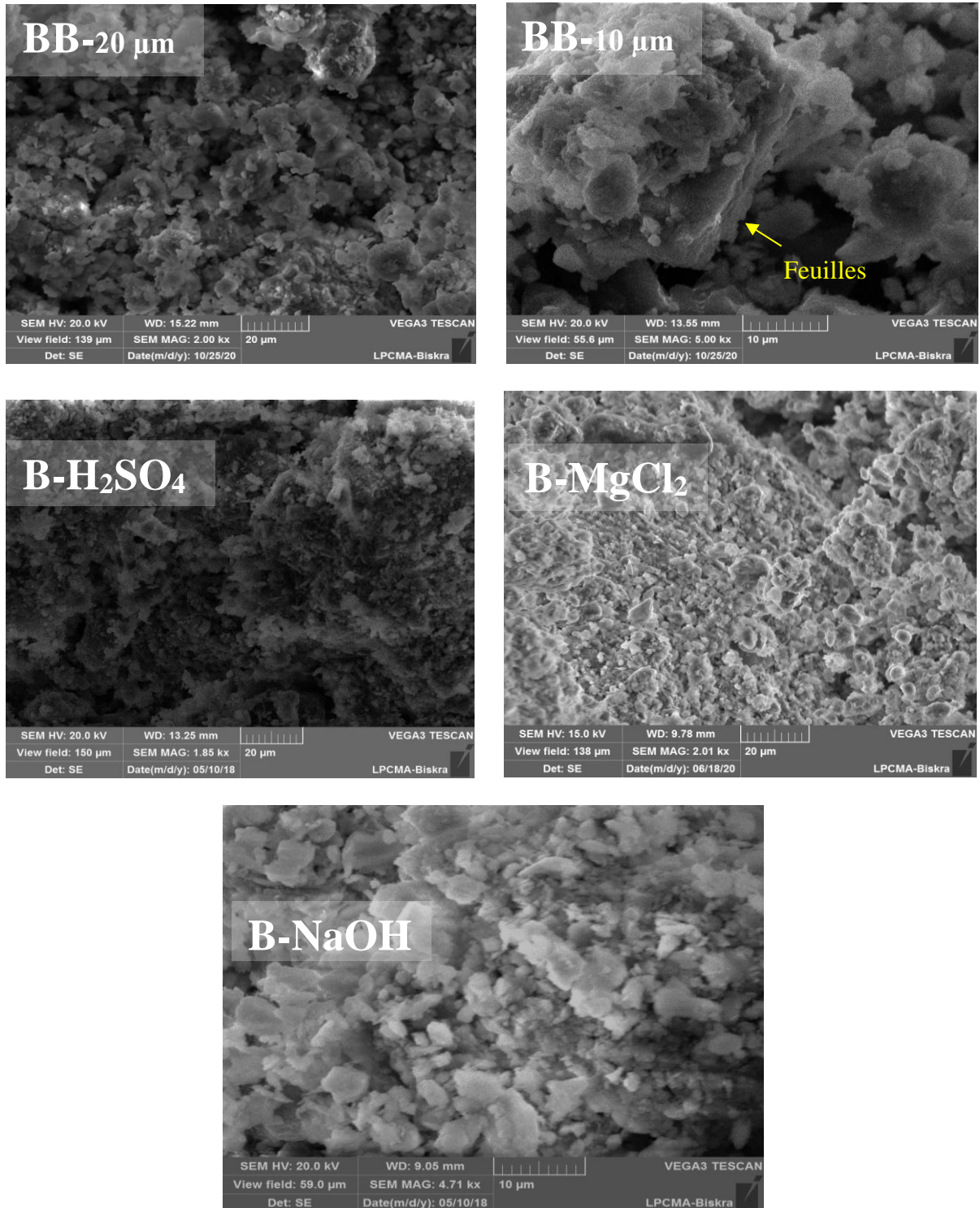


Figure II.3 Micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB) de bentonites brutes et traitées.

L'analyse EDX (**Tableau II.1**) confirme que le cation prédominant dans la bentonite brute est le calcium et que l'argile est un aluminosilicate. La teneur en magnésium augmente après le pilonnage de 2,53 % à 3,03 % dans B-MgCl₂, ce qui pourrait confirmer l'intercalation d'ions magnésium dans le réseau de la bentonite. Ceci est associé à une diminution significative de la teneur en calcium de 6,73 % à 0,43 %. De même, pour B-NaOH, la teneur en sodium augmente après le traitement avec NaOH de 0,82 % à 1,44 %. Dans le cas de B-H₂SO₄, la diminution de la teneur en calcium (de 6,73 % à 2,03 %) et en magnésium (de 2,53 % à 0,93 %) confirme que le processus de traitement acide entraîne l'élimination de certains ions tels que Mg²⁺ et Ca²⁺.

Tableau II.1 Analyse EDX des bentonites brute et traitées (Composition (% en poids)).

Elément	BB	B-H ₂ SO ₄	B-MgCl ₂	B-NaOH
O	50,31	52,66	50,04	52,71
Si	26,33	30,88	33,36	25,61
Al	8,70	8,58	8,76	7,46
Ca	6,73	2,03	0,43	6,29
Mg	2,53	0,93	3,03	1,65
Na	0,82	0,5	0,33	1,44
Fe	4,50	4,36	3,98	4,78
Cu	0,08	0,06	0,07	0,06

II.5 surfaces spécifiques

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et la distribution de la taille des pores des bentonites brutes et traitées sont présentées dans la **figure II.4**. Les quatre tracés des isothermes des échantillons présentent des isothermes similaires de type IV selon la classification des isothermes IUPAC (*Maged et al., 2020*).

En outre, les quatre échantillons contenaient des boucles d'hystérésis H₃ à une pression relative P/P₀ supérieure à 0,45, que l'on retrouve toujours sur les solides constitués d'agglomérats de particules avec une taille ou une forme non uniforme de pores en forme de fente (*Maged et al., 2020*). Ces résultats ont confirmé l'isotherme pour matériau argileux

stratifié, probablement en raison de la formation de multicouches et à la condensation capillaire dans les mésopores (diamètre des pores 2-50 nm).

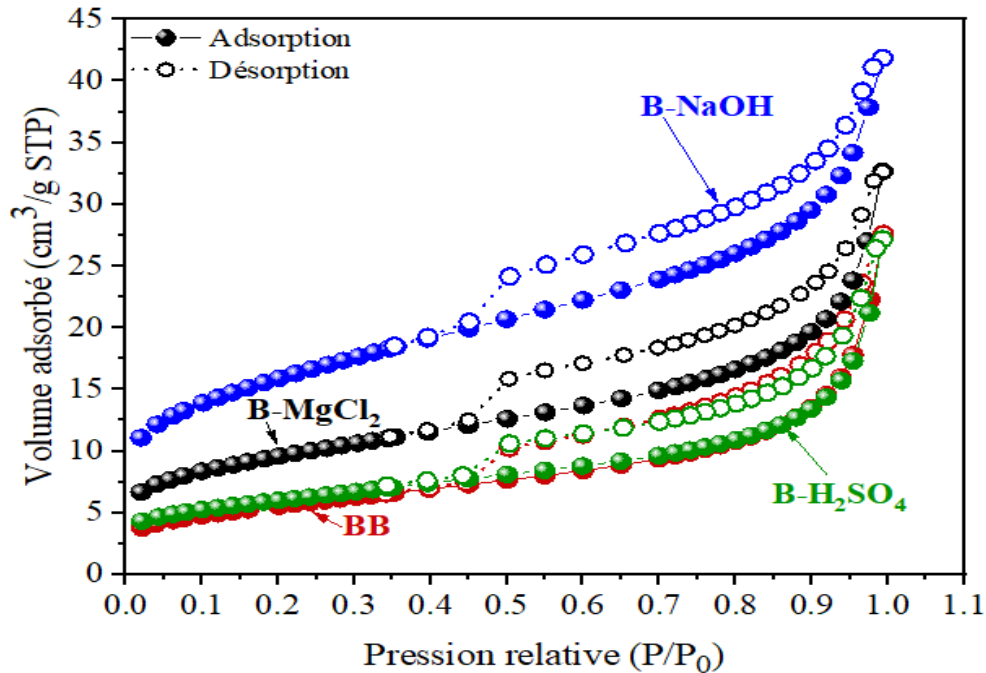


Figure II.4 N₂ adsorption-desorption isothermes des adsorbants testés.

Les résultats obtenus dans le **tableau II.2** montrent que l'activation avec H₂SO₄, MgCl₂ et NaOH de la bentonite brute a augmenté de manière significative la surface spécifique (de 19,81 à 21,281, 34,03 et 56,50 (m²/g), respectivement. Et le volume total des pores (de 9,45.10⁻⁴ à 19,24.10⁻⁴, 33,72.10⁻⁴ et 56,61.10⁻⁴ (cm³/g), respectivement.

Tableau II.2 Paramètres texturaux des adsorbants préparés

Paramètre	BB	B-H ₂ SO ₄	B-MgCl ₂	B-NaOH
Surface spécifique BET (m ² /g)	19,81	21,281	34,03	56,502
Langmuir surface spécifique (m ² /g)	30,94	32,796	51,54	85,621
Surface des micropores (m ² /g)	2,387	4,435	7,935	13,187
Surface externe (m ² /g)	17,422	16,847	26,095	43,315
Volume total des pores (cm ³ /g)	9,45.10 ⁻⁴	19,24.10 ⁻⁴	33,72.10 ⁻⁴	56,61.10 ⁻⁴
Diamètre moyen des pores (Å)	15,90	45,67	40,21	37,411

II.6 Charge de surface

Le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) est lié à la capacité de l'adsorbant à libérer des protons (*Huang et al., 2017*). Comme le montre la **figure II.5**, on peut constater que le pH_{PZC} est de 9,2 pour la BB, 7,65 pour B- H_2SO_4 , 9,68 pour B-NaOH et 7,52 pour B- MgCl_2 . Le point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'adsorbant désigne le pH de la solution auquel la charge nette de sa surface est nulle. Lorsque le pH de la solution $> \text{pH}_{\text{PZC}}$, l'adsorbant se comporte comme une surface négative et comme une surface positive lorsque le pH de la solution $< \text{pH}_{\text{PZC}}$ (*Wong et al., 2018*).

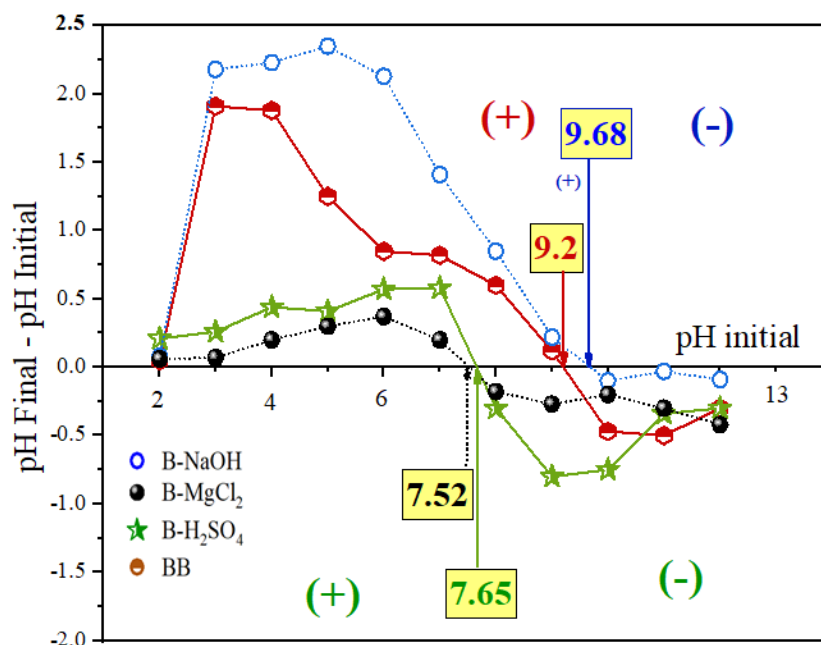


Figure II.5 pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) des adsorbants testés.

II.7 Conclusion

Les résultats rapportés dans ce chapitre caractérisent que la Montmorillonite, l'Illite et la Kaolinite sont les principaux minéraux argileux qui ont été identifiés dans les bentonites testés et toutes les bentonites contiennent des impuretés. Toutes les fonctions détectées ont prouvé la structure aluminosilicate de l'argile et montré une structure cristalline avec de multiples vides et micropores d'agrégats.

Partie II : Partie Expérimentale

Chapitre III : Résultats des essais d'adsorption du cuivre en solutions aqueuses

III.1 Introduction

Le but de cette phase de notre étude était de tester l'élimination du cuivre en utilisant quatre adsorbants Bentonite brute (BB), Bentonite activée avec H_2SO_4 (B- H_2SO_4), Bentonite activée avec NaOH (B-NaOH) et bentonite activée avec $MgCl_2$ (B- $MgCl_2$) dans des solutions synthétiques de l'eau distillée et en eaux résiduaires riches en ions cuivre. Ces tests permettront de comprendre les mécanismes et les facteurs qui affectent la rétention de cuivre sur chaque adsorbant. Au cours des essais d'adsorption, l'influence de certains paramètres réactionnels seront pris en considération comme : la cinétique d'adsorption, le pH initial, le dosage de l'adsorbant, la teneur initiale en ions Cu(II), la vitesse d'agitation et l'effet de la température. Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption de cuivre sur chaque adsorbant, on appliquera aux données expérimentales des modèles cinétiques comme le pseudo-premier-ordre (PFO), le pseudo-second-ordre (PSO), Elovich et la diffusion intra-particule. Les isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkevich serviront à décrire l'équilibre d'adsorption.

III.2 Essais en solutions synthétiques

III.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption du cuivre

Les essais d'adsorption ont été réalisés sous agitation magnétique, en mettant en contact 50 mL d'une solution à concentration initiale de cuivre de 10 mg/L avec une dose de 1 g/L de l'adsorbant. Le temps d'agitation a été varié entre 2 à 6 heures.

Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.1(a)**. Ces résultats ont montré qu'à l'équilibre, l'adsorption du cuivre sur les argiles BB, B- $MgCl_2$ et B- H_2SO_4 a été atteinte en 30 min. Alors que l'équilibre a été atteint après 4 heures en utilisant la B-NaOH. L'efficacité d'élimination du cuivre était de 49,51 %, 54,03 %, 96,61 % et 99,87 % en utilisant BB, B- H_2SO_4 , B- $MgCl_2$ et B-NaOH, respectivement.

Les données cinétiques ont été simulées en utilisant les modèles non linéaires de Pseudo-premier- ordre (PFO) ([Lagergren, 1898](#)), Pseudo-second-ordre (PSO) ([Blanchard, 1984](#)) et Elovich ([McLintock, 1967](#)). Le modèle linéaire de diffusion intraparticule ([Weber et Morris, 1963](#)) a été également testé. Rappelons que les formes de ces modèles sont exprimées par les équations Eq. (1) à Eq. (5), respectivement :

$$\text{Modèle du Pseudo-premier-ordre (PFO):} \quad q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \dots (1)$$

$$\text{Modèle Pseudo-second-ordre (PSO):} \quad q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \dots (2)$$

$$\text{Modèle Elovich :} \quad q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + \alpha \times \beta \times t) \quad \dots (4)$$

$$\text{Modèle de diffusion Intraparticule :} \quad q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad \dots (5)$$

Où:

- q_e et q_t sont respectivement la quantité de cuivre adsorbée (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min).
- k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse pour le Pseudo-premier-ordre.
- k_2 est la constante de vitesse pour le Pseudo-second-ordre ($\text{g}/\text{min} \cdot \text{mg}$).
- α est le taux de sorption initial ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$) et β est la constante de désorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) liée à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption.
- k_{int} ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$) est la constante de vitesse de diffusion intraparticule et C est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

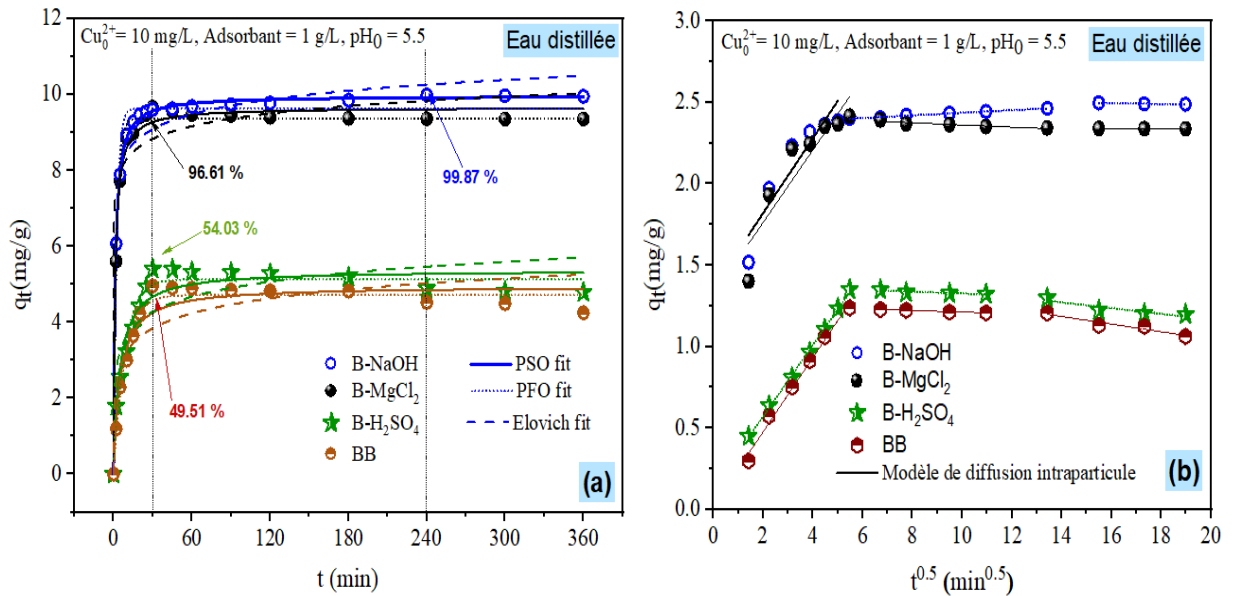


Figure III.1 (a) Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu(II) en solutions synthétiques sur les bentonites brute et traitées et tracés des modèles cinétiques PFO, PSO et Elovich, (b) Modèle de diffusion intra-particulaire. (Cu(II)₀ = 10 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, pH₀ = 5,5)

Comme le montre la **figure III.1 (a)**, les données expérimentales de l'adsorption de Cu(II) sur chaque bentonite testée en fonction du temps ont été décrites par des modèles cinétiques (PFO, PSO et Elovich). Les paramètres cinétiques correspondants à chaque modèle sont présentés dans le **tableau III.1**. A partir de ces résultats, il en ressort que tous les systèmes d'adsorption étudiés sont mieux décrits par le modèle non linéaire PSO sur toute la plage de temps de contact avec une valeur plus élevée du coefficient de détermination ($R^2 > 0,90$) par rapport aux autres modèles. Outre les coefficients de détermination, l'évaluation de l'adéquation des modèles cinétiques résulte également de la comparaison entre les valeurs de la capacité d'adsorption calculées ($q_{e, \text{cal}}$) et les valeurs déterminées expérimentalement ($q_{e, \text{exp}}$). D'après les résultats présentés dans le **tableau III.1**, on peut remarquer que les q_e calculées par le modèle PSO étaient plus proches et comparables aux valeurs déterminées expérimentalement ($q_{e, \text{exp}}$). En plus, le modèle a été appliqué avec une bonne signification statistique (valeur de $\chi^2 \approx 0$, $R^2 \approx 1$). Par conséquent, l'adéquation des trois modèles non linéaires suit l'ordre : PSO > PFO > Elovich. Alors, pour faire le choix on peut conclure que l'équation PSO est le modèle approprié qui décrit la cinétique d'adsorption des ions Cu(II) sur les argiles testées. Ce résultat est en accord avec les résultats des études réalisées par [Athmane et al. \(2020\)](#) et [Chang et al. \(2020\)](#) sur l'adsorption des ions divalents (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+}) par les bentonites brutes et traitées. L'adéquation de l'application de ce modèle suivi par le modèle Elovich signifie que l'adsorption des ions Cu(II) à la surface des bentonites testées est dans l'ensemble chimique. A ne pas négliger la contribution de l'adsorption physique car le PFO a présenté également une bonne adéquation.

Comme la montre la **figure III.1(b)**, les courbes de diffusion intraparticules sont linéaires, et aucune ligne droite ne passe par l'origine. Ce résultat indique que la diffusion intraparticules n'est pas la seule étape contrôlant l'adsorption de cuivre sur la bentonite ([Bouazza et al, 2006](#) ; [Chang et al, 2020](#)). On peut également remarquer sur la **figure III.1(b)** que trois étapes ont régi l'adsorption de cuivre sur les bentonites brute et traitées.

