

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE EN GÉNIE
DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A.

PAR
Dorra LOURAGINI

ÉLIMINATION DU CUIVRE EN SOLUTION PAR LA SCIURE DE BOIS

MONTRÉAL, LE 19 SEPTEMBRE 2016

©Tous droits réservés, Dorra Louragini, 2016

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert Hausler, directeur de mémoire
Département de génie de construction, à l'École de technologie supérieure

M. Errico Fausto, président du jury
Département de génie de construction, à l'École de technologie supérieure

M. Monette Frédéric, membre du jury
Département de génie de construction, à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 24 AÔUT 2016

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage, sans lequel ce travail n'aurait pas été réalisé.

Je remercie mon directeur de recherche, Robert Hausler, pour le temps et l'attention qu'il m'a accordés ainsi que les précieux conseils.

Je remercie également les membres du Jury M. Fausto Errico et M. Frédéric Monette d'avoir accepté de juger mon travail.

Pour leur support moral, je remercie mes amies et collègues de la STEPPE-ÉTS qui ont contribué à générer un environnement de travail stimulant.

Je remercie chaleureusement mes parents, mes beaux parents, mon mari Issam et mon frère Marwen qui m'ont supporté, appuyé et encouragé pendant les périodes les plus dures.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes chères amies Ghofrane, Fatma, Hiba et Marwa pour leurs soutiens et encouragements.

Et finalement, je souhaite remercier ma fille, Mariem, sans qui ces remerciements auraient été écrits beaucoup plus vite.

ÉLIMINATION DU CUIVRE EN SOLUTION PAR LA SCIURE DE BOIS

Dorra LOURAGINI

RÉSUMÉ

Le cuivre est un métal important, en raison des nombreux risques pour la santé qui y sont associés. Son élimination des échantillons contaminés est donc de la plus haute importance.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'élimination du cuivre présents dans les eaux usées, en utilisant un sous-produit industriel qui est la sciure d'épinette. Les études d'adsorption sont réalisées en cuvée Batch.

Les effets de pH, de la concentration du métal et de la granulométrie de la sciure, sur l'élimination du cuivre, ont été étudiés. Les résultats ont montré que l'adsorption du cuivre est optimale pour un pH compris entre 4,5 et 6, une concentration du métal comprise entre 24 et 28 mg/L et un diamètre de particule de sciure compris entre 0,15 et 0,85 mm.

Les études des isothermes d'adsorption montrent que la sorption suit le modèle de Langmuir (1^{re} version). Ce résultat suggère qu'il y a formation d'une monocouche de cuivre sur la surface de la sciure d'épinette. Les essais expérimentaux montrent qu'un gramme de sciure d'épinette peut, au maximum, fixer 2.79 mg Cuivre/g de sciure. Les études cinétiques montrent que l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette suit le pseudo second ordre.

L'étude de désorption, pour la régénération de la sciure d'épinette, a aussi été effectuée. L'effet de la présence d'interférents dans la solution (NaCl, MgSO₄, Pb et Zn), sur l'élimination du cuivre, est aussi pris en considération.

Mots clés : Sciure de bois, cuivre, eau usée, adsorption, désorption, cinétique, isothermes

REMOVAL OF COPPER FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING SAWDUST

Dorra LOURAGINI

ABSTRACT

Copper is an important metal because of many health hazards are associated with them. Its removal from the contaminated samples is of utmost importance.

The main objective of this study was to evaluate the feasibility of removing Cu(II) ions, from waste water, using industrial by-product, specially spinet sawdust. Adsorption studies have been carried out by using Batch techniques.

The effects of pH, metal concentration and sawdust particle size on the removal of Cu(II) ions have been studied. The results show that the optimal adsorption was found at pH range 4.5-6, metal concentration range 24-28 mg/l and particle size of sawdust range 0,15-0,85 mm.

The adsorption isotherms studies show that the sorption processes follow the Langmuir (1st version) Model. This result suggests the formation of monolayer coverage of Cu(II) ions at the surface of spinet sawdust. The experiment shows that one gram of spinet sawdust can, at the outside, fix up 2.793 mg of copper. Kinetic studies show that the copper sorption on spinet sawdust obeyed the pseudo second model.

A desorption study and regeneration of the spinet sawdust has also included. The presence of additional substances in solution (NaCl, MgSO₄, Pb and Zn), on the removal of copper, has been considered.

Keywords: Sawdust, copper, wastewater, adsorption, desorption, kinetic, isotherms

ANNEXE II RÉSULTATS OBTENUS LORS DE LA CARACTÉRISATION DE LA SCIURE.....	73
ANNEXE III RÉSULTATS OBTENUS LORS DES ÉTUDES DE L'ADSORPTION (ISOTHERMES ET CINÉTIQUE)	75
ANNEXE IV RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ÉTUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION	77
ANNEXE V RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ÉTUDE DE LA DÉSORPTION ET LA RÉGÉNÉRATION	79
ANNEXE VI RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ÉTUDE DES INTERFÉRENCES	81
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Différences entre la physisorption et la chimisorption.....	7
Tableau 1.2 Comparaison des capacités maximales d'adsorption du cuivre par différent type de sciure de bois.....	28
Tableau 2.1 Produits utilisés pour l'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois...	33
Tableau 2.2 Matériel utilisé lors de l'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois.	34
Tableau 2.3 Caractéristiques des tamis utilisés pour l'analyse granulométrique de la sciure de bois.....	35
Tableau 2.4 Solutions préparées pour l'étude d'isothermes et la cinétique d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette.....	37
Tableau 2.5 Solutions préparées pour l'étude de l'effet de la concentration initiale du cuivre sur l'adsorption de ce dernier.....	37
Tableau 2.6 Solutions préparées pour l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du cuivre	38
Tableau 2.7 Solutions préparées pour l'étude de l'effet de la granulométrie des particules des sciures sur l'adsorption du cuivre.....	39
Tableau 2.8 Solutions préparées pour l'étude de la désorption du cuivre par différents éluants : eau, NaCl et HCl.....	40
Tableau 2.9 Solutions préparées pour l'étude de la régénération de la sciure de bois, en utilisant le NaCl comme éluant.....	40
Tableau 2.10 Solutions préparées pour l'étude des effets de différentes concentrations d'interférents sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois.....	41
Tableau 3.1 Caractéristiques de la granulométrie de la sciure d'épinette.....	43
Tableau 3.2 Paramètres cinétiques des modèles théoriques.....	48
Tableau 3.3 Paramètres des différents modèles théoriques.....	51

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 : Spéciation du cuivre dans les eaux naturelles Tirée de Sigg, Behra et Stumm, (2006).....	4
Figure 1.2 Les étapes du transfert d'une molécule vers un adsorbant Tirée de (Ettlili, 2008).....	9
Figure 1.3 Classification des isothermes selon Gills Tirée de (Hamouch, 2013).....	14
Figure 1.4 Influence de la taille des particules sur la surface spécifique Tirée de (Messaoud, 2011).....	18
Figure 1.5 Influence de la rugosité et porosité d'adsorbant sur la surface spécifique	18
Figure 2.1 Agitateur utilisé lors de l'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette	36
Figure 3.1 Évolution du pH de l'eau contenant la sciure de bois en fonction du temps	45
Figure 3.2 Cinétique d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette	46
Figure 3.3 Application du modèle de pseudo premier ordre.....	47
Figure 3.4 Application du modèle de pseudo second ordre	47
Figure 3.5 Isotherme d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette.....	49
Figure 3.6 Application de la première version du modèle de Langmuir	50
Figure 3.7 Application de la deuxième version du modèle de Langmuir	51
Figure 3.8 Application du modèle de Freundlich.....	51
Figure 3.9 Effet de la concentration initiale en cuivre sur la capacité d'adsorption de ce dernier sur la sciure d'épinette	53
Figure 3.10 Capacité d'adsorption et le taux d'enlèvement du cuivre en fonction de la concentration initiale en cuivre.....	54
Figure 3.11 Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette ...	55
Figure 3.12 Effet de la granulométrie des particules d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du cuivre	56

Figure 3.13 Désorption du cuivre à partir de la sciure de bois en utilisant différents types d'éluant	58
Figure 3.14 Adsorption et la désorption du cuivre à partir de la sciure de bois en trois cycles de régénération, en utilisant le NaCl comme éluant	59
Figure 3.15 Effet de la présence des sels (NaCl et MgSO ₄) sur l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette	60
Figure 3.16 Effet de la présence des métaux sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois	62

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

[Cu]	Concentration en cuivre
C	Taux de cendre
CaNO ₃	Nitrate de calcium
Ce	Concentration à l'équilibre
Cu ²⁺	Ions de cuivre
Cu(OH) ₂	Hydroxyde de cuivre
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
H _B	Taux d'humidité brut
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
H _s	Taux d'humidité sec
K	Constante de vitesse
Mg ⁺	Ion de magnésium
MgCl ₂	Chlorure de magnésium
MgSO ₄	Sulfate de magnésium
NaCl	Chlorure de sodium
NaNO ₃	Nitrate de sodium

NaOH	Oxyde de sodium
Pb	Plomb
PbO ₂	Dioxyde de plomb
q	Capacité maximale d'adsorption
R ²	Coefficient de corrélation
Ss	Surface spécifique
Zn	Zinc
ZnO	Oxyde de zinc

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

%	Pourcentage
°C	Degrés celsius
h	Heure
kg	Kilogramme
L	Litre
M	Masse molaire
m ²	Mètre carré
min	Minute
mg	Milligramme
mL	Millilitre
mm	Millimètre
rpm	Rotation par minute

INTRODUCTION

Les métaux existent naturellement dans le sol, l'air et l'eau, sous forme de traces, ce qui explique leurs appellations « éléments traces métalliques ». Ils se trouvent principalement fixés dans des roches. Sous cette forme, ils ne constituent pas un danger. Toutefois, l'érosion et l'exploitation des gisements riches en minéraux causent la dispersion de ces derniers dans l'environnement. Certes l'activité humaine ne crée pas de nouveaux métaux, mais elle est responsable de la libération d'une quantité importante de ces éléments dans l'environnement. Parmi les grandes sources anthropiques (humaines) de rejets de métaux lourds, il y a les industries de papier, les tanneries de cuir, les usines métallurgiques et l'utilisation des produits agricoles.

Les métaux lourds sont des substances chimiques dotées de propriétés particulières qui leur confèrent leur caractère toxique. Ils sont nombreux, mais les plus présents dans le rejet des eaux canadiennes sont le zinc et le cuivre (Environnement et Changement climatique Canada, 2014). Ce dernier est jugé utile, voire indispensable à l'homme à faible dose, mais toxique à des niveaux élevés. Les métaux lourds ont des impacts sur l'être humain, ainsi que sur les autres organismes vivants du règne animal et végétal. Concernant l'être humain, ces derniers s'accumulent et perturbent la fonction des organes vitaux et des glandes tels que le cœur, le cerveau, les reins, les os et le foie (Bechaux, 1978).

Vu leurs toxicités et l'augmentation de leurs utilisations dans les processus industrielles, la contamination des eaux usées par les métaux lourds est devenue un problème environnemental de plus en plus préoccupant. La prise en conscience des problèmes des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères pour réglementer leurs teneurs dans les eaux rejetées par les industries.

Pour atteindre ces teneurs, diverses méthodes physiques et chimiques sont utilisées, telles que la précipitation chimique, la séparation par membrane, l'électrodéposition et l'extraction par solvant. L'adsorption aussi s'est révélée être une technique efficace de traitement des métaux

lourds. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé. Or, son activation et sa régénération, qui sont deux étapes délicates et coûteuses, constituent des facteurs limitants (Chouchane et al., 2011). Dans ce contexte, l'intérêt de trouver des adsorbants renouvelables, non coûteux, abondants et faciles à manipuler s'avère important. En effet, l'efficacité de la technique d'adsorption dépend essentiellement de la nature, du coût, de la régénération et de la disponibilité de l'adsorbant. En vue de remplacer le charbon actif, plusieurs études d'adsorption de métaux sur des bioadsorbants ont été réalisées (Fiset, Blais et Tyagi, 2000). À ce titre, on cite les noyaux de datte et les sciures de bois. Pour l'enlèvement du cuivre des eaux usées les études ont porté essentiellement sur les espèces de bois suivantes : érable (Rahman et Islam, 2009; Yu et al., 2000; 2001), peuplier (Acar et Eren, 2006; Šćiban et Klasnja, 2004), pin (Acemioğlu et Mehmet, 2004), hêtre (Bozić et al., 2009; Witek-Krowiak, 2013) et mansonia (Ofomaja, Unuabonah et Oladoja, 2010).

L'objectif principal de la présente recherche expérimentale est d'évaluer la performance de la sciure d'épinette pour l'enlèvement du cuivre des solutions aqueuses. Le choix d'utiliser la sciure d'épinette et le cuivre se base sur le fait que cette espèce n'était pas testée pour l'enlèvement du cuivre par les travaux antérieurs, et que le cuivre est considéré comme l'un des polluants les plus présents dans les rejets des eaux canadiennes (Environnement et Changement climatique Canada, 2014).

Les objectifs spécifiques de la recherche sont les suivants :

- déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre réactionnel ;
- déterminer l'ordre cinétique et les isothermes que suit l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette ;
- évaluer l'effet des principaux paramètres qui peuvent influencer l'adsorption du cuivre ;
- effectuer des études de désorption et de régénération de la sciure d'épinette ;
- évaluer l'effet de la présence de deux sels (NaCl et MgSO₄) et des métaux lourds (Zn et Pb) sur l'adsorption du cuivre.

Pour atteindre ces objectifs, la présente recherche comporte trois chapitres. Le premier chapitre présente une revue de littérature sur le cuivre et sur le procédé d'adsorption, en précisant la différence entre plusieurs terminologies en relation avec l'adsorption. Le mécanisme, la cinétique et les isothermes d'adsorption sont ensuite présentés. Ce premier chapitre comprend aussi un survol de plusieurs études antérieures sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois qui sont jugées pertinentes pour le présent travail. Au second chapitre, les produits chimiques, les matériels utilisés ainsi que la méthodologie expérimentale sont décrits. Le troisième chapitre expose les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Le dernier chapitre comprend une synthèse et une discussion des résultats obtenus. Cette section permet de conclure sur l'objectif principal émis. Finalement, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, et des recommandations sont ensuite formulées.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

L'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus appliquées pour la séparation et la purification des gaz et liquides (Sun et Meunier, 2003). Elle est utilisée dans différents domaines comme la production des médicaments et le traitement de l'air et l'eau. Dans le domaine de traitement des eaux et des effluents, le procédé d'adsorption est employé pour l'élimination des polluants tels que les métaux lourds et les composés soufrés présents dans la phase liquide.

