

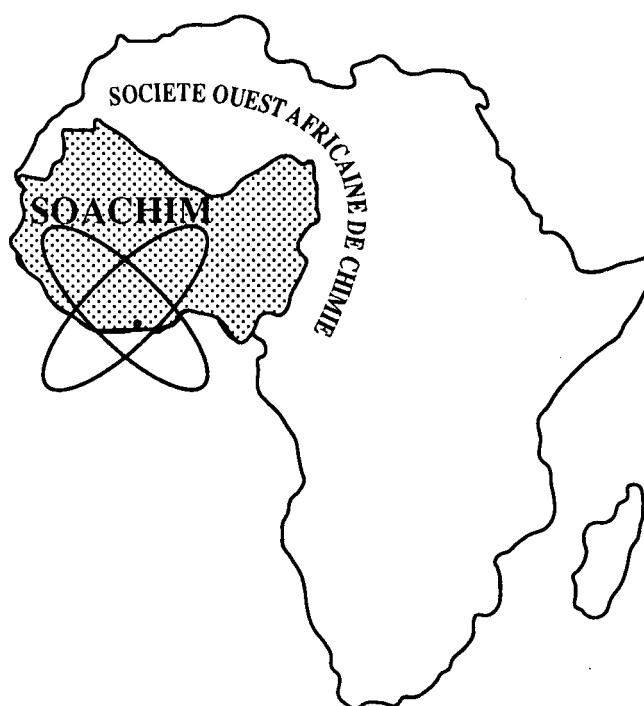
Valorisation de deux matériaux argileux de la vallée du fleuve Niger dans l'élimination du cuivre des eaux de consommation.

**Maazou Ahmed Maman, Adamou Rabani, Konaté Moussa,
Alassane Abdoulaye, Adel M'nif**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2017), 043 : 64 - 75

22^{ème} Année, Juin 2017



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>

Valorisation de deux matériaux argileux de la vallée du fleuve Niger dans l'élimination du cuivre des eaux de consommation.

**Maazou Ahmed Maman¹, Adamou Rabani^{1,*}, Konaté Moussa²,
Alassane Abdoulaye^{1,†}, Adel M'nif³**

¹département de chimie, faculté des sciences et techniques, université abdou moumouni de niamey

²département de géologie, faculté des sciences et techniques, université abdou moumouni de niamey, BP10662, niamey, niger.

³laboratoire de valorisation des matériaux utiles (LVMU), centre national de recherches en sciences des matériaux (CNRSM), tunis tunisie.

[†]*Ce document est dédié à la mémoire du Pr Alassane Abdoulaye*

(Reçu le 05/04/2017 – Accepté après corrections le 10/10/ 2017)

Résumé : Le cuivre est naturellement présent sous diverses formes dans les matrices environnementales. Toutefois, l'apport additionnel important d'origines industrielles et domestiques pourrait avoir des impacts environnementaux et sanitaires graves. L'objectif de ce travail est d'évaluer la capacité de deux matériaux argileux T10 et LP11 de la région de Tillabéri, Ouest du Niger, à éliminer par adsorption le cuivre de l'eau. Après une étude des caractéristiques physico-chimiques de base (granulométrie, matière organique, pH, analyse chimique et capacité d'échanges cationiques (CEC)), les argiles, avant toute application, ont subi une série de caractérisation: diffraction aux rayons X (DRX), infrarouge (IR), analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons analysés sont constitués majoritairement de la kaolinite, avec des teneurs variant de 60,99 à 61,61 %. L'étude de la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} et l'optimisation de la quantité de l'adsorbant, de la concentration du polluant et du pH du milieu ont permis une meilleure élimination du cuivre. L'adsorption du cuivre est spontanée et les isothermes d'absorption montrent que le modèle de Freundlich, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,984$ pour LP11 et 0,679 pour T10, semble être le mieux approprié pour décrire l'adsorption du cuivre. La mise au point d'un filtre à base desdits matériaux argileux aiderait à rabattre efficacement la teneur en cuivre des eaux de consommation.

Mots clés : matériaux argileux, cuivre, adsorption, eaux de consommation.

Valorization of Niger River valley two clay materials to eliminate copper in consumable water

Abstract: Copper is naturally present in the environmental matrix under many forms. However, industrial and domestic additional copper contribution could have effect on the environment and health. The aim of this work is to evaluate copper elimination capacity of two clay materials T10 and LP11 from Tillabéri, West region of Niger. The used materials have first undergone a series of analysis and characterization: organic matter, pH, cation exchange capacity (CEC), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Thermo gravimetric analysis (TGA), differential thermic analysis (DTA) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). They are made up mostly by kaolinite with percentages varying from 60.99 to 61.61%. The study of ions Cu^{2+} kinetic of adsorption on the clay and the optimization of other analytical parameters like the mass of the clay, the pollutant concentration and the medium pH allowed a better elimination of copper. Copper adsorption is spontaneous and fitted adsorption isotherms have shown that Freundlich model, with correlation coefficient $R^2 = 0.984$ for LP11 and 0,679 for T10, is the most appropriate to describe copper adsorption on the used clays. The conception of filter with these clays materials would help to reduce copper rate in the uptake water.

Key words: clay minerals, copper, adsorption, kaolinite, the uptake water.

* Auteur correspondant ; E-mail: rabadamou@gmail.com

1. Introduction

L'accroissement démographique dans les grandes villes des pays en voie de développement s'accompagne de problèmes environnementaux [1, 2] liés à l'insalubrité et à la pollution minérale des eaux de consommation. La pollution des eaux de consommation provient en partie des pollutions industrielles, de traitements agricoles, mais aussi de la corrosion des tuyauteries de distribution d'eau pour le cuivre [3, 4]. Pour pallier ces problèmes, de nombreux chercheurs ont montré que plusieurs variétés de matériaux locaux avaient l'aptitude de fixer des quantités importantes d'éléments traces métalliques à partir de solutions [5, 6, 7]. En effet, les éléments traces métalliques (ETM) sont dotés de propriétés chimiques qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal. Ils ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. Parmi ces éléments traces métalliques, on trouve le cuivre qui est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain à faible dose 3 mg/j pour un adulte et 2 mg/j pour les enfants. Il devient toxique au-delà de 3 mg/j [8].

Ce travail vise à déterminer le pouvoir de rétention du cuivre de deux matériaux argileux T10 et LP11, prélevés dans la vallée du fleuve Niger. Après caractérisation des matériaux d'étude (analyses granulométriques et physico-chimiques, DRX, MEB/EDAX, ATD/ATG), différents paramètres réactionnels ont été considérés. Ainsi, l'influence du temps de contact entre l'argile et la solution d'ions Cu^{2+} , des masses d'argile introduites, des teneurs initiales en ions Cu^{2+} et du pH des solutions sur les rendements d'élimination du cuivre a été étudiée.

2. Matériels et méthodes

2.1. Préparation des matériaux argileux

Les échantillons des matériaux argileux analysés ont été prélevés dans la région du fleuve Niger (Tillabéri) à une profondeur de 0 à 30 cm. Les sites de prélèvement sont indiqués sur la figure 1 et les coordonnées GPS dans le tableau I. Après séchage à l'air ambiant au laboratoire (35 à 40°C), les échantillons sont broyés puis tamisés à 2 mm pour l'extraction de la fraction argileuse. Le tamisât obtenu est soumis à une série d'analyses physico-chimiques de base, à savoir le pH, la matière organique, les bases échangeables, la capacité d'échange cationique et la granulométrie.