Selon les résultats présentés dans le **tableau III.1**, pour chaque adsorbant testé, les valeurs des constantes de vitesse intraparticules suivent l'ordre : $k_{\text{int},1} > k_{\text{int},2} > k_{\text{int},3}$. Les premiers segments linéaires présentaient les pentes les plus fortes, ce qui suggère la diffusion instantanée des ions cuivre de la solution vers la surface externe de l'adsorbant et ensuite la rétention rapide des ions Cu(II) sur la surface extérieure au début de l'adsorption. Au fur et à mesure de l'adsorption du cuivre, les secondes parties linéaires des tracés ont des pentes plus faibles. Les dernières parties linéaires indiquent la période d'équilibre pendant laquelle les taux de diffusion intraparticules de Cu(II) ($k_{\text{int},3}$) diminuent significativement et l'équilibre est

progressivement atteint. En comparant les résultats de diffusion intraparticule obtenus pour les quatre adsorbants (**Tableau III.1**), on constate que le $k_{int,1}$ de la première étape de diffusion augmente avec l'ordre de grandeur de l'efficacité des adsorbants testés comme suit : $k_{int,1} : B-NaOH > B-MgCl_2 > B-H_2SO_4 > BB$. La même remarque est faite pour les valeurs de l'intercepte C_1 . Cela signifie que plus l'intercepte C (Epaisseur de la couche limite) est grand, plus la contribution de la sorption de surface dans l'étape de diffusion est importante.

Tableau III.1 Paramètres des modèles cinétique PFO, PSO, Elovich et diffusion intraparticule de l'adsorption des ions Cu(II) en solutions synthétiques sur bentonites brute et modifiées. ($Cu(II)_0 = 10 \text{ mg/L}$, dose de l'adsorbant = 1 g/L , $pH_0 = 5,5$)

	Paramètre	B-NaOH	B-MgCl ₂	B-H ₂ SO ₄	BB
	Rendement d'élimination du cuivre R (%)	99,87	96,61	54,03	49,51
	q_{e,exp}(mg/g)	9,987	9,661	5,403	4,951
Modèle					
PFO	q _{e,cal} (mg/g)	9,638	9,36	5,130	4,718
	k ₁ (1/min)	0,428	0,401	0,118	0,116
	R ²	0,984	0,992	0,958	0,976
	χ ²	0,11	0,053	0,11	0,06
PSO	q _{e,cal} (mg/g)	9,968	9,658	5,372	4,950
	k ₂ (g/mg.min)	0,079	0,082	0,041	0,041
	R ²	0,999	0,991	0,941	0,946
	χ ²	0,005	0,06	0,153	0,134
Elovich	β (mg/g)	1,778	2,070	1,746	1,753
	α (mg/g.min)	194713,292	1,392x10 ⁶	33,414	15,869
	R ²	0,953	0,916	0,816	0,807
	χ ²	0,321	0,546	0,481	0,482
Diffusion Intraparticule	<i>1^{ère} Etape</i>				
	K _{int,1} (mg/g.min ^{1/2})	0,229	0,224	0,219	0,218
	C ₁ (mg/g)	1,362	1,318	0,133	0,022
	R ²	0,861	0,836	0,998	0,991
	RSS	0,079	0,128	0,001	0,005
	<i>2^{ème} Etape</i>				
	K _{int,2} (mg/g.min ^{1/2})	0,008	0,006	0,007	0,008
	C ₂ (mg/g)	2,365	2,427	1,381	1,262
	R ²	0,989	0,866	0,846	0,973
	RSS	2,841x10 ⁻⁵	1,927x10 ⁻⁴	5,861x10 ⁻⁵	7,344x10 ⁻⁶
	<i>3^{ème} Etape</i>				
	K _{int,3} (mg/g.min ^{1/2})	0,003	0,00073	0,018	0,023
	C ₃ (mg/g)	2,537	2,351	1,517	1,515
	R ²	0,974	0,832	0,838	0,925
	RSS	1,08x10 ⁻⁶	6,489x10 ⁻⁷	0,001	7,667x10 ⁻⁴

III.2.2 Effet du pH initial

L'effet du pH initial de la solution sur la rétention du cuivre sur les bentonites brute et traitées a été étudié dans l'intervalle de pH allant de 2 à 10. La **figure III.2 (a)** montre que l'efficacité de rétention du cuivre augmente relativement avec l'augmentation du pH de 2 à 7. Dans la gamme de pH variant de 7 à 10, un plateau a été observé avec des différences négligeables dans l'adsorption du cuivre par les bentonites brutes et traitées. Cet effet mène à conclure que l'adsorption des ions cuivre par tous les adsorbants testés a été significativement influencée par le pH initial de la solution.

Les comportements de sorption de tous les adsorbants peuvent être liés de manière critique à leur point de charge zéro (pHpzc). La **figure III.2 (b)** montre les courbes de détermination du pHpzc pour les bentonites brutes et traitées. Les pHpzc des bentonites testées ont été déterminés entre 7,52 et 9,68 (**Figure III.2 (b)**).

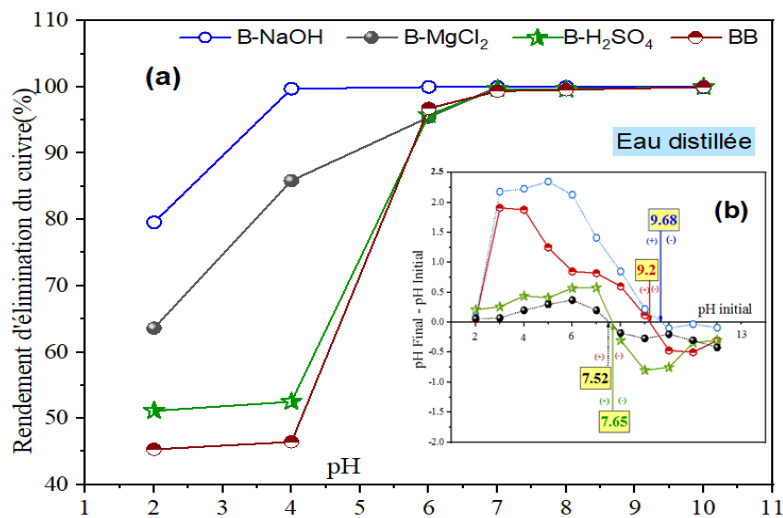
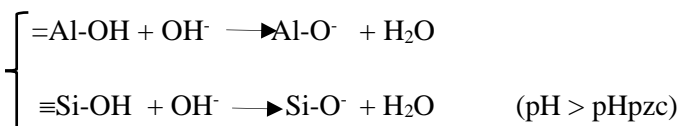
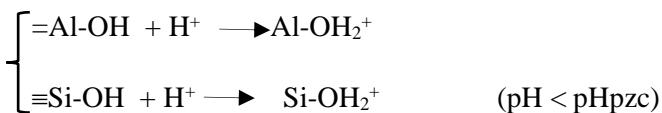


Figure III.2 (a) Effet du pH sur l'adsorption du cuivre sur les bentonites ($\text{Cu(II)}_0 = 10 \text{ mg/L}$, dose de l'adsorbant = 1 g/L), (b) Point de charge nulle pour les adsorbants utilisés

Le pHpzc est important pour les argiles amphotères comme la bentonite car il démontre les propriétés des surfaces à charge variable à différents pH (Chang et al., 2020). Si le pH de la solution est inférieur au pHpzc, les sites de surface de la bentonite ont une charge positive développée provenant de la protonation de la surface à charge variable (groupes OH) même si les sites basaux possèdent une densité de charge négative. Par conséquent, la répulsion électrostatique entre les sites de sorption chargés positivement et les cations métalliques a limité la fixation des cations sur les surfaces des adsorbants et le rendement d'adsorption des ions Cu(II) seront faibles.

Au contraire, lorsque le pH de la solution dépasse pH_{pzc} , la charge nette sur les surfaces des adsorbants devient négative en raison de la déprotonation des groupes OH de surface et les charges négatives augmentent avec le pH de la solution. Les surfaces ayant des charges nettes négatives attirent les ions Cu^{2+} dans les solutions par action électrostatique (Chang et al, 2020 ; Xu et al, 2019 ; Amer et Awwad, 2017).

D'autre part, selon Putra et al (2009) et Alexander et al (2019), selon le pH du milieu l'hydrolyse des liaisons Si-OH ou Al-OH dans les réseaux argileux produit différentes charges de surface, comme le décrits les schémas suivants :



Comme on a schématisé dans la **figure III.3**, à $pH > pH_{pzc}$ les liaisons chargées négativement peuvent attirer les ions Cu^{2+} et l'efficacité du traitement d'adsorption devient plus améliorée.

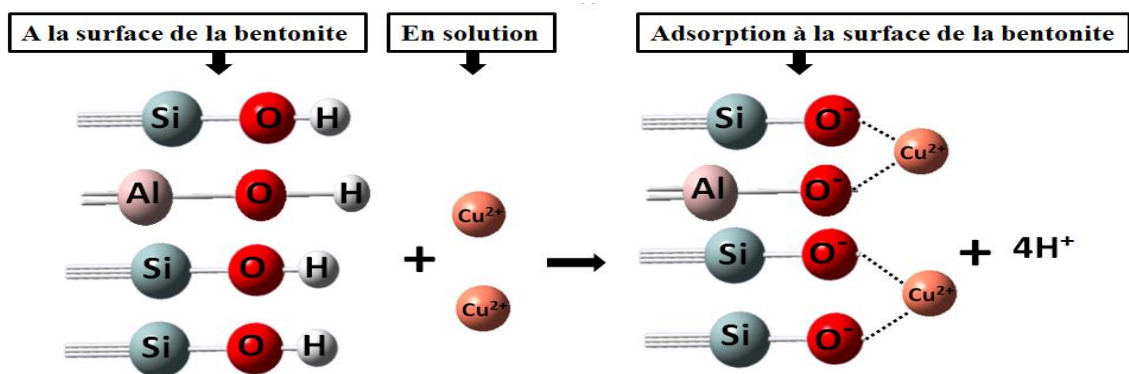


Figure III.3 Liaisons possibles entre les ions cuivre et les liaisons Si-OH ou Al-OH de la bentonite à pH de la solution $> pH_{pzc}$ de la bentonite.

En se basant sur les caractéristiques de la bentonite, et comme on l'a présenté dans le **Tableau II.1**, la bentonite de Mostaganem est une bentonite calcique et peut échanger également avec le milieu d'autres éléments chargés positivement comme le Mg^{2+} , Na^+ et K^+ avec les ions Cu^{2+} dans le milieu aqueux. Ainsi les ions Cu^{2+} peuvent se déplacer facilement de la solution et se retrouver dans l'espace interfoliaire de la bentonite (**Figure III.4**).

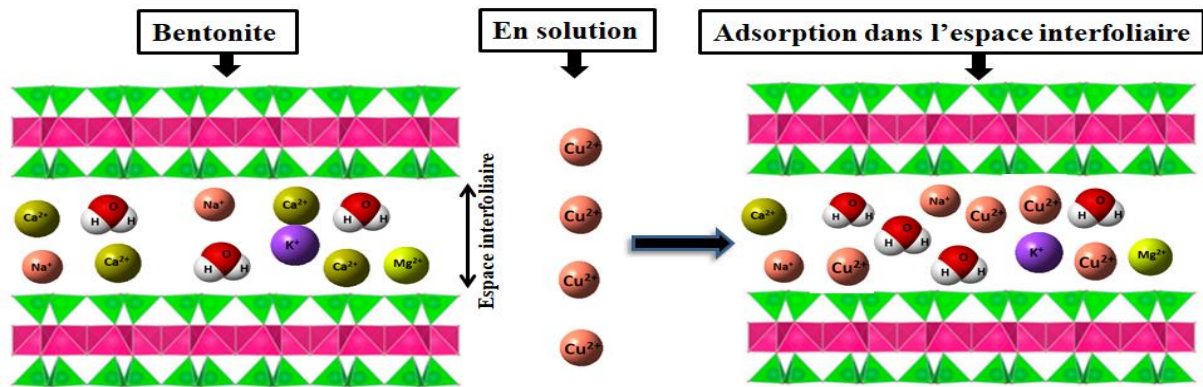


Figure III.4 Schématisation de l'adsorption des ions cuivre dans l'espace interfoliaire de la bentonite après échange ionique avec les ions échangeables de la bentonite (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺,...) (Idée du schéma a été extraite de [Ait Hmeid et al., \(2021\)](#))

En plus de la nature des adsorbants, une autre propriété à considérer est la spéciation du métal à différents pH ([Chai et al, 2020](#) ; [Dai et al, 2017](#)). La spéciation en solution des ions Cu (II) a été modélisée à l'aide du logiciel Visual MINTEQ (Version 3.0) ([Allison et al, 1991](#) ; [Gustafsson, 2011](#)) à 25 °C en fonction de la variation du pH de la solution (**Figure III.5**). Il semble que l'adsorption à des valeurs de pH élevées (> 7) implique la formation de complexes métalliques (Cu₂(OH)₂²⁺, CuOH⁺ et Cu(OH)₃⁻) ainsi que la précipitation d'hydroxyde (Cu(OH)₂).

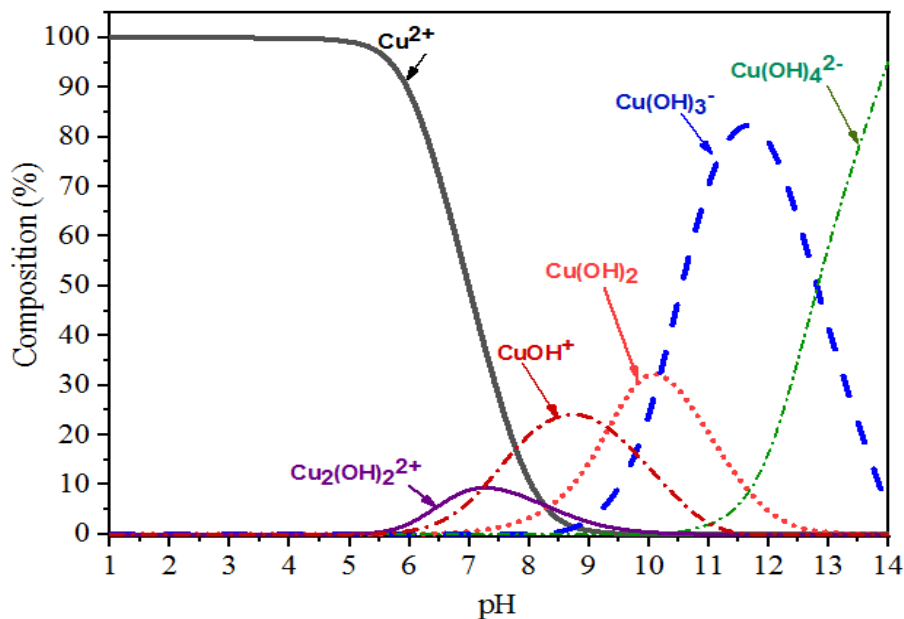


Figure III.5 Espèces dominantes de cuivre selon la variation du pH dans une solution aqueuse à 25°C en utilisant le logiciel Visual MINTEQ (Version 3.0) (Cu²⁺₀ = 10 mg/L).

Afin de vérifier la possibilité et la forme de rétention du cuivre à la surface de chaque adsorbant, on a réalisé une comparaison entre les spectres ATR-FTIR, DRX et les résultats de l'EDX des quatre argiles avant et après traitement à l'équilibre de la cinétique d'adsorption.

Les résultats de l'analyse ATR-FTIR (**Figure III.6 et Figure III.7**) montrent qu'après rétention des ions cuivre on remarque une diminution des intensités des pics et un changement plus remarquable dans les pics -OH à 3697 cm^{-1} et H-O-H à 1640 cm^{-1} indiquant la possibilité de formation d'un précipité de l'oxyde/dioxyde de cuivre et de l'hydroxyde de cuivre. Concernant le changement des intensités des autres pics, il peut être expliqué par la formation de complexe avec les groupes de surface.

D'autre part, pour étudier la possibilité de formation de précipités cristallins de l'ion Cu(II) sur chaque adsorbant on a analysé le spectre DRX correspondant à chaque argile après traitement, ces spectres sont présentés dans la **figure III.8 et figure III.9**. On a pu observer que les pics caractéristiques de Spertiniite (Cu(OH)_2), Tenorite (CuO), et de la cuprite (Cu_2O) sont apparus et ces espèces sont présentes à différent pourcentages (**Tableau III.2**).

Tableau III.2: Précipités formés du cuivre à la surface des argiles après traitement d'adsorption aux conditions optimales de la cinétique d'adsorption ($\text{Cu(II)}_0 = 10\text{ mg/L}$, dose de l'adsorbant = 1 g/L , $\text{pH}_0 = 5,5$)

		BB	B-H₂SO₄	B-MgCl₂	B-NaOH
Rendement (%)		49,51	54,03	96,61	99,87
Temps d'équilibre		30 min	30 min	30 min	4 heures
pH final de la solution		6,1	4,44	4,99	7,13
Espèce détectée dans le spectre DRX	Spertiniite (Cu(OH)_2)	7%	4 %	3%	7 %
	Tenorite (CuO)	9%	1 %	8,1%	3 %
	Cuprite (Cu_2O)	1%	-	-	33 %

Une autre constatation a été faite à partir des spectres DRX est que le traitement de la bentonite avec H_2SO_4 , MgCl_2 , et avec NaOH a augmenté les valeurs du pic caractéristique d_{001} de la montmorillonite de $12,50\text{ \AA}$ à $14,77\text{ \AA}$, $14,87\text{ \AA}$ et à $14,93\text{ \AA}$. Ce phénomène est accompagné par le déplacement de sa position de $7,07$ à $5,98$, $5,94$ et $5,92$ (2θ), respectivement, ce qui confirme que la bentonite brute a été modifiée après traitement d'adsorption des ions Cu(II) .

L'analyse des spectres DRX nous a permis également de constater que le pic caractéristique de l'argile après adsorption du cuivre a changé de position de même que la

valeur de d_{001} (**Tableau III.3**). Cet effet confirme que les ions cuivre ont été déplacé dans la structure de l'argile.

Tableau III.3: Valeurs du pic caractéristique d_{001} de la montmorillonite et de sa position avant et après traitement (Le traitement aux conditions optimales de la cinétique d'adsorption) ($Cu(II)_0 = 10$ mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, $pH_0 = 5,5$)

Pic caractéristique de la montmorillonite	BB		B-H ₂ SO ₄		B-MgCl ₂		B-NaOH	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
d-spacing (d_{001}) (°A)	12,499	14,980	14,771	14,999	14,869	15,0001	14,927	15,0002
Position (2θ)	7,067	5,895	5,979	5,888	5,944	5,887	5,916	5,887

Les résultats de l'analyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) confirme que la constitution minéralogique de chaque bentonite a été modifiée après traitement. Selon les résultats de cette analyse qui sont présentés dans le **tableau III.4**, on peut remarquer que les % (wt) des éléments détectés (Si, Al, Ca, Mg, Na) ont diminué après l'essai d'adsorption. Ceci est dû au phénomène d'échange ionique avec le milieu liquide. Par contre, le % (wt) de Cu a augmenté et le taux d'augmentation suit l'ordre de l'efficacité des adsorbants selon l'ordre suivant : BB < B-H₂SO₄ < B-MgCl₂ < B-NaOH.

Tableau III.4 : Comparaison entre les résultats de l'EDX avant et après adsorption (au temps d'équilibre de la cinétique d'adsorption) pour chaque adsorbant testé.