Ce présent chapitre comprend une présentation des propriétés physicochimique du cuivre et ses impacts sur la santé humaine et l'environnement. Il comprend aussi une revue de l'état de connaissance sur l'aspect théorique des procédés d'adsorption, soit les définitions nécessaires à la compréhension de cet ouvrage, l'aspect cinétique de l'adsorption, les modélisations des isothermes et la régénération des matériaux adsorbants. La deuxième partie de ce chapitre est consacré aux études antérieures sur l'adsorption d'un métal appartenant à la famille des métaux lourds (cuivre) sur un adsorbant naturel qui est la sciure de bois.

1.1 Généralités sur le cuivre

Le Canada compte parmi les principaux producteurs de cuivre. En 1981, le Canada venait au quatrième rang, avec 8,33 pour cent de la production totale (Santé Canada, 1992). C'est la Colombie Britannique et l'Ontario qui sont les deux provinces qui produisent le plus de cuivre (Ressources naturelles Canada, 2012). Les diverses propriétés du cuivre, qui sont abordés en détails plus loin, font de ce métal l'un des métaux les plus utiles. Le cuivre se trouve non seulement dans la croûte terrestre, mais également dans tous les animaux et les plantes sous formes d'oligo-éléments qui sont indispensables à la vie, mais ils peuvent devenir toxiques à des concentrations élevées (Santé Canada, 1992).

1.1.1 Propriétés physicochimiques du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu. C'est un métal de couleur rougeâtre. Son numéro atomique est égal à 29 et sa masse molaire est de $63,57 \text{ g.mol}^{-1}$. Il possède une haute conductivité thermique et électrique, à température ambiante. Le cuivre résiste à la corrosion de l'air et de l'eau. Mais il est attaqué par les acides (Sigg, Behra et Stumm, 2006).

Les modèles pour les eaux naturelles montrent que le cuivre est sous forme de Cu^{2+} jusqu'à un pH de 6 (figure 1.1). Entre pH 7 et 8, il se trouve sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}(\text{CO}_3)^0$. À pH au-dessus de 8, il y a formation du complexe $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Sigg, Behra et Stumm, 2006).

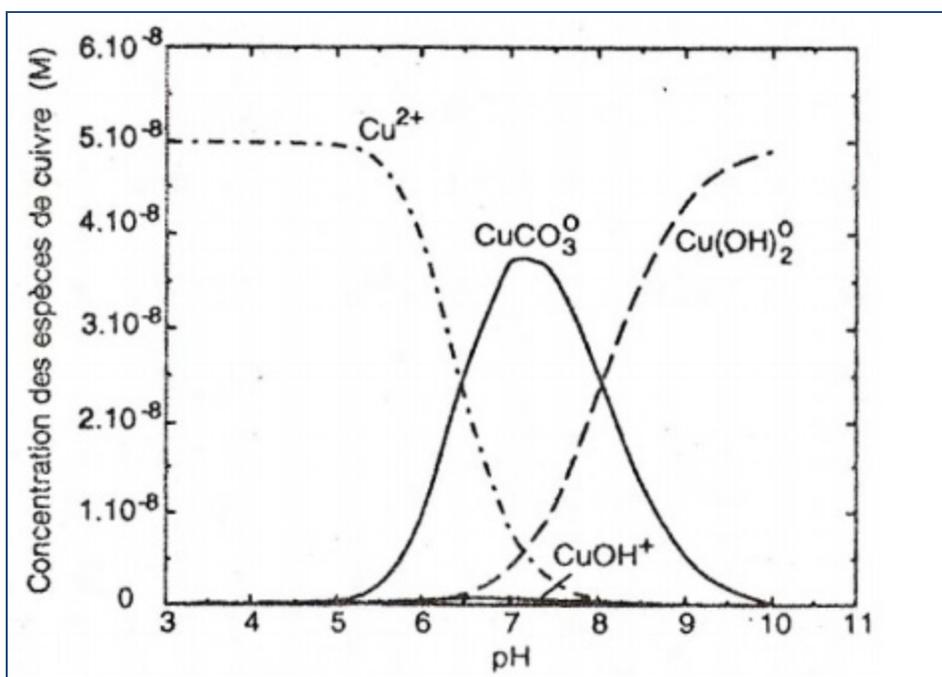


Figure 1.1 : Spéciation du cuivre dans les eaux naturelles

Tirée de Sigg, Behra et Stumm, (2006)

1.1.2 Utilisations

Le cuivre est le deuxième élément le plus utilisé, après le fer (Santé Canada, 1992). Du fait de la grande conductivité métallique, le cuivre est utilisé pour la production de fil électrique et dans la fabrication d'alliages comme le laiton et le bronze. Ses vertus bactéricides et antifongiques et sa résistance à la corrosion justifient son utilisation dans les tuyaux et d'appareillages de plomberie. Il est utilisé dans la fabrication des peintures marines, des ustensiles de cuisine et dans les préparations de pesticides comme fongicide et comme agent antimicrobien (Lenoir, 2011 ; Santé Canada, 1992).

1.1.3 Impact sur la santé humaine et l'environnement

Le cuivre, à très faible dose est un élément essentiel pour le métabolisme humain. Il est nécessaire à de nombreuses réactions enzymatiques, à la synthèse de l'hémoglobine et la fonction immunitaire (Lenoir, 2011 ; Santé Canada, 1992). Toutefois, sa carence entraîne divers troubles cliniques, notamment des problèmes de croissance et des anomalies des tissus chez les nourrissons, ayant souffert d'un manque de cuivre durant la grossesse. Par contre, une absorption trop forte de cuivre provoque une intoxication pouvant causer la détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques. L'ingestion de plus de 15 mg de cuivre s'est révélée toxique pour les humains. Les symptômes d'une intoxication au cuivre se présentent sous forme de nausées et des vomissements, suivis du coma et, éventuellement, de la mort. L'Organisation mondiale recommande un apport quotidien de 30 µg/kg poids corporel par jour (ou 2,1 mg/jour) dans le cas d'un homme adulte et de 80 µg/kg poids corporel par jour pour les nourrissons (Santé Canada, 1992).

Le cuivre est un oligoélément indispensable à la synthèse de la chlorophylle et la croissance des plantes. Il joue un rôle important dans la production de graines, la résistance aux maladies et la régularisation de l'eau. Toutefois à des concentrations supérieures à 5 mol/L, il devient toxique pour les champignons, les algues, les mousses et les microorganismes marins (Santé Canada, 1992). Chez les poissons, le cuivre s'accumule dans le foie et les branchies, causant l'inhibition de la respiration (Daigle, 1984). Dans les milieux aquatiques, la forme

sous laquelle se trouve le cuivre dépend du pH du milieu ainsi que la nature et la concentration des autres formes de cuivre présentes (Santé Canada, 1992).

1.2 Généralités sur l'adsorption et la désorption

1.2.1 Définitions

L'adsorption est un phénomène naturel qui se traduit par l'accumulation des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) à l'interface d'un solide adsorbant via des interactions plus ou moins fortes. L'adsorbât se fixe sur les sites dits "actifs" de l'adsorbant. Parmi les adsorbants les plus courants il est possible de citer : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées, les adsorbants à base de polymères et les bioadsorbants. Le phénomène inverse d'adsorption est appelé désorption. Selon la nature des forces attractives mises en jeu, il existe deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption (Edeline, 1985).

1.2.1.1 Adsorption et désorption

Selon Weber, « *Tout solide est un adsorbant potentiel* ». Le phénomène d'adsorption est serait ainsi pour toutes les surfaces. Dès qu'un liquide ou un gaz est mis en contact d'un solide, il y a une adsorption d'une façon spontanée (Edeline, 1985).

« L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un **adsorbât**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un **adsorbant**. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant » (Sun et Meunier, 2003).

L'adsorption est un phénomène de surface, qu'il ne faut pas confondre avec l'absorption. L'absorption est l'incorporation des molécules de gaz ou liquide dans la totalité du volume du matériau solide (absorbant). L'adsorption et l'absorption peuvent être regroupées dans le terme sorption. La désorption est la transformation inverse de la sorption, par laquelle les molécules sobres se détachent de l'adsorbant (McNaught et Wilkinson, 1997).

L'adsorption est une fixation d'une molécule sur la surface du solide, à l'encontre de l'échange ionique qui engendre la libération d'un ion par le solide appelé échangeur d'ions. Cet ion sera remplacé par un autre présent dans le milieu aqueux (Desjardins, 1997).

1.2.1.2 Chimisorption et physisorption

En se basant sur les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant, l'adsorption peut être physique ou chimique. Dans le cas de l'adsorption physique, les interactions entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant sont assurées par des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques types dipôle et des liaisons d'hydrogène. La physisorption est rapide et réversible. Il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées. Ces molécules peuvent s'accumuler sur plusieurs couches. La chaleur d'adsorption est faible (<20 kcal/mole). Contrairement à la physisorption, l'adsorption chimique est un processus mettant en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes, entre l'adsorbât et l'adsorbant, causant la destruction de l'individualité de l'adsorbât. Elle est relativement lente, irréversible et engendre une modification des molécules adsorbées. Ces molécules s'adsorbent sous forme de monocouche. La chaleur d'adsorption est relativement élevée (entre 20 et 200 kcal/mol) (Hamouch, 2013; Lefort et Valette, 2009; Ricaurte, 2009). Le tableau 1.1 résume les différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau 1.1 Différences entre la physisorption et la chimisorption

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Physique	Chimique
Nature des forces intermoléculaires	Forces de Van der Waals, forces électrostatiques type dipôle, liaison d'hydrogène	Liaison covalente
Individualité des molécules	Conservé	Détruite
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Chaleur d'adsorption	<20 kcal/mole	20 - 200 kcal/mol

1.2.1.3 Adsorbant

Tous les solides sont considérés comme adsorbants, mais ceux utilisés pour l'adsorption industrielle doivent avoir une surface spécifique importante ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$), reflétant une grande porosité. La surface spécifique d'un adsorbant est la surface active totale par unité de masse ou volume. Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux (ayant des pores de tailles $< 2 \text{ nm}$) ou mésoporeux (ayant des pores de tailles allant de 2 à 50 nm). Ils peuvent être naturels ou synthétique et sous forme de granulé, poudre, d'extrudés ou tissu (Koller, 2004).

Les adsorbants industriels les plus utilisés pour le traitement des eaux sont le charbon actif, le gel de silice et la zéolite. Le choix d'un adsorbant dépend principalement de son but d'application. D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques suivantes (Ricaurte, 2009; Sun et Meunier, 2003; Sun, Meunier et Baron, 2005) :

- une capacité d'adsorption importante ;
- une régénération facile ;
- une bonne sélectivité ;
- une cinétique rapide ;
- une bonne résistance mécanique, chimique et thermique ;
- un faible coût.

1.2.2 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption permet la mise en œuvre et l'optimisation d'une opération industrielle qui se base sur le principe d'adsorption. L'optimisation des paramètres qui influence la cinétique permet d'obtenir la cinétique d'adsorption la plus rapide possible. L'adsorption est un phénomène dynamique qui consiste à la diffusion des particules de soluté de la phase liquide (ou gaz) vers une phase solide (particules d'adsorbant), et l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbât.

L'équilibre thermodynamique entre le soluté et l'adsorbant est atteint avec une vitesse qui dépend de la diffusion du soluté de la phase liquide vers la phase solide et l'adsorption proprement dite de ce dernier sur l'adsorbant. Cet équilibre est atteint après un temps de contact qui diffère selon la nature du couple adsorbât-adsorbant. Il est important de tenir compte du temps de contact nécessaire pour que l'équilibre soit atteint.

La cinétique d'adsorption d'un matériau adsorbant peut être modélisée. Parmi les modèles d'adsorption proposée par la littérature, il y a le modèle du pseudo premier ordre et celui du pseudo second ordre (Ettlili, 2008; Sun et Meunier, 2003). Ces modèles seront abordés en détails plus loin.

1.2.2.1 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule en plusieurs étapes : il y a le transfert du soluté du liquide vers l'adsorbant qui se déroule en trois étapes. Ces dernières sont présentées à la figure 1.1. Par la suite, il y a après l'étape d'adsorption proprement dite. Ces quatre étapes contrôlent la cinétique globale de l'adsorption.

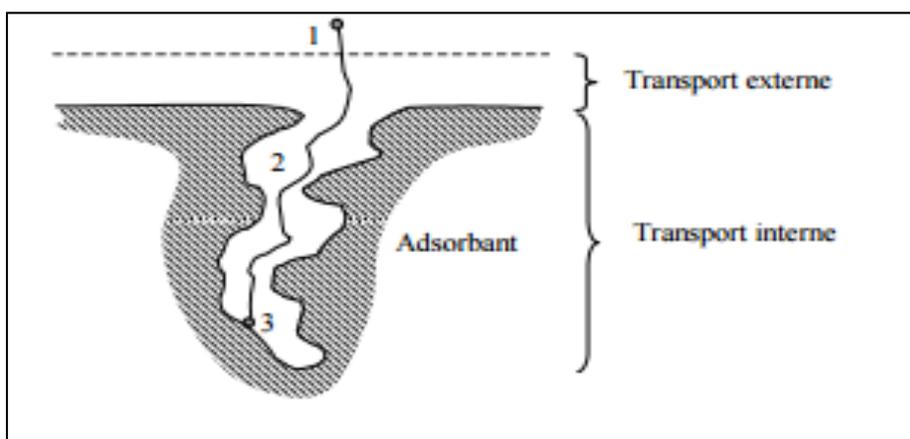


Figure 1.2 Les étapes du transfert d'une molécule vers un adsorbant
Tirée de (Ettlili, 2008)

Les quatre étapes du mécanisme d'adsorption sont :

- le transfert de masse externe : lors de cette étape, l'adsorbât se déplace de la couche externe d'hydratation vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. Cette étape dépend de l'agitation essentiellement (Sun et Meunier, 2003);
- le transfert de masse interne macroporeux : il y a diffusion des molécules de la surface de l'adsorbant vers l'intérieure à travers les macropores (Sun et Meunier, 2003);
- le transfert de masse interne microporeux : lors de cette étape, les molécules sautent entre les sites d'adsorptions à travers les micropores (Sun et Meunier, 2003);
- la cinétique d'adsorption intrinsèque : c'est l'adsorption proprement dite, c'est-à-dire la fixation des molécules sur la surface de l'adsorbant. Pour le cas d'adsorption physique, cette étape est très rapide. La cinétique globale d'adsorption est limitée par l'étape de diffusion du soluté (Ricaurte, 2009).