La fraction argileuse (< 2 μm) est extraite suivant le mode opératoire mis au point par M. Robert et D. Tessier [9]. Le protocole consiste à prendre 20 g

d'argile brute tamisée à 2 mm dans un bécher de 600 mL auxquels on ajoute 100 mL d'eau distillée. On laisse en contact pendant une heure puis on ajoute 25 mL d'eau oxygénée 100 volumes pour détruire la matière organique. L'ensemble est laissé à température ambiante, le bécher étant couvert pendant 24 heures. Pour détruire complètement la matière organique, on porte l'échantillon sur un bain de sable à 60°C pendant 3 heures. On ajoute ensuite une solution de chlorure de sodium 0,1 N pour désaturer la solution. La dispersion se fait dans des allonges à sédimentation. La suspension est ensuite recueillie par siphonage à l'aide d'un tuyau en PVC flexible qui permet de recueillir les particules de taille voisine de 2 μm . La fraction argileuse inférieure à 2 μm , de chaque échantillon est séchée, broyée et soumise à la diffraction aux rayons X sur poudre, à l'infrarouge, à l'analyse thermogravimétrique, à la microscopie à balayage et à la microanalyse à la sonde EDAX.

2.2. Appareillages

Le diffractogramme utilisé pour la diffraction aux rayons X est de type Siemens D5000, N° Série A10-067 (Siemens), équipé d'une anticathode de cuivre (radiation monochromatique $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$)) fonctionnant sous un voltage de 40 kV et un courant d'émission de 30 mA. Le premier balayage est effectué entre 1° et 50°, 2θ par 0,01°. S^{-1} avec un temps d'acquisition de 3 secondes par pas. Pour le second balayage, l'angle 2θ est compris entre 3° et 50°. La vitesse de rotation est de 0,05°. S^{-1} avec un temps d'acquisition de 5 secondes par pas. Les résultats obtenus par DRX sont complétés par la microscopie électronique par balayage. Le microscope utilisé est de type Hitachi S-350 à 20 kV, couplé avec une sonde EDAX pour effectuer une microanalyse des échantillons. Les mesures d'analyse thermique différentielles sont réalisées sur la fraction argileuse de chaque échantillon sous flux d'azote, à un gradient de 10°C/min à l'aide d'un analyseur thermique SDT-2960 Simultaneous DSC-TGA. Le balayage de l'échantillon dans le four va de la température ambiante à 1200°C. Les absorbances des complexes Cu-EDTA sont mesurées en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible Vision-pro V.4. 4. 0. Le mélange EDTA, solution d'ions Cu^{2+} est balayé entre 200 nm et 900 nm par pas de 2 nm. Le pic du complexe Cu-EDTA est lu à 240 nm. Pour les mesures de pH, un pH mètre BASIC 20 de marque CRISON a été utilisé. C'est un pH mètre digital avec une électrode en verre combiné.

2.3. Préparation des solutions

Une solution mère de 10^{-2} mol/L de Cu^{2+} dans l'eau distillée est préparée en utilisant du chlorure de cuivre (CuCl_2) de masse molaire 134,45 g/mol. Cette solution a servi par des dilutions successives à l'étalonnage et à l'optimisation des différents paramètres. Les produits utilisés sont purs et proviennent de chez VWR. Pour la formation des complexes, une solution mère d'EDTA dipotassique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_8, 2\text{H}_2\text{O}$; 404,46 g/mol) de concentration 10^{-2} mol/L est préparée.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des adsorbants

3.1.1. Diffraction aux rayons X

Les diffractogrammes des échantillons bruts

LP11 et T10 sont représentés à la figure 2. On observe le pic caractéristique de la kaolinite ($7,1 \text{ \AA}$) autour de 12° (2θ) pour les deux échantillons. Les réflexions secondaires et de troisième ordre de la kaolinite à $4,45 \text{ \AA}$ autour de 19° - 20° (2θ) et à $3,58 \text{ \AA}$ entre 24° et 25° (2θ) confirment la présence de la kaolinite. Par ailleurs, les pics secondaires de la muscovite (5 \AA) à 17° (2θ) sont détectables pour l'échantillon LP11. On observe également les réflexions secondaires de l'illite dans l'échantillon T10 à $4,45 \text{ \AA}$ vers 20° (2θ). Enfin, le pic correspondant aux réflexions principales du quartz est visible à $3,34 \text{ \AA}$ entre 26° - 27° (2θ). Les deux matériaux argileux sont constitués majoritairement de la kaolinite et du quartz et pourraient contenir des traces d'illite pour l'échantillon T10 et de muscovite pour l'échantillon LP11.

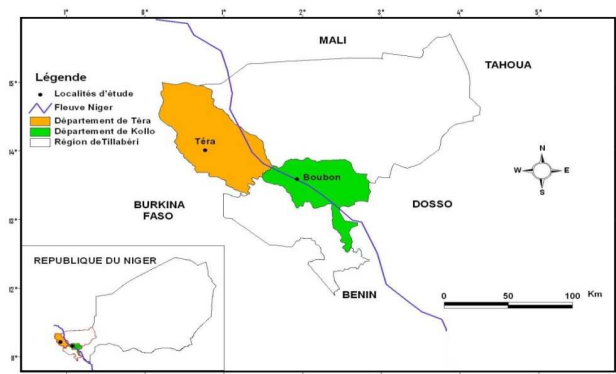


Figure 1: Sites d'échantillonnages de Boubon et Téra

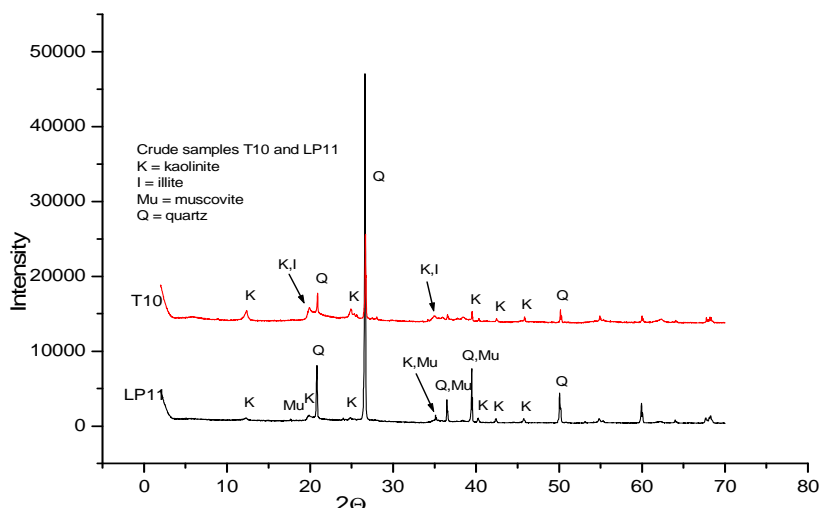


Figure 2 : Diffractogrammes d'argiles brutes LP11 et T10

Tableau I : coordonnées des sites d'échantillonnages

Échantillons	Coordonnées GPS	Sites
T10	N 13° 35' 42.5" / E 01° 55' 57.5"	Boubon
LP11	N 14° 00' 13.0" / E 00° 45' 41.3"	Téra

3.1.2. Infrarouges

Les figures 3a et 3b présentent les diffractogrammes des échantillons d'argiles brutes LP11 et T10. La bande de déformation vers $1624\sim 1636\text{ cm}^{-1}$ et la bande d'absorption se trouvant vers $3450\sim 3462\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations de la liaison OH de l'eau d'hydratation de l'argile [10-12]. On observe une bande de valence et de déformation de Si-O à 1100 cm^{-1} et à 470 cm^{-1} mais aussi les bandes de vibrations d'élongation de la liaison O-Si-O à $1034\sim 1036\text{ cm}^{-1}$ et 914 cm^{-1} [10, 12, 13, 14]. Ils apparaissent deux bandes de déformation Si--O--Al à 694 et 540 cm^{-1} . Des études antérieures confirment que les bandes d'absorption observées pour les échantillons LP11 et T10 sont caractéristiques des minéraux argileux de types kaoliniques [10-12, 15, 16].