Elément	BB		B-H ₂ SO ₄		B-MgCl ₂		B-NaOH	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
O	50,31	51,39	52,66	53,52	50,04	51,55	52,71	52,81
Si	26,33	26,12	30,88	30,26	33,36	32,24	25,61	25,14
Al	8,70	8,64	8,58	8,28	8,76	8,55	7,46	7,23
Ca	6,73	5,74	2,03	1,94	0,43	0,36	6,29	6,16
Mg	2,53	2,35	0,93	0,90	3,03	2,48	1,65	1,47
Na	0,82	0,78	0,5	0,49	0,33	0,29	1,44	1,29
Fe	4,50	4,41	4,36	3,94	3,98	3,80	4,78	4,29
Cu	0,08	0,57	0,06	0,67	0,07	0,73	0,06	1,61

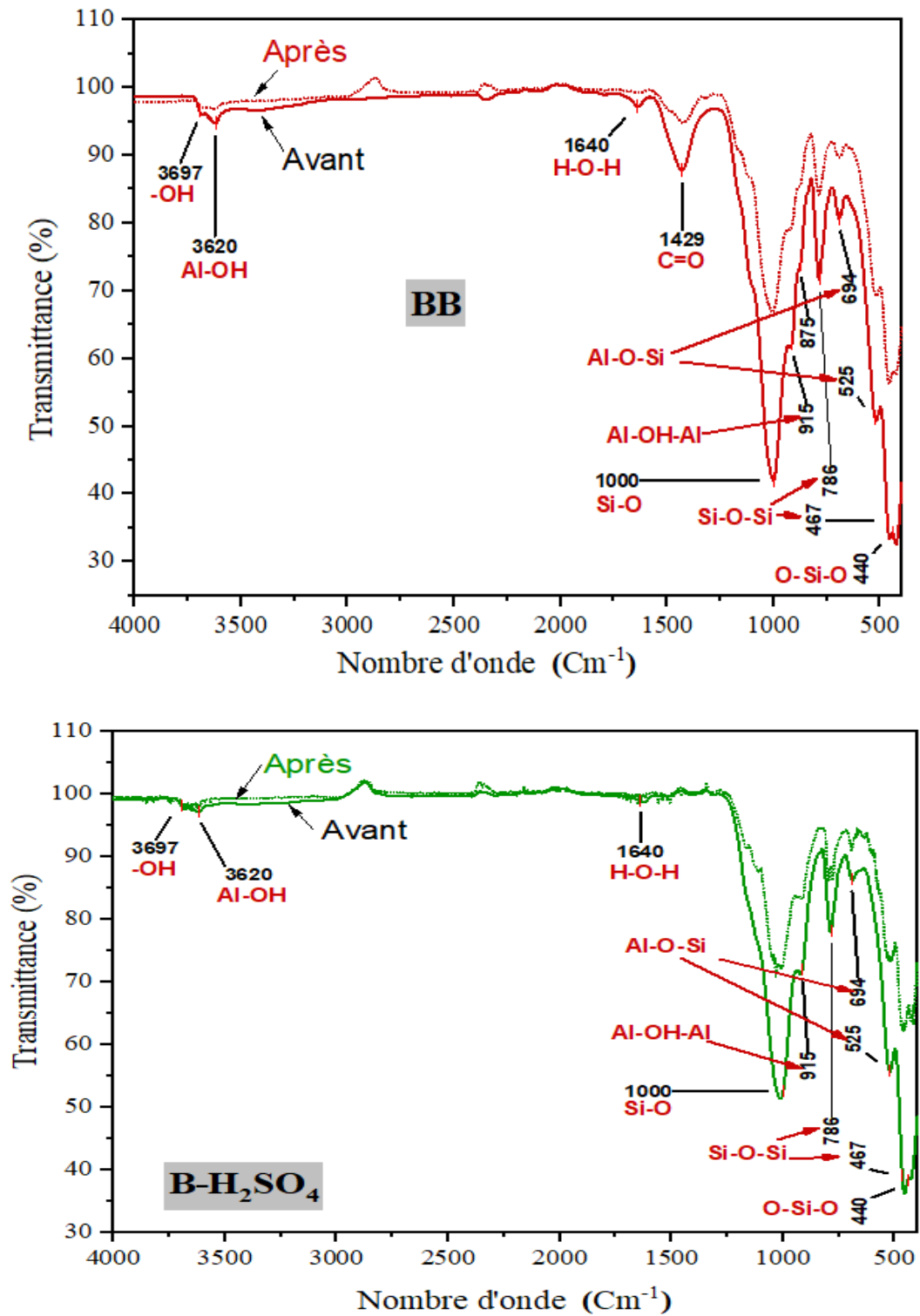


Figure III.6 Comparaison entre les spectres ATR-FTIR des bentonites BB et B-H₂SO₄ avant et après adsorption du cuivre.

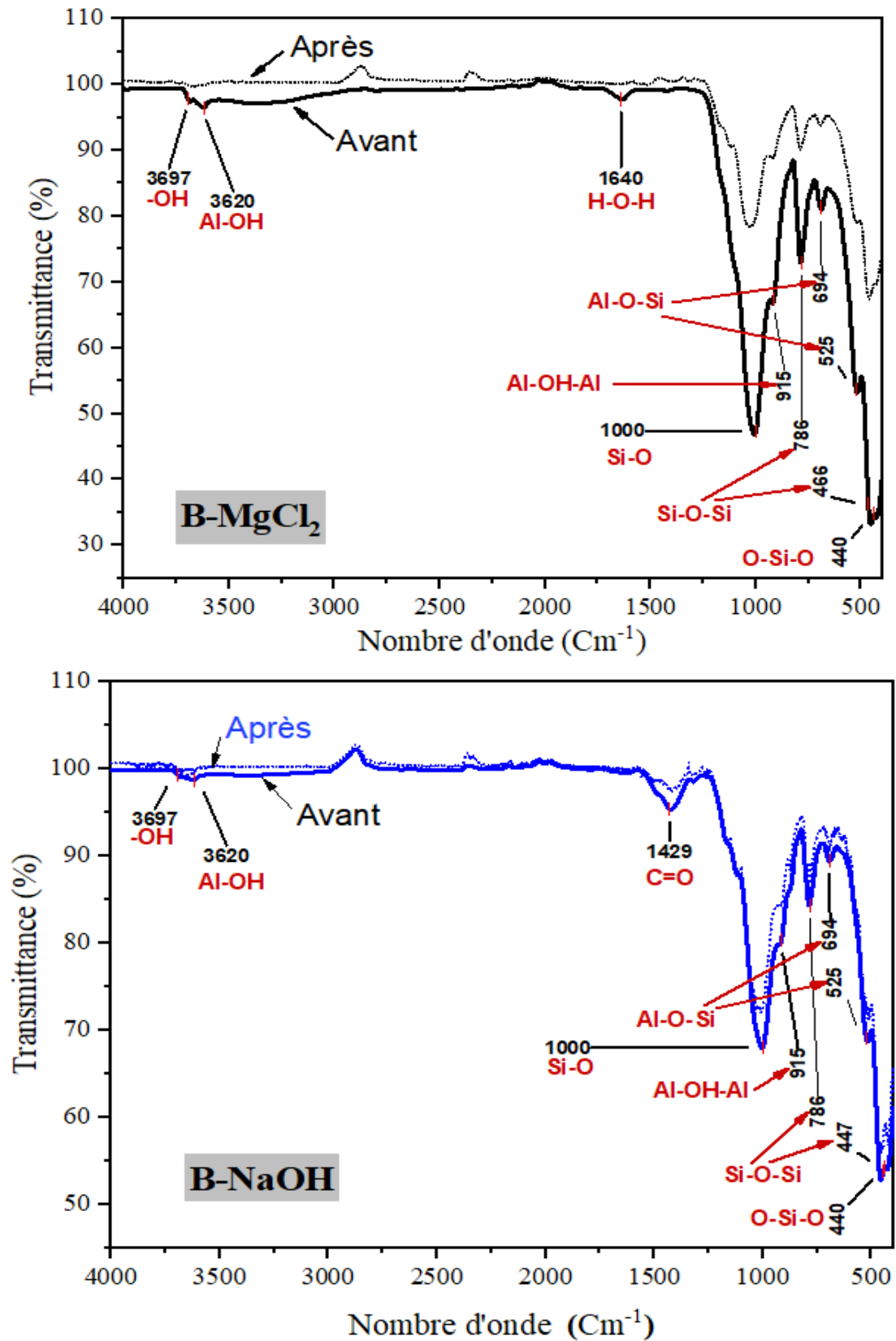


Figure III.7 Comparaison entre les spectres ATR-FTIR des bentonites B-MgCl₂ et B-NaOH avant et après adsorption du cuivre.

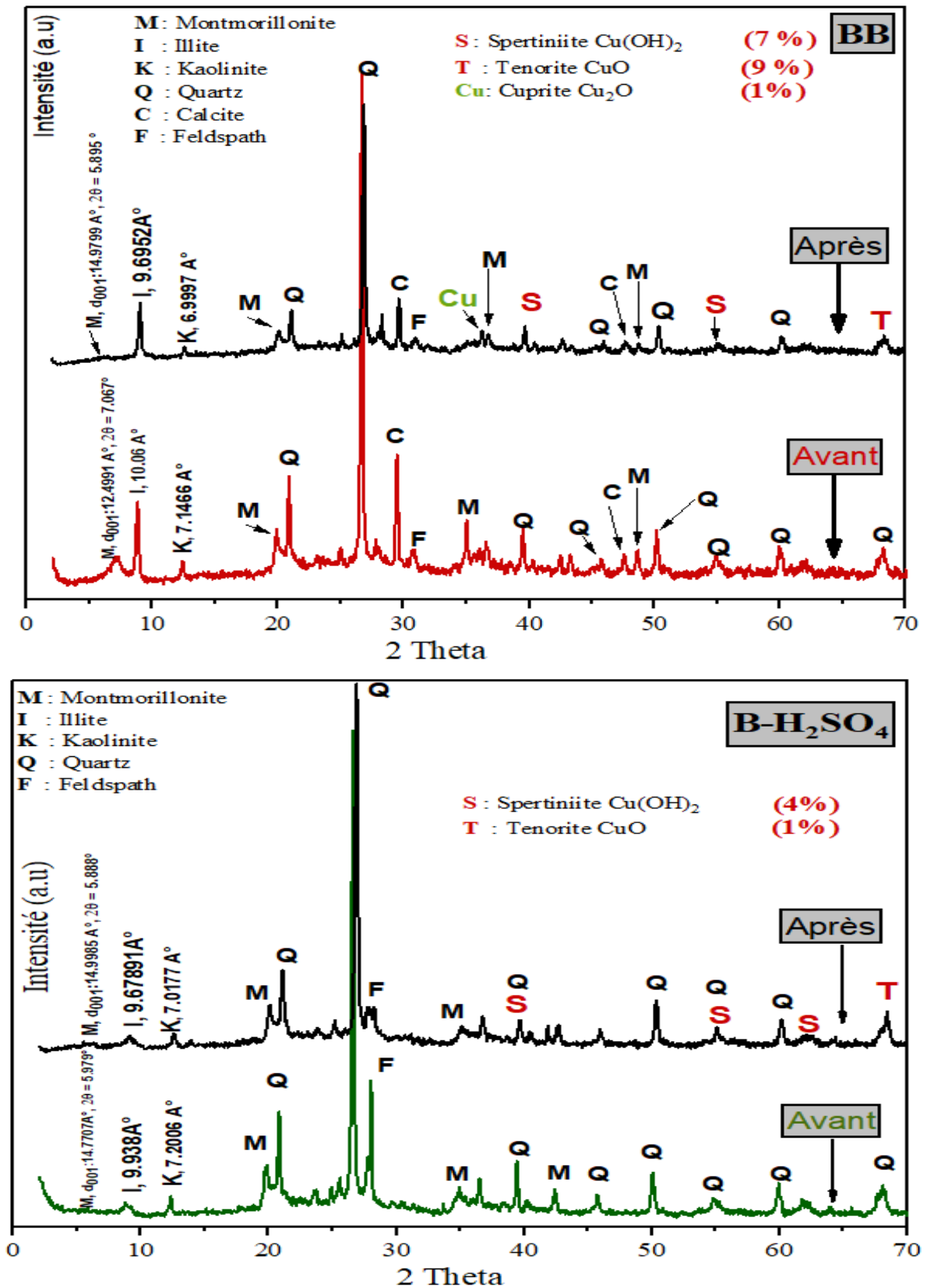


Figure III.8 Comparaison entre les spectres DRX des bentonites BB et B-H₂SO₄ avant et après adsorption du cuivre.

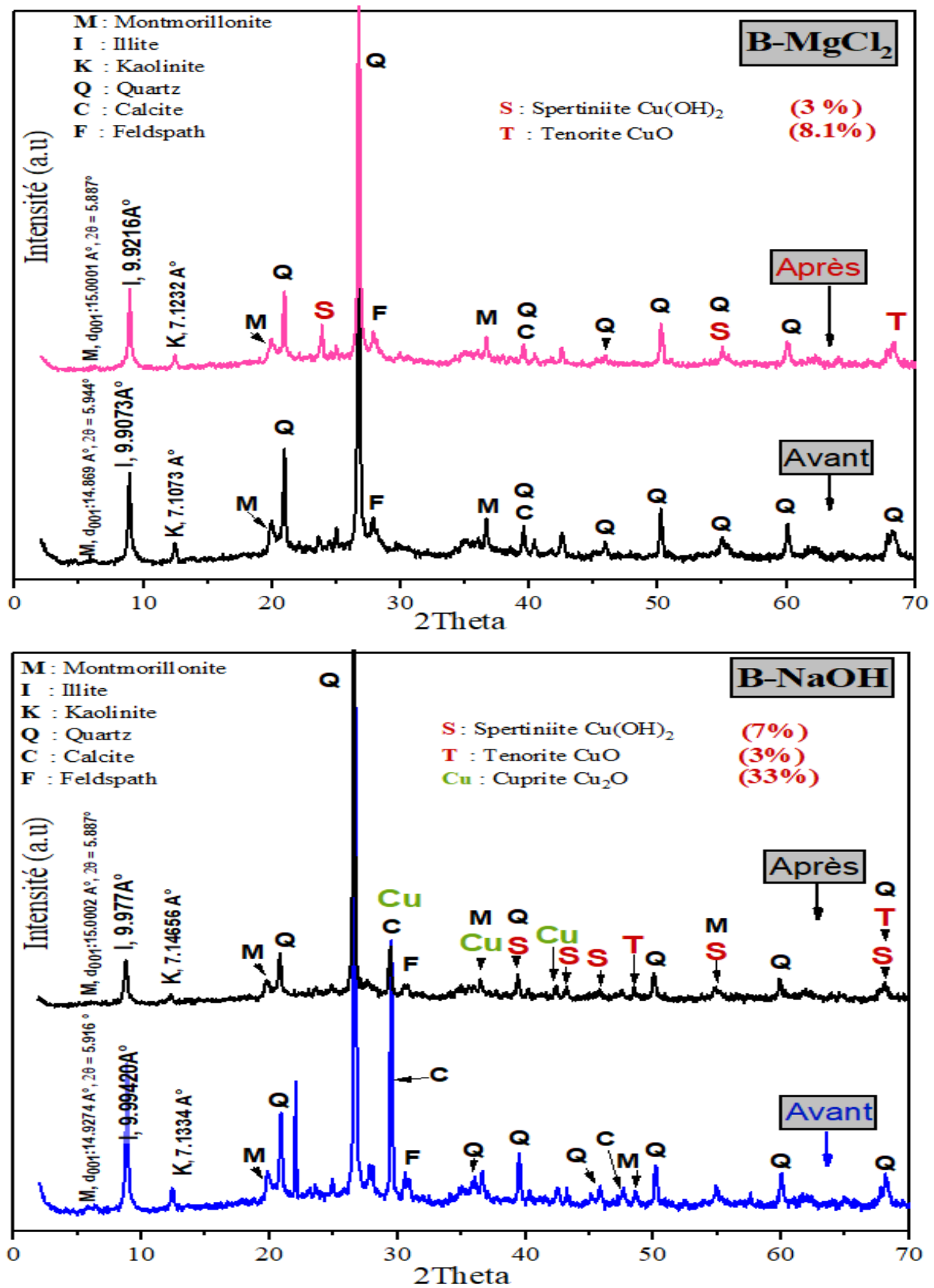


Figure III.9 Comparaison entre les spectres DRX des bentonites B-MgCl₂ et B-NaOH avant et après adsorption du cuivre.

III.2.3 Effet de la dose de l'adsorbant

En solutions synthétiques d'eau distillée, l'effet de la dose de chaque adsorbant (de 0,1 g/L à 4 g/L) sur l'élimination des ions Cu(II) a été étudié et les résultats sont présentés dans la **Figure III.10**. Selon les résultats obtenus, on peut remarquer que le pourcentage d'adsorption des ions Cu(II) augmente fortement avec la dose de l'adsorbant en solutions synthétiques d'eau distillée (**Figure III.10**). Ce résultat peut être expliqué par le fait que lorsque la dose de l'adsorbant est faible, les sites actifs disponibles pour la liaison des ions cuivre à la surface des bentonites sont peu nombreux, l'efficacité d'adsorption est donc faible. Au fur et à mesure que la dose de l'adsorbant augmente, plus de sites actifs sont disponibles, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité d'adsorption jusqu'à la saturation (Amer and Awwad, 2017 ; Ouakouak et Youcef, 2016 ; Chang et al, 2020).

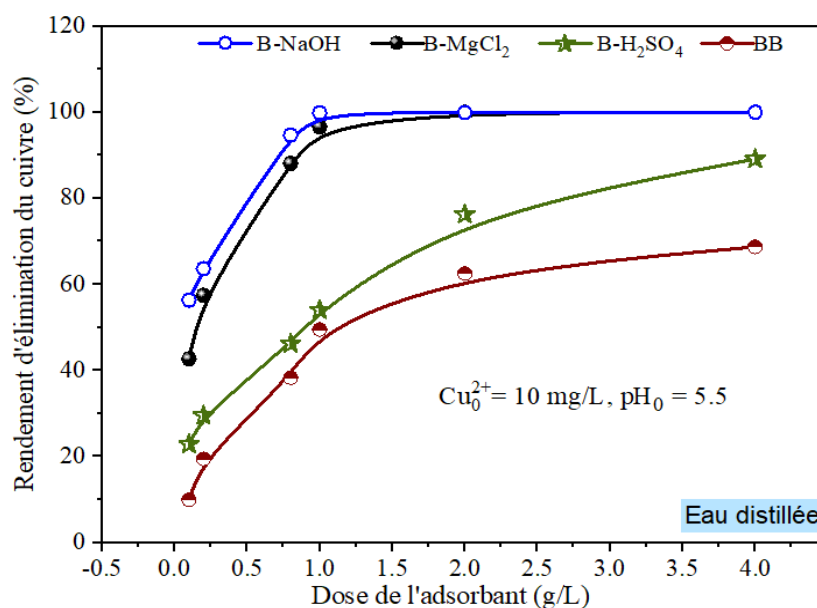


Figure III.10 Effet de la variation de la dose de bentonite sur le rendement d'élimination du cuivre ($\text{pH}_0 = 5,5$, dose de l'adsorbant = 0,1 g/L à 4 g/L).

D'autre part, en analysant la variation de la capacité d'adsorption pour chaque argile testée (**Figure III.11**), on peut constater une diminution de la capacité d'adsorption (q_e (mg/g)) avec l'augmentation de la dose de chaque adsorbant. Ce résultat confirme les constatations évoquées par plusieurs chercheurs (Chang et al, 2020 ; Ding et al, 2009 ; Liu et al, 2018) ayant testé différents types de bentonites en vue de l'élimination des ions cuivre. Une explication possible de ce résultat obtenu est que dans un système à forte teneur en adsorbant, les concentrations d'ions métalliques présents dans le milieu sont insuffisantes pour saturer complètement les sites de liaison sur l'adsorbant, ce qui entraîne une faible capacité

d'adsorption en faisant augmenter la dose de l'adsorbant (Chang et al, 2020 ; Yang et al, 2010).

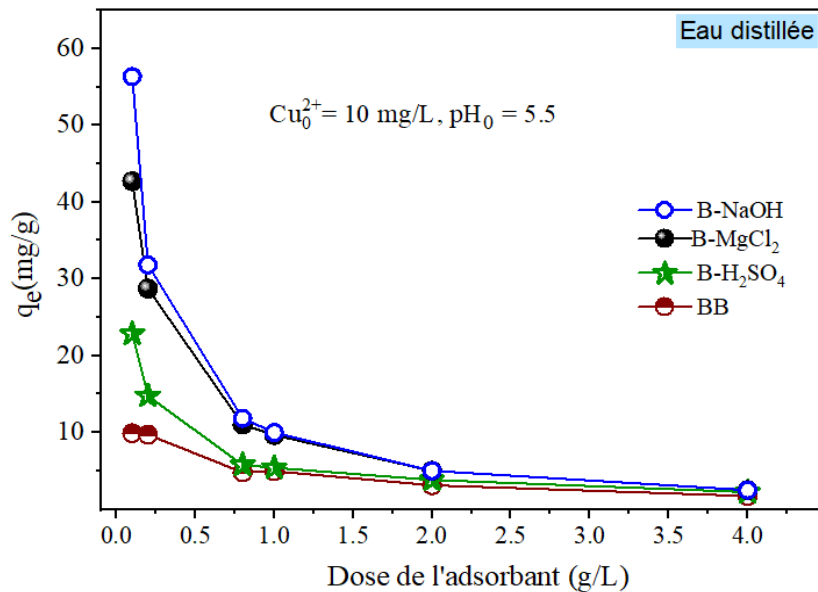


Figure III.11 Effet de la variation de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des ions $\text{Cu}(\text{II})$ ($\text{pH}_0 = 5,5$, dose de l'adsorbant = $0,1 \text{ g/L}$ à 4 g/L).