1.2.2.2 Modèles théoriques de la cinétique d'adsorption

Pour modéliser la cinétique d'adsorption, deux modèles empiriques sont souvent utilisés : pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle du pseudo premier ordre, établi par Lagergren, est la première équation de vitesse décrivant la cinétique d'adsorption d'un couple adsorbât-adsorbant. Elle est basée sur la quantité adsorbée. La vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et celle adsorbée à l'instant t .

L'équation de pseudo premier ordre est décrite selon l'équation 1.1 :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Avec q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

k_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre (1/min)

L'intégration de l'équation pour les conditions initiales $q_t=0$ à $t=0$ donne l'équation 1.2 :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.2)$$

La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre q_e et la constante de vitesse du pseudo premier ordre k_1 sont déterminées à partir de la représentation graphique de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t (Chouchane et al., 2011; Tazerouti et Amrani, 2010).

b) Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse d'adsorption de pseudo second, établi par Blanchard (Chouchane et al., 2011), dépend aussi de la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la cinétique du pseudo second ordre est donnée par l'équation 1.3 :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

Avec q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

q_t : la quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

k_2 : la constante de vitesse du pseudo second ordre (g/mg min)

L'intégration de l'équation (1.3) avec les conditions limites $q_t=0$ à $t=0$ prend la forme linéaire tel que décrit par l'équation 1.4 :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4)$$

Le traçage de $1/q_t$ en fonction du temps t donne une courbe linéaire avec une pente de $1/q_e$ et une ordonnée à l'origine de $1/k_2 q_e^2$.

1.2.3 Équilibre d'adsorption

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude d'adsorption d'un soluté sur un matériau. Le phénomène d'adsorption est décrit en termes d'isothermes. Ces derniers rendent compte la relation entre la quantité adsorbée du soluté et la concentration

de ce dernier dans la phase liquide, sous deux conditions : l'équilibre réactionnel est atteint et les conditions opératoires sont constantes (Desjardins, 1997).

Pour les systèmes liquides solides, les isothermes sont classées par Gills en quatre groupes : types L, type S, type H et type C (Hamouch, 2013). Plusieurs modèles théoriques ont été développés afin d'interpréter les isothermes d'adsorption et de prédire la quantité maximale que peut fixer un adsorbant, à partir d'un nombre limité d'expériences. Parmi ces modèles, on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer Emmett et Teller (BET).

1.2.3.1 Présentation d'une isotherme

Tous les couples adsorbât-adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Pour chaque couple, le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption. C'est une courbe qui représente la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (q_e) et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât dans le milieu liquide, à une température constante (C_e) (Hamouch, 2013; Sun et Meunier, 2003).

La quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre, appelé aussi capacité d'adsorption, est donnée par l'équation 1.5 :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (1.5)$$

Avec q_e : Quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre (mg/g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L)

C_e : Concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

1.2.3.2 Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire la relation mathématique entre la concentration d'adsorbât présente dans la phase liquide et celle présente dans la phase solide, à l'équilibre et à une température constante. Il existe différents profils d'isothermes. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. Selon la pente de la partie initiale de la courbe, les isothermes expérimentales peuvent être subdivisées en quatre classes (figure 1.2) :

- Classe S : les isothermes présentent une cavité tournée vers le haut. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est inférieure à celle entre le solvant et le soluté. C'est la présence des molécules déjà adsorbées qui favorise l'adsorption. Les molécules adsorbées attirent d'autres molécules, par les forces de Van Der Waals, et se tassent les unes contre les autres (Hamouch, 2013).
- Classe L : les isothermes de cette classe présentent une cavité tournée vers le bas, qui indique que plus l'adsorption est importante plus le nombre des sites libres diminue. Ces isothermes sont obtenues quand la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est supérieure à celle entre le solvant et le soluté (Hamouch, 2013; Sun et Meunier, 2003).
- Classe H : les isothermes présentent une partie presque verticale. À basse concentration de soluté dans le solvant, une quantité importante du soluté est adsorbée. Ce type d'adsorption est obtenu lorsque le soluté possède une grande affinité avec l'adsorbant (Hamouch, 2013).
- Classe C : les isothermes montrent une courbe linéaire qui décrit une répartition égale entre la solution et l'adsorbant. La saturation de l'adsorbant n'est alors jamais atteinte (Hamouch, 2013).

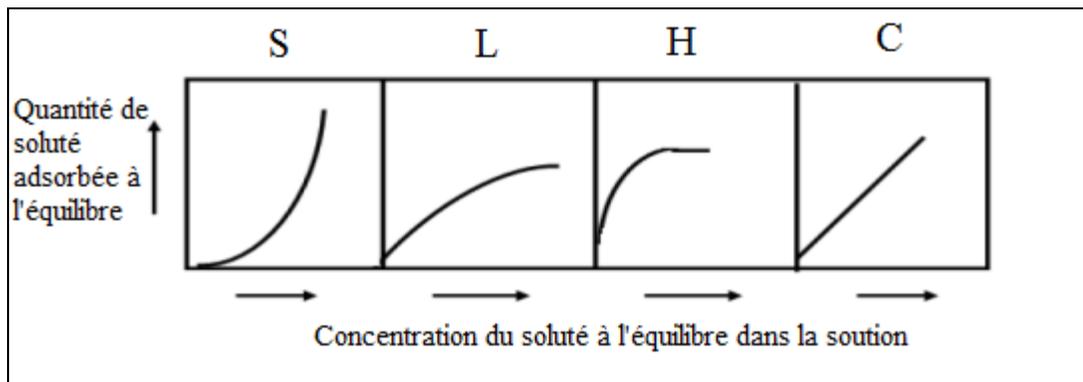


Figure 1.3 Classification des isothermes selon Gills Tirée de (Hamouch, 2013)

1.2.3.3 Modèles théoriques d'isothermes

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques pour caractériser les processus impliqués et de prédire la capacité maximale que possèdent les adsorbants. Parmi les modèles les plus réponsus, on distingue celui de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

a) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir reste l'un des modèles le plus simples pour décrire l'adsorption. Il est dérivé d'un mécanisme cinétique. Le modèle permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau adsorbant et de la constante de vitesse du processus d'adsorption.

Les hypothèses initiales de ce modèle sont :

- la surface d'adsorbant est uniforme ;
- tous les sites actifs sont identiques ;
- les sites actifs ne peuvent fixer qu'une seule molécule de soluté
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- la réaction d'adsorption est réversible
- les molécules adsorbées forment une monocouche

À une température donnée, la quantité de soluté adsorbée (q) est liée à la capacité maximale d'adsorption (q_m), à la concentration du soluté à l'équilibre (C_e) et la constante de Langmuir (b) selon l'équation 1.6 :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (1.6)$$

L'équation (1.6) est linéarisable sous deux formes :

- la première version de Langmuir

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (1.7)$$

En traçant $1/q$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/(bq_m)$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.

- la seconde version de Langmuir

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m} \times C_e + \frac{1}{q_m \times b} \quad (1.8)$$

En traçant C_e/q en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/bq_m$.

Le point faible de ce modèle est de supposer que l'adsorption se fait en une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (Edeline, 1985; Fiset, Blais et Tyagi, 2000; Sun et Meunier, 2003).

b) Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, l'interaction entre les molécules adsorbées est possible. Ce dernier considère que le nombre de sites susceptibles d'adsorber le soluté est illimité.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- la surface de l'adsorbant est hétérogène ;
- possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- les molécules adsorbées forment une multicouche.

L'équation de ce modèle se présente sous la forme :

$$q = K C_e^{1/n_f} \quad (1.9)$$

Avec q: quantité adsorbée par gramme de solide

C_e: concentration du soluté à l'équilibre

K et 1/n_f : des constantes de Freundlich

L'équation est linéarisable sous forme :

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n_f} \times \ln C_e \quad (1.10)$$

En portant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente 1/n_f et d'ordonnée à l'origine $\ln K$ (Edeline, 1985; Sigg, Behra et Stumm, 2006).

c) **Modèle de Brunauer Emmett et Teller (BET)**

L'isotherme de Brunauer Emmett et Teller (BET), proposée en 1933, est une extension du mécanisme de Langmuir à un nombre de couches pouvant aller jusqu'à l'infini. Les auteurs ont adopté les hypothèses semblables à celles émises par Langmuir. La principale différence est que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés (Edeline, 1985; Sun et Meunier, 2003). Le modèle de BET fait intervenir la solubilité du soluté dans le solvant, sous la forme de sa concentration en saturation C_s (Edeline, 1985).

L'équation de ce modèle se présente sous la forme :

$$\frac{c_e}{(c_s - c_e) q} = \frac{1}{K_{BET} q} + \left(\frac{K_{BET} - 1}{K_{BET} q} \right) \times \left(\frac{c_e}{c_s} \right) \quad (1.11)$$

Avec q: quantité adsorbée par gramme de solide

C_e: concentration du soluté à l'équilibre

C_s: concentration du soluté en saturation

K_{BET} : constante de BET

En portant $C_e / (C_s - C_e)$ q fonction de C_e / C_s , on obtient une droite de pente $(K_{BET} - 1) / (K_{BET} - 1)$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_{BET}$ q (Ofomaja, Unuabonah et Oladoja, 2010).

1.2.3.4 Paramètres influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un couple d'adsorbât-adsorbant dépend de plusieurs paramètres. Ces derniers sont liés à la nature de l'adsorbât, à la nature de l'adsorbant ou aux conditions opératoires.

a) Paramètres liés à l'adsorbât :

Les paramètres liés à l'adsorbant sont les suivants :

- la solubilité : « *Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée* » selon la règle de *Lundelius* (Edeline, 1985) ;
- la polarité : Le soluté polaire a plus d'affinité pour celui qui est plus polaire entre le solvant et l'adsorbant (Edeline, 1985) ;

b) Paramètres liés à l'adsorbant :

Les paramètres liés à l'adsorbant sont :

- la concentration : plus la concentration de l'adsorbant augmente plus la capacité d'adsorption est importante ;
- la surface spécifique : la surface spécifique est directement proportionnelle à la capacité d'adsorption. Par définition, la surface spécifique (S_s) est la surface active d'un matériau (A) par unité de masse (M) ou volume (V) apparent de ce matériau (équation 1.11 et 1.12).

$$S_s = \frac{A}{M} \text{ (m}^2\text{/g)} \quad (1.12)$$

$$\text{ou } S_s = \frac{A}{V} \text{ (m}^2\text{/m}^3\text{)} \quad (1.13)$$

La surface spécifique d'un adsorbant dépend de la taille, la forme, l'état de surface et la porosité des particules d'adsorbant. La porosité ou la distribution poreuse reflète la structure interne et la répartition des pores dans l'adsorbant. La surface spécifique augmente avec la diminution de la taille des particules d'adsorbant (figure 1.3), l'augmentation de la rugosité de la surface externe et l'augmentation de la porosité interne des particules d'adsorbants (figure 1.4). Les particules d'adsorbant ayant la forme la plus proche des feuillets ont une surface spécifique importante (Messaoud, 2011).

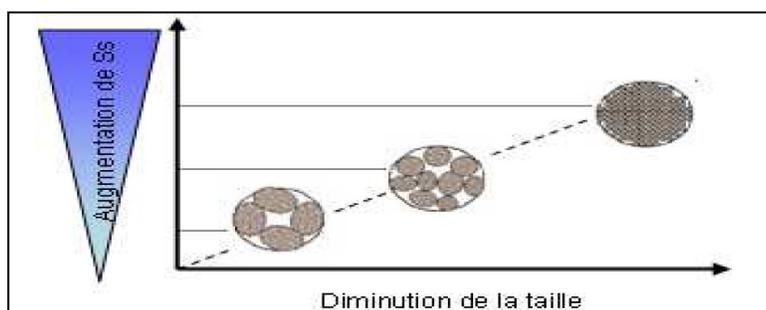


Figure 1.4 Influence de la taille des particules sur la surface spécifique
Tirée de (Messaoud, 2011)

Surface externe	Lisse	a.	b.	c.
	Rugueuse	d.	e.	f.
		Faible	Important	Importante distribués radialement
Réseau de pores intragranulaires				

Figure 1.5 Influence de la rugosité et porosité d'adsorbant sur la surface spécifique
Tirée de (Messaoud, 2011)

a) Conditions opératoires :

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- le pH : l'adsorption est maximale au point isoélectrique. En ce point les liaisons de l'adsorbât avec l'eau sont faibles ;
- la température : l'adsorption est une réaction exothermique. Elle est favorisée par les basses températures ;
- la présence d'interférents : la compétition entre plusieurs espèces, pour occuper les sites actifs présents sur la surface d'adsorbant, cause la réduction de la quantité adsorbée (Boubakhouya, 2010; Koller, 2004; Marsteau, 2005).

1.2.4 Désorption et régénération

La désorption physique est un phénomène réversible. La transformation inverse de l'adsorption est appelée « désorption ». Lors de cette étape, les molécules adsorbées se détachent de la surface d'adsorbant. Une fois les molécules récupérées, elles prennent le nom de « désorbats » (Edeline, 1985).

La régénération de l'adsorbant consiste à récupérer le soluté fixé par l'adsorbant, en un ou plusieurs cycles d'adsorption/désorption (Ettlili, 2008). Cette étape est économiquement importante dans l'industrie d'adsorption, puisqu'elle permet la réutilisation du même adsorbant.

Pour la réutilisation de l'adsorbant, trois méthodes de régénération ont été développées :

- régénération thermique : cette technique consiste à modifier la température de l'adsorbant. Les procédés de régénération thermique sont simples à mettre en oeuvre, mais consomment de l'énergie et conduisent à la perte de l'adsorbant. Ces techniques sont généralement utilisées pour les solutés onéreux (Bechaux, 1978) ;
- régénération à la vapeur : cette méthode est basée sur la modification de la pression totale. Cette technique est réservée aux systèmes gaz-solide étant donné que la

pression d'un liquide est difficile à modifier (Bechaux, 1978; Sun, Meunier et Baron, 2005) ;

- abaissement de la concentration ou phénomène d'élution : cette technique consiste à transférer le soluté de la surface d'adsorbant vers une nouvelle phase (liquide ou gaz), ayant une grande affinité pour l'adsorbât. Elle est généralement utilisée pour les systèmes liquides solides (Sun, Meunier et Baron, 2005).