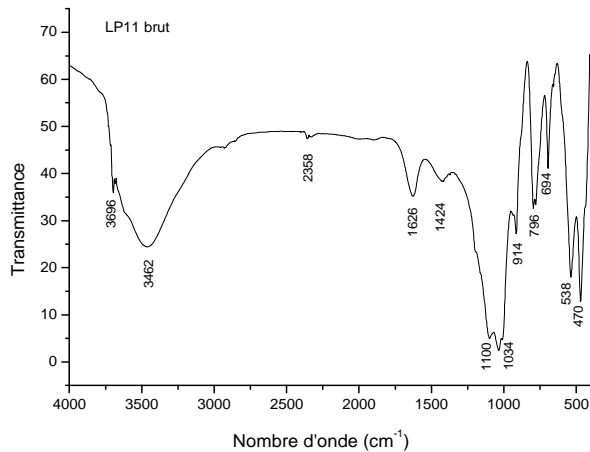


Figure 3a : Spectrogramme LP11 brut

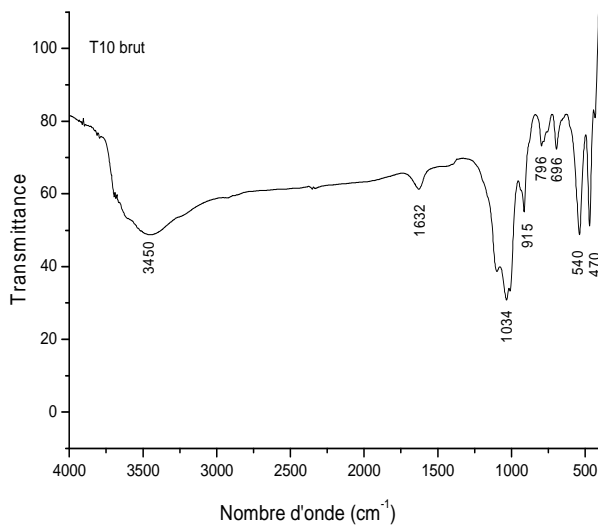


Figure 3b : Spectrogramme T10 brut

3.1.3. Analyses thermiques

Les figures 4a et 4b présentent les courbes ATD, ATG et DTG (dérivée de l'ATG) obtenues sur les échantillons de T10 et LP11. Il apparaît respectivement deux pics exothermiques à 900°C et 940°C sur la courbe ATD (figure 4a et 4b) correspondant à la réorganisation structurale de la kaolinite [17, 18]. La différence de 40°C observée, résulterait des impuretés et de leurs teneurs relatives dans les deux échantillons. Par ailleurs, sur la courbe ATD (figure 4a et 4b) on observe un pic endothermique entre 400°C et 600°C attribuable à la déshydroxylation de la kaolinite [12, 15]. Les pics à 484°C et 488°C des courbes dérivées de l'ATG (figure 4a et 4b) correspondent à la perte en masse respectivement des matériaux argileux T10 et LP11 [11,12,15,16].

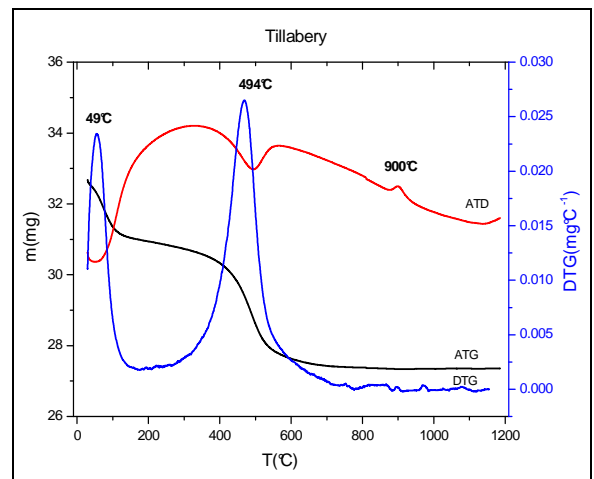


Figure 4a : Courbes ATG, ATD, DTG T10

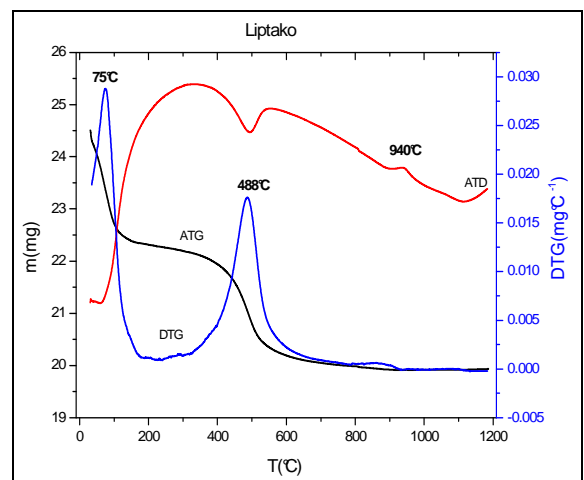


Figure 4b : Courbes ATG, ATD, DTG LP11

3.1.4. Analyses chimiques

Les résultats des analyses physico-chimiques sont portés dans le tableau II. Ce dernier rapporte les valeurs obtenues pour le pH-KCl, les bases échangeables, le carbone organique et la capacité d'échange cationique des échantillons LP11 et T10.

L'échantillon T10 a une acidité élevée (pH = 3,5) par rapport à LP11, ceci est probablement dû à son taux relativement élevé de SiO₂ (tableau III). La capacité d'échange cationique variant de 8,2 à 8,4 cmol.kg⁻¹ est en accord avec les résultats de certains auteurs [15,16,19].

3.1.5. Analyses minéralogiques et microscopie électronique par balayage

Les images MEB (figure 5a et 5b) des matériaux T10 et LP11 montrent une structure stratifiée. Les résultats de la microanalyse à la sonde EDAX sont regroupés dans le tableau III. Les deux échantillons ont des pourcentages assez élevés en kaolinite allant de 60,99 à 61,61 % (tableau III).