III.2.4 Effet de la concentration initiale en cuivre

L'effet de la concentration initiale en cuivre sur le processus d'adsorption a été étudié en solutions synthétiques d'eau distillée, en faisant varier la concentration initiale en ions $\text{Cu}(\text{II})$ de 1 à 100 mg/L en présence de 1 g/L d'adsorbant. Les résultats (**Figure III.12**) indiquent que l'élimination du cuivre (%) par adsorption sur les bentonites brute ou traitées diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale des ions $\text{Cu}(\text{II})$. A faible concentration, les ions Cu^{2+} avaient un grand nombre de sites d'adsorption disponibles. Cependant, à des concentrations initiales du cuivre plus élevées, la compétition des ions cuivre pour les sites d'adsorption de l'adsorbant devient importante. En conséquence, chaque unité de masse d'adsorbant est soumise à des quantités plus importantes d'ions $\text{Cu}(\text{II})$. Les sites d'adsorption deviennent saturés, et il n'y a plus de sites disponibles pour une sorption supplémentaire. Par conséquent, on peut confirmer que l'efficacité de l'adsorption du cuivre sur la bentonite dépend de la concentration initiale en métal. Cette conclusion confirme celles qui ont été faites par plusieurs études (Ouakouak et Youcef, 2016 ; Zahaf et al., 2018 ; Athman et al., 2020 ; Chang et al., 2020).

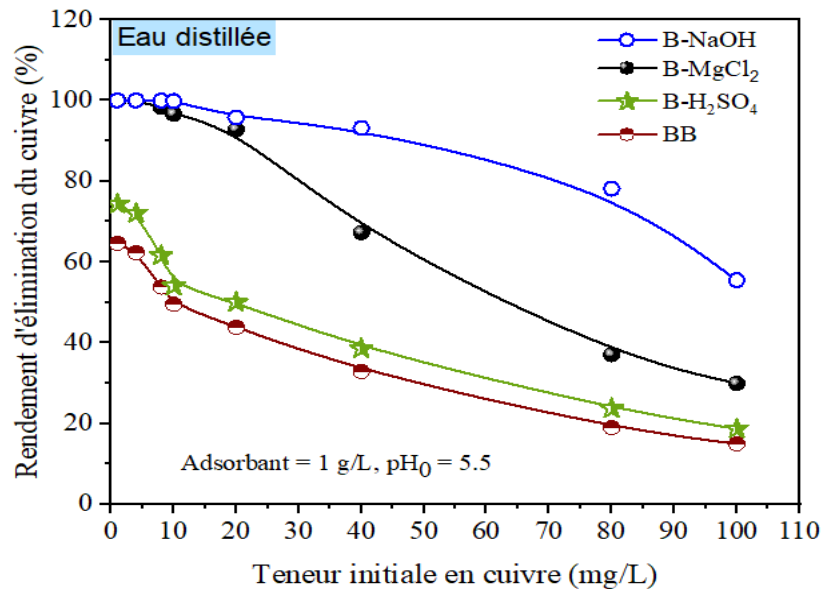


Figure III.12 Effet de la variation de la teneur initiale en cuivre sur l'évolution du rendement d'adsorption du cuivre sur les argiles testées en eau distillée . (pH₀ = 5.5, Cu(II)₀ = 1-100 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L).

III.2.5 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été étudiée pour décrire la distribution des ions Cu(II) à l'interface adsorbant-liquide. Les données isothermes ont été simulées en utilisant les modèles non linéaires de Langmuir (Langmuir, 1918), de Freundlich (Freundlich, 1906) et de Dubinin-Radushkevich (Dubinin M et Radushkevich, 1947) (Figure III.13). Rappelons que les formes non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich sont exprimées dans l'équation (6), l'équation (8) et l'équation (9), respectivement.

$$\text{Isotherme de Langmuir : } q_e = \frac{Q_{\max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \dots (6)$$

Où :

- q_e est la quantité de cuivre adsorbé (mg/g) à l'équilibre,
- C_e (mg/L) est la concentration du métal en solution à l'équilibre,
- Q_{\max} (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant,
- k_L (L/mg) est la constante de Langmuir liée à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.

$$\text{Isotherme de Freundlich : } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \dots (8)$$

Où :

- K_F ((mg/g)/(mg/L)^{1/n}) est la constante de Freundlich
- n (sans dimension) est le paramètre d'intensité de Freundlich

Isotherme de Dubinin-Radushkevich : $q_e = q_{DR} e^{-K_{DR} \varepsilon^2}$... (9)

Où :

- q_{DR} (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption
- K_{DR} (mol²/kJ²) est la constante liée à l'énergie moyenne de sorption
- $E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$. E (kJ/mol) est l'énergie moyenne d'adsorption qui est nécessaire pour transférer 1 mole d'ions de la phase liquide à la surface du solide.
- $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$, ε est le potentiel de Polanyi (kJ/mol); R est la constante des gaz parfaits (kJ/mol K), T est la température (K).

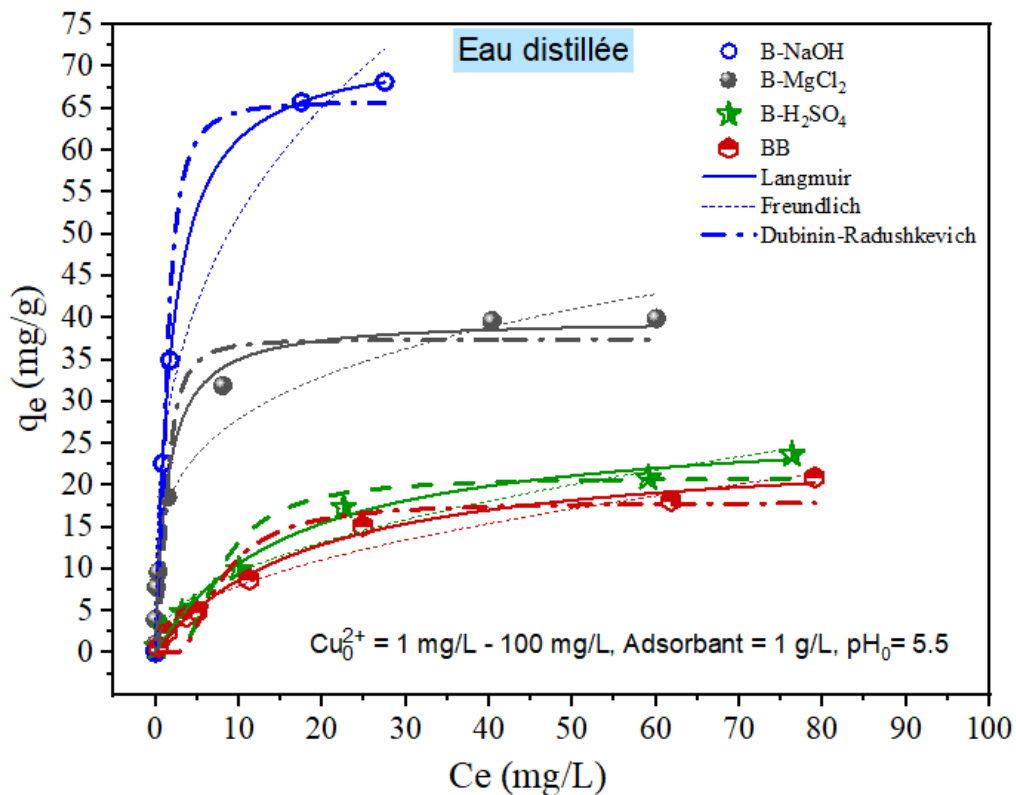


Figure III.13 Isothermes d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute et traitée.

La technique d'optimisation non linéaire a été appliquée pour calculer les paramètres d'adsorption à partir de ces modèles (Tableau III.5). Les valeurs R^2 et χ^2 pour les trois modèles ont indiqué un bon ajustement entre les données expérimentales et les modèles testés.

La capacité d'adsorption maximale de Langmuir (Q_{\max}) était de 72,796 mg/g, 39,889 mg/g, 28,034 mg/g et 25,096 mg/g pour le B-NaOH, le B-MgCl₂, le B-H₂SO₄ et la BB, respectivement.

L'isotherme de Langmuir peut également être interprétée pour prédire l'affinité entre le cuivre et les bentonites en utilisant un facteur de séparation (R_L) (sans dimension) du système d'adsorption solide-liquide défini par l'équation suivante (Equation (8)) (Vunain et al, 2017):

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad \dots(8)$$

Où :

- C_0 est la concentration initiale de Cu(II) (mg/L) et K_L est la constante de Langmuir.

La théorie basée sur les valeurs de R_L suggère que le processus d'adsorption est : défavorable si $R_L > 1$; linéaire lorsque $R_L = 1$; favorable dans la plage $0 < R_L < 1$; ou irréversible ($R_L = 0$).

Dans cette étude, les valeurs R_L sont de 0,65-0,02, 0,58-0,01, 0,94-0,14 et 0,95-0,16 pour la B-NaOH, B-MgCl₂, B-H₂SO₄ et BB, respectivement (ces valeurs sont comprises dans la gamme de 0 et 1). Ceci indique une adsorption favorable des ions Cu (II) sur chacun des adsorbants testés.

Les valeurs des constantes d'équilibre de Freundlich (n) indiquées dans le **tableau III.5** sont de 0,238 - 0,476. Selon la théorie de Freundlich (Amer and Awwad, 2017), lorsque $n < 1$, l'isotherme d'adsorption devient favorable. Ceci permet de confirmer que l'adsorption sur chaque adsorbant est favorable aux ions Cu(II).

En utilisant le modèle de Dubinin – Radushkevich, la magnitude E a été de l'ordre de 3,713 kJ/mol, 1,149 kJ/mol, 0,244 kJ/mol and 0,243 kJ/mol pour B-NaOH, B-MgCl₂, B-H₂SO₄ et BB, respectivement. Ces valeurs sont < 8 kJ/mol, indiquant que le processus d'adsorption peut être de nature physique (Almohammadi et Mirzaei, 2016). Ce résultat confirme les résultats obtenus lors de l'étude de la cinétique d'adsorption indiquant la contribution de l'adsorption physique et chimique dans le processus de rétention des ions Cu(II) sur les adsorbants testés.

Tableau III.5 Paramètres des modèles des isothermes d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute et les bentonites traitées.

Isotherme	Paramètres	B-NaOH	B-MgCl ₂	B-H ₂ SO ₄	BB
Langmuir	Q _{max} (mg/g)	72,796	39,889	28,034	25,096
	K _L (L/mg)	0,533	0,720	0,061	0,053
	R ²	0,999	0,973	0,991	0,992
	χ ²	3,576x10 ⁻²⁹	8,026	0,844	0,563
Freundlich	K _F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	24,964	16,153	3,361	2,671
	n	0,320	0,238	0,457	0,476
	R ²	0,983	0,970	0,968	0,972
	χ ²	17,229	8,881	2,879	1,950
Dubinin-Radushkevich	q _{DR} (mg/g)	65,833	37,45	20,989	18,017
	K _{DR} (mol ² /kJ ²)	3,626x10 ⁻⁸	3,786x10 ⁻⁷	8,384x10 ⁻⁶	8,427x10 ⁻⁶
	R ²	0,987	0,891	0,898	0,890
	χ ²	13,416	32,477	9,224	7,572
	E= $\frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$ (KJ/mol)	3,713	1,149	0,244	0,243

Les capacités d'adsorption du cuivre sur les bentonites brutes et traitées ont été comparées à quelques résultats rapportés dans des études antérieures basés sur la capacité d'adsorption maximale du modèle de Langmuir (Q_{max}) (**Tableau III.6**). A travers ces résultats, il semble que :

- L'activation de la bentonite fait augmenter considérablement sa capacité de sorption et les bentonites traitées sont des adsorbants appropriés dans le traitement de l'eau en vue de l'élimination du cuivre. Cela pourrait être attribué à des différences dans les propriétés de l'adsorbant, notamment la surface spécifique et la taille des pores, ainsi que les interactions entre le cuivre et la surface de l'adsorbant.
- L'efficacité de la bentonite utilisée comme adsorbant est affectée par de nombreux facteurs tels que la valeur initiale du pH des solutions aqueuses, la concentration initiale de cuivre et le dosage de l'adsorbant.

Tableau III.6 Comparaison des capacités maximales d'adsorption de Cu^{2+} selon le modèle de Langmuir (Q_{max}) pour les bentonites brute et traitées à celles rapportées dans la littérature.

Adsorbant	Conditions opératoires	Q_{max} de Langmuir (mg/g)	Référence
- Bentonite brute de Mastaganem - Bentonite- H_2SO_4 - Bentonite- MgCl_2 - Bentonite- NaOH	Cu : 10 – 100 mg/L Dose de l'adsorbant = 1 g/L $\text{pH}_0 = 5,5$	25,096 28,034 39,889 72,796	Présente étude
- Bentonite Brute - bentonite Traitée - 5 N H_2SO_4	Cu: 10- 100 mg/L Dose de l'argile= 0,2 g $\text{pH}_0 = 6,5$	12,2 mg/g 15,4 mg/g	Djebbar et Djafri (2015)
- Bentonite de Maghnia- CaCl_2	Adsorbant 100 mg dans 50 mL de la solution, $\text{pH}_0 = 5,0$	55,476 mg/g	Ouakouak et al (2020)
- Bentonite de Mostaganem active par 0.05 M HCl 0.5 M HCl	Masse de l'argile = 1g Temps d'agitation= 1h $T = 25^\circ\text{C}$	7,1 mg/g 10,44 mg/g	Mohammed-Azizi et al (2013)
- Bentonite de Thai Nippon Chemical Industry LTD - Bentonite- NaOH - Bentonite- H_2SO_4 - Bentonite- HCl	Cu: 5,5 – 100 mg/L Dose de l'adsorbant = 2 g/L	30,99 74,97 52,85 56,30	Wongkoblap et al (2013)
- Bentonite (Fisher Scientific) - Bentonite+ Graphite powder composite	Cu : 100-500 mg/L Adsorbant : 50 mg dans 100 ml de la solution, $\text{pH}_0 = 6$	248,93 mg/g 558,36 mg/g	Chang et al (2020)
- Bentonite Taganskoe (Kazakhstan)	Cu : 5 mg/L Adsorbant : 3 g dans 50 ml de la solution $T = 20^\circ\text{C}$	2,55 mmol/g	Vezenstev et al (2022)

III.2.6 Effet de la vitesse d'agitation

Dans les deux milieux (eau distillée, eau de rejet), l'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du traitement a été testé dans la plage de vitesse allant de 100 à 1500 tr/min.

Les courbes présentées dans la **figure III.14** montrent que l'efficacité d'adsorption des ions Cu(II) sur chaque adsorbant et dans chaque milieu devient plus élevée à chaque fois qu'on fait augmenter la vitesse d'agitation du mélange. Dans le cas des adsorbants B-NaOH et B-MgCl₂ l'effet n'est pas remarquable du fait que le rendement d'élimination du cuivre varie entre 90 et très proche de 100 % dans la gamme de vitesse d'agitation étudiée.

En effet, les ions Cu(II) rencontrent une résistance au niveau de la phase liquide lors de leur déplacement vers la phase solide à travers la couche limite. Selon [Bulut et Tez \(2007\)](#), [Ahmed Hassoon \(2014\)](#) et [Ray et al \(2020\)](#), en raison de l'augmentation de la vitesse d'agitation du mélange, la couche limite à la surface de l'adsorbant va diminuer sous l'effet de l'augmentation de la force centrifuge, ce qui entraîne une diminution de la résistance au niveau de la phase liquide ainsi une augmentation transfert de masse externe (Cu(II)) autour des particules de l'adsorbant avec l'augmentation de la vitesse du mélange.

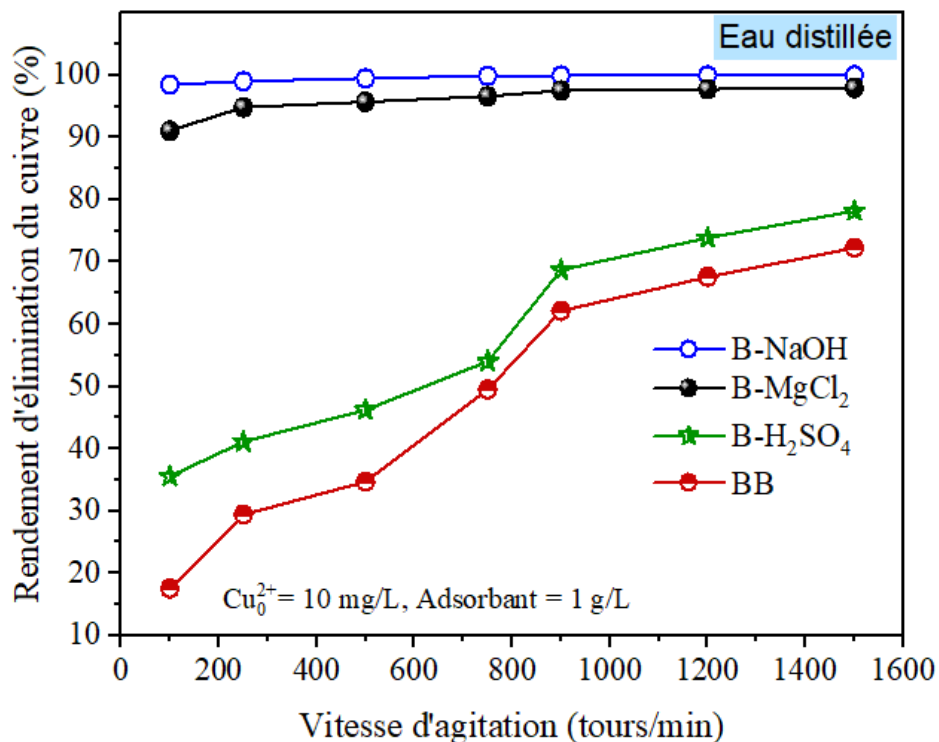


Figure III.14 Evolution du rendement d'adsorption du cuivre sur les bentonites brute et activées en fonction de la vitesse d'agitation.

III.2.7 Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique est une étape essentielle pour décrire de la nature du processus d'adsorption ([Tran et al., 2016](#)). Cette étude a été réalisée en traitant des solutions synthétiques d'eau distillée contenant initialement 10 mg/L de Cu²⁺ misent en contact avec 1 g/L d'adsorbant à 25, 30, 40 et 50 °C, respectivement au temps d'équilibre correspondant de

chaque adsorbant (tel que déterminé lors des tests cinétiques). Dans la **figure III.15** on a représenté le suivi de l'évolution du rendement d'élimination du cuivre par adsorption sur chaque argile testée. On peut remarquer que l'élévation de la température de la solution améliore l'efficacité du traitement.

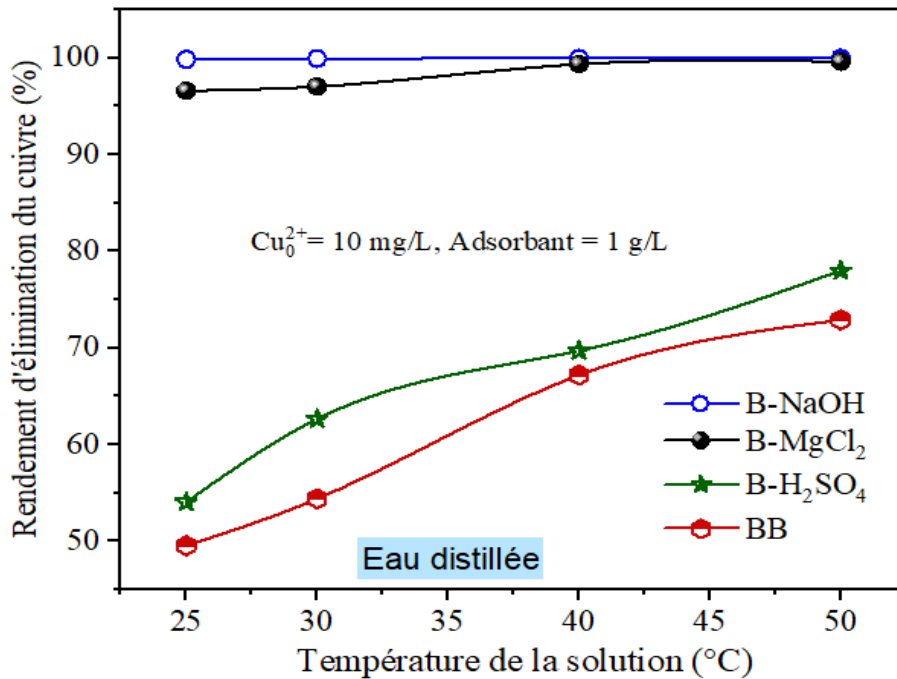


Figure III.15 Evolution de l'efficacité d'adsorption des ions Cu(II) sur les bentonites brute et activées en fonction de la température des solutions synthétiques d'eau distillée. (Dose de l'adsorbant = 1 g/L, Cu(II)₀ = 10 mg/L, T° = 25, 30, 40, 50 °C).