La perte de performance de l'adsorbant à fixer le soluté après un ou plusieurs cycles d'adsorption/désorption est calculée selon l'équation 1.13 (Grimm et al., 2008):

$$p = \frac{q_{des\ 1}}{q_{ad\ 1}} \times 100 - \frac{q_{des\ n}}{q_{ad\ n}} \times 100 \quad (1.14)$$

Avec p : la perte de performance (%)

$q_{ad\ 1}$: la quantité adsorbée à l'équilibre lors du premier cycle (mg/g)

$q_{des\ 1}$: la quantité désorbée à l'équilibre lors du premier cycle (mg/g)

$q_{ad\ n}$: la quantité adsorbée à l'équilibre lors du dernier cycle (mg/g)

$q_{des\ n}$: la quantité désorbée à l'équilibre lors du dernier cycle (mg/g)

1.3 Adsorption du cuivre sur la sciure de bois

Cette partie du rapport présente les travaux antérieurs concernant l'adsorption du cuivre sur différents types de sciures de bois. Avant son utilisation, la sciure de bois est généralement caractérisée. Cette caractérisation consiste à déterminer la granulométrie des particules de sciure ainsi que le poids d'eau et de matière minérale contenu dans la sciure. Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption du cuivre, les chercheurs ont étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que la régénération de la sciure de bois. Cette partie du rapport comprend aussi une comparaison des capacités d'adsorption de différents types de sciures de bois.

1.3.1 Caractérisation de la sciure de bois

1.3.1.1 Granulométrie

L'analyse granulométrique des particules de sciures consiste à déterminer les tailles et les proportions respectives des particules d'un échantillon. La méthode consiste à séparer les particules selon la taille en utilisant une série de tamis superposés (essai de granulométrie (Javadi, 2012)).

1.3.1.2 Taux d'humidité

Le taux d'humidité de la sciure de bois est un rapport exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans l'adsorbant par la masse de ce dernier soit sec ou humide. Il est exprimé en pourcentage (Deglise et Donnot, 2004; Hamouch, 2013).

$$H_S = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100 \quad (1.15)$$

$$H_B = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{humide}} \times 100 \quad (1.16)$$

Avec H_S : taux d'humidité sec (%)

H_B : taux d'humidité brut ou sec (%)

m_{sec} : masse d'adsorbant après le séchage (g)

m_{humide} : masse d'adsorbant avant le séchage (g)

1.3.1.3 Taux de cendre

Le taux de cendre permet de connaître la part de matière minérale contenue dans un adsorbant. Il est exprimé en pourcentage (Hamouch, 2013).

$$C = \frac{m_{cendres}}{m_{sec}} \times 100 \quad (1.17)$$

Avec C : taux de cendre (%)

$m_{cendres}$: masse d'adsorbant après le séchage (g)

m_{sec} : masse des cendres (g)

1.3.2 Cinétique d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois

1.3.2.1 Temps d'équilibre

Dans les études présentées dans la littérature, les rendements d'adsorption maximaux du cuivre sur la sciure de bois sont, généralement, obtenus après un temps de contact assez court, allant de 5 min à 3 h. Les travaux Larous et al. (2005) sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois (essence d'arbre non identifié), ont montré que 5 min sont suffisantes pour que l'équilibre soit atteint (capacité d'adsorption maximale est de 1,5 mg/g). Lors de leurs études d'adsorption du cuivre sur la sciure de tilleul, hêtre et peuplier, Božić et al. (2009) ont montré que l'adsorption maximale (7-8 mg/g) est obtenue après 20 min de temps de contact pour les trois types d'arbres (Božić et al., 2009). De même, Witek-Krowiak (2013) ont montré qu'un temps de contact de 20 min est nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ces chercheurs ont utilisé un temps de contact de 20 min pour étudier les effets d'autres paramètres sur l'adsorption du cuivre sur la sciure d'hêtre.

Par ailleurs, un temps de contact plus long a été trouvé par Rahman et al. 2009 et Ajmal et al. (1998). Rahman et al. 2009 ont montré que 82 % (2.06 mg/g) du cuivre, qui correspond à la quantité maximale adsorbée par la sciure de l'érable, est obtenu après un temps de contact de 1 h. Lors de leurs études sur l'adsorption du cuivre sur la sciure du manguier, Ajmal et al. (1998) ont trouvé qu'un temps de contact de 1 h est nécessaire pour atteindre l'équilibre (capacité d'adsorption maximale est de 10,2 mg/g). Par la suite, les chercheurs ont adopté le temps de contact de 1.5 h pour poursuivre leurs expériences. Šćiban et Klasnja (2004), en étudiant l'adsorption du cuivre sur la sciure de peuplier, ont montré qu'il fallait un temps de contact de 3 h pour que l'équilibre soit atteint. De même, Yu et al. (2001) ont démontré qu'après 3 h de temps de contact les rendements maximaux d'adsorption du cuivre sur la sciure de l'érable sont atteints (90 %) (Šćiban et Klasnja, 2004).

1.3.2.2 Modèles cinétiques théoriques : ordre d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert de la molécule à adsorber vers l'adsorbant peuvent être déterminés à partir de l'étude de la cinétique d'adsorption. Pour ce faire, plusieurs chercheurs ont essayé de déterminer l'ordre que suit l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois.

Les travaux effectués par Grimm et al. (2008) ont montré que la cinétique d'adsorption du cuivre par la sciure du bouleau est lente et suit convenablement le modèle du pseudo second ordre ($R=0.996$). La capacité d'adsorption maximale est de 4,9 mg/g. Ils ont montré aussi que la constante de vitesse (k) et la capacité maximale d'adsorption (q) dépendent de la concentration initiale du cuivre dans la solution. De même, Božić et al. (2009) ont trouvé que l'adsorption du cuivre par la sciure de peuplier obéit au pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0.999 et la capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de 1.9 mg/g.

Witek-Krowiak (2013) ont appliqué les modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre sur l'adsorption du cuivre par la sciure du hêtre. Ils ont montré que le pseudo second ordre est plus favorable et que la capacité d'adsorption maximale est de 24,6 mg/g. Pour des concentrations initiales en cuivre allant de 20 à 200 mg/L, le coefficient de corrélation est égal ou supérieur à 0.994. Witek-Krowiak (2013) a trouvé aussi que l'augmentation de la concentration initiale en cuivre engendre l'augmentation de la capacité d'adsorption et la diminution de la constante de vitesse. La diminution a été expliquée par la limite de diffusion du cuivre vers la surface et les pores de l'adsorbant.

1.3.3 Équilibre d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois

1.3.3.1 Isothermes d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois

Afin de définir le modèle théorique d'isotherme que suit l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois, les chercheurs ont utilisé les résultats expérimentaux et l'ont appliqué sur différents modèles théoriques comme Freundlich, Langmuir et BET.

Les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du cuivre sur la sciure de pin suivent le modèle de Freundlich, avec une constante de corrélation R de l'ordre de 0.99 et une capacité maximale d'adsorption de 0.38 mg/g (Srinivasa Rao et al., 2006). De même, Ajmal et al. ont montré que l'adsorption optimale du cuivre sur la sciure de manguier suit mieux le modèle de Freundlich que celui de Langmuir, avec une constante de corrélation R de l'ordre de 0.99.

Les essais de Rahman et al.(2009) ont montré que les modèles de Langmuir et Freundlich sont favorables pour l'adsorption du cuivre sur la sciure d'érable. Toutefois, ils ont déduit que le modèle de Langmuir décrit mieux cette adsorption. La capacité maximale d'adsorption obtenue par ce dernier est de 9.2 mg/g. Les études d'Ofomaja et al. (2010) sur l'adsorption du cuivre sur la sciure de *Mansonia* ont montré que le modèle de Langmuir simule mieux l'adsorption que les modèles de Freundlich et BET.

Les essais d'adsorption du cuivre sur la sciure du bouleau sont en accord avec le modèle de Langmuir ($R=0.997$). De même, Božić et al., 2009 ont trouvé que l'adsorption du cuivre par la sciure de peuplier suit le modèle de Langmuir (Božić et al., 2009). Quant à Yu et al. (2001), leurs études ont montré qu'un gramme de sciure d'érable peut fixer 1.79 g de cuivre selon les modèles de Langmuir et Freundlich. Larous et al. (2005) ont aussi montré que l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois est favorable à la fois au modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

1.3.3.2 Paramètres influençant l'équilibre d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois

À l'état d'équilibre, il existe différents facteurs qui peuvent influencer la répartition des ions de cuivre entre la phase liquide et la phase solide, notamment la concentration initiale de la sciure ou le cuivre, le pH et la granulométrie.

a) Effet de la concentration initiale en sciure

Pour une concentration initiale en cuivre de 25 mg/L et un pH de l'ordre de 5, Rahman et al. (2009) ont montré que l'augmentation de la concentration de la sciure (de 0.5 à 10 g/L) entraîne la hausse du taux d'enlèvement du cuivre. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des sites d'adsorption disponibles qui est directement liée à l'augmentation de la quantité de sciure introduite. Rahman et al. (2009) ont prouvé aussi qu'à partir d'une certaine concentration de sciure (10 g/L), le taux d'enlèvement du cuivre augmente, mais d'une façon très faible. Ce phénomène est expliqué par à l'atteinte d'un équilibre entre la phase liquide et la phase solide (Rahman et Islam, 2009). Les travaux effectués par Božić et al. (2009) confirment ces résultats trouvés. Puisque leurs études ont montré que pour une concentration initiale en cuivre de 200 mg/L et un pH de l'ordre de 5.1, la hausse de la concentration de la sciure de Teck (de 2 à 40 g/L) entraîne l'augmentation du taux d'enlèvement jusqu'à atteindre 90 % (Božić et al., 2009).

b) Effet de la concentration initiale en cuivre

Les études effectuées par Larous et al. (2005) ont montré que, pour une concentration initiale de sciure de 10 mg/L et un pH de l'ordre de 6.25, la hausse de la concentration initiale de cuivre (de 1 à 25 mg/L) entraîne la diminution du taux d'enlèvement (de 90.4 à 70.84 %) (Larous, Meniai et Lehocine, 2005). Ceci a été aussi observé par Rahman et al. (2009). Ces derniers ont trouvé que, pour une concentration de 10 g/L de sciure (érable, 0.297-0.841 mm), la hausse de la concentration du cuivre de 5 à 100 mg/L entraîne la diminution de taux d'enlèvement de 85.5 à 62.5 %.

Par contre, la hausse des concentrations du cuivre augmente la capacité d'adsorption du cuivre par unité de masse de sciure. Ce constat a été observé entre autres dans l'étude de Larous et al. (2005) portant sur l'adsorption du Cu^{2+} sur les particules de sciure de bois ayant la taille moyenne de 0.331 mm et dans les travaux de Božić et al. (2009), consacrés à l'étude d'adsorption du cuivre, zinc et nickel sur la sciure de Teck (taille des particules <0.4 mm). Selon Larous et al. (2005), l'augmentation de la concentration initiale en cuivre de 1 à 25 mg/L entraîne l'augmentation de la capacité d'adsorption du 0,2 à 3,7 mg/L. D'après les travaux Larous et al. (2005), l'augmentation de la concentration initiale en cuivre de 0,01 à 0,2 mg/L entraîne l'augmentation de la capacité d'adsorption du 0,2 à 0,7 mg/L.

c) Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption du cuivre, en utilisant la sciure de l'érable comme adsorbant, a été examiné par Yu et al. (2000) et Rahman et al. (2009). Lors de leurs études, Yu et al. (2000) ont prouvé que, pour une concentration initiale de cuivre de 10 mg/L et une concentration initiale en sciure de 10 g/L, le taux d'enlèvement du cuivre augmente progressivement de 0 à 92% en augmentant le pH de 2 à 7. Toutefois, à partir d'un pH de l'ordre de 8 le taux d'enlèvement du cuivre diminue de 93 à 80 %. Le pH optimal d'adsorption enregistré est de 7 (Yu et al., 2000). Ce même phénomène a été observé par Rahman et al. (2009). Ces derniers ont montré que pour une concentration initiale en cuivre de 25 mg/L et une concentration initiale en sciure de 10 g/L, à pH 2, le taux d'enlèvement du cuivre est faible (28,7 %). Mais plus le pH augmente plus le taux d'enlèvement du cuivre augmente et atteint 83,2 % à pH 4. Le pH optimal noté par Rahman et al. (2009) est entre 5 et 6. À partir du pH de l'ordre de 7, le taux d'enlèvement du cuivre diminue.

L'augmentation du taux d'enlèvement du cuivre en augmentant le pH peut être expliquée par la baisse de compétition entre les ions H^+ et les ions Cu^{2+} pour les sites fonctionnels. Par contre la diminution du taux d'enlèvement, en atteignant un certain pH (8 pour les études Yu et al. (2000) et 7 pour les études Rahman et al. (2009) est dû à la précipitation des ions Cu^{2+} en $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Cette explication a été aussi confirmée par Ofomaja et al. (2010). Ces derniers ont trouvé que, pour une concentration initiale en cuivre de 120 mg/L et une concentration

initiale en sciure (*Mansonia*) de 1 g/L, à pH faible (pH de l'ordre de 2), la capacité d'adsorption du cuivre est faible (3,7 mg/g). Toutefois, en augmentant le pH, la capacité d'adsorption augmente et atteint 20,2 mg/g à pH=6 (pH optimal).

d) Effet de la granulométrie

Les travaux effectués par Šćiban et Klašnja (2004) sur l'adsorption du cuivre par les sciures de peuplier ont montré que pour différentes concentrations initiales en cuivre (de 5 à 200 mg/L), plus le diamètre des particules de sciure est petit plus l'adsorption du cuivre est grande. Les diamètres des particules de sciures utilisées lors de leurs études sont de 0.1 à 0.25 mm, de 0.25 à 0.5 mm et de 0.5 à 1 mm (Šćiban et Klasnja, 2004). Ces résultats corroborent avec celles trouvées par Ajmal et al 1998. Ces derniers ont évalué l'adsorption du cuivre par les sciures de l'arbre de *Magnifera indica*. Ils ont trouvé que, pour une concentration initiale en cuivre de 17,0 mg/L, un pH 6 et une concentration de sciure de 10 g/L, la diminution du diamètre des particules de sciure de 500 à 100 µm entraîne l'augmentation de la capacité d'adsorption du cuivre (0,699 à 1,38 mg/g). Ce phénomène a été expliqué par l'augmentation de la surface spécifique en diminuant le diamètre des particules (Ajmal, Khan et Shakeel Ahmad, 1998). Par contre Božić et al. (2009) ont trouvé que la diminution du diamètre particules de tilleul n'a aucun effet sur le taux d'adsorption du cuivre. À pH 5.1, une concentration initiale en cuivre de 0,2 g/L et une concentration initiale en sciure de 20 g/L le taux d'adsorption reste constant (78 %), malgré la diminution du diamètre des particules de 1 à 0,2 mm. Selon Božić et al. (2009), ceci peut être expliqué par la forme des particules de sciures (sous forme d'écailles). Grâce à cette forme, les particules ont développé une surface spécifique importante : une surface externe (qui est due à la forme d'écaille) et une surface interne (qui est due à la porosité des particules). Ainsi la diminution du diamètre des particules n'affecte pas l'adsorption du cuivre par la sciure de tilleul.