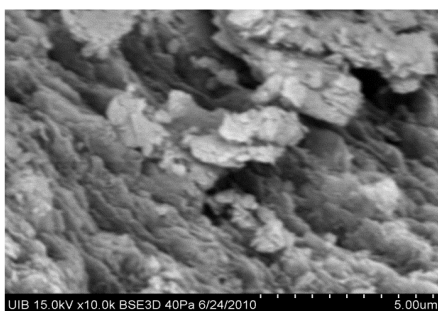


Figure 5a : Image MEB d'argile LP11

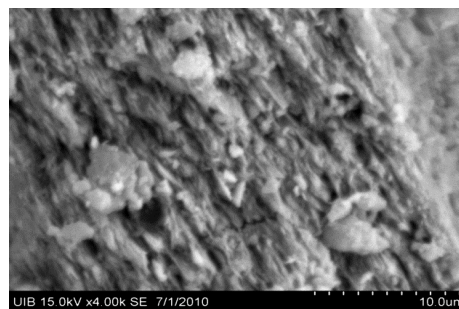


Figure 5b : Image MEB d'argile T10

3.2. Adsorption de Cu²⁺ par les matériaux argileux LP11 et T10

3.2.1. Temps de contact et cinétique d'adsorption

Un suivi des cinétiques des réactions pour une concentration initiale constante en cuivre de 9,5 mg/L et pour une masse constante de chacune des deux échantillons LP11 et T10 (0,2 g) est effectué. Le suivi de la teneur résiduelle en cuivre et du pH a été effectué en fonction du temps d'agitation allant de 0 minute à 50 minutes. Les résultats sont présentés à la figure 6. Le temps d'équilibre peut être estimé à 10 minutes avec près de 44 % d'élimination. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption du cuivre et donc au minimum des teneurs en cuivre résiduel. Au-delà on constate une faible variation du pourcentage d'adsorption. L'évolution des cinétiques de fixation du cuivre sur les deux argiles démontre la réversibilité des échanges mis en jeu. L'utilisation de l'argile T10 à pH 7 a abouti à de meilleurs rendements d'élimination du cuivre par rapport à l'argile LP11.

Tableau II : Analyse chimique des échantillons bruts LP11 et T10

Échantillons	pH-KCl (1:2.5)	Carbone Org % CO	Bases échangeables				CEC-Ag cmol/kg
			Na ⁺ cmol/kg	K ⁺ cmol/kg	Ca ²⁺ cmol/kg	Mg ²⁺ cmol/kg	
LP11	6,4	0,11	0,4	0,9	5,0	2,5	8,2
T10	3,5	0,33	0,6	0,1	3,9	3,2	8,4

Tableau III : Résultats microanalyse à la sonde EDAX

Échantillons	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	% kaolinite
%masse (LP11)	27,51	49,58	12,03	1,91	1,80	60,99
% masse T10	30,87	53,27	8,99	0,73	1,73	61,61

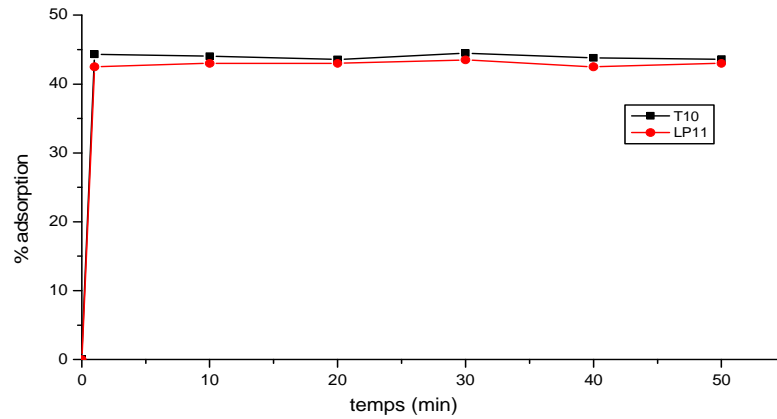


Figure 6 : Pourcentage d’adsorption de Cu^{2+} en fonction du temps de contact
 $[\text{Cu}^{2+}] = 9,5 \text{ mg/L}$; $m = 0,2 \text{ g}$; $\text{pH} = 7$; $T = 306,55 \text{ K}$

3.2.2. Effet de la masse d’argile

L’évolution du rendement d’élimination du cuivre pour une concentration initiale constante en cuivre de $9,5 \text{ mg/L}$ et pour des masses variables d’argile de $0,2 \text{ g}$ à $0,6 \text{ g}$, a été suivie. La mesure de la teneur résiduelle en cuivre et du pH final pour chaque échantillon traité a été effectuée après 10 minutes de contact avec chacune des argiles. Les rendements d’élimination du cuivre croient légèrement à partir de $0,2 \text{ g}$ avec l’accroissement de la masse d’argile introduite (figure 7). Un résultat similaire a été observé par Youcef et al. lors d’une étude d’élimination du cuivre par de la bentonite mais aussi par Bendaho Djelloul et al pour l’élimination du cuivre par une argile brute et activé par de l’acide sulfurique [8,20]. Les pourcentages d’adsorption varient entre 40 et 45 % pour les deux échantillons.

3.2.3. Effet de la teneur initiale en Cu^{2+}

L’essai a été effectué pour des concentrations en ions Cu^{2+} allant de $4,7 \text{ mg/L}$ à $8,5 \text{ mg/L}$. La quantité d’argile introduite est de $0,2 \text{ g}$. Selon les résultats présentés sur la figure 8, les rendements d’élimination à $\text{pH}=7$ diminuent en variant de 70 % à 43 % avec l’augmentation de la teneur initiale des ions Cu^{2+} . Ces résultats obtenus montrent que ces matériaux ne sont efficaces que lorsque les éléments traces métalliques ont des concentrations relativement faibles. Des résultats similaires sont obtenus par les auteurs Eba et collaborateurs pour l’élimination d’ions Mn^{2+} en milieu aqueux par des matériaux argileux [21]. Certains auteurs ayant travaillé sur des matériaux argileux naturels ou modifiés, ont montré par contre que les pourcentages d’adsorption évoluent en fonction de la teneur en élément trace métallique [22, 23].

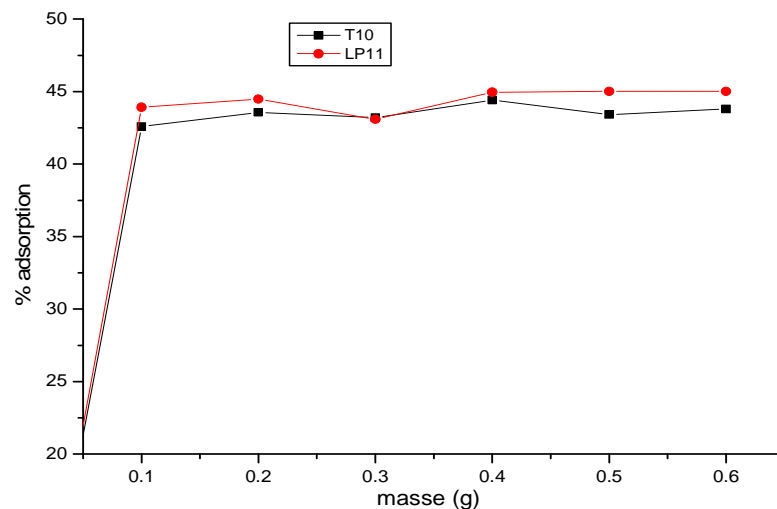


Figure 7 : Pourcentage d’adsorption de Cu^{2+} en fonction de la masse d’argile
 $[\text{Cu}^{2+}] = 9,5 \text{ mg/L}$; g ; $\text{pH} = 7$; $T = 306,55 \text{ K}$