Les données obtenues ont été évaluées en termes de paramètres thermodynamiques, à savoir l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), la variation de l'enthalpie standard (ΔH°) et la variation de l'entropie (ΔS°) qui peuvent être calculés selon les équations (10) - (13) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \dots (11)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \dots (10)$$

Où :

- **R** (8.314 J/mol.K) est la constante des gaz parfaits, **T** (in Kelvin (K)) est la température absolue, **K_d** (sans dimension) est le coefficient de distribution.

Sur la base de la méthode de [Biggar et Cheung \(1973\)](#), le coefficient de distribution (**K_d**) peut être défini comme suit :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \dots (13)$$

Où :

- q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration résiduelle en cuivre à l'équilibre (mg/L). Alors l'unité de K_d est en L/g.

En remplaçant la valeur ΔG° de l'équation (11) dans l'équation (10) on obtient l'équation dite de Van't Hoff (Equation (12)) :

$$\text{Ln}K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \dots(12)$$

L'équation de Van't Hoff exige que la variable d'un logarithme (la constante d'équilibre) soit une grandeur sans dimension. Canzano et al. (2012) ont proposé que le coefficient de distribution K_d (L/g) doit être converti à K_d (sans dimension) par la multiplication de K_d (L/g) par le facteur 10^3 . Ce chiffre (10^3) a été proposé en se basant sur le fait que : 1 L correspond à 1Kg = 10^3 g.

ΔG° (J/mol) est calculé de l'équation (10). La pente et l'intersection de la droite $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure III.16) sont utilisées pour évaluer les valeurs d'entropie (ΔS°) et d'enthalpie (ΔH°), respectivement. Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le Tableau III.7.

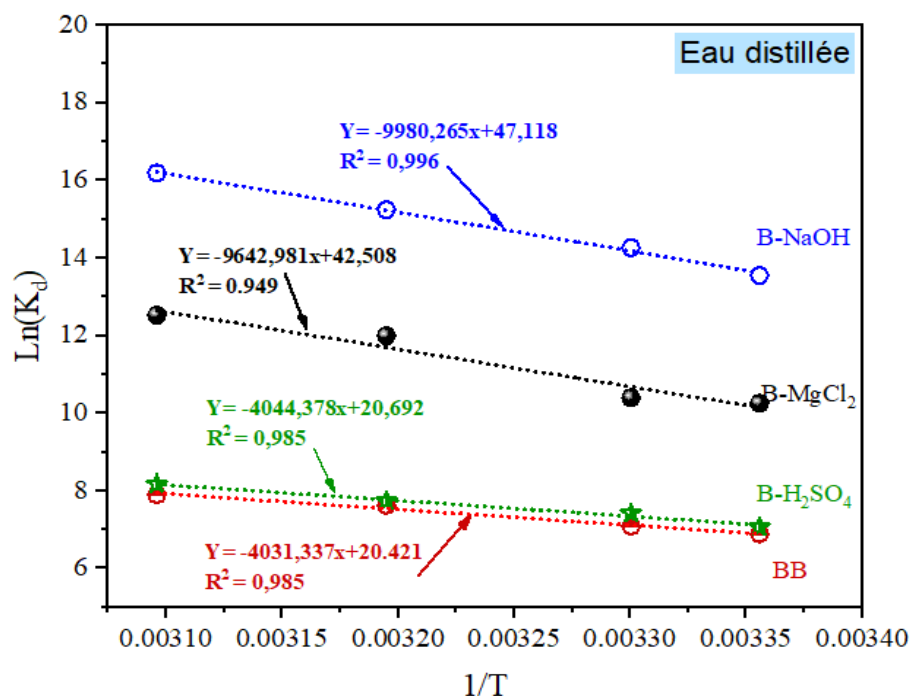


Figure III.16 Courbes de Van't Hoff, $\text{ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Cu(II) sur les bentonites brute et activées en solutions synthétiques d'eau distillée (Dose de l'adsorbant = 1 g/L, $\text{Cu(II)}_0 = 10$ mg/L, $T^\circ = 25, 30, 40, 50$ °C).

Tableau III.7 Paramètres de la thermodynamique d'adsorption du cuivre sur les bentonites brute et activées en solutions synthétiques d'eau distillée (Dose de l'adsorbant =1 g/L, Cu(II)₀ = 10 mg/L, T° = 25, 30, 40, 50 °C).

Adsorbant	T (K)	Equation de Van't Hoff $\text{Ln}K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	ΔG° $\Delta G^\circ = -RT \text{Ln}K_d$ (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/(K.mol))
B-NaOH	298	Y= -9980,265x+47,118 R ² = 0,996	-33,576	82,976	391,739
	303		-35,946		
	313		-39,677		
	323		-43,481		
B-MgCl₂	298	Y= -9642,981x+42,508 R ² = 0,949	-25,414	80,172	353,412
	303		-26,199		
	313		-31,225		
	323		-33,644		
B-H₂SO₄	298	Y= -4044,378x+20,692 R ² = 0,985	-17,515	33,625	172,033
	303		-18,703		
	313		-20,144		
	323		-21,947		
BB	298	Y= -4031,337x+20,421 R ² = 0,985	-17,066	33,517	169,780
	303		-17,844		
	313		-19,838		
	323		-21,206		

Selon les résultats présentés dans le **Tableau III.7**, il est bien clair que les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), obtenues pour chaque adsorbant, sont négatives et augmentent en valeurs absolues avec l'augmentation de la température indiquant une adsorption favorable et plus spontanée avec l'augmentation de la température (Boukerroui et al., 2012 ; Djebbar et Djafri, 2015). Humelnicu et al. (2015) ont attribué cette variation à la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant l'adsorbant qui facilite rapidement le transfert du polluant à la surface de l'adsorbant.

Les variations de l'enthalpie (ΔH°) pour les quatre adsorbants sont positives induisant l'hypothèse favorisant le fait que le processus d'adsorption est endothermique et la liaison entre les ions Cu(II) aux sites d'adsorption de chaque argile testée sont fortes (Zahaf et al., 2018). Ceci prouve ce qu'on a obtenu étant l'augmentation du rendement d'élimination des ions Cu(II) avec l'augmentation de la température. D'autre part, aboutir à des valeurs de $\Delta H^\circ > 0$ indique que la rétention des ions Cu(II) n'est pas uniquement due à la physisorption. Il peut y avoir une physisorption complétée par un échange d'ions ou chimisorption à la surface de chaque adsorbant testé (Cantu et al., 2014). Cet effet rejoint les conclusions faites lors de l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

Les valeurs de l'entropie (ΔS°) sont positives, ce qui montre une augmentation du caractère aléatoire se produisant à l'interface adsorbant/contaminant (Aslani et al., 2021 ; Zahaf et al., 2018 ; Fotalan et al., 2019). A remarquer également que les valeurs de ΔH° et de ΔS° et celles des ΔG° varient avec l'ordre de l'évolution du rendement de traitement comme suit :

$$B\text{-NaOH} > B\text{-MgCl}_2 > B\text{-H}_2\text{SO}_4 > BB$$

III.3 Application du procédé sur des eaux de rejet industriel

Pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée, on a réalisé des essais sur une eau résiduaire issue de l'entreprise des industries du câble (ENICAB) située à Biskra. Ces eaux contenaient une concentration initiale de cuivre de 18,10 mg/L. Vue la quantité d'eau obtenue était insuffisante pour tester un grand nombre de paramètres réactionnels, on a réalisé seulement l'étude de la cinétique d'adsorption, la variation de la dose de l'adsorbant ainsi que de la vitesse d'agitation.

III.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés sous agitation magnétique, en mettant en contact 50 mL de l'eau résiduaire avec une dose de 1 g/L de l'adsorbant. Le suivi de la teneur résiduelle en cuivre a été effectué en fonction du temps d'agitation (de 1 minute à 5 heures).

Les résultats présentés sur la **figure III.17 (a)** montrent que le temps d'équilibre peut être estimé à 30 minutes d'agitation pour Les BB, et B-H₂SO₄. Alors que l'équilibre a été atteint après 45 minutes et 1 heure pour B-MgCl₂ et B-NaOH, respectivement. L'efficacité de l'élimination du cuivre était de 45,75 %, 55,22 %, 63,26 % et 70,39 % en utilisant BB, B-H₂SO₄, B-MgCl₂ et B-NaOH, respectivement. Il semble évident que l'ordre d'efficacité des adsorbants testés est le même que celui obtenu en eau distillée.

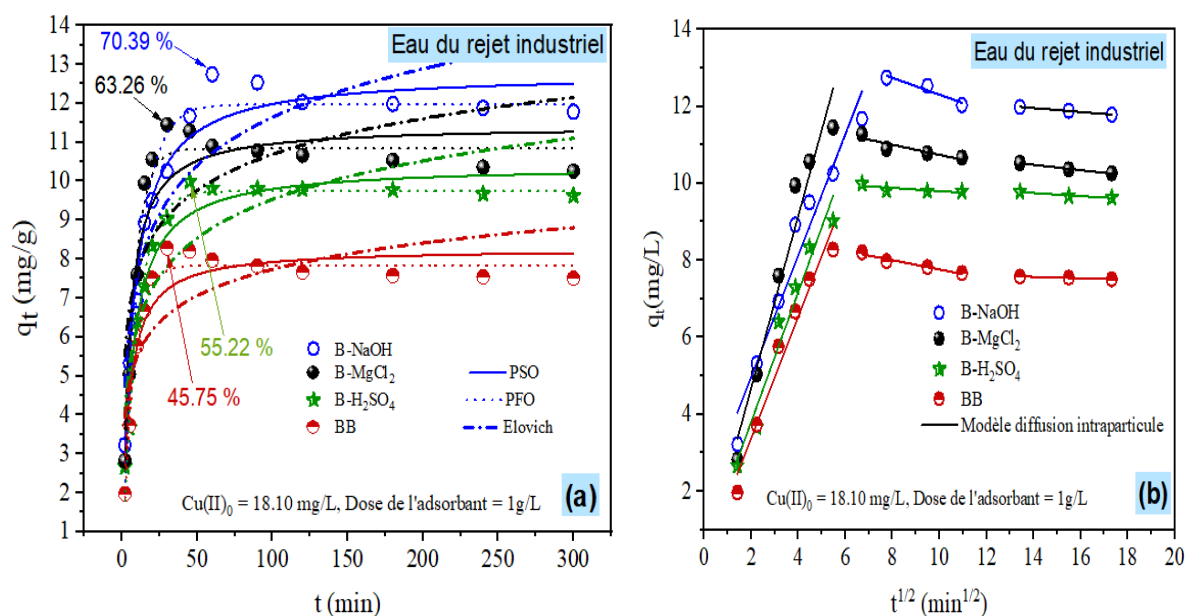


Figure III.17 Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu(II) sur les bentonites brutes et traitées et (a) tracés des modèles cinétiques PFO, PSO et Elovich, (b) Modèle de diffusion intraparticulaire en eaux résiduaires. ($\text{Cu(II)}_0 = 18,10 \text{ mg/L}$, dose de l'adsorbant = 1 g/L, $\text{pH}_0 = 6,08$).

A noter qu'en eau distillée, on a remarqué que pour chaque adsorbant testé l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en ions cuivre. Dans le cas de la B-NaOH et B-MgCl₂, l'efficacité du traitement a été plus élevée en eau distillée par rapport à l'eau résiduaire par contre ce n'est pas le cas pour la B-H₂SO₄ et la BB (**Figure III.18**). Cet effet peut être attribué à deux paramètres :

1. Caractéristiques de chaque adsorbant : pour les adsorbants avec des propriétés texturales plus améliorées (cas de B-NaOH et B-MgCl₂) peuvent adsorber à leurs surfaces un plus grand nombre d'éléments chargés positivement autres que les ions Cu²⁺ ; et qui peuvent entrer en compétition pour les sites d'adsorption avec les ions Cu²⁺.

2. La qualité physico-chimique de l'eau traitée : A savoir que l'eau résiduaire est un milieu complexe (Tableau I.1) par rapport à l'eau distillée qui contenait initialement que du cuivre et des sulfates après dissolution du sulfate de cuivre (CuSO₄, 5H₂O).

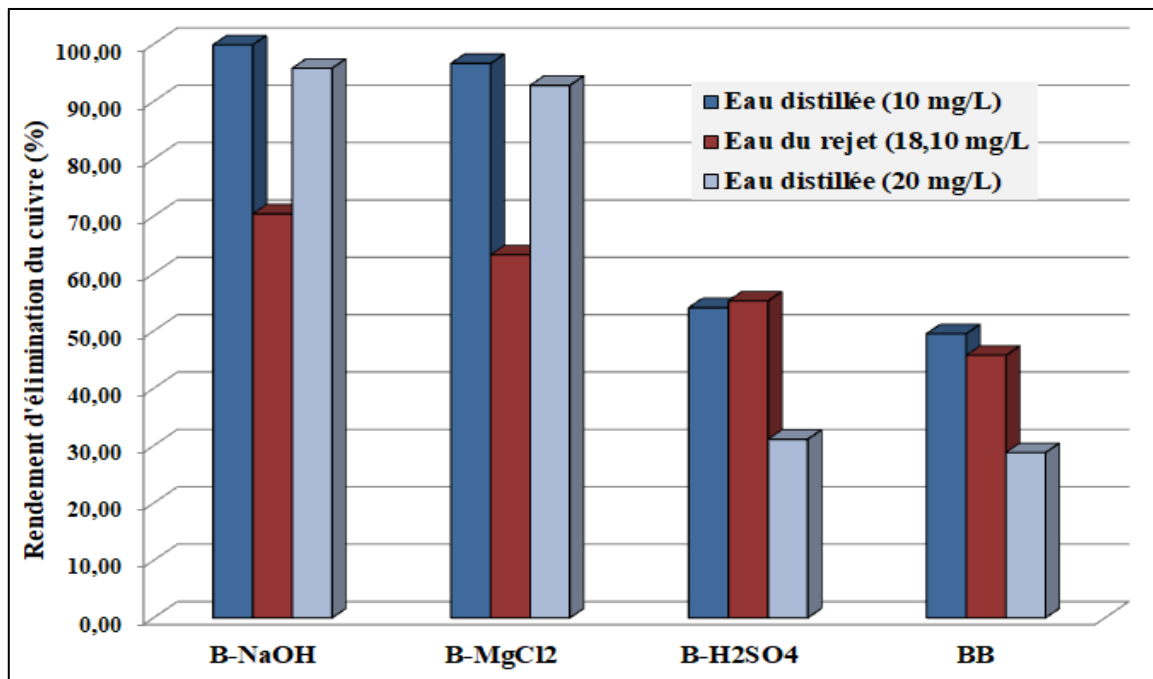


Figure III.18 Comparaison entre l'efficacité du traitement à l'équilibre en eau distillée et en eau du rejet (Dose de l'adsorbant = 1 g/L)

Les données expérimentales de l'adsorption de Cu(II) sur chaque adsorbant testé en fonction du temps ont été décrites par des modèles cinétiques (PFO, PSO et Elovich) (**Figure III.17 (a)**). D'après les résultats regroupés dans le **tableau III.8**, on peut remarquer que le modèle PSO est plus adéquat que le modèle PFO et le modèle Elovich. Ce qui confirme les résultats obtenus en en solutions synthétiques d'eau distillée.

L'application du quatrième modèle cinétique (**figure III.17 (b)**) a permis d'aboutir au fait que les ajustements du modèle de diffusion intraparticulaire est multilinéaire et ces lignes ne passent pas par l'origine. Ce qui implique que la diffusion intraparticulaire n'est pas le principal facteur limitant la rétention. Comme le montrent les résultats de la modélisation présentés dans le **tableau III.8**, pour chaque adsorbant testé, les paramètres k_{int} du modèle de Weber-Morris sont dans l'ordre suivant : $k_{int,1} > k_{int,2} > k_{int,3}$. Ces résultats confirment également ceux obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée.

Tableau III.8 Paramètres des modèles cinétique PFO, PSO, Elovich et diffusion intraparticule de l'adsorption des ions Cu^{2+} en eaux résiduaires sur bentonites brute et modifiées. ($\text{Cu(II)}_0 = 18,10 \text{ mg/L}$, dose de l'adsorbant = 1 g/L , $\text{pH}_0 = 6,08$)

	Paramètre	B-NaOH	B-MgCl ₂	B-H ₂ SO ₄	BB
	Rendement d'élimination du cuivre R (%)	70,392	63,265	55,216	45,746
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	12,740952	11,450965	9,994096	8,280026
Modèle					
PFO	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	11,969	10,839	9,746	7,838
	k_1 (1/min)	0,092	0,138	0,108	0,08
	R^2	0,958	0,972	0,984	0,980
	χ^2	0,423	0,215	0,108	0,080
PSO	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	12,783	11,425	10,407	8,271
	k_2 (g/mg.min)	0,012	0,020	0,015	0,028
	R^2	0,965	0,884	0,962	0,903
	χ^2	0,350	0,882	0,256	0,380
Elovich	β (mg/g)	0,556	0,753	0,698	1,023
	α (mg/g.min)	11,655	41,573	11,086	26,705
	R^2	0,834	0,604	0,797	0,631
	χ^2	1,656	3,011	1,357	1,454
Diffusion Intraparticule					
	1^{ère} Etape				
	$K_{\text{int},1}$ (mg/g.min ^{1/2})	1,575	2,236	1,686	1,581
	C_1 (mg/g)	1,826	0,214	0,437	0,216
	R^2	0,949	0,953	0,968	0,964
	RSS	2,672	2,727	1,371	1,045
	2^{ème} Etape				
	$K_{\text{int},2}$ (mg/g.min ^{1/2})	0,219	0,131	0,041	0,120
	C_2 (mg/g)	14,488	12,050	10,209	8,966
	R^2	0,924	0,840	0,638	0,965
	RSS	0,020	0,035	0,010	0,005
	3^{ème} Etape				
	$K_{\text{int},3}$ (mg/g.min ^{1/2})	0,051	0,049	0,039	0,018
	C_3 (mg/g)	12,672	11,453	10,293	7,828
	R^2	0,998	0,987	0,955	0,990
RSS	$3,073 \cdot 10^{-5}$	$4,662 \cdot 10^{-4}$	$5,472 \cdot 10^{-4}$	$2,683 \cdot 10^{-5}$	

III.3.2 Etude de l'effet de la dose de l'adsorbant et de la vitesse d'agitation

Afin d'étudier l'effet de ces deux paramètres, on a suivi les mêmes conditions qu'en eau distillée :

1. Etude de l'effet de la dose de l'adsorbant : Dose de l'adsorbant variée de 0,1 à 4 g/L, la vitesse d'agitation a été fixée à 750 tours/min. Pour chaque adsorbant le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre obtenu pendant l'essai cinétique.
2. Etude de l'effet de la vitesse d'agitation : la vitesse d'agitation a été variée de 100 à 1500 tours/min, la dose de l'adsorbant introduit est de 1 g/L. Pour chaque adsorbant le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre obtenu pendant l'essai cinétique.

Comme en solutions synthétiques d'eau distillée, les résultats obtenus montrent une amélioration du rendement d'élimination du cuivre avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (**Figure III.19 (a)**). Et avec l'augmentation de la vitesse d'agitation (**Figure III.20 (a)**).

D'autre part, pour l'eau résiduaire de l'ENICAB ($\text{Cu (II)}_0 = 18,10 \text{ mg/L}$), la teneur résiduelle en cuivre obtenue est supérieure à 1,5 mg/L, étant la valeur limite imposées pour les industries de transformation des métaux (JORA, 2006) (**Figure III.19 (b) et Figure III.20 (b)**).