1.3.4 Comparaison des capacités d'adsorption de différents types de sciure de bois

La capacité maximale d'adsorption du cuivre sur différents types de sciure de bois a fait l'objet de plusieurs études. Le tableau 1.2 présente quelques capacités maximales

d'adsorption du cuivre par différents types de sciure de bois, n'ayant pas subi de traitement chimique.

Tableau 1.2 Comparaison des capacités maximales d'adsorption du cuivre par différent type de sciure de bois

Type de sciure	Taille des particules de sciure (mm)	pH	Concentration initiale en cuivre (mg/L)	Concentration initiale en sciure (g/L)	Température (°C)	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)	Référence
Pin (<i>Pinus brutia</i>)	< 0,149	5,5	12,7-25,4	8	30	0,38	(Acemioğlu et Mehmet, 2004)
Bouleau (<i>Betulas</i>)	0,5-1,1	5,5	5-50	5	22	4,90	(Grimm et al., 2008)
Mansonia (<i>mansonia altissima</i>)	0,150-0,400	6,0	60-140	2	25	42,4	(Ofomaja, Unuabonah et Oladoja, 2010)
Méranti	0,100-0,150	6,0	1-200	5	30	32,1	(Ahmad et al., 2009)

1.3.5 Désorption du cuivre et régénération de la sciure de bois

Plusieurs études ont été menées sur la désorption du cuivre à partir de la sciure de bois. Larous et al. (2005) ont étudié la désorption du cuivre à partir de la sciure de bois en utilisant différents éluants : NaCl, NaNC₃, HNO₃, HCl et un mélange de NaCl et HCl. Il s'est avéré que NaCl (0,2 M) est le meilleur éluant, avec un taux de désorption de 33,8 %.

Quant à Yu et al., (2001), leurs expériences portent sur la désorption du cuivre à partir de la sciure d'érable, en utilisant le HNO₃ comme éluant. Pour une concentration initiale de cuivre de 5 mg/L et une concentration initiale en sciure de 20 g/L, le taux d'adsorption trouvé est de 94,2 % et le taux de désorption est de 98,3%. Yu et al. (2001) ont montré que l'augmentation de la concentration initiale du cuivre (de 5 à 50 mg/L) entraîne l'augmentation de la capacité d'adsorption (de 0.24 à 2.38 mg/g) et la diminution du taux de désorption (de 98,3 à 97,3 %). Yu et al., (2001) ont également étudié la régénération de la sciure de l'érable. La sciure ayant subi seulement une désorption (pas de traitement) a été mise en contact avec une solution de

cuivre. Le taux d'adsorption trouvé est de 94,4 %. De plus, la sciure ayant subi une désorption puis un traitement a été mise en contact avec une solution de cuivre. Le taux d'adsorption est légèrement meilleur (97 %). Le traitement consistait à laver la sciure ayant subi la désorption avec l'eau distillée plusieurs fois, puis la sécher au four à 101°C (Yu et al., 2001).

Shukla et Pai, (2005) ont étudié la désorption du cuivre à partir de la sciure de Teck, en utilisant le HCl comme éluant (0,25 N). Pour une concentration initiale en cuivre de 73 mg/L et une concentration initiale en sciure de 25 g/L, le taux d'adsorption obtenu est de 61 % et le taux de désorption s'établit 97,7%. À part l'étude de la désorption du cuivre, Shukla et Pai, (2005) ont aussi étudié la régénération de la sciure de Teck. La sciure ayant subi seulement une désorption (pas de traitement) a été mise en contact avec une solution de cuivre (73 mg/L). Le taux d'adsorption obtenu est de 31,1 % (Shukla et Pai, 2005). Quant à Yue et al. (2001) ils ont trouvé que le traitement de la sciure ayant subi une désorption améliore le taux d'adsorption (61,8 %). Le traitement consiste à mettre en contact la sciure avec une solution de NaOH (0,5 g/L). Ainsi, l'utilisation d'un régénérant améliore le taux d'adsorption de la sciure de bois lors de la réutilisation de cette dernière.

Les études de Witek-Krowiak (2013), portant sur l'adsorption du cuivre par la sciure d'hêtre en utilisant différents éluant (eau, EDTA 0.1M, HCl 0.1M, HNO₃ 0.1M), ont montré que le HCl est le meilleur éluant pour désorber le Cu²⁺ (taux de désorption = 98.9 %). Ces résultats ont été trouvés en mettant 0.2 g de sciure chargée de cuivre dans 100 mL de chaque éluant, pendant 1h (Witek-Krowiak, 2013).

Vu l'importance de la réutilisation de l'adsorbant, Witek-Krowiak (2013) a évalué la régénération de ce dernier. Quatre cycles d'adsorption/désorption ont été effectués. Ce dernier a montré que plus le nombre de cycles augmente, plus le taux d'adsorption du cuivre diminue, mais cette diminution ne dépasse pas les 30 %. Cette diminution est expliquée par la formation de liaison chimique, irréversible, entre les métaux et les groupes fonctionnels de la sciure de bois.

1.3.6 Interférences

1.3.6.1 Effet de la salinité du milieu

L'effet de la salinité du milieu a été étudié par Larous et al. (2005). La sciure de bois (5 g/L) a été mise en contact avec une solution contenant du Cu^{2+} (10 mg/L) et NaCl (0,05 à 0,8 g/L). Les chercheurs ont remarqué que plus la concentration en NaCl augmente plus le taux d'adsorption du cuivre diminue (de 71,2 à 49,7 %). Ce phénomène a été expliqué par la compétition entre les cations Cu^{2+} et Na^+ sur les sites actifs de la sciure.

Ajmal et al. (1998) ont aussi étudié l'effet du sel NaCl sur l'adsorption du cuivre. Pour une concentration initiale en cuivre de 17,05 mg/L et une concentration initiale de 10 g/L de sciure d'arbre du manguier, l'augmentation de la concentration de NaCl de 5 à 100 g/L a entraîné la diminution du taux d'adsorption du cuivre de 81 à 10 %. Par contre, à partir de 100 g/L de NaCl, le taux d'adsorption du cuivre a augmenté et a atteint 85 %. Ainsi, le NaCl a réagi comme un régénérant. Selon Ajmal et al. (1998) le mécanisme peut-être décrit selon les équations 1.17 et 1.18.



Witek-Krowiak (2013) a étudié l'effet de la présence de NaCl et de MgCl_2 sur l'adsorption du cuivre par la sciure d'hêtre. Pour une concentration initiale de sciure de 5 g/L et une concentration initiale en cuivre de 20 g/L, l'augmentation de la concentration de sel entraîne la diminution du taux d'adsorption du cuivre (pour une concentration de 50 mg/L du sel, le taux d'adsorption du cuivre a diminué de 7,1 % en présence de NaCl et 7,3 % en présence de MgCl_2). Quant à Ofomaja et al. (2010), ils ont évalué l'effet de la présence de NaNO_3 et CaNO_3 sur l'adsorption du cuivre par la sciure de *Mansonia*. Pour une concentration initiale en sciure de 2 g/L, une concentration initiale en cuivre de 120 mg/L et une concentration de sel de 0,001 M, le taux d'adsorption du cuivre a diminué de 5,97 % en présence NaNO_3 et de

11,9 % en présence de CaNO_3 . Pour les mêmes concentrations en cuivre et sciure et en présence de 0,1 M de sel, le taux d'adsorption a diminué de 20,5 % en présence NaNO_3 de et de 22,6 % en présence de CaNO_3 .

1.3.6.2 Effet de la présence d'un métal

Ofomaja et al. (2010) ont étudié l'adsorption du cuivre par la sciure de *Mansonia* en présence du Pb dans la solution. Ils ont trouvé que pour une concentration initiale en cuivre de 60 mg/L et une concentration initiale en sciure de 2 g/L, l'augmentation de la concentration de Pb de 0 à 140 mg/L entraîne la diminution du taux d'adsorption du 86,3 à 55,9 %. Ils l'ont expliqué par la compétition des cations Cu^{2+} et Pb^{2+} sur les sites actifs de l'adsorbant.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

La revue bibliographique a permis de cerner préliminairement les principaux paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption du cuivre sur différents types de sciure de bois. Pour évaluer l'effet de ces paramètres sur l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette, différents matériels et produits ont été utilisés. Le présent chapitre présente le matériel et les produits employés ainsi que la méthodologie suivie pour l'étude de l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette.

2.1 Matériel et produits utilisés

2.1.1 Produits utilisés

Le tableau 2.1 présente les différents produits utilisés pour l'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois.

Tableau 2.1 Produits utilisés pour l'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois

Nom du produit	Détails
Sciure de bois	La sciure de bois d'épinette a été acquise de la scierie « <i>Bertrand Denis</i> ». C'est la sciure d'épinette, issue d'une première transformation
Chlorure de cuivre (CuCl ₂)	Anachemia,
Réactif de cuivre CuVer®	HACH, réactif en sachet de poudre pour la détermination du cuivre selon la méthode bicinchoninate
Acide chlorhydrique (HCl)	Anachemia, pureté 38 %
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Anachemia, 10 N
Chlorure de sodium (NaCl)	Fischer scientifique, pureté 99.9 %
Sulfate de magnésium (MgSO ₄)	Anachemia, pureté 98 %
Acide acétique (CH ₃ COOH)	Fischer scientifique, pureté 99.7 %

Acétate de sodium (CH ₃ COONa)	Fischer scientifique anhydre
Oxyde de plomb (PbO ₂)	Anachemia, pureté 97 %
Oxyde de zinc (ZnO)	Anachemia, pureté 99 %

2.1.2 Instrumentations

L'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois a nécessité l'utilisation d'un pH-mètre, un agitateur et un spectromètre. Le tableau 2.2 présente les caractéristiques de ces derniers.

Tableau 2.2 Matériel utilisé lors de l'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois

Instrument	Détails
pH-mètre	OAKTON®, préalablement calibré par trois solutions tampons
Agitateur	HS-4 STIRRER, PHIPPS & BIRDS
Spectromètre	Visible, HACH, DR-2700

2.2 Méthodologie

2.2.1 Caractérisation de la sciure d'épinette

2.2.1.1 Analyse physico-chimique

a) Granulométrie

Après l'homogénéisation de la sciure, un échantillon de 30 g est prélevé. Ce dernier est placé dans le tamis possédant les plus grandes mailles (4 mm), puis il est tamisé. Le refus obtenu est collecté et pesé. La même opération est effectuée pour les quatre autres tamis. Pour le cinquième tamis, le passant est récupéré et pesé. Cette opération est répétée trois fois. Les caractéristiques des tamis utilisés sont présentées au tableau 2.3.

Tableau 2.3 Caractéristiques des tamis utilisés pour l'analyse granulométrique de la sciure de bois

Tamis	Taille des mailles (mm)	Marque
1	4,0	Canadian Standard Sieve Series, CE TYLER
2	2,5	Laboratory Test Sieve, ENDECOTTS LTD
3	2,0	Canadian Standard Sieve Series, CE TYLER
4	0,85	U.S.Standard Sieve Series, DUAL MANUFACTURING CO.
5	0,15	U.S.Standard Sieve Series, DUAL MANUFACTURING CO.

b) Taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité sec de la sciure de bois, un creuset vide a été pesé (m). Puis une masse ($m_{\text{humide}}=1$ g) de sciure est introduite dans le creuset. L'échantillon est placé dans une étuve à 105°C , jusqu'à ce que le poids de l'échantillon demeure constant. L'échantillon est refroidi au dessiccateur puis pesé de nouveau (m_e). La masse (m_{sec}) est la masse d'adsorbant sec dans le creuset ($m_{\text{sec}}=m_e-m$). Cette opération est répétée deux fois.

c) Taux de cendre

Pour déterminer le taux de cendre, il faut peser une nacelle de calcination (COORS USA 8) à vide (m). Une masse ($m_{\text{se c}}=1$ g) de sciure sèche est ensuite pesée, puis transférée dans la nacelle. La nacelle est placée à l'étuve à 300°C . La température de l'étuve est augmentée de 150°C à chaque 15 min jusqu'à atteindre 600°C . Après 45 min, l'échantillon (m_e) est refroidi au dessiccateur puis pesé de nouveau. Le poids (m_{cendres}) est le poids des cendres sans la nacelle ($m_{\text{cendres}}=m_e-m$). Cette opération est répétée deux fois.

2.2.1.2 Analyse acido-basique

Pour déterminer le caractère acido-basique de la sciure d'épinette, il faut suivre le changement de pH d'une solution constituée de 10 g de la sciure de bois (0.850-2 mm) et un litre d'eau distillée, pendant 24 h. Les mesures de pH sont effectuées par le pH-mètre.

2.2.2 Adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

Les essais d'adsorption de cuivre par la sciure d'épinette sont réalisés en cuvée batch.

2.2.2.1 Étude des isothermes et cinétique

Pour déterminer l'isotherme et la cinétique d'adsorption du cuivre par la sciure de bois, quatre solutions sont préparées, comme le montre le tableau 2.4. L'ensemble de la sciure de bois et de la solution de cuivre sont mélangés pendant 24 h avec l'agitateur (Figure 2.1).