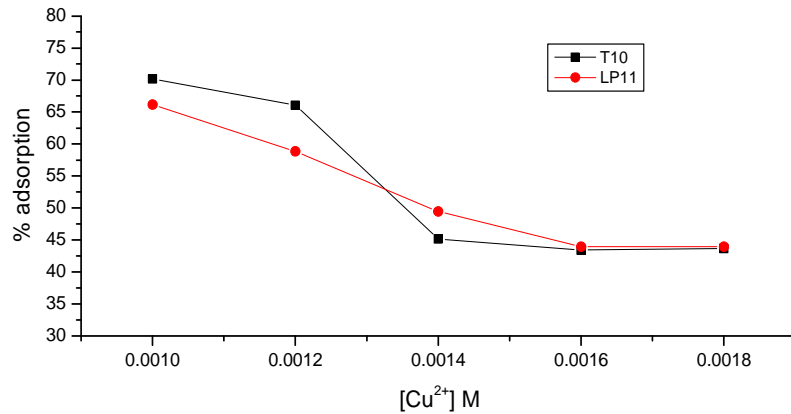


Figure 8 : Pourcentage d’adsorption de l’argile en fonction de la concentration de Cu²⁺
 m = 0,2 g ; pH = 7 ; T = 306,55 K

3.2.4. Optimisation du pH

Le pH représente un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cuivre par les argiles. Les essais d’adsorption du cuivre (9,5 mg/L) sont réalisés en présence d’une dose d’argile brute à 0,2 g pour 20 mL soit 10 g/L. Le pH est ajusté dans une gamme de 3 à 9 et est maintenu constant durant les 10 minutes d’agitation en ajoutant du NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M). Sur la figure 9, est présentée l’évolution des rendements d’élimination à différents pH. Les résultats obtenus mettent en évidence que l’adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus pour les pH basiques. Ceci pourrait s’expliquer par le fait qu’à faible pH, il y a compétition entre les ions H₃O⁺ en solution et les ions Cu²⁺. Ce sont les ions H₃O⁺ qui sont préférentiellement fixés. Il y’aurait également compétition entre les ions Al³⁺, Mg²⁺ relargués par les sites octaédriques de l’argile en solution acide [24]. A pH élevé (supérieur à 7), il y’aurait accroissement du nombre de sites d’adsorption tels que les hydroxydes des minéraux argileux. Ceci aurait pour conséquence d’accroître le nombre de sites négatifs et par conséquent l’augmentation de l’adsorption des ions Cu²⁺ [8,25].

3.2.5. Effet de la température sur l’adsorption du cuivre

L’étude de l’effet de la température sur le taux d’adsorption du cuivre par les matériaux argileux T10 et LP11 montre que l’augmentation de la température est défavorable à l’adsorption des ions Cu²⁺. Cela signifie que le processus d’adsorption du cuivre sur les deux matériaux argileux est plus

gouverné par la physisorption que par la chimisorption. En effet, la physisorption mobilise des interactions de faibles énergies (interactions de Van Der Waals, Interactions dipolaires...) qui sont rapidement rompues quand la température du milieu augmente alors que l’adsorption par chimisorption (formation de liaison covalente) croît avec la température [18,20,21].

Les paramètres thermodynamiques des réactions de physisorption des ions Cu²⁺ sur les argiles ont été calculés en utilisant l’équation de Van’t Hoff ci-dessous :

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (Eq.1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (Eq.2)$$

ΔH , ΔS , ΔG et T sont respectivement l’enthalpie, l’entropie, l’énergie de Gibbs et la température. Par la suite, les valeurs des constantes d’équilibre «Kc» sont déterminées, pour chaque température, en utilisant l’équation d’équilibre suivante :

$$K_c = \frac{F_s}{1 - F_s} \quad (Eq.3)$$

Fe représente la fraction de Cu (II) adsorbée sur l’argile à l’équilibre.

La valeur de Kc obtenue a permis de calculer ΔG° et la représentation graphique de $\ln K_c$ en fonction de 1/T (figures 10a et 10b) afin de déduire les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔH et ΔS).

La pente et l’ordonnée à l’origine pour chacune des courbes obtenues aux figures 10a et 10b ont permis de dresser le Tableau IV des constantes

thermodynamiques ΔH et ΔS pour les argiles T10 et LP11.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG indiquent que le processus d'adsorption des matériaux LP11 et T10 est spontané. Les valeurs

négatives de l'enthalpie ΔH montrent que le processus est exothermique. Enfin, le signe négatif et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du complexe Argile- Cu^{2+} formé [20,21].

Tableau IV : Constantes thermodynamiques

Paramètres Thermodynamiques	T10	LP11
ΔH (KJ/mol)	-2,9607	-3,4943
ΔS (J/K)	-7,7995	-14,1804
ΔG (KJ/mol)	-1,6699	-0,4703

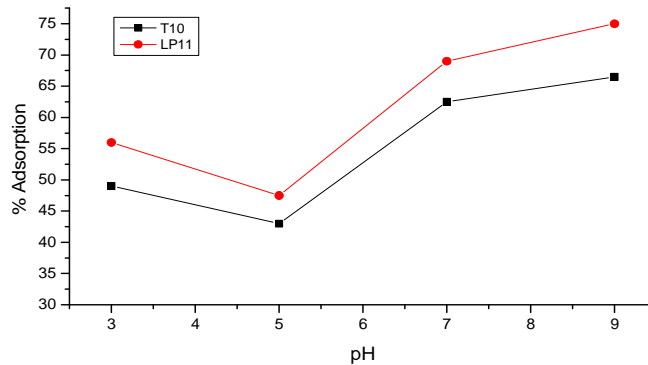


Figure 9 : Pourcentage d'adsorption de Cu^{2+} en fonction du pH de la solution [Cu^{2+}] = 9,5 mg/L ; m = 0,2 g ; T = 306,55 K

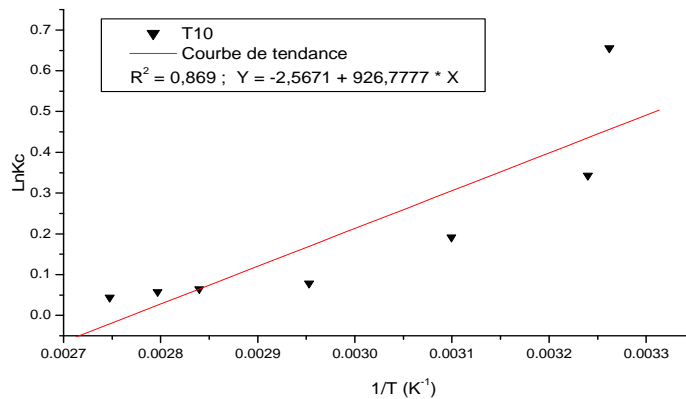


Figure 10a: Évolution de LnKc en fonction de $1/T$ (T10)