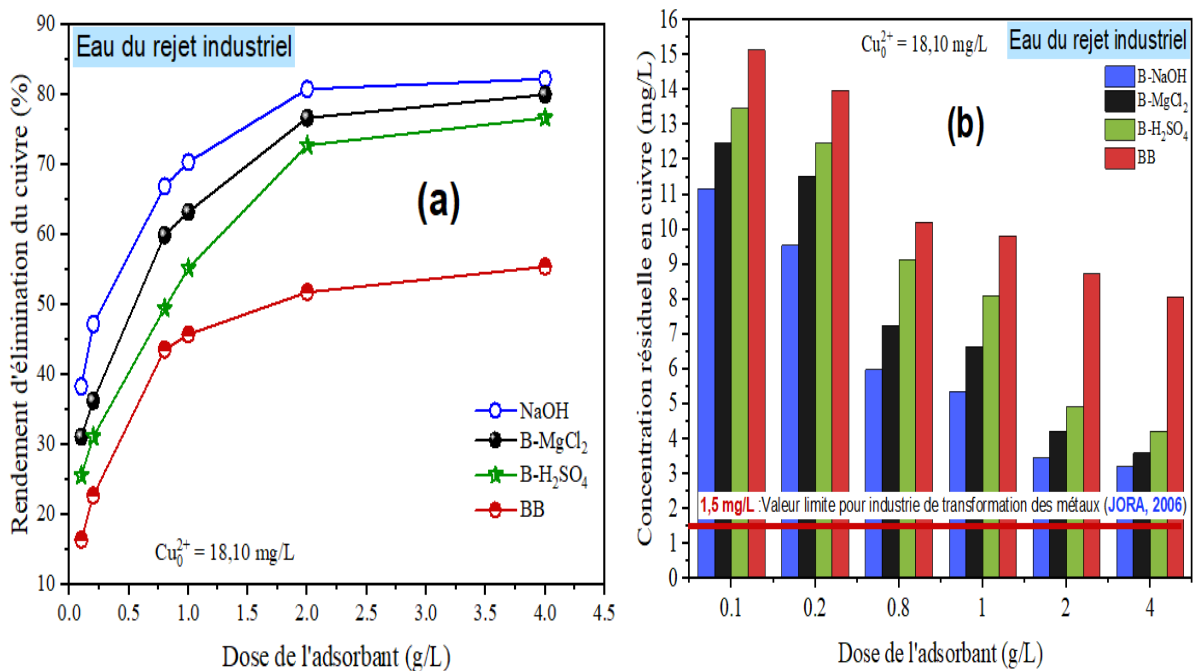


Figure III.19 Effet de la variation de la dose de bentonite sur (a) le rendement d'élimination du cuivre et (b) la concentration résiduelle du cuivre (Dose de l'adsorbant = 0,1 g/L à 4 g/L).

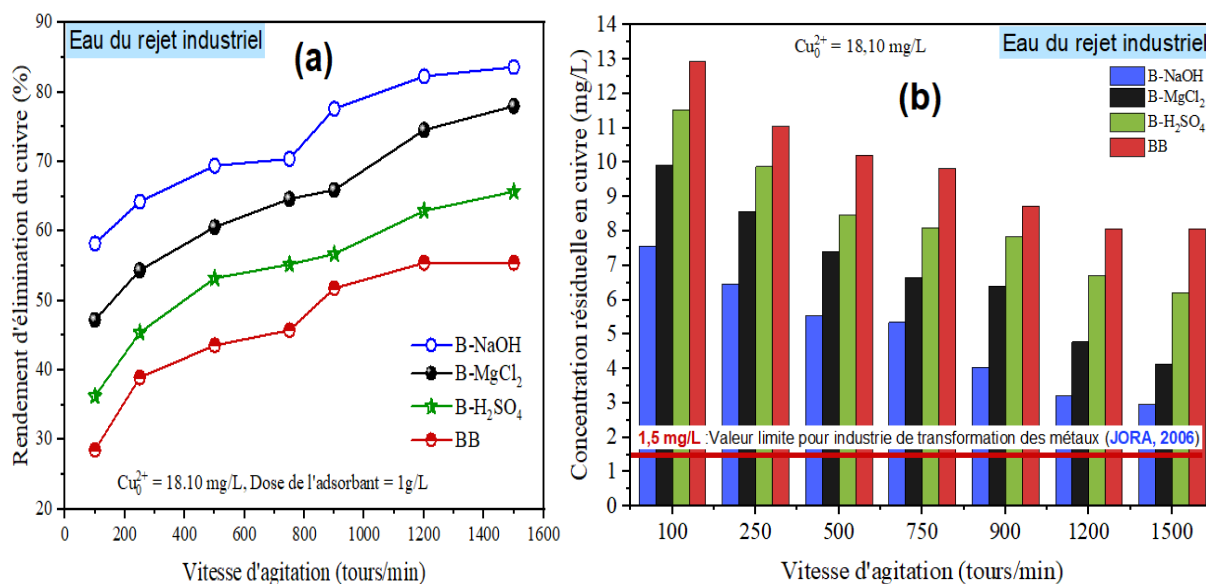


Figure III.20 Effet de la variation de la vitesse d'agitation sur (a) le rendement d'élimination du cuivre et (b) la concentration résiduelle en cuivre (Vitesse d'agitation 100 à 1500 trs/min).

Ces résultats mènent à conclure que le traitement des eaux riches en cuivre et contenant des éléments minéraux ou organiques, pouvant entrer en compétition avec le cuivre pour les sites d'adsorption de la bentonite, nécessitera des doses de la bentonite plus élevées que 1 g/L et une vitesse d'agitation élevée (~ 1500 tours/min). Cette conclusion est la même pour tous les adsorbants testés.

D'autre part, le traitement des eaux riches en cuivre par utilisation de chaque adsorbant testé (BB, B-H₂SO₄, B-MgCl₂ et B-NaOH) risque de ne pas être préconisé comme traitement suffisant pour atteindre une teneur résiduelle en cuivre conforme aux normes de rejets. Dans ce cas il serait conseiller qu'il soit :

- Un traitement complémentaire à un traitement précédent comme la coagulation floculation.
- Suivi d'un traitement complémentaire.

III.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption du cuivre sur la bentonite de Mostaganem brute et modifiée. Les résultats obtenus ont mis en évidence que :

Pour les deux milieux (Eau distillée, eau du rejet industriel) :

- L'ordre d'efficacité dans la rétention du cuivre des adsorbants testés est le suivant :



- La cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les adsorbants testés atteint l'équilibre pendant un temps assez court et varie de 30 minutes à 4 heures selon le type de l'adsorbant et le milieu aqueux. Les résultats cinétiques sont bien décrits par le modèle Pseudo-second-ordre. Les tracés du modèle de diffusion intraparticule étaient multilinéaires en trois lignes distinctes, ce qui implique que la diffusion intra-particule n'était pas le principal mécanisme limitant la rétention de Cu^{2+} sur chaque adsorbant testé.
- L'efficacité du traitement est améliorée en faisant varier la dose de l'adsorbant de 0,1 à 4 g/L et la vitesse d'agitation de 100 à 1500 tours/min.

En solutions synthétiques d'eau distillée

- Le pH initial du milieu influence significativement sur l'efficacité de l'adsorption. Car il influence sur les comportements de sorption de l'adsorbant qui peuvent être liés de manière critique à leur point de charge zéro (pHpzc). Le pH du milieu influence également sur l'hydrolyse des liaisons Si-OH ou Al-OH dans les réseaux argileux. En plus, il influence sur la spéciation du cuivre dans le milieu.
- L'application des modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont indiqué une adsorption favorable des ions cuivre sur chaque adsorbant.
- L'étude thermodynamique a permis de valider les conclusions faites lors de l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption indiquant une adsorption favorable et plus spontanée avec l'augmentation de la température. Le processus d'adsorption est endothermique et la liaison entre les ions Cu(II) aux sites d'adsorption de chaque argile testée sont fortes. La rétention des ions Cu(II) n'est pas uniquement due à la physisorption. Il peut y avoir une physisorption complétée par un échange d'ions ou chimisorption à la surface de chaque adsorbant testé.

En eau du rejet industriel (ENICAB)

- Le traitement des eaux riches en cuivre et contenant des éléments minéraux ou organiques, autre que le cuivre, nécessitera des doses de la bentonite plus élevées que 1 g/L et une vitesse d'agitation élevée (~ 1500 tours/min).
- Le traitement des eaux riches en cuivre par adsorption sur l'une des argiles testées risque de ne pas être suffisant pour atteindre une teneur résiduelle en cuivre conforme aux normes de rejets. Dans ce cas il serait conseillé que l'eau subisse un traitement préalable ou suivi par un traitement complémentaire.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif des travaux de cette thèse a été de valoriser une argile de production locale provenant des gisements de Mostaganem (Nord-Ouest de l'Algérie) pour la décontamination des eaux contenant des ions cuivre. L'argile a été testée à l'état brute (BB) et après modification par utilisation de NaOH, MgCl₂ et H₂SO₄, respectivement.

Les travaux de la thèse ont été commencés par la présentation d'une synthèse bibliographique sur le cuivre, le processus d'adsorption et les argiles y compris la bentonite. Il ressort de cette étude que la présence de cuivre dans l'environnement est d'origine naturelle et l'autre est anthropique. L'apport de cet oligo-élément à fortes concentration est toxique pour la santé humaine, les plantes et l'environnement. Donc, si ce polluant est présent dans l'eau, sa teneur doit être réduite jusqu'à ce qu'elle soit conforme aux normes recommandées. Il semble que parmi les techniques de dépollution des eaux, le processus d'adsorption sur la bentonite est une technique applicable pour la rétention du cuivre en solutions aqueuses.

Des protocoles ont été développés pour obtenir des adsorbants à partir de la bentonite brute de Mostaganem. On a utilisé NaOH, H₂SO₄ et MgCl₂, respectivement comme agents d'activation. L'objectif a été de tester chaque agent activant pour préparer une bentonite modifiée de caractéristiques plus développées par rapport à la bentonite brute. Chaque adsorbant préparé a été testé pour la rétention des ions cuivre et les résultats ont été comparés afin de choisir l'adsorbant le plus efficace.

Les résultats de la caractérisation des bentonites brute et modifiées ont confirmé que la montmorillonite, l'illite et la kaolinite sont les principaux minéraux d'argile identifiés et les fonctions de surface détectées ont prouvé la composition aluminosilicatée de chaque adsorbant. Le calcium est le cation prédominant dans la bentonite brute (BB) et sa structure a changé après le traitement avec chaque agent d'activation. L'activation avec H₂SO₄, MgCl₂ et NaOH de la bentonite brute a augmenté de manière significative la surface spécifique de 19,81 à 21,281, 34,03 et 56,50 (m²/g), respectivement.

Les résultats obtenus à partir des expériences d'adsorption en solutions synthétiques ont révélé que l'efficacité la plus élevée d'élimination des ions Cu(II) a été observée pour le B-NaOH, avec une efficacité supérieure à 99 %. Les expériences cinétiques ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre était le mieux adapté. L'étude de la diffusion intraparticulaire a révélé que l'adsorption du cuivre sur les bentonites brutes et traitées s'effectuait en trois étapes. Les premières portions linéaires avaient les pentes les plus rapides,

Conclusion générale

ce qui suggère la rétention rapide des ions Cu(II) sur les surfaces extérieures au début de l'adsorption. Plusieurs mécanismes d'adsorption possibles ont été proposés, notamment l'échange de cations et les interactions entre les ions Cu(II) et les groupes Si-OH ou Al-OH protonés dans la bentonite. En outre, l'adsorption à des valeurs de pH plus élevées (> 7) comprend la formation de complexes métalliques ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, CuOH^+ et $\text{Cu}(\text{OH})^{3-}$) et la précipitation d'hydroxyde ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). La rétention des ions cuivre sur la bentonite a été prouvée par la détection de précipités cristallins de l'ion Cu(II) sur chaque adsorbant après traitement après analyse du spectre DRX correspondant à chaque argile. On a pu observer que les pics caractéristiques de Spertiniite ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), Tenorite (CuO), et de la cuprite (Cu_2O). Les résultats de l'analyse EDX ont également confirmé que le % (wt) de Cu a augmenté après traitement.

L'efficacité de l'adsorption du cuivre sur ces argiles augmente en augmentant le dosage de l'adsorbant (de 0,1 à 4 g/L) et de la vitesse d'agitation (100 à 1500 tours/min). En outre, elle diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en cuivre. Les paramètres correspondants à la cinétique, aux isothermes et à la thermodynamique d'adsorption à l'équilibre indiquent que le mécanisme de sorption pourrait être de nature physique complété par la chimisorption. Les capacités maximales d'adsorption de Cu(II), obtenues après application du modèle de Langmuir, étaient de 25,1 mg/g, 28,03 mg/g, 39,89 mg/g et 72,80 mg/g pour BB, B- H_2SO_4 , B- MgCl_2 et B- NaOH respectivement.

L'application de l'élimination du Cu(II) dans les eaux du rejet industriel, issues de l'entreprise des industries du câble (ENICAB) située à Biskra, a indiqué que l'ordre d'efficacité des adsorbants testés varie comme suit : B- NaOH (70,39 %) > B- MgCl_2 (63,27 %) > B- H_2SO_4 (55,22 %) > BB (45,75 %). Il a été évident de conclure que le traitement des eaux riches en cuivre et contenant des éléments minéraux ou organiques, autre que le cuivre, risque de ne pas être suffisant pour atteindre une teneur résiduelle en cuivre conforme aux normes de rejets. IL nécessitera des doses importantes de la bentonite et une vitesse d'agitation élevée ou de prévoir un traitement complémentaire à l'adsorption.

En conclusion, les bentonites testées, en particulier celles traitées en présence de NaOH (B- NaOH), peuvent être utilisées comme adsorbant potentiel et efficace pour l'élimination du cuivre d'une solution aqueuse. Ceci pourrait être attribué au fait qu'il s'agit d'un processus efficace et que les réserves de bentonite sont largement disponibles en Algérie.

Suggestions et perspectives

Comme compléments des essais réalisés dans le cadre de cette thèse, il serait souhaitable de faire des applications sur plusieurs eaux polluées par le cuivre pour confirmer les résultats obtenus. Il serait souhaitable également de réaliser des essais de réutilisation de chaque adsorbant ou des essais d'adsorption/désorption. A savoir que pour être économiquement compétitif à l'échelle industrielle, l'adsorbant utilisé doit être réutilisable après plusieurs cycles de régénération et doit avoir une efficacité de réutilisation élevée.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- Ab Hamid N.H., bin Mohd Tahir M.I.H., Chowdhury A., Nordin A.H., Alshaikh A.A., Suid M.A., Nazaruddin N.I., Nozaizeli N.D., Sharma S. et Rushdan A.I.** (2022). The Current State-Of-Art of Copper Removal from Wastewater: A Review. *Water*, 14, 3086. <https://doi.org/10.3390/w14193086>
- Abdel-Halim S. H., Shehata A. M. A. et El-Shahat M. F.** (2003). Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, 37(7), 1678-1683. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00554-7](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00554-7)
- Abebe B., Murthy H.C.A. et Amare E.** (2018). Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 8,225-255. <https://doi.org/10.4236/jeas.2018.84012>
- Abi C. E.** (2014). Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials*, 59, 195-203. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.012>
- Abou Seeda M.A., Yassen A.A., Abou EL-Nour E.A.A., Gad Mervat M. Sahar M. Zaghrou** (2020). Phytoremediation of heavy metals principles, mechanisms, enhancements with several efficiency enhancer methods and perspectives: A Review. *Middle East Journal of Agriculture Research*, 9(1), 186-214. <https://doi.org/10.36632/mejar/2020.9.1.17>
- Achour S. et Youcef L.** (2003). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique. *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, (2).
- Adli C.** (2016). Quantification des éléments traces métalliques (cadmium, plomb et mercure total) de certains produits de la pêche débarqués dans la zone Essaouira-Dakhla : Evaluation des risques sanitaires. Thèse doctorat Université Ibn Zohr. Maroc. 91p.
- Aguilera E. Y., Aragón E. et Carretero S. C.** (2010). The paleosurface on the Paso del Sapo volcanic rocks, Chubut, Argentina. *Geociências*, 29.
- Ait Hmeid H., Akodad M., Baghour M., Moumen A., Skalli A., Azizi G., Gueddari H., Maach M., Aalaoul M., Anjjar A. et Daoudi L.** (2021). Valorization of Moroccan Bentonite Deposits: “Purification and Treatment of Margin by the Adsorption Process”, *Molecules*, 26 (18),5528 . <https://doi.org/10.3390/molecules26185528>
- Akbal F. et Camcı S.** (2011). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269(1-3), 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.001>
- Al Mardini F.** (2008). Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Université de Poitiers (France).

- Alalwan H. A., Kadhom M. A., et Alminshid A. H.** (2020). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural byproducts. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 69(2), 99-112. <https://doi.org/10.2166/aqua.2020.133>
- Al-Ani T. et Sarapaa O.** (2008). *Clay and Clay Mineralogy*. Report on Geological Survey of Finland. Kaolinite Books, Litmanen.
- Alexander J. A., Ahmad Zaini M. A., Surajudeen A., Aliyu E. N. U. et Omeiza A. U.** (2019). Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review. *Particulate Science and Technology*, 37(5), 538-549. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1438548>
- Allison J. D., Brown D. S. et Novo-Gradac K. J.** (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- Alloway B., Centeno J. A., Finkelman R. B., Fuge R., Lindh U. et Smedley P.** (2013). *Essentials of medical geology: revised edition* (Vol. 805). O. Selinus (Ed.). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5>
- Almohammadi S. et Mirzaei M.** (2016). Removal of copper (II) from aqueous solutions by adsorption onto granular activated carbon in the presence of competitor ions. *Advances in Environmental Technology*, 2(2), 85-94. <http://dx.doi.org/10.22104/aet.2016.392>
- Amer M. W. et Awwad A. M.** (2017). Removal of Zn (II), Cd (II) and Cu (II) Ions from Aqueous Solution by Nano-Structured Kaolinite. *Asian Journal of Chemistry*, 29(5). <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20343>
- Amirouche L.** (2011). Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo.
- Angar Y., Djelali N. E. et Kebbouche-Gana S.** (2017). Investigation of ammonium adsorption on Algerian natural bentonite. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(12), 11078-11089. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6500-0>
- Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C. et Karatas M.** (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 141(1), 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>
- Aslani C. K. et Amik O.** (2021). Active Carbon/PAN composite adsorbent for uranium removal: Modeling adsorption isotherm data, thermodynamic and kinetic studies. *Applied Radiation and Isotopes*, 168, 109474. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109474>
- Athman S., Sdiri A. et Boufatit M.** (2020). Spectroscopic and Mineralogical Characterization of Bentonite Clay (Ghardaïa, Algeria) for Heavy Metals Removal in Aqueous Solutions. *Int. J. Environ. Res.* 14, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00232-6>

- Azzoug S.** (1995). Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG. Mémoire de Magister USTHB Alger.
- Bagheri S., Squitti R., Haertlé T., Siotto M. et Saboury A. A.** (2018). Role of copper in the onset of Alzheimer's disease compared to other metals. *Frontiers in aging neuroscience*, 9, 446. <https://doi.org/10.3389/fnagi.2017.00446>
- Bailey S. W.** (1980). Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clays and Clay Minerals*, 28(1), 73-78. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1980.0280114>
- Balabanova B., Stafilov T., Šajn R. et Bačeva K.** (2011). Distribution of chemical elements in attic dust as reflection of their geogenic and anthropogenic sources in the vicinity of the copper mine and flotation plant. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61(2), 173-184. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9603-5>
- Barakat M. A.** (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Bardestani R., Patience G. S. et Kaliaguine S.** (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>
- Baret J. F. et Bois A. G.** (1968). Cinétique de l'adsorption compétitive. *Canadian Journal of Chemistry*, 46(20), 3211-3214. <https://doi.org/10.1139/v68-532>
- Baziz M.** (2010). Synthesis and characterization of nanocomposite polyaniline-sepiolite, Magister memory. University of Oran, Algeria.
- Benalia M. C., Youcef L., Bouaziz M. G., Achour S. et Menasra H.** (2021). Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7>
- Benhalima L., Amri S., Bensouilah M. et Ouzrout R.** (2020). Heavy metal resistance and metallothionein induction in bacteria isolated from Seybouse river, Algeria. *Appl Ecol Environ Res*, 18(1), 1721-1737. https://doi.org/10.15666/aer/1801_17211737
- Berger A. H., et Bhowan A. S.** (2011). Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562-567. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089>
- Bhattacharyya K. G. et Gupta S. S.** (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite : a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), 114-131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Biggar J.W. et Cheung M.W.** (1973). Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on panoche, ephrata, and palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc.* <https://doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700060022x>