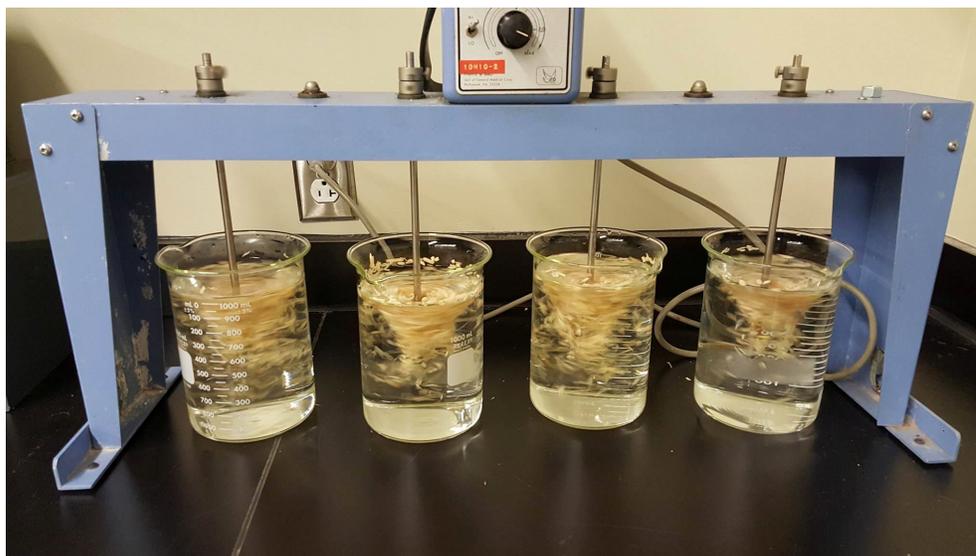


Figure 2.1 Agitateur utilisé lors de l'étude d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

Le pH des solutions n'est pas ajusté et il est mesuré à l'aide du pH-mètre. Des prélèvements d'échantillons (10 mL) sont effectués à des intervalles de temps prédéfinis. Pour déterminer la concentration en cuivre dans ces échantillons, ces derniers sont filtrés, puis analysés par le

spectromètre. Les prélèvements des échantillons sont effectués aux temps, 0.25, 0.5, 1, 3, 18, 20 et 24 h.

Tableau 2.4 Solutions préparées pour l'étude d'isothermes et la cinétique d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette

Solution	1	2	3	4
Sciure	10 g sciure (0,85 -2 mm)			
[Cu] (mg/L)	6	12	24	28
Température (°C)	Ambiante (22,5)			
Agitation (rpm)	170			

2.2.2.2 Paramètres influençant l'équilibre d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

a) Effet de la concentration initiale en cuivre

L'effet de la concentration initiale du cuivre sur son adsorption de ce dernier par la sciure de bois est étudié avec quatre solutions de cuivre, ayant des concentrations différentes, comme le montre le tableau 2.5. La sciure de bois et la solution de cuivre sont mélangées pendant 24 avec l'agitateur. Le pH des solutions n'est pas ajusté. Des prélèvements d'échantillons (10 mL) sont effectués à des intervalles de temps prédéfinis (0.25, 0.5, 1, 3, 18, 20 et 24 h). Ces échantillons sont filtrés puis analysés par le spectromètre pour déterminer la concentration en cuivre dans le filtrat

Tableau 2.5 Solutions préparées pour l'étude de l'effet de la concentration initiale du cuivre sur l'adsorption de ce dernier

Solution	1	2	3	4
Sciure	10 g (0,85 -2 mm)			
[Cu] (mg/L)	6	12	24	28
Température (°C)	Ambiante (22,5)			
Agitation (rpm)	170			

b) Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette est étudiée avec cinq solutions de cuivre de pH différents, comme le montre le tableau 2.6. L'ensemble de la sciure de bois et de la solution de cuivre sont mélangées pendant 24 h avec l'agitateur. Le pH est ajusté au moyen des solutions NaOH et HCl de concentration 1N. Des prélèvements d'échantillons (10 mL) sont effectués à des intervalles de temps prédéfinis (0.25, 0.5, 1, 3, 18, 20 et 24 h). Ces échantillons sont filtrés puis analysés pour déterminer la concentration en cuivre dans le filtrat.

Tableau 2.6 Solutions préparées pour l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du cuivre

Solution	1	2	3	4	5
Sciure	10 g (0,85 -2 mm)				
[Cu] (mg/L)	12				
Température (°C)	Ambiante (22,5)				
Agitation (rpm)	170				
pH initial	2.07	4	5	6.33	9.13

c) Effet de la granulométrie

Pour étudier l'influence de la taille des particules d'adsorbant sur la quantité du cuivre adsorbée par unité de masse d'adsorbant, quatre solutions de cuivre sont préparées. Pour chaque solution, 10 g de sciures d'épinette est ajouté. Pour les trois solutions, la granulométrie des particules d'adsorbant est différente, comme le montre le tableau 2.7.

L'ensemble de la sciure de bois et de la solution de cuivre sont mélangés pendant 24 h avec l'agitateur. Le pH des solutions n'est pas ajusté. Des prélèvements d'échantillons (10 mL) sont effectués à des intervalles de temps prédéfinis (0.25, 0.5, 1, 3, 18, 20 et 24 h). Ces échantillons sont filtrés puis analysés pour déterminer la concentration en cuivre dans le filtrat.

Tableau 2.7 Solutions préparées pour l'étude de l'effet de la granulométrie des particules des sciures sur l'adsorption du cuivre

Solution	1	2	3
Sciure	10 g		
	0,15-0,85 mm	0,85-2 mm	2-2,5 mm
[Cu] (mg/L)	12		
Température (°C)	Ambiante (22.5)		
Agitation (rpm)	170		

2.2.3 Désorption et régénération

2.2.3.1 Désorption de cuivre par différents éluants

Pour étudier la désorption du cuivre par différents éluants trois solutions sont préparées, comme le montre le tableau 2.8. Ces trois essais sont effectués en duplicata. Pour la phase d'adsorption, 10 g de sciures d'épinette sont mis en contact avec 1L d'une solution de chlorure de cuivre (12 mg Cu/L). Après 4 h d'agitation, un prélèvement de 10 mL est effectué pour chaque solution. Ces échantillons sont filtrés puis analysés pour déterminer la concentration du cuivre dans le filtrat.

Pour la phase de désorption, la sciure issue de chaque solution est filtrée, lavée avec de l'eau distillée puis séchée à l'air ambiant. Ensuite, la sciure est mise en contact avec un éluant de concentration 0.1M. Les éluants utilisés sont : l'eau distillée, le NaCl et le HCl. Après 4 h d'agitation, un prélèvement de 10 mL est effectué pour chaque solution. L'échantillon est filtré puis analysé par le spectromètre pour déterminer la concentration du cuivre dans le filtrat. Pour les solutions contenant l'éluant HCl, la concentration de cuivre est déterminée différemment que celles contenant l'eau et le NaCl, à cause de l'acidité des échantillons prélevés. Les détails de cette méthode sont fournis dans l'annexe I.

Tableau 2.8 Solutions préparées pour l'étude de la désorption du cuivre par différents éluants : eau, NaCl et HCl

Solution		1	2	3
Adsorption	Sciure	10 g (0,85-2 mm)		
	[Cu] (mg/L)	12		
	Température (°C)	Ambiante (22,5)		
	Agitation (rpm)	170		
Filtration, lavage et séchage à l'air ambiant				
Désorption	Éluant	Eau	NaCl	HCl
	Concentration de l'éluant (M)	-	(0,1 M)	
	Volume de l'éluant (mL)	500		
	Température (°C)	Ambiante (22,5)		
	Agitation (rpm)	170		

2.2.3.2 Régénération de la sciure de bois

L'étude de la régénération de la sciure de bois consiste à refaire ce qui a été décrit dans la section précédente (2.2.3.1) une deuxième fois (2^e cycle), puis une troisième fois (3^e cycle), mais seulement pour le meilleur éluant. Le tableau 2.9 présente les solutions préparées pour l'étude de la régénération de la sciure de bois.

Tableau 2.9 Solutions préparées pour l'étude de la régénération de la sciure de bois, en utilisant le NaCl comme éluant

2^e cycle et 3^e cycle			
Adsorption			
Sciure	[Cu] (mg/L)	Température (°C)	Agitation (rpm)
Celle obtenue du cycle précédent	12	Ambiante (22.5)	170
Désorption			
Concentration de NaCl (M)	Volume de NaCl (mL)	Température (°C)	Agitation (rpm)
0.1	500	Ambiante (22.5)	170

2.2.4 Interférences

Pour étudier l'effet de la présence d'autres éléments sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois, plusieurs essais ont été préparés. Pour chaque solution, 5 g de sciure de bois est mis dans 500 mL de solution de cuivre (12 mg Cu/L). Puis, comme le montre le tableau 2.10, une quantité bien déterminée d'interfèrent est ajoutée.

Tableau 2.10 Solutions préparées pour l'étude des effets de différentes concentrations d'interférents sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Interférant	Sels						Métaux					
	NaCl			MgSO ₄			Pb (PbO ₂)			Zn (ZnO)		
Concentration de l'interférent (g/L)	5	20	80	5	20	80	0.005	0.02	0.08	0.005	0.02	0.08
Sciure	10 g (0.850-2 mm)											
[Cu] (mg/L)	12											
Température (°C)	Ambiante (22.5)											
Agitation (rpm)	170											

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3.1 Caractéristiques de la sciure

L'objectif de cette section du travail est de caractériser la sciure de bois d'épinette acquise par la scierie *Bertrand Denis*. Ceci consiste à déterminer la granulométrie des particules, le taux d'humidité et le taux de cendre de la sciure de bois. De plus, elle vise à préciser si l'introduction de cette dernière peut affecter le pH du milieu.

3.1.1 Analyses physico-chimiques

3.1.1.1 Granulométrie de la sciure d'épinette

Le tableau 3.1 présente les résultats obtenus suite aux essais granulométriques.

Tableau 3.1 Caractéristiques de la granulométrie de la sciure d'épinette

Diamètre (mm)	Proportion massique(%)
< 0,150	1
0,150-0,850	10
0,85-2,00	18
2,0-2,5	9
2,5-4,0	20
> 4,0	42

L'échantillon de sciure d'épinette acquis de la scierie se compose essentiellement de particules ayant un diamètre supérieur à 4 mm (42 %). Il y a 1 % de la sciure ayant un diamètre inférieur à 0.15 mm. Tandis que 43 % des sciures présente des diamètres variant de 0.15 à 4,00 mm.

3.1.1.2 Taux d'humidité

Le taux d'humidité reflète la quantité d'eau contenue dans la sciure de bois. Le taux d'humidité trouvé est de l'ordre de 9,31 %. Généralement, la sciure issue de l'industrie de première transformation du bois est une sciure humide. Elle présente un taux d'humidité variant entre 40 à 60 %. Quant à celle issue de l'industrie de deuxième transformation du bois, elle est sèche. Le taux d'humidité de cette sciure varie entre 10 et 15 % (Marchal, 2004).

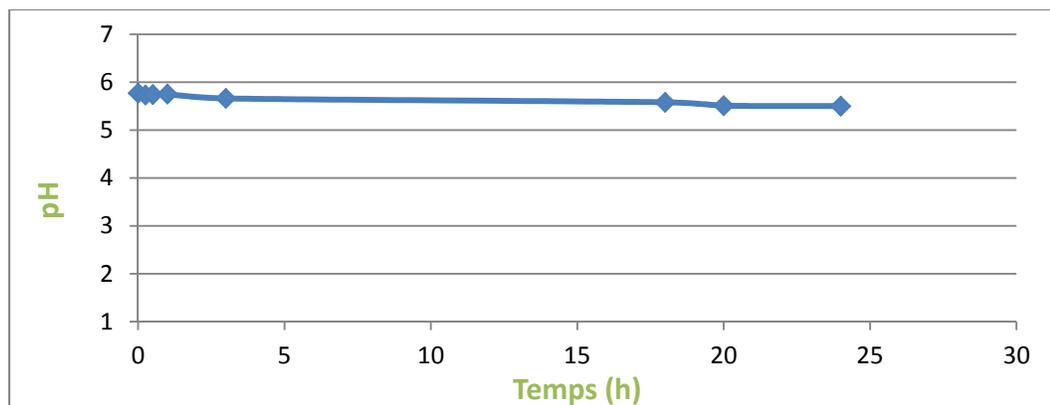
La sciure de bois obtenu de la scierie *Bertrand Denis* est une sciure issue d'une première transformation. Le taux d'humidité bas obtenu (9,31 %) peut être expliqué par le réchauffage de la sciure par la fermentation lors du stockage (Jacques, 2012).

3.1.1.3 Taux de cendre

Le taux de cendre permet de connaître la part de matière minérale dans la sciure de bois. Le taux de cendre de la sciure d'épinette est de l'ordre de 0,49 %. Généralement, le bois a un taux de cendre moyen compris entre 0,5 et 8 %. Plus le bois contient des écorces, plus le taux de cendre est élevé (Yann, 2005).

3.1.2 Analyse acido-basique

Le suivi du pH du milieu contenant la sciure d'épinette permet de donner une idée sur le caractère acido-basique de cette dernière. L'évolution du pH de l'eau contenant la sciure d'épinette en fonction du temps est présentée à la figure 3.1.



(Concentration d'adsorbant 10 g/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.1 Évolution du pH de l'eau contenant la sciure de bois en fonction du temps

Les résultats obtenus montrent que, lors des trois premières heures, le pH reste stable aux alentours de 5,8. Toutefois, après ces 3 h, il y a une légère baisse de pH qui atteint 5,5. Cette diminution de pH peut être expliquée par l'acidification du milieu par l'acide carbonique présent dans l'air. La sciure ne modifierait donc pas le pH de l'eau.

3.2 Adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'aptitude de la sciure de bois à adsorber le cuivre, en système cuvée (batch).