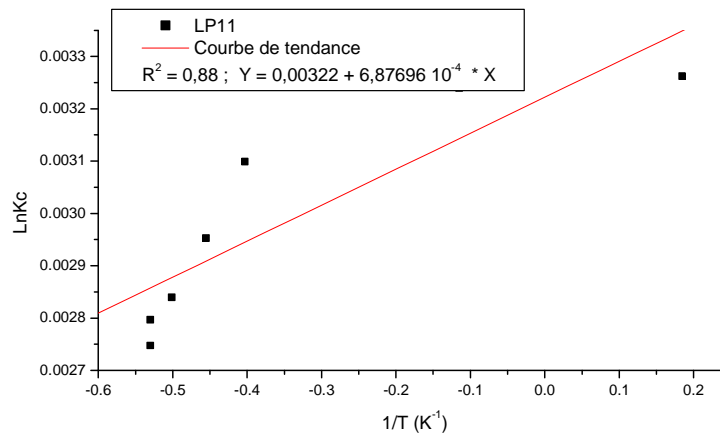


Figure 11: Évolution de LnKc en fonction de $1/T$ (LP11)

3.2.6. Évaluation de la teneur en cuivre de quelques eaux : robinet, fleuve et puits

Trois échantillons d'eaux (eau du robinet, du fleuve et du puits) prélevés à Niamey ont fait l'objet d'une analyse spectrophotométrique en vue de déterminer leur teneur en ions Cu^{2+} . La méthode d'analyse utilisée montre que la teneur en cuivre dans les échantillons d'eau prélevés est inférieure à la limite de détection de la méthode (0,2 mg/L). Ces eaux respectent les conditions de la norme OMS pour les eaux de consommation (2 mg/L). Par conséquent, les différentes eaux ont été fortifiées de cuivre au Laboratoire et les matériaux argileux LP11 et T10 sont utilisés comme adsorbant pour éliminer les ions cuivre II [15].

3.2.7. Adsorption des ions Cu^{2+} d'eaux fortifiées

Les échantillons d'eaux ont été fortifiés en ions Cu^{2+} avec des concentrations allant de 2 mg.L^{-1} à 6 mg.L^{-1} , dans le domaine de la norme de l'OMS pour les eaux de consommation (2 mg.L^{-1}) [3]. Pour chaque argile, les eaux fortifiées sont traitées dans les conditions optimales obtenues: temps de contact=10 min, masse de l'adsorbant=10g/L et pH neutre à alcalin. Les courbes des pourcentages d'adsorption en fonction de la concentration en ions Cu^{2+} sont représentées sur les figures 11, 12 et 13. Le taux d'adsorption de l'argile T10 pour une concentration de 4 mg/L (deux fois la norme de l'OMS) en ions Cu^{2+} est de 61,8 % pour l'eau du fleuve (figure 13), 63,49 % pour l'eau du puits (figure 12) et 64,47 % pour l'eau du robinet (figure 11). Pour l'adsorbant LP11, avec la même concentration de 4 mg/L, les taux d'adsorption d'ions Cu^{2+} sont respectivement de 44,08 % pour l'eau du fleuve, 57,11 % pour l'eau du puits et 40,11 % pour l'eau du robinet. Pour les teneurs en cuivre plus importantes, le rabattement est plus important 65 à 80% pour l'argile T10 et 55 à 60% pour LP11. Ainsi, l'argile T10 présente les meilleurs taux d'adsorption dans les trois eaux naturelles. Ici, la teneur en matière organique et autres impuretés de la kaolinite aurait contribué à une adsorption multicouche du cuivre.

3.2.8. Isotherme d'adsorption

Ils existent plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont entre autres le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir, le modèle de BET, le modèle de Dubinin-Radushkevich et celui de Redlich-Peterson [22, 23]. Parmi tous ces

modèles, ceux de Freundlich et Langmuir sont les plus utilisés [6, 26, 28].

La loi de Freundlich s'exprime par :

$$q_s = \frac{x}{m} = kC_s^{1/n}$$

La forme linéarisée de la loi de Freundlich est donnée par :

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C_s$$

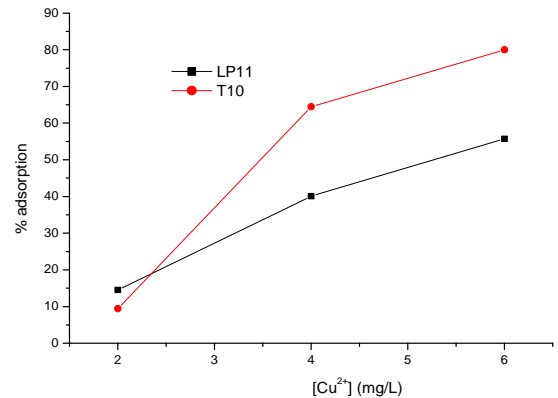


Figure 11 : Pourcentage d'adsorption de Cu^{2+} d'eau de robinet fortifiée
 $m = 0,2 \text{ g}$; $\text{pH} = 7$; $T = 306,55 \text{ K}$; $t = 10 \text{ min}$

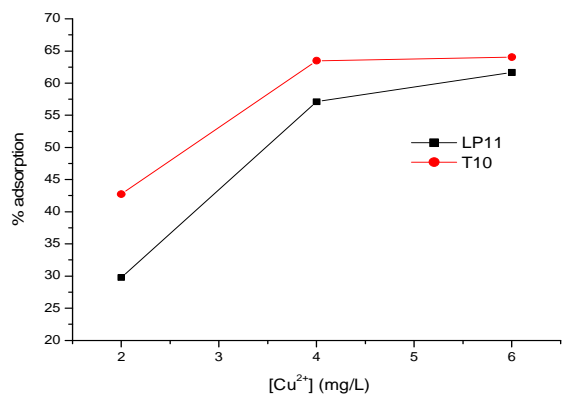


Figure 12 : Pourcentage d'adsorption de Cu^{2+} d'eau de puits fortifiée
 $m = 0,2 \text{ g}$; $\text{pH} = 7$; $T = 306,55 \text{ K}$; $t = 10 \text{ min}$

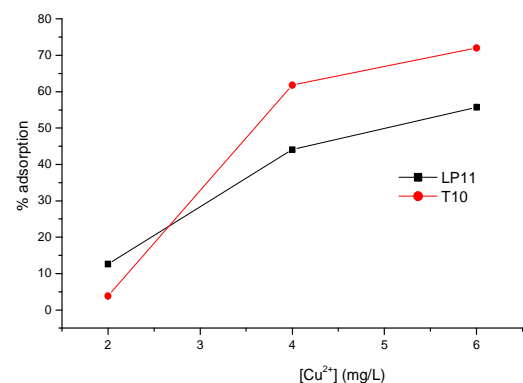


Figure 13 : Pourcentage d'adsorption de Cu^{2+} d'eau du fleuve fortifiée
 $m = 0,2 \text{ g}$; $\text{pH} = 7$; $T = 306,55 \text{ K}$; $t = 10 \text{ min}$

Les isothermes d'adsorption sont représentées en traçant les courbes $f(C_e) = \frac{x}{m}$

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{(1 + b C_e)}$$

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

Les isothermes d'adsorption sont représentées en traçant les courbes $f\left(\frac{1}{C_e}\right) = \frac{m}{x}$

C_e est la concentration d'ions Cu^{2+} à l'équilibre (mol/L) ;

$x = (C_0 - C_e)$ est la quantité d'ions Cu^{2+} fixée (mol/L) ; m est la masse d'argile (g) ;

q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mol/g) ;

q_m est la capacité maximale d'adsorption (mol/g)

k, b et n sont des constantes d'adsorption.

Les courbes d'isothermes d'adsorption de Freundlich et de Langmuir des matériaux LP11 et T10 sont représentées sous leur forme linéarisée, respectivement aux figures 14a-14b et figures 15a-15b.