- Blanchard G., Maunaye M. et Martim G.** (1984) Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Research*, 18, 1501-1507. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Boparai H.K, Joseph M., et O'Carroll D.M.** (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 458-465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>
- Borel M. M. et Leclaire A.** (1976). Etudes des propionates métalliques. VI. Détermination de la structure cristalline du bis-propionato cuivre (II) pyridine. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(12), 3333-3336. <https://doi.org/10.1107/s0567740876010261>
- Bouaziz M. G., Youcef L., Kheliel O. et Benalia M. C.** (2021). Optimization of process conditions to improve copper adsorption capacity of raw and treated Algerian bentonite : Characterization, kinetics and equilibrium study. <https://doi.org/10.56042/ijct.v28i3.45220>
- Bouazza D., Miloudi H., Adjdir M., Tayeb A. et Boos A.** (2018). Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction. *Applied Clay Science*, 151, 118-123. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.026>
- Bouazza D., Miloudi H., Sassi M., Boos A., Goetz G., Tayeb A. et Bengueddach A.** (2006). Preparation of montmorillonite clays containing DTMPA for Zinc extraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 1032-1036. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2006.01.022>
- Bouazza F.** (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 9-11.
- Boucheseiche S., Constant I., Abbas M., Laude D. et Murat I.** (2002). Non-invasive assessment of cardiovascular autonomic activity induced by brief exposure to 50% nitrous oxide in children. *British journal of anaesthesia*, 88(5), 637-643. <https://doi.org/10.1093/bja/88.5.637>
- Boufatit M., Mohammed-Azizi F. et Dib S.** (2011). Treatment, characterization and Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ adsorption behaviour of chemically treated bentonite clay: a comparative study. *Epitoanyag-Journal of Silicate Based & Composite Materials*. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2011.5>
- Bougdah N.** (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955 - Skikda.
- Boukerroui Abdelhamid, Ali Ourari, Mohand Said Ouali.** (2012). Copper (II) ions removal from aqueous solution using bentonite treated with ammonium chloride, *American Journal of Physical Chemistry*. 1(1), 1-10. <https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20120101.11>
- Boumaza B., Chekushina T. V., Vorobyev K. A. et Schesnyak L. E.** (2021). The heavy metal pollution in groundwater, surface and spring water in phosphorite mining area of Tebessa (Algeria). *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100591. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100591>

- Bouras O., Chami T., Houari M., Khalaf H., Bollinger J. C. et Baudu M.** (2002). Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environmental technology*, 23(4), 405-411. <https://doi.org/10.1080/09593332508618397>
- Bozkaya Ö., Yalçın H., Başibüyük Z. et Bozkaya G.** (2007). Metamorphic-hosted pyrophyllite and dickite occurrences from the hydrous Al-silicate deposits of the Malatya-Pütürge region, central eastern Anatolia, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55(4), 423-442. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2007.0550409>
- Bravin M. N.** (2008). Processus rhizosphériques déterminant la biodisponibilité du cuivre pour le blé dur cultivé en sols à antécédent viticole. Centre International d'Études Supérieures en Sciences Agronomiques, Montpellier SupAgro.
- Browning D. R.** (1974). *Méthodes Spectroscopique*, Edition Masson Cie.
- Brunauer S., Emmett P. H. et Teller E.** (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bulut Y. et Tez Z.** (2007) Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Sawdust Adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 160-166. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60026-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60026-6)
- Caillère S., Henin S. et Rautureau M.** (1982). *Minéralogie des argiles*, 2^{ème} édition Masson, tome II, Paris.
- Calvet R.** (2003). *Le sol : propriétés et fonctions. Tome 2 : Phénomènes physiques et chimiques, Applications agronomiques et environnementales.* Editeur France Agricole. ISBN 2-85557-084-0.
- Cantu Y., Remes A., Reyna A., Martínez D., Villarreal J., Ramos H., ... et Parsons J. G.** (2014). Thermodynamics, kinetics, and activation energy studies of the sorption of chromium (III) and chromium (VI) to a Mn₃O₄ nanomaterial. *Chemical engineering journal*, 254, 374-383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.110>
- Canzano Silvana, Pasquale Iovino, Stefano Salvestrini et Sante Capasso.** (2012). Comment on "Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design". , 46(13). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.040>
- Carrado K. A., Decarreau A., Petit S., Bergaya F. et Lagaly G.** (2006). Synthetic clay minerals and purification of natural clays. *Developments in clay science*, 1, 115-139. [https://doi.org/10.1016/s1572-4352\(05\)01004-4](https://doi.org/10.1016/s1572-4352(05)01004-4)
- Carretero M. I.** (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*, 21(3-4), 155-163. [https://doi.org/10.1016/s0169-1317\(01\)00085-0](https://doi.org/10.1016/s0169-1317(01)00085-0)
- CEE.** (2020). Directive (UE) 2020/2184 du parlement européen et du conseil du 16 Décembre 2020 Relative A La Qualité Des Eaux Destinées A La Consommation Humaine (Refonte). 23.12.2020.

- Chai J. B., Au P. I., Mubarak N. M., Khalid M., Ng W. P. Q., Jagadish P., ... et Abdullah E. C.** (2020). Adsorption of heavy metal from industrial wastewater onto low-cost Malaysian kaolin clay-based adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(12), 13949-13962. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07755-y>
- Chan W. C., Saad H. M., Sim K. S., Lee V. S. et Tan K. W.** (2022). A rapid turn-on dual functional rhodamine B probe for aluminum (III) and copper (II) that can be utilised as a molecular logic gate and in water analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1254, 132337. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132337>
- Chang Y. S., Au P. I., Mubarak N. M., Khalid M., Jagadish P., Walvekar R. et Abdullah E. C.** (2020). Adsorption of Cu (II) and Ni (II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 33270-33296. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09423-7>
- Chen Q., Yao Y., Li X., Lu J., Zhou J., et Huang Z.** (2018). Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of water process engineering*, 26, 289-300. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>
- Cherifi-Naci H., Boughrara S. et Louhab K.** (2015). Efficacité des Argiles à Piliers d'oxydes d'Aluminium et de Fer pour l'élimination du Cu (II) à partir des Solutions Aqueuses. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 1(3).
- CHITOUR C. E.** (2004). *Physico-chimie des surfaces*, 2^{ème} édition augmentée. Office des publications universitaires, Alger.
- Chobanoglous G. T., Burton F. L. et Stensel H. D.** (2003). *WastwaterEngineering. Treatment and reuse. Fourth Edition.* McGraw-Hill. New York, United States.
- Cifuentes L., García I., Arriagada P. et Casas J.M.** (2009). The use of electro dialysis for metal separation and water recovery from CuSO₄-H₂SO₄-Fe solutions., 68(1), 105-108. <https://doi:10.1016/j.seppur.2009.04.017>
- Colombani-Bosinco S.** (1997). Elimination du chrome hexa valent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux, Thèse de Doctorat en chimie microbiol. Eau, Université de Pau et des pays de l'Adour.
- Couch E. L. et Grim R. E.** (1968). Boron fixation by illites. *Clays and clay minerals*, 16(3), 249-256. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1968.0160307>
- Cumings J.N.** (1959). Part 3 : Lead. Pp. 93 124 in *Heavy Metals and the Brain*. Springfield, Ill. : Charles C Thomas.
- Dai Y., Zhang K., Li J., Jiang Y., Chen Y. et Tanaka S.** (2017). Adsorption of copper and zinc onto carbon material in an aqueous solution oxidized by ammonium peroxydisulphate. *Separation and Purification Technology*, 186, 255-263. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.060>
- David D.** (2003). *Matériaux., Analogues, archéologiques et corrosion*, Edition Bio intelligence service. Paris. 76 p.

- Davis J. R. (Ed.).** (2001). Copper and copper alloys. ASM international.
- de Almeida Neto A. F., Vieira M. G. A. et da Silva M. G. C.** (2014). Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 3, 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.014>
- de Oliveira T. F., de Souza C. P., Lopes-Moriyama A. L. et da Silva M. L. P.** (2022). In situ modification of MCM-41 using niobium and tantalum mixed oxide from columbite processing for methylene blue adsorption: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study. *Materials Chemistry and Physics*, 127011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127011>
- de Pablo L., Chávez M. L. et Abatal M.** (2011). Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1276-1286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.055>
- Denaix, L.** (2007). Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés. Mémoire d'habilitation à diriger des recherches. Université de Pau et des pays de l'Adour.
- Deng L. et 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*, 637:188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022>
- Di Benedetto M.** (1997). Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne
- Diard P.** (1996). Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration : mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).
- Dib S. et Boufatit, M.** (2009). Equilibrium study of adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. *Desalination and Water Treatment*, 5(1-3), 106-110. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.570>
- Dietrich M.** (1998). Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich.
- Dill H. G.** (2020). A geological and mineralogical review of clay mineral deposits and phyllosilicate ore guides in Central Europe—A function of geodynamics and climate change. *Ore Geology Reviews*, 119, 103304. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103304>
- Ding S. L., Sun Y. Z., Yang C. N. et Xu B. H.** (2009). Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. *Mining Science and Technology (China)*, 19(4), 489-492. [https://doi.org/10.1016/s1674-5264\(09\)60091-0](https://doi.org/10.1016/s1674-5264(09)60091-0)
- Djebbar M. et Djafri F.** (2015). Adsorption of Cu (II) on natural and treated clays. *Water Quality Research Journal of Canada*, 51(1), 26-32. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2015.051>

- Drucker H. et Wilding R. E.** (1977). Biological implications of metals in the environment, 15th Handford life science symposium, Richland, Washington.
- Dubin M.M. et Radushkevich L.V.** (1947). The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, 55, 331.
- Eckenfelder W. W.** (1982). Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Edition Paris : Tec. et doc. ISBN/ISSN/EAN : S8/34289-34293
- El Hadj Z., Boutiba Z. et Belbachir B.** (2012). Mytilus galloprovincialis as Mussel watch for butyltins, tin, copper and zinc contamination, from antifouling paint particles, in West Algerian coastal waters. Journal of Environmental Protection, 3(9), 1047. <https://doi.org/10.4236/jep.2012.39122>
- El-Geundi M. S.** (1991). Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. Water Research, 25(3), 271-273. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90006-c](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90006-c)
- Emsley, J.** (2003). Nature's building blocks, Oxford University Press Inc. New York
- ENOF (Entreprise Nationale des produits miniers non Ferreux).** (2004). Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia et de Mostaganem. Laboratoire ENOF, Maghnia, Algérie.
- Environnement Canada.** (1994). Rapport sommaire : Inventaire nationale des rejets de polluant. Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 16-20.
- Errais E.** (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat de Strasbourg. France.
- Eslinger E. et Pevear D.** (1988). Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Course Notes no. 22. ix + 405 pp. Tulsa : Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. <https://doi.org/10.2110/scn.88.22>
- Farooq S., Al Maani A. H., Naureen Z., Hussain J., Siddiqa A. et Al Harrasi A.** (2022). Synthesis and characterization of copper oxide-loaded activated carbon nanocomposite: Adsorption of methylene blue, kinetic, isotherm, and thermodynamic study. Journal of Water Process Engineering, 47, 102692. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102692>
- Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J. C., López-Periago E. et Arias-Estévez M.** (2008). Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes. Land degradation & development, 19(2), 165-177. <https://doi.org/10.1002/ldr.831>
- Ferrario J. B., Byrne C. J. et Cleverly D. H.** (2000). 2, 3, 7, 8-Dibenzo-p-dioxins in mined clay products from the United States: evidence for possible natural origin. Environmental science & technology, 34(21), 4524-4532. <https://doi.org/10.1021/es001052r>
- Ferro-Garcia M. A., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I. et Moreno-Castilla C.** (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. Langmuir, 14(7), 1880-1886. <https://doi.org/10.1021/la970565h>

- Freundlich H.M.** (1906). Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry A*, 57, 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Fu F., Wang Q.** (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review, *J. Environ. Manage.* 92 (3) 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Futalan C. M., Kim J. et Yee J. J.** (2019). Adsorptive treatment via simultaneous removal of copper, lead and zinc from soil washing wastewater using spent coffee grounds. *Water Science and Technology*, 79(6), 1029-1041. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.087>
- Gaballah I., et Kilbertus G.** (1998). Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3), 241-286. [https://doi.org/10.1016/s0375-6742\(97\)00068-x](https://doi.org/10.1016/s0375-6742(97)00068-x)
- Galvez-Cloutier R. et Lefrançois P. J.** (2005). Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration (Première partie). *Vecteur environnement*, 38(3), 30-38.
- Gatineau L. et Tchoubar C.** (1973). Imperfections cristallines dans les phyllosilicates. Méthodes d'étude par diffraction électronique et diffraction X. *Bulletin du Groupe français des Argiles*, 25(1), 1-18. <https://doi.org/10.3406/argil.1973.1173>
- Giles C. H., D'Silva A. P. et Easton I. A.** (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 766-778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7)
- Girard M.C.** (2005). *Sols et environnement, cours, exercices et étude des cas*, édition DUNOD, Paris, P : 804.
- Gouin C. A., Aka N., Adiaffi B., Bamba B. S. et Soro N.** (2016). Pollution saisonnière des sédiments de lagune par des métaux lourds (Cu, Pb et Zn) en zone tropicale humide : cas de la lagune Mondoukou (Sud-Est de la Côte d'Ivoire). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 10(2), 835-845. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v10i2.31>
- Gregg S. J., et Jacobs J.** (1948). An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmett, and Teller, and Brunauer, Deming, Deming and Teller. *Transactions of the Faraday Society*, 44, 574-588. <https://doi.org/10.1039/TF9484400574>
- Grim R. E.** (1959). Physico-chemical properties of soils: Clay minerals. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, 85(2), 1-17. <https://doi.org/10.1061/jsfeaq.0000179>
- Grim R. E. et Guven N.** (2011). *Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses*. Elsevier.
- Grimm A., Zanzi R., Björnbom E. et Cukierman A. L.** (2008). Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. *Bioresource Technology*, 99(7), 2559-2565. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.036>
- Groy B. M.** (1978). *Techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*.

- Guggenheim S. et Martin R. T.** (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 43(2), 255-256. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1995.0430213>
- Gustafsson J. P.** (2011). Visual MINTEQ 3.0 user guide. KTH, Department of Land and Water Resources, Stockholm, Sweden, 550.
- Haddoud M.** (2013). Contribution à l'étude des éléments chimiques en traces dans les eaux souterraines profondes de la wilaya de Biskra. Cas du cuivre et du zinc. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra.
- Hamdaoui O., et Naffrechoux E.** (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. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2), 381-394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
- Han H., Rafiq M. K., Zhou T., Xu R., Mašek O. et Li X.** (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of hazardous materials*, 369, 780-796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>
- Hassoon A. F., Mohammed S. K. et Al-Saleem H. H. H.** (2014). Atmospheric Stability and Its Effect on The Polluted Columns of Concentrations in North West of Baghdad City. *Iraqi Journal of Science*, 55(2A), 572-581.
- Hoang T. C., Schuler L. J., Rogevich E. C., Bachman P. M., Rand G. M. et Frakes R. A.** (2009). Copper release, speciation, and toxicity following multiple floodings of copper enriched agriculture soils: implications in everglades restoration. *Water, air, and soil pollution*, 199(1), 79-93. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9861-2>
- Hopkin S. P.** (1989). *Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates*. Elsevier Applied Science Publishers. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90157-a](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90157-a)
- Houtman J. P. W. et Van den Hamer C. J. A.** (1975). Physiological and biochemical aspects of heavy elements in our environment; symposium, Utrecht, May 1974, proceedings. Delft University Press. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1925-5>
- Hu B. et Luo H.** (2010). Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*, 257(3), 769-775. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.062>
- Hu Q, Pang S, et Wang D.** (2021). In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review, *Separation & Purification Reviews*. <https://doi:10.1080/15422119.2021.1922444>
- Hu X.** (2004). *Surface infrared spectroscopy: Physisorption, chemisorption and long-range coadsorbate interactions*. The University of Wisconsin-Milwaukee.
- Huang B., Liu Y., Li B., Liu S., Zeng G., Zeng Z., ... et Yang C.** (2017). Effect of Cu (II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe₃O₄@ SiO₂-Chitosan/graphene

- oxide nanocomposite. Carbohydrate polymers, 157, 576-585.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.025>
- Humelnicu D., Ignat M. et Doroftei F.** (2015). Agricultural by-products as low-cost sorbents for the removal of heavy metals from dilute wastewaters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4454-1>
- Hussain S., Ullah Z., Gul S., Khattak R., Kazmi N., Rehman F. et Khan A.** (2016). Adsorption characteristics of magnesium-modified bentonite clay with respect to acid blue 129 in aqueous media. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(5), 1947-1953. <https://doi.org/10.15244/pjoes/62272>
- Isabey J.** (1933). "Cuivre." *Traité de chimie minérale Tome VIII Elements des terres rares Cuivre -Argent-Or-Mercure*, P. Pascal et P. Baud, eds., Masson et Compagnie, Paris, 1180 p. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000531817>
- Issaadi R., Garin F., Chitour C. E. et Maire G.** (2001). Catalytic behaviour of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports: Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 207(1-2), 323-332. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(00\)00664-5](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(00)00664-5)
- Iwuozor K. O., Ighalo J. O., Emenike E. C., Igwegbe C. A. et Adeniyi A. G.** (2021). Do adsorbent pore size and specific surface area affect the kinetics of methyl orange aqueous phase adsorption?. *Journal of Chemistry Letters*, 2(4), 188-198. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-777328/v1>
- Janek M. et Lagaly G.** (2003). Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. *Colloid and Polymer Science*, 281(4), 293-301. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0759-z>
- Japas M. S., Rubinstein N. A. et Gómez A. L. R.** (2022). Revisiting reverse osmosis as a mechanism contributing to metal zoning in porphyry copper deposits. *Ore Geology Reviews*, 143, 104746. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104746>
- JORA.** (2006). *Journal officiel de la république Algérienne N °26, 24 Rabie El Aouel 1427* Correspondant au 23 avril 2006. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- JORA.** (2009). *Journal officiel de la république Algérienne N °36, 27 Joumada Ethania 1430* Correspondant au 21 Juin 2009. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- JORA.** (2011). *Journal officiel de la république Algérienne N°34 du 17 Rajab Ethani 1432.* Annexe Objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable des populations. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- JORA.** (2014). *Journal officiel de la république Algérienne N °13, 7 Joumada El Aoula 1435* Correspondant au 09 Mars 2014. ANNEXE Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine. Imprimerie Officielle, Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.