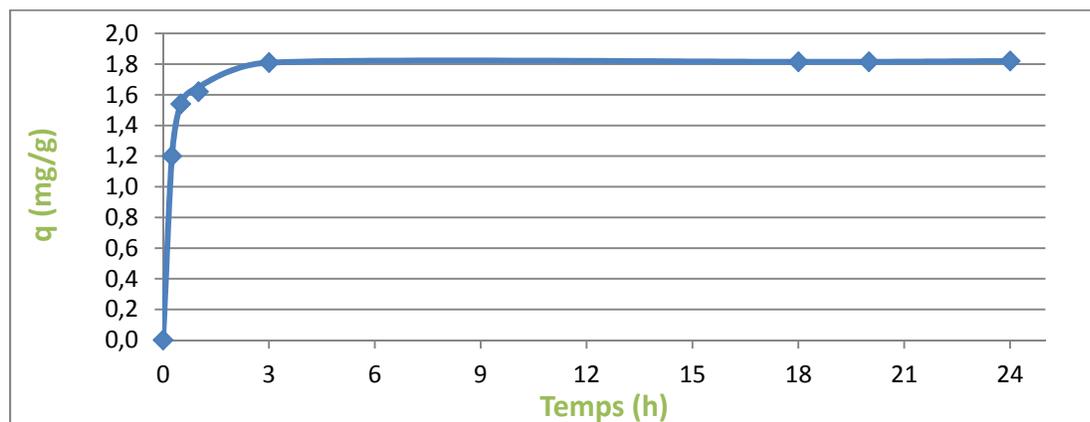
3.2.1 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet, en premier lieu, de déterminer le temps de contact nécessaire pour l'atteinte de l'équilibre réactionnel. En deuxième lieu, elle permet de donner une idée sur le mécanisme de l'adsorption, à travers la détermination de l'ordre cinétique.

3.2.1.1 Temps d'équilibre

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre réactionnel, 10 g de sciure est mis en contact avec 6 g du cuivre dilué dans 1 litre d'eau. Le suivi de la quantité de

cuivre adsorbée sur la sciure en fonction du temps a permis de tracer la courbe présentée dans la figure 3.2.



(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre des particules 0.850-2,00 mm, concentration du cuivre 6 g/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

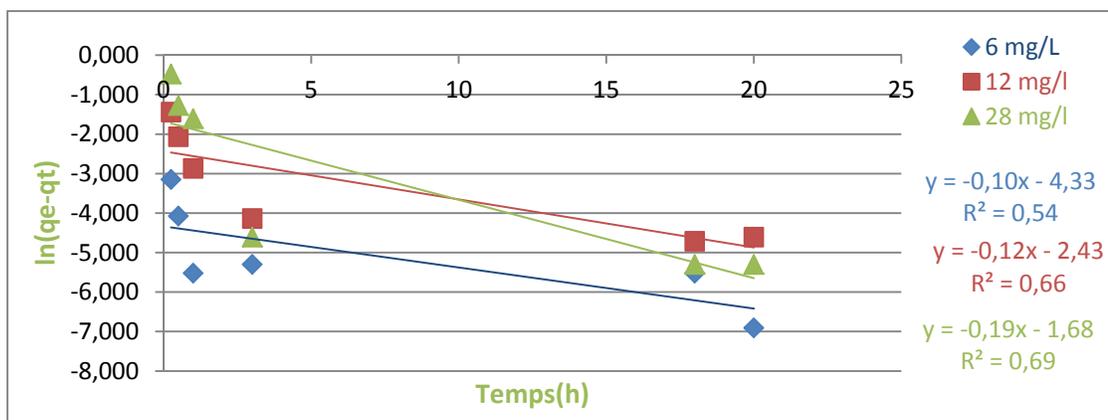
Figure 3.2 Cinétique d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

La courbe obtenue peut être divisée en deux parties. Dans la première partie, la quantité de cuivre adsorbée augmente avec le temps. Puis, à partir de 3 h, la quantité de cuivre adsorbé demeure constante. Ceci révèle que le temps d'équilibre est atteint au bout de 3 h. Le même temps d'équilibre a été trouvé par Šćiban et Klačnjaja (2004) en utilisant la sciure du peuplier et Yu et al. (2001) en utilisant la sciure de l'érable. Ces durées sont toutefois longues par rapport à celles trouvées par Larous et al. 2005 (5 min, sciures non identifiées), Božić et al. (2009) (20 min, hêtre, peuplier et tilleul) et Witek-Krowiak (2013) (20 min, hêtre).

3.2.1.2 Détermination de l'ordre cinétique

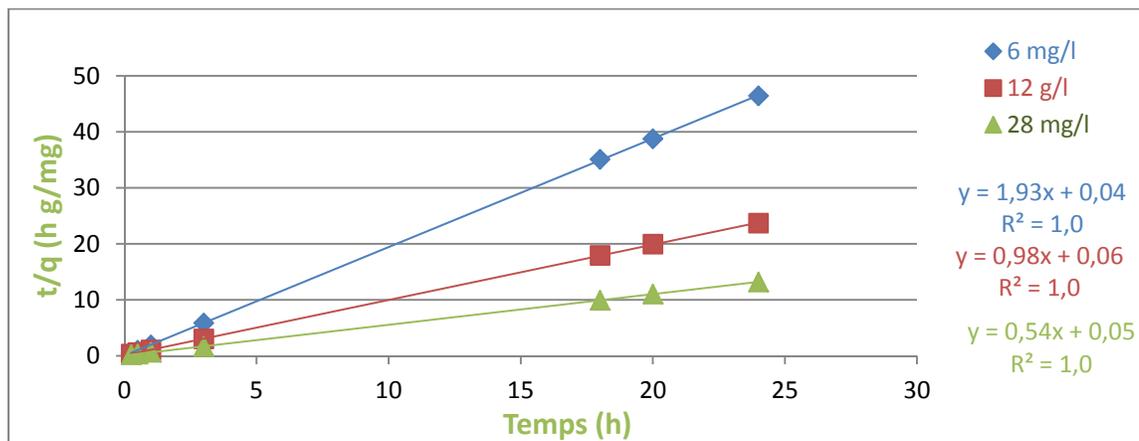
Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette, deux modèles cinétiques sont appliqués aux résultats expérimentaux : le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre. L'intégration de l'équation du pseudo premier ordre (équation 1.1) a permis d'obtenir une droite ayant une pente de $-K_1$ et un ordonné à l'origine de $\ln q_{e1}$. L'application de ce modèle est présentée à la figure 3.3. Quant à l'intégration de l'équation de pseudo second ordre (équation 1.3), il a permis d'obtenir une droite avec une pente de

$1/q_{e2} \text{ thé}$ et un ordonné à l'origine $1/(K_2 q_{e2}^2)$. L'application de ce modèle est présentée à la figure 3.4. Les paramètres de deux modèles cinétiques, qui sont obtenus graphiquement, sont présentés dans le tableau 3.2.



(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre des particules 0,850-2,00 mm, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.3 Application du modèle de pseudo premier ordre



(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre des particules 0,850-2,00 mm, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.4 Application du modèle de pseudo second ordre

Tableau 3.2 Paramètres cinétiques des modèles théoriques

[Cu] _i (mg/L)	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre				q _{e exp} (mg/g)
	k ₁ (1/h)	q _{e1 thé} (mg/g)	R ₁ ²	Dévia- -tion (%)	k ₂ (g/mg h)	q _{e2 thé} (mg/g)	R ₂ ²	Dévia- -tion (%)	
6	2,54	0,01	0,544	97	85,27	0,516	1,00	0,1	0,517
12	0,28	0,09	0,666	91	14,17	1,01	1,00	0,2	1,013
28	0,46	0,19	0,694	90	5,64	1,83	1,00	0,4	1,82

D'après le tableau 3.2, le modèle ayant le plus haut coefficient de corrélation est le pseudo second ordre (R=1). On remarque aussi que q_{e2} trouvé théoriquement, en appliquant le modèle pseudo second ordre, est plus proche à celui trouvé expérimentalement, d'où la déviation est minime. Sachant que le modèle le plus adéquat est celui qui possède le plus haut coefficient de corrélation et la plus basse déviation de l'erreur (Tazerouti et Amrani, 2010), alors l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette obéit au pseudo second ordre. En conséquence, la diffusion du cuivre vers la surface et les pores des particules de sciure semble être l'étape qui contrôle la cinétique du processus d'adsorption (Chouchane et al., 2011).

Les résultats montrent aussi que la constante de vitesse dépend de la concentration initiale du cuivre, puisque l'augmentation de la concentration initiale du cuivre engendre la diminution de la constante de vitesse. Selon Witek-Krowiak (2013), cette diminution de la constante de vitesse est expliquée par la limite de la diffusion du cuivre vers la surface et les pores de l'adsorbant.

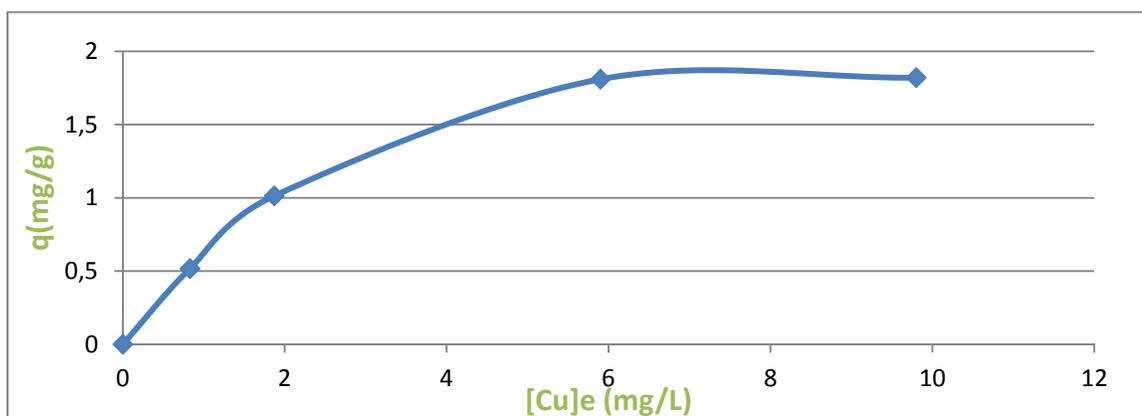
3.2.2 Équilibre d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

Le phénomène d'adsorption peut être décrit en termes d'isothermes. Ces derniers rendent compte la relation entre la quantité adsorbée du soluté et la concentration de ce dernier dans la phase liquide, sous deux conditions : l'équilibre réactionnel est atteint et les conditions opératoires sont constantes (Desjardins, 1997).

Afin d'interpréter ces isothermes d'adsorption, différents modèles théoriques ont été développés tels que le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. L'application de ces derniers permet de prédire la quantité maximale que peut fixer un adsorbant, à partir d'un nombre limité d'expériences.

3.2.2.1 Isotherme d'adsorption

La mesure de la concentration résiduelle du cuivre, pour différentes concentrations initiales, a permis d'établir l'isotherme d'adsorption présentée dans la figure 3.5.



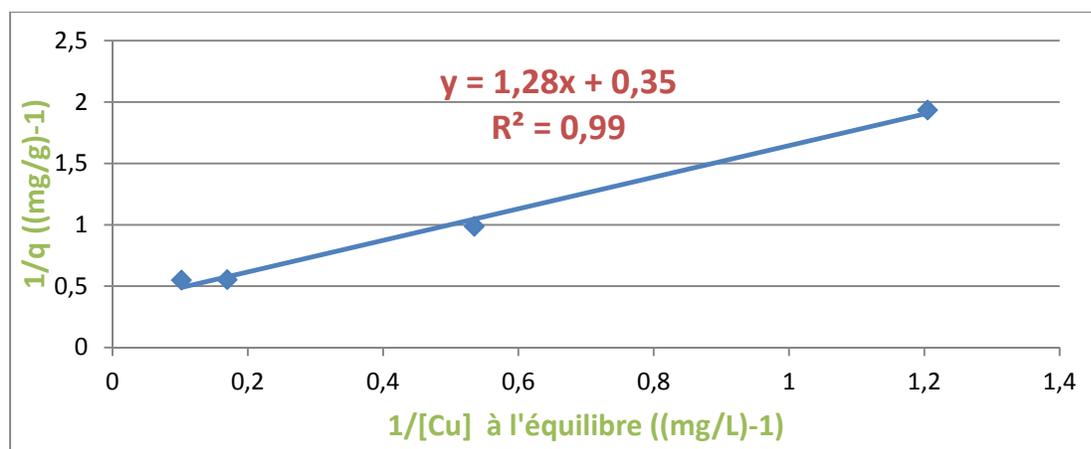
(Concentration initiale en cuivre : 6-12-24 et 28 mg/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.5 Isotherme d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette

D'après la courbe obtenue, la quantité de cuivre adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du cuivre dans la solution à l'équilibre. Toutefois, à partir d'une concentration à l'équilibre du cuivre de 6 mg/L, la capacité d'adsorption demeure constante. Alors, l'isotherme obtenue est de type L. Ces isothermes sont obtenues lorsque la force d'attraction entre les molécules à adsorbés est faible (Hamouch, 2013). L'isotherme obtenue correspond à une adsorption d'une couche monomoléculaire, où les sites actifs de la sciure de bois ne peuvent complexer qu'une seule molécule de cuivre et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

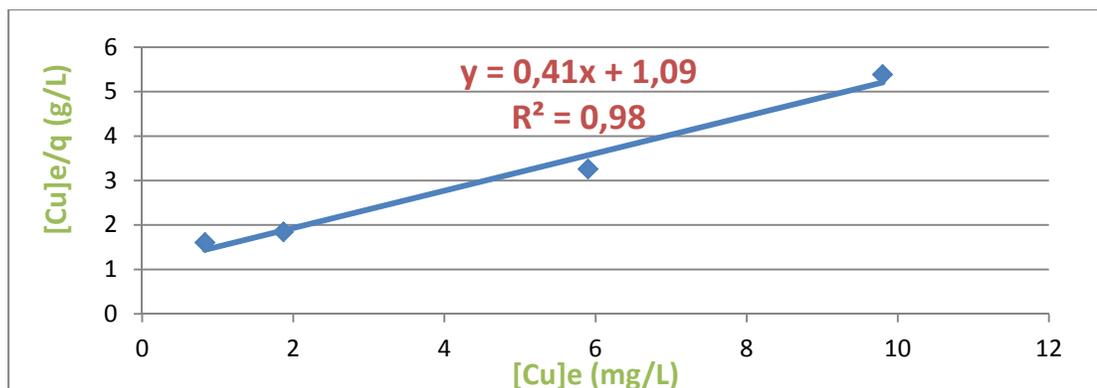
3.2.2.2 Application des modèles théoriques : Langmuir et Freundlich

Pour déterminer le modèle théorique que suit l'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette et prédire la capacité maximale d'adsorption de la sciure d'épinette, quatre solutions ont été préparées. La concentration initiale en sciure de bois demeurait constante, mais la concentration initiale en cuivre varie (6, 12, 24 et 28 mg/L). Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 présentent l'application de la première et la deuxième version du modèle de Langmuir et celui du modèle de Freundlich. Grâce à ces applications, on peut déduire les différents paramètres des modèles théoriques appliqués. L'évaluation et la comparaison de ces paramètres permettront de déduire le modèle théorique que suit l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois. Ces résultats sont récapitulés dans le tableau 3.3.