Les constantes et les coefficients de corrélations déduits des équations des droites

relatives aux deux modèles obtenus sont rassemblés dans le tableau V.

Pour le modèle de Langmuir, la valeur de la constante b et la valeur de la capacité d'adsorption maximale q_m sont négatives, ce qui montre l'incompatibilité de l'isotherme de Langmuir à décrire les résultats expérimentaux des deux matériaux argileux. Les isothermes de Freundlich sont les mieux indiquées pour décrire les courbes d'adsorption des matériaux LP11 et T10. L'utilisation de la méthode des moindres carrés donne un coefficient de corrélation très satisfaisant pour LP11 ($R^2 = 0,984$) comparativement à T10 ($R^2 = 0,679$). Pour les deux adsorbants, les valeurs du facteur d'hétérogénéité $1/n$, 81,5 et 41,7 respectivement pour LP11 et T10, largement supérieurs à 1, indiquent une adsorption défavorable au fil du temps [29]. C'est à dire, plus la couche de l'adsorbat sur l'argile augmente plus les liaisons d'adsorption deviennent faibles. La stabilité relativement faible du complexe T10- Cu^{2+} ($\Delta S = -7,8$ J/K) par rapport au complexe LP11- Cu^{2+} ($\Delta S = -14,2$ J/K) pourrait expliquer le faible coefficient de corrélation pour T10 ($R^2 = 0,679$) par rapport à LP11 ($R^2 = 0,984$). Toutefois, l'adsorption importante du cuivre par la kaolinite T10 par rapport à l'échantillon LP11 proviendrait de ses impuretés (matière organique et autres minéraux) qui peuvent contribuer à une adsorption additionnelle du cuivre.

Tableau V : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich

Échantillons	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	b	q_m	R^2	k	n	R^2
LP11	-862,76	$-1,16 \cdot 10^{-4}$	0,602	1,972	0,012	0,984
T10	-85,42	$-9,10 \cdot 10^{-4}$	0,5787	1,588	0,024	0,679

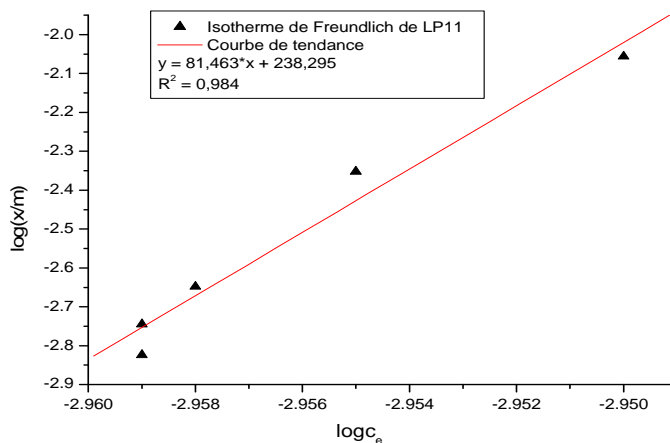


Figure 14a : Isotherme de Freundlich de LP11

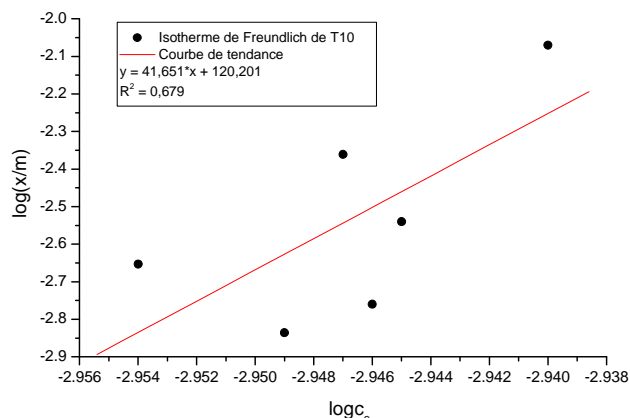


Figure 14b : Isotherme de Freundlich de T10

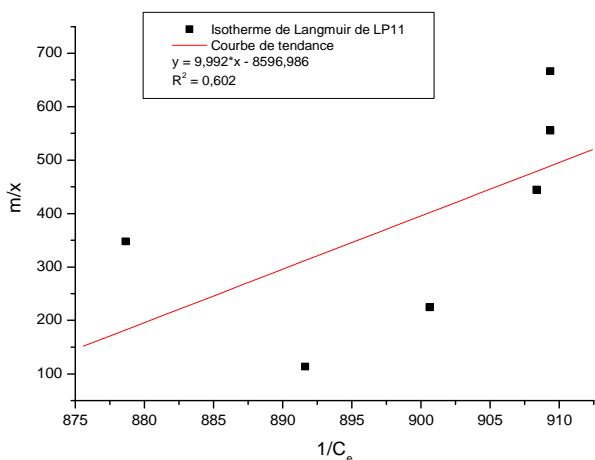


Figure 15a : Isotherme de Langmuir de LP11

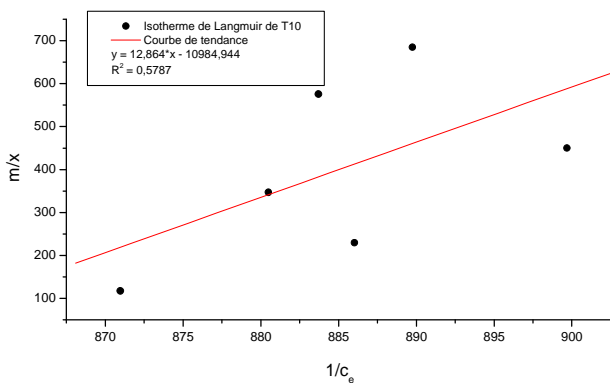


Figure 15b : Isotherme de Langmuir de T10

4. Conclusion

Les caractérisations physico-chimiques effectuées sur les matériaux argileux LP11 et T10 de la région de Tillabéri ont révélé la nature kaolinique des deux échantillons. Les isothermes décrivant l'adsorption du cuivre sur lesdits matériaux sont plus proches du modèle de Freundlich. L'optimisation des conditions opératoires a permis d'atteindre des taux de

rabattement important du cuivre de l'ordre de 70 à 80%. L'application des deux argiles (T10 et LP11) sur des eaux naturelles (robinet, puits et fleuve) fortifiées de cuivre (2 à 6 mg/L) a donné des résultats prometteurs. L'échantillon T10, capable de rabattre la pollution des eaux en dessous de la norme OMS (2mg/L), semble être la plus prometteuse pour la conception de filtre à faible coût pour le traitement des eaux de consommation. Toutefois, pour une utilisation sécurisée de ladite argile, une étude supplémentaire de caractérisation de ses impuretés s'impose. Pour les eaux à contamination plus importante (>6mg/L), des investigations similaires seront conduites dans les autres régions du Niger à la recherche d'argiles gonflantes, plus aptes à adsorber les éléments traces métalliques en grande quantité.