- Joshi P. et Manocha S.** (2017). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of copper ions on hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 4(9), 10455-10459. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.399>
- Jurinak J. J., et Volman D. H.** (1957). Application of the Brunauer, Emmett, and Teller equation to ethylene dibromide adsorption by soils. *Soil Science*, 83(6), 487-496. <https://doi.org/10.1097/00010694-195706000-00010>
- Kabata Pendias A.** (2010). Trace elements in soils and plants. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 432 p. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Kada H., Demdoun A., Baali F., Aouati H. et Eddine H. D.** (2022). Heavy metal contamination and exposure risk assessment via drinking groundwater in Ain Azel territory, north-eastern Algeria. *Sustainable Water Resources Management*, 8(5), 1-19. <https://doi.org/10.1007/s40899-022-00748-4>
- Kaduková J. et Virčíková E.** (2005). Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environment international*, 31(2), 227-232. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.020>
- Kang S.Y., Lee J.U., Moon S.H. et Kim K.W.** (2004). Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.004>
- Karge H G. et Weitkamp J.** (2008). Adsorption and diffusion, Volume 7, Molecular Sieves ISSN 1436-8269. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73966-1>
- Keddari D., Afri-Mehennaoui F. Z., Smatti-Hamza I., Djeddi H., Sahli L. et Mehennaoui S.** (2019). Assessment of the contamination level by trace metal (cadmium, copper, nickel and zinc) of sediments in the Boumerzoug wadi and its tributaries, and their transfer to the Chenopodiaceae *Spinacia oleracea* (L.). *Revue des Sciences de l'Eau: Journal of Water Science*, 32(3), 255-273. <https://doi.org/10.7202/1067308ar>
- Khaled-Khodja S. et Durand G.** (2016). Contamination métallique de l'eau et du sédiment d'Oued Bouhamra. *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, 32, 135-146. <https://doi.org/10.12816/0027961>
- Khalil A. A., El-Wafa O. A., Sallam S. et El-Korasky, S. A.** (1988). Characterization of some Sinai clay deposits. Edition Sprechsaal-Verlag, Coburg. Vol 112, Num 6, pp 395-399. ISSN 0722-9488.
- Kislenko V. N.** (2002). Adsorption Theory, Modelling, and Analysis. Edition Dekker, New.
- Koller E.** (2005). Aide-mémoire de génie chimique, 2ème édition, Edition Dunod, Paris, France, pp530.
- Krstić V., Urošević T., et Pešovski B.** (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*, 192, 273-287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>

- Kuang S. P., Wang Z. Z., Liu J., et Wu Z. C.** (2013). Preparation of triethylene-tetramine grafted magnetic chitosan for adsorption of Pb (II) ion from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.019>
- Kumar K.V. et Sivanesan S.** (2006). Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and non-linear method. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3):147–150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.022>
- Kurniawan S. B., Ramli N. N., Mohd Said N. S., Alias J., Imron M. F., Sheikh Abdullah S. R., Othman A. R., Purwanti I. F. et Abu Hasan H.** (2022). Practical limitations of bioaugmentation in treating heavy metal contaminated soil and role of plant growth promoting bacteria in phytoremediation as a promising alternative approach. *Heliyon*, 8, e08995. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08999>
- Kurniawant T.A., Chan G.Y.S., LO W.H., Babel S.** (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 409-426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>
- Labidi A., Salaberria A. M., Fernandes S. C., Labidi J. et Abderrabba M.** (2016). Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 65, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.030>
- Lacoue-labarthe Thomas.** (2007). Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique & Environnement Marin, 200 p.
- Lagergren S.** (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 4 1–39.
- Lamb A. B.** (1943). *Gases and Vapors: The Adsorption of Gases and Vapors. Volume I. Physical Adsorption.* By Stephen Brunauer. 511 pp. Princeton, NJ: Princeton University Press. \$7.50. *Science*, 98(2540), 220-221. <https://doi.org/10.1126/science.98.2540.220>
- Lamichhane J. R., Osdaghi E., Behlau F., Köhl J., Jones J. B. et Aubertot J. N.** (2018). Thirteen decades of antimicrobial copper compounds applied in agriculture. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 38(3), 1-18. <https://doi.org/10.1007/s13593-018-0503-9>
- Landrum P.F., Harkey G.A. et Kukkonen J.** (1996) Evaluation of organic contaminant exposure in aquatic organisms: The significance of bioconcentration and bioaccumulation, p. 85- 131, In M. C. Newman and C. H. Jago, eds. *Ecotoxicology: A hierarchical treatment*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA.
- Langmuir I.** (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Langmuir I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

- Lenoble V.** (2003). Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de doctorat. Faculté des sciences et techniques de Limoges, Université de Limoges.
- Leviel R.** (1989). Mémento Technique de l'Eau. Edition du cinquantenaire, 9eme edition, Tome 1.
- Leygonie R.** (1993). Les métaux lourds dans l'air : sources, émissions, mesure, effets, Pollution atmosphérique, 63-74.
- Li X., Zhang Q., et Yang B.** (2020). Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue. *Chemosphere*, 239, 124660. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124660>
- Liu H., Xie S., Liao J., Yan T., Liu Y. et Tang X.** (2018). Novel graphene oxide/bentonite composite for uranium (VI) adsorption from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317, 1349-1360. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5992-0>
- Liu L., Lin X., Luo L., Yang J., Luo J., Liao X. et Cheng H.** (2021). Biosorption of copper ions through microalgae from piggery digestate: Optimization, kinetic, isotherm and mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 319, 128724. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128724>
- Liu Y., Wang H., Cui Y. et Chen N.** (2023). Removal of Copper Ions from Wastewater: A Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 20, 3885. <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>
- Liu Z., Zhao Y., Colin C., Siringan F. P. et Wu Q.** (2009). Chemical weathering in Luzon, Philippines from clay mineralogy and major-element geochemistry of river sediments. *Applied Geochemistry*, 24(11), 2195-2205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.025>
- Maged A., Kharbish S., Ismael I. S. et Bhatnagar A.** (2020). Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 32980-32997. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09267-1>
- McIntock J.** (1967). The elovich equation in chemisorption kinetics, *Nature*, 216, 1204-1205. <https://doi.org/10.1038/2161204a0>
- Mehlich A.** (1948). Determination of Cation and Anion Exchange Properties of Soils," *Soil Science*, Vol. 66, No. 6. 429-445. <https://doi.org/10.1097/00010694-194812000-00004>
- Mering J., Khan S. A., Spontak R.J.** (2000). Dynamic rheological behavior of DBS-induced poly (oxypropylene) diamines. *Eur. Polym. J*, 36, 2327-2335
- Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., et Blais J. F.** (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 581-590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.050>

- Milonjic S. K.** (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of the Serbian Chemical Society*. 72(12) :1363–1367. <https://doi.org/10.2298/jsc0712363m>
- Milonjić S.K.** (2009). Comments on “removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite”, by X. Shuibo, Z. Chun, Z. Xinghuo, Y. Jing, Z. Xiaojian, W. Jingsong, *Journal of Environmental Radioactivity*. 100(10): 921–922. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.06.014>
- Mohammed-Azizi F., Dib S. et Boufatit M.** (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. *Desalination and Water treatment*, 51(22-24), 4447-4458. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.770241>
- Monbet P. et Coquery M.** (2013). Approches analytiques pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les milieux aquatiques (Rapport technique No. INERIS DRC-03-46820-PMo/JL-03.0672). INERIS, Verneuil en Halatte.
- Moreau S.** (2003). L'adsorption et l'environnement. *Culture Sciences Chimie*. Ed. E. Thummen
- Morel R.** (1996). *Les sols cultivés*, 2^{ème} Ed. Tec & Doc-Lavoisier, Paris-France 389p.
- Murray H. H.** (2006). Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. *Developments in clay science*, 2, 7-31. [https://doi.org/10.1016/s1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/s1572-4352(06)02002-2)
- Nekrassov B.** (1969). *Chimie minérale : Généralités des études des éléments*. Éditions Mir jer Rijski péréoulok, 2, Moscou, U.R.S.S.
- Ngah W. W. et Hanafiah M. A. K. M.** (2008). Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3), 521-530. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.006>
- Noh J. S. et Schwarz J. A.** (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130(1), 157-164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6)
- O.M.S.** (2008). *Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating the first and second addenda*. Volume 1. Recommendation, Geneva.
- Oltelon J. L. et Zysman K.** (1998). *Le guide des analyses de l'eau potable*, Edition, La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.
- Ombaka O.** (2016). Characterization and classification of clay minerals for potential applications in Rugi Ward, Kenya. *African Journal of environmental science and Technology*, 10(11), 415-431. <https://doi.org/10.5897/ajest2016.2184>
- Ottobong E.** (1990). Chemistry of Cr in some swedish soils : Transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Commun. In soil Sci. Plant Anal.*, 21(9-10), 687-703. <https://doi.org/10.1080/00103629009368263>

- Ouakouak A. et Youcef L.** (2016). Adsorption of Cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, (27), 39-61.
- Ouakouak A.** (2017). Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de doctorat en sciences en Hydraulique, département de génie civil et hydraulique, université de Biskra.
- Ouakouak A., Rihani K., Youcef L., Hamdi N. et Guergazi, S.** (2020). Adsorption characteristics of Cu (II) onto CaCl_2 pretreated algerian bentonite. Materials Research Express, 7(2), 025045. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5ee4>
- Owen Jr C. A.** (1981). Copper deficiency and toxicity. Acquired and inherited, in plants, animals, and man. Noyes Publications. <https://doi.org/10.1002/food.19820260937>
- Ozaki H., Sharma K. et Saktaywin W.** (2002). Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. , 144(1-3), 287–294. [https://doi:10.1016/s0011-9164\(02\)00329-6](https://doi:10.1016/s0011-9164(02)00329-6)
- Paul S., Ray L., Bera D. et Chattopadhyay P.** (2006). Bioaccumulation of Pb (II) from aqueous solutions by *Bacillus cereus* M1 16. Journal of Hazardous Substance Research, 5(1), 1. <https://doi.org/10.4148/1090-7025.1031>
- Paulino A. T., Minasse F. A., Guilherme M. R., Reis A. V., Muniz E. C. et Nozaki, J.** (2006). Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. Journal of colloid and interface science, 301(2), 479-487. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.032>
- Pédro G.** (1994). Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson.
- Peñafiel M. E., Vanegas E., Bermejo D., Matesanz J. M. et Ormad M. P.** (2019). Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. Hyperfine Interactions, 240(1), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1612-9>
- Pennell K. D.** (2002). 2.5 Specific surface area. Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods, 5, 295-315. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c13>
- Petit S., Decarreau A. et Righi D.** (2003). Utilisation de dépôts d'argile sur lame de verre pour leur étude en spectroscopie infrarouge. Comptes Rendus Geoscience, 335(9), 737-741. [https://doi.org/10.1016/s1631-0713\(03\)00124-x](https://doi.org/10.1016/s1631-0713(03)00124-x)
- Pirsalami, S., Bagherpour, S., Bahrololoom, M. E., & Riazi, M.** (2021). Adsorption efficiency of glycyrrhiza glabra root toward heavy metal ions: Experimental and molecular dynamics simulation study on removing copper ions from wastewater. Separation and Purification Technology, 275, 119215. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119215>
- Pizzeghello D., Berti A., Nardi S. et Morari F.** (2011). Phosphorus forms and P-sorption properties in three alkaline soils after long-term mineral and manure applications in

- north-eastern Italy. *Agriculture, ecosystems & environment*, 141(1-2), 58-66. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.02.011>
- Popescu M., Blanchard J., Carré J.** (1998). Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation.
- Prasad M. N. V., Malec P., Waloszek A., Bojko M. et Strzałka K.** (2001). Physiological responses of *Lemna trisulca* L.(duckweed) to cadmium and copper bioaccumulation. *Plant Science*, 161(5), 881-889. [https://doi.org/10.1016/s0168-9452\(01\)00478-2](https://doi.org/10.1016/s0168-9452(01)00478-2)
- Pushpalettha P., Rugmini S. et Lalithambika M.** (2005). Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. *Applied Clay Science*, 30(3-4), 141-153. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.011>
- Putra E. K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N. et Ismadji S.** (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water research*, 43(9), 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>
- Ray Saswati, Kalamdhad Ajay S., Mishra Anil Kumar** (2020). Bentonites as a Copper Adsorbent: Equilibrium, pH, Agitation, Dose, and Kinetic Effect Studies. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 24(1), 04019027-. [https://doi:10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000476](https://doi:10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000476)
- Regier N., Cosio C., von Moos N. et Slaveykova V. I.** (2015). Effects of copper-oxide nanoparticles, dissolved copper and ultraviolet radiation on copper bioaccumulation, photosynthesis and oxidative stress in the aquatic macrophyte *Elodea nuttallii*. *Chemosphere*, 128, 56-61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.078>
- Rodier J., Legube B., Merlet N. et Coll.** (2009). L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 9^{ème} Ed., Dunod, Paris.
- Sadeghalvad B., Khosravi S. et Azadmehr A. R.** (2016). Nonlinear isotherm and kinetics of adsorption of copper from aqueous solutions on bentonite. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 90(11), 2285-2291. <https://doi.org/10.1134/s0036024416110030>
- Saleh T. A., Mustaqeem M. et Khaled M.** (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>
- Sang Y., Gu Q., Sun T., Li F. et Liang C.** (2008). Filtration by a novel nanofiber membrane and alumina adsorption to remove copper (II) from groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 860-866. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.035>
- Schubert G. E., Sinner E. et Otten G.** (1971). Resistenz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion. *Virchows Archiv A*, 353(3), 207-220. <https://doi.org/10.1007/bf00545730>

- Seghairi N., Mimeche L., Debabeche M. et Hamzaoui A.** (2013). Elimination du cuivre présent dans les eaux usées industrielles sur un filtre planté de Tamarix. *Courrier du Savoir* – N°15, Mars 2013, pp.53-57.
- Senesi N. et Chen Y.** (1989). Interactions of toxic organic chemicals with humic substances. In *Toxic organic chemicals in porous media* (pp. 37-90). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74468-6_3
- Shamim Ahmad, Anwer Ali et Ahmad Ashfaq.** (2016). Roasted China clay as a potential adsorbent for the removal of heavy metals from water and waste water. *International Journal of Advance Engineering and Research Development (IJAERD)*, 3(6), 392–400. <https://doi.org/10.21090/ijaerd.030655>
- Soares E. V., De Coninck G., Duarte F. et Soares H. M.** (2002). Use of *Saccharomyces cerevisiae* for Cu²⁺ removal from solution : the advantages of using a flocculent strain. *Biotechnology Letters*, 24(8), 663-666. <https://doi.org/10.1023/a:1015062925570>
- Soudani A., Youcef L., Bulgariu L., Youcef S., Toumi K. et Soudani N.** (2022). Characterizing and modeling of Oak fruit shells biochar as an adsorbent for the removal of Cu, Cd, and Zn in single and in competitive systems, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 188, 972-987. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.009>
- Sreeremya S.** (2017). Adsorption-Review. *International Journal of Advance Research and Development (IJARND)*, 2(2). <https://doi.org/10.21090/ijaerd.84885>
- Tardat-Henry M. et Beaudry J.** (1984). *Chimie des eaux*, Ed. Le Griffon d'argile. INC, Québec.
- Tazerouti N. et Amrani M.** (2010). Adsorption du CR (VI) sur la lignine activée= Chromium (VI) adsorption in activated lignin. *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science*. <https://doi.org/10.7202/044687ar>
- Tong K. S., Kassim M. J. et Azraa A.** (2011). Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Chemical engineering journal*, 170(1), 145-153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.044>
- Toor M., et Jin B.** (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>
- Tran H.N., You S.-J., Chao H.-P.** (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(3): 2671–2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
- Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharaei A., et Chao H.-P.** (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*. 120:88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Tran N. H., Chen H., Reinhard M., Mao F. et Gin K. Y. H.** (2016). Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological

- wastewater treatment processes. *Water Research*, 104, 461-472. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.040>
- Tyagi B., Chudasama C. D. et Jasra R. V.** (2006). Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018>
- USGS**, 2020. United States Geological Survey, Copper Statistics and Information. National Minerals Information Center, p. 2020 [WWW Document].
- Varma R. S.** (2002). Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58(7), 1235-1255. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)01216-9](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)01216-9)
- Velde B.** (1992). Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance (Vol. 198). London: Chapman & Hall. <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.1.17>
- Vezentsev A. I., Gorbunova N. M., Sokolovskiy P. V., Mar'inskikh S. G., Chub A. V., Chau N. H. et Greish, A. A.** (2022). On the adsorption mechanism of copper ions on bentonite clay. *Russian Chemical Bulletin*, 71(4), 651-655. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3461-y>
- Vinot I.** (2004). Impact des rejets de cuivre et zinc en milieu aquatique : Circulation, Spéciation, Biodisponibilité, Bioaccumulation, Transfert et Toxicité. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine-Metz.
- Vunain E., Kenneth D. et Biswick T.** (2017). Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu (II) ions: equilibrium and kinetics studies. *Applied Water Science*, 7, 4301-4319. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0573-x>
- Wakim J.** (2005). Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. France, These de doctorat, Ecole nationale superieure des mines de Paris.
- Wang L. K., Hung Y. T. et Shammass N. K.** (2005). Handbook of Environmental Engineering, Physicochemical Treatment Processes, Humana Press Inc., Totowa, New Jersey, 3.
- Wang W., Hua Y., Li S., Yan W., et Zhang W. X.** (2016). Removal of Pb (II) and Zn (II) using lime and nanoscale zero-valent iron (nZVI): a comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 304, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.069>
- Wante J.** (1995). Métaux lourds delicate epuration. *Belgian Business & Industrie, Dossier Ecotop*, 87-91.
- Weaver C. E.** (1960). Possible uses of clay minerals in search for oil. *AAPG Bulletin*, 44(9), 1505-1518. <https://doi.org/10.1306/0bda61c7-16bd-11d7-8645000102c1865d>

- Weber Jr W. J. et Morris J. C.** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59. <https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>
- Wedepohl K. H.** (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Wenger L. M., Davis C. L. et Isaksen G. H.** (2001, September). Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition. OnePetro*. <https://doi.org/10.2118/71450-ms>
- Wong S., Yac'cob N. A. N., Ngadi N., Hassan O. et Inuwa I. M.** (2018). From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 870-878. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>
- Wongkoblap A., Ngernyen Y., Budsareechai S. et Charoenbood A.** (2013). Heavy metal removal from aqueous solution by using bentonite clay and activated carbon. In *Chemeca 2013: Challenging Tomorrow: Challenging Tomorrow* (pp. 689-694). Barton, ACT: Engineers Australia.
- Xu W., Chen Y., Zhang W. et Li B.** (2019). Fabrication of graphene oxide/bentonite composites with excellent adsorption performances for toluidine blue removal from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 30(3), 493-501. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.11.028>
- Yang S., Zhao D., Zhang H., Lu S., Chen L. et Yu X.** (2010). Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb (II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 632-640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.072>
- Youcef L. et Achour S.** (2006). Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption.
- Youcef L. et Achour S.** (2014). Elimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates). Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. Presses Académiques Francophones, Sarrebruck, Allemagne.
- Youcef S., Guergazi S. et Youcef L.** (2022). Adsorption modeling of Cu and Zn in single and combined systems onto activated carbon of olive stone. *Modeling Earth Systems and Environment*, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s40808-021-01335-w>
- Youcef, L. et S. Achour** (2006). Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. *Courrier du Savoir* 07: 59-65.
- Zahaf F., Maroufa R., Ouadjeniaa F. et Schottb J.** (2018). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) onto modified bentonite. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 131, 282-290. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23060>
- Zbair M., Ahsaine H. A. et Anfar Z.** (2018). Porous carbon by microwave assisted pyrolysis: an effective and low-cost adsorbent for sulfamethoxazole adsorption and

Références bibliographiques

optimization using response surface methodology. Journal of cleaner production, 202, 571-581. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.155>

Zhang L., Zeng Y. et Cheng Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. Journal of Molecular Liquids, 214, 175-191. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>

Zhou X. et Zhou X., (2014). The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation. Chem. Eng. Commun. 201 (11), 1459-1467. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>

Liens internet :

<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-cuivre-14798/>

<https://www.quebecscience.qc.ca/sciences/quatre-nouveaux-elements-dans-le-tableau-periodique/>

Consulté le 07-04-2023 : <https://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm#ixzz7yANNuFKK>

Production scientifique dans le cadre de la thèse

1. Publication internationale, dans une revue de catégorie A et indexée par SCOPUS

Bouaziz, M. G., Youcef, L., Kheliel, O., & Benalia, M. C. (2021). Optimization of process conditions to improve copper adsorption capacity of raw and treated Algerian bentonite: Characterization, kinetics and equilibrium study. *Indian journal of chemical technology*. Vol.28, May 2021, pp. 249-261.



Indian Journal of Chemical Technology
Vol. 28, May 2021, pp. 249-261



Optimization of process conditions to improve copper adsorption capacity of raw and treated Algerian bentonite: Characterization, kinetics and equilibrium study

Mohamed Ghrissi Bouaziz*, Leila Youcef*, Oussama Kheliel & Mohamed Charif Benalia

Research Laboratory in Subterranean and Surface Hydraulics, Civil Engineering and Hydraulic Department, University of Biskra,
PO Box 145, Biskra, 07000, Algeria

E-mail: ghrissimbouaziz@gmail.com, lyoucef2@yahoo.fr

Received 15 January 2021; accepted 7 April 2021

2. Communications internationales

1. BOUAZIZ M.G, YUCEF L., ACHOUR S. (2018). Possibilité de rétention du cuivre par adsorption sur une argile locale en solutions synthétiques. 1^{er} Séminaire Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides (SMEEZA'1) : Eau et Santé, 23-25 Avril, Ouargla, Algérie.



2. BOUAZIZ M. G ; YUCEF L.(2021). Etude de la rétention du cuivre par adsorption sur la bentonite de Mostaganem modifiée en présence de $MgCl_2$. Colloque Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement en Zone arides et Semi Arides (CMEEZASA'2021)-A travers Google Meet, 22-23 Mars, Laboratoire LARHYSS, Université de Biskra.



3. BOUAZIZ M,G, YOUCEF L. (2022). Etude de la cinétique et des isothermes d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute de Mostaganem et modifiée en présence de $MgCl_2$. First International Conference on Water & Environment Mascara 25 & 26 Septembre 2022.



3. Projets de recherche

Membre d'un projet de recherche PRFU agréé en 01-01-2018, Code : **A17N01UN070120180001**, **Intitulé** : Possibilités de l'élimination des métaux lourds par des procédés physico-chimiques.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Direction Générale des Enseignements et de la Formation Supérieurs
Direction de la Formation Doctorale et de l'Habilitation Universitaire
Sous-Direction de la Recherche-Formation et de l'Habilitation Universitaire
ÉVALUATION DES NOUVEAUX PROJETS DE RECHERCHE UNIVERSITAIRE
État d'agrément

Etablissement: Université de Biskra
Domaine: SCIENCES ET TECHNOLOGIES
Filière: Hydraulique

Session: 2018

Intitulé du Projet	Chef de Projet	Membres de l'équipe	Grade	Observations
Possibilités de l'élimination des métaux lourds par des procédés physico-chimiques	Mme. Youcef Leïla Grade: PR	Mme. Guergazi Saadia M. Ouakouak Abdelkader M. Youcef Soufiane M. Benalia Mohamed Charif <u>M. BOUAZIZ Mohamed</u> Ghrissi	PR MCB Doctorant Doctorant Doctorant	- Projet agréé à partir du : 01/01/2018 - Durée du projet: 04 ans - Code de projet: A17N01UN070120180001