Références bibliographiques

[1] Garba, Laouali et Gilles, Vincent. Etude préliminaire de réutilisation des eaux usées pour l'arrosage des pépinières au Niger. Sécheresse, (1995) Vol. 6 (2), 201-205.
 [2] Jean-Luc, Boudenne et al. Méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des métaux lourds dans des sols contaminés. Bulletin de veille scientifique. (2011), 15, 69-73.
 [3] Fadel, Derradji et al. Étude de l'influence de la pollution de l'oued Seybouse sur l'aquifère d'Annaba (Algérie Nord-orientale) par le chrome et le cuivre. La houille blanche. (2005), 73-80.
 [4] Méranger, J.C et al., A national survey for cadmium, chromium, copper, lead, zinc, calcium and magnesium in Canadian drinking water supplies., Environ. Sci. Technol., (1979) Vol. 13, 707.
 [5] Njoku, V. O. et al. Adsorption of Copper(II) and Lead(II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. Australian Journal of Basic and Applied Sciences. (2011), Vol. 5 (5), 346-353.
 [6] Young Do, N et Park, H. I. A study on adsorption of Pb, Cu, Zn and Cd onto natural clay. International Journal of Environmental Research. (2011), Vol 5 (2), 413-424
 [7] Nagashetti, Vinod et al. Biosorption of Heavy Metals from Soil by Pseudomonas Aeruginosa. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. (2013), Vol. 2, 22-24.
 [8] Youcef, L. et Achour, S. Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. Courrier du savoir. (2006), 7, 59-65
 [9] Robert, M et Tessier, D., Annales agronomiques, (1974), Vol. 26 (6), 859
 [10] Floarea, Manea, Michel, Troquet et Lazar, Avram. Analyse de certains minéraux argileux utilisés à la préparation des fluides de forage écologiques. Scientific study and research. (2006), Vol. VII (3), 689-696.
 [11] Sadik, C. et al., Influence de la nature chimico-minéralogique des argiles et du processus de fabrication sur la qualité des carreaux céramiques. Séminaire International, Innovation et valorisation en génie civil et matériaux de construction. Rabat, Maroc, (2011), 317.
 [12] Elfil, H. et al., Caractérisation physico-chimique de certaines argiles utilisées dans l'industrie céramique. (1995), Vol. 44, 663-683.
 [13] Amin, N.C. et al., Minéralogie et physicochimie d'argiles de traitement de l'ulcère de buruli en Côte d'Ivoire. (2009), Journal des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques., 21-30.
 [14] M'leyeh, A et al., Fixation des métaux lourds par les argiles de la déchèterie municipale de Borj Chekir (SW de Tunis). Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management. Tunis, (2002), 533-546.
 [15] Adamou, R et al., Utilisation des matériaux argileux du Niger dans la dépollution des eaux contaminées par les insecticides pyréthrinoides. Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM). Bobo Dioulasso, Burkina Faso, (2011).

- [16] Maazou et al., Characterization of two clay minerals of the Niger River Valley: Téra and Boubon. *Journal of the Tunisian Chemical Society.* (2017), 19, 52-58.
- [17] Zaki, Ousman et al., Caractérisation des Sols de Périmètres Irrigués de l'Ouest du Niger par Diffraction de Rayons X, *Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM)*, (2008), 26, 89-97
- [18] Adamou, Rabani. Etude de la rémanence des insecticides pyrétrinoïdes utilisés dans la lutte contre le paludisme en Afrique Subsaharienne. Caractérisation de quelques matériaux argileux du Niger et leur application dans la décontamination des eaux naturelles polluées. Thèse de Doctorat de l'Université Abdou Moumouni de Niamey. (2012).
- [19] Eslinger et Peaver, Clay minerals for petroleum geologists and engineers.. Tulsa, USA., SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, (1988).
- [20] Bendaho, Djelloul et al. Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest Algérien. *Revue science des matériaux.* (2014), 23-34.
- [21] Eba, F. et al. Evaluation of the adsorption capacity of the natural clay from Bikougou (Gabon) to remove Mn (II) from aqueous solution. *International Journal of Engineering Science and Technology.* (2010), Vol. 2, 10, 5001-5016.
- [22] Ouakouak, AK et Youcef, L. Adsorption des ions Cu²⁺ sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique. *Larhyss Journal.* (2016), 27, 39-61.
- [23] Shawabkeh, Reyad A. et al., Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *Environmentalist*, (2007), 27, 357-363.
- [24] Cousin, S. Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation. Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, (1980).
- [25] Serpaud, B et al. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau.* (1994), Vol. 7(4), 343 - 365.
- [26] Nabila, Boualla et Ahmed, Benziane. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. *Afrique Science*, (2011), 7(2), 56-73.
- [27] Feng, Yuan et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal.* (2010), 162, 487-494.
- [28] Emna, Errais. Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat. Strasbourg, (2011).
- [29] Thorez. Practical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in clay, Belgique : Lelotte, (1976).
- [30] Kahraman, Sibel et al. Characterization of silica polymorphs in kaolins by X-ray diffraction before and after phosphoric acid digestion and thermal treatment. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, (2005), 552, 201-206.
- [31] Arris, Sihem., Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Thèse de Doctorat : génie des procédés. (2008).
- [32] Weber et al., Sorption phenomena in subsurface systems: models and effect on contaminant fate and transport. *Water research.* (1991), Vol. 25 (5), 499-428.
- [33] Moreno, Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. (2004), 42, 83-94.
- [34] Tahar, Alexandre et al. Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix. Rapport bibliographique. : Cemagref, (2010), 42.
- [35] Brunauer, S. The Adsorption of Gases and Vapours. (1945), 149-151.
- [36] Balbuenat, Perla B. et Gubbins, Keith E. Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores . *Langmuir.* (1993), 9, 1801-1814.
- [37] Lastoskie, Christian, Gubbins, Keith E. et Quirke, Nicholas. Pore Size Heterogeneity and the Carbon Slit Pore: A Density Functional Theory Model. *Langmuir.* (1993), Vol. 9 (10), 2693-2702.
- [38] Legros, Fanny. Etude phénoménologiques et modélisation des mécanismes d'oxydation et d'adsorption d'impuretés gazeuses en hélium: application à l'optimisation du système de purification d'un réacteur à caloporteur de gaz. Thèse de Doctorat: Génie des procédés. Institut National polytechnique de Lorraine, (2008).
- [39] Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, (1898), Vol. 24 (4), 1-39.
- [40] HO, YS et al. Study of the sorption of divalent metal ions on peat., *Adsorp. Sci. Technol.* (2000), Vol. 18, 639-650.
- [41] Igwe, J. C et Abia, A. A., Adsorption kinetics and intraparticle diffusivities for bioremediation of Co (II), Fe (II) and Cu (II) ions from waste water using modified and unmodified maize cob, *International Journal of Physical Sciences* , (2007), Vol. 2, (5), 119-127.
- [42] Demirbas, Erhan. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA* , (2004), Vol. 30 (4), 533-540.
- [43] Qiu, Hui. Critical review in adsorption kinetic models, *J Zhejiang Univ Sci A*, (2009), Vol. 10 (5), 716-724.
- [44] Weber, W.J. et Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon solution., *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, (1963), Vol. 89, 31-59.
- [45] Naima, Gherbi. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat : génie des procédés. Université de Constantine, (2008).
- [46] Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry.* (1982), Vol. 54 (11), 2201-2218.
- [47] Knani, Salah. Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique. Thèse de Doctorat: Physique Statistique et Chimie Physique Industrielle. Université de Monastir ; Université de Reims Champagne Ardenne, (2007).
- [48] Carmen, Manole Creangă. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de Doctorat : Génie des procédés et de l'environnement. Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [49] Slasli, Mohammed Abdelbassat. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel, (2002).
- [50] Serpaud, B et al. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau.* (1994), Vol. 7 (4), 343-365