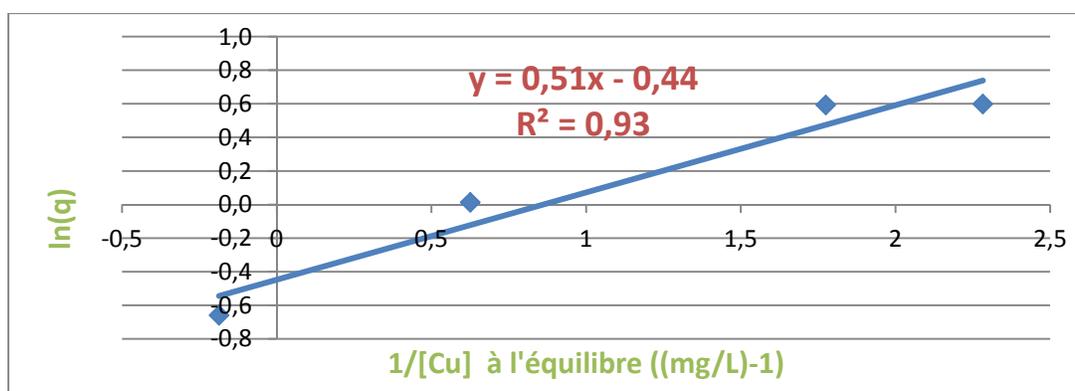
(Concentration d'adsorbant 10 g/L : 0,850-2,00 mm, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.6 Application de la première version du modèle de Langmuir



(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre des particules 0,850-2,00 mm, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.7 Application de la deuxième version du modèle de Langmuir



(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre des particules 0,850-2,00 mm, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.8 Application du modèle de Freundlich

Tableau 3.3 Paramètres des différents modèles théoriques

Modèles théoriques					
Langmuir				Freundlich	
1 ^e version		2 ^e version			
q _{1m}	2,793	q _{2m}	0,915	k _f	0,640
k ₁	0,278	k ₂	2,609	1/n	0,519
R ₁ ²	0,993	R ₂ ²	0,982	R ₃ ²	0,939

D'après les résultats obtenus dans le tableau 3.3, les coefficients de corrélation des 2 modèles obtenus sont supérieurs à 0,96. Ceci indique que l'isotherme obtenue peut être décrite par les deux modèles. Mais, en comparant les trois coefficients de corrélation, on remarque que celui obtenu par la 1^{ère} version de Langmuir est le plus élevé (0,993). Alors l'équation de ce dernier est la plus adéquate à cette adsorption. Le résultat obtenu suggère que l'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette se fait en une monocouche. Ce résultat est cohérent avec celui déduit de l'allure de la courbe présentée dans la figure 3.5. Les résultats des essais montrent qu'un gramme de la sciure d'épinette peut fixer 2.793 mg/g de cuivre, selon la 1^{ère} version du modèle de Langmuir.

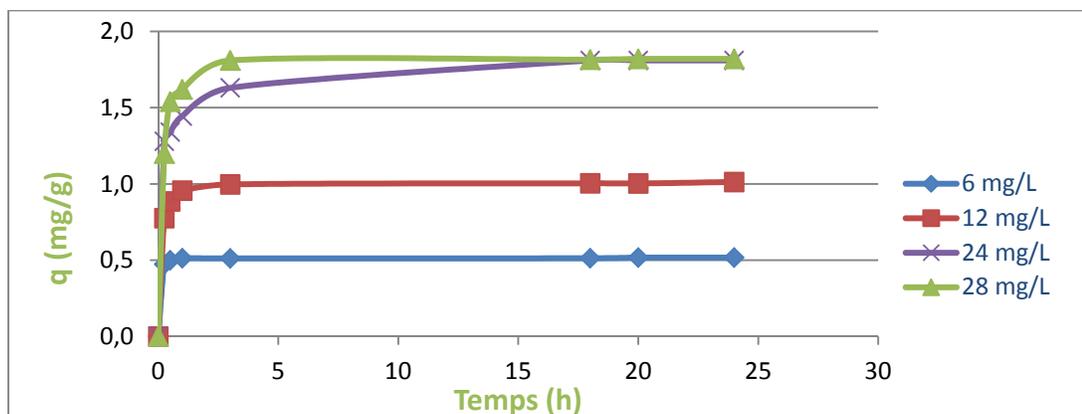
3.2.2.3 Paramètres influençant l'équilibre d'adsorption

Comme il a été démontré par les travaux antérieurs, il existe plusieurs paramètres qui influencent la sorption des métaux sur la sciure de bois. Il y a des paramètres liés à la nature de l'adsorbant tel que la granulométrie de ce dernier, ceux liés à la nature de l'adsorbât comme la concentration de ce dernier et finalement ceux liés aux conditions opératoires tel que le pH du milieu.

a) Effet de la concentration initiale en cuivre

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale du cuivre sur l'adsorption de ce dernier, une série d'expériences a été menée avec une concentration initiale de sciure de 10 g/L et des concentrations initiales en cuivre allant de 6 à 28 mg/L.

La figure 3.9 montre que pour une quantité de 10 g de sciure, l'augmentation de la concentration initiale en cuivre de 6 à 24 mg/L entraîne l'augmentation de la quantité de cuivre adsorbé par un gramme de sciure de la sciure de bois (q), de 0.5 à 1.8 mg/g. Par contre pour une concentration en cuivre de 28 mg/L, la quantité de cuivre adsorbé par un gramme de sciure (q) demeure la même (égale à 1.8 mg/g). Mais c'est la cinétique initiale d'adsorption est modifiée. La cinétique de la solution de concentration 24 mg/L est plus lent que celle de la solution de concentration de 28 mg/L.

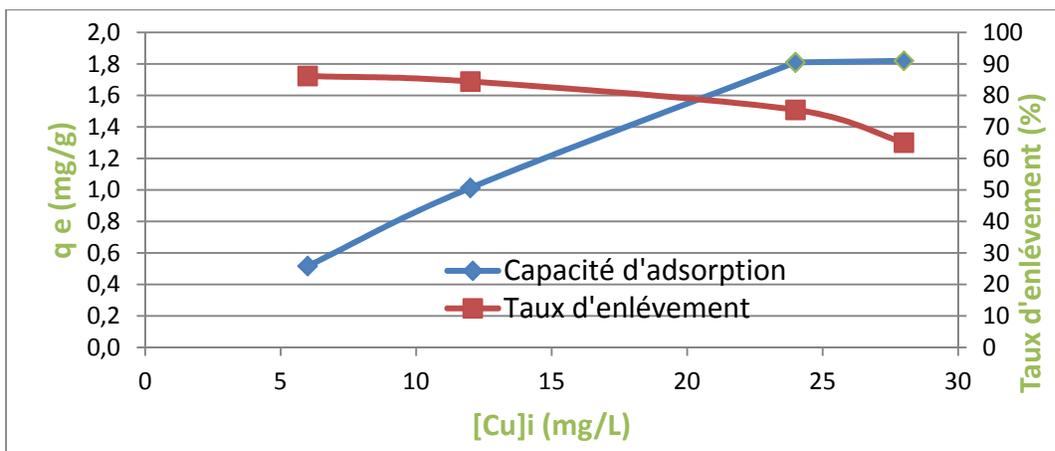


(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre 0,850-2,00 mm, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.9 Effet de la concentration initiale en cuivre sur la capacité d'adsorption de ce dernier sur la sciure d'épinette

D'après la figure 3.10, la courbe exprimant la capacité d'adsorption (en bleu) peut être divisée en deux parties. La première montre une augmentation de la capacité d'adsorption du cuivre par la sciure de bois avec l'augmentation de la concentration initiale de cuivre, et ceci jusqu'à une concentration égale à 24 mg/L. Quant à la deuxième partie, la capacité d'adsorption de cuivre demeure constante (aux alentours de 1.8 mg/g). Selon les résultats obtenus, la capacité maximale d'adsorption du cuivre à l'équilibre s'établit à 1.8 mg/g. Cette dernière est obtenue à une température de 22.5°C, et un pH initial au voisinage de 5,0 et une masse de 10 g de sciure, et une concentration initiale en cuivre allant de 24 à 28 mg/L.

Concernant le taux d'enlèvement, plus la concentration initiale en cuivre augmente, plus le taux d'enlèvement de ce dernier diminue (de 86.2 à 65,0 %). Ce fait peut être expliqué par l'augmentation du nombre de moles de cuivre, qui devient plus important que les sites disponibles d'adsorption.

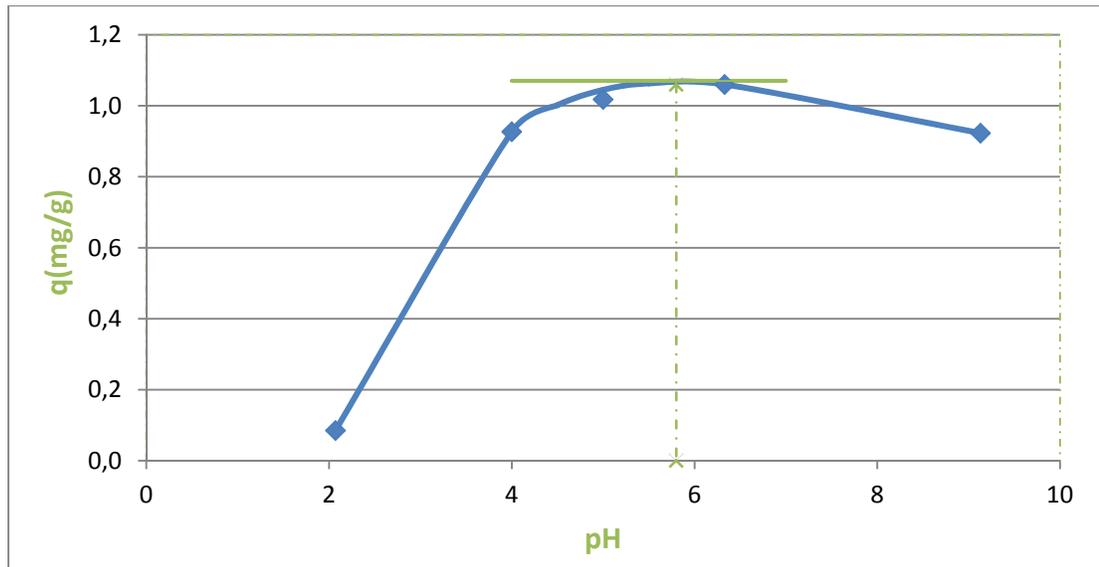


(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre des particules 0.850-2 mm, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.10 Capacité d'adsorption et le taux d'enlèvement du cuivre en fonction de la concentration initiale en cuivre

b) Effet du pH

Le pH d'une solution joue un rôle important dans toute étude d'adsorption. Puisqu'il peut modifier à la fois la structure d'adsorbât et celui d'adsorbant. D'une façon générale, pour les métaux, le changement de pH peut influencer les degrés d'ionisation. Pour la sciure de bois, le changement du pH peut modifier la charge ionique de la surface de cette dernière. Par conséquent, le pH constitue un des paramètres qui a une influence sur l'adsorption d'une façon générale (Grimm et al., 2008). C'est pourquoi il est nécessaire d'évaluer l'effet du pH sur l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette. Ainsi, cinq solutions de cuivre ayant des pH différents ont été préparées (pH allant de 2 à 9). L'ensemble de la sciure de bois et de la solution de cuivre sont mélangées pendant 24 h avec l'agitateur. Le pH est ajusté au moyen des solutions NaOH et HCl de concentration 1N. La quantité du cuivre adsorbé par un gramme de sciure en fonction du pH est représentée dans la figure 3.11.



(Concentration de la sciure 10 g/L, diamètre des particules 0.850-2 mm, concentration initiale de cuivre 12 mg/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm, temps 3 h)

Figure 3.11 Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette

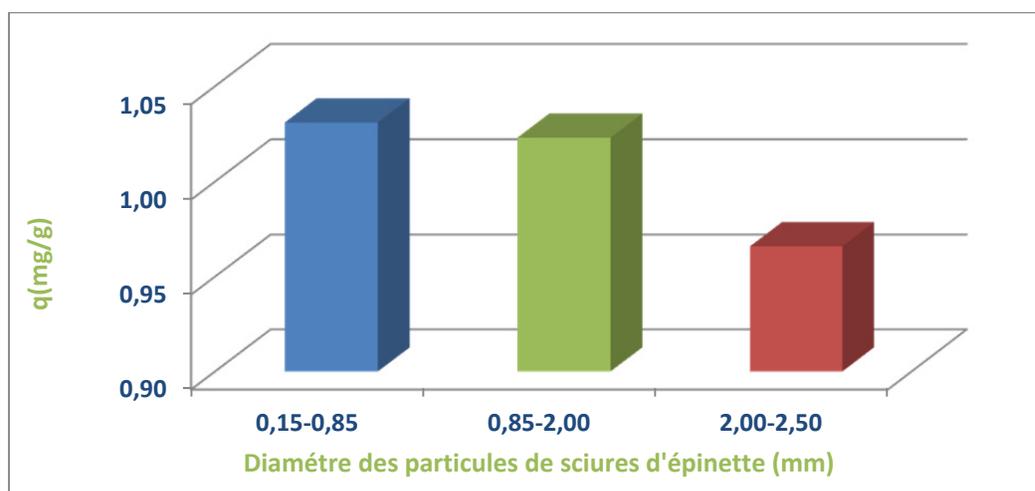
La figure 3.11 montre qu'à un pH 2, la capacité d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette est faible (0,08 mg/g). En augmentant le pH, la capacité d'adsorption du cuivre augmente et atteint son maximum (1,07 mg/g) à un pH 5,8. Mais à partir d'un pH 6, la capacité d'adsorption diminue.

À pH 2, la surface de la sciure est chargée positivement (Rahman et Islam, 2009) et le cuivre se présente sous la forme de Cu^{2+} . Ainsi, il existe une répulsion électrostatique entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et celles du métal. En augmentant le pH, les sites actifs sur la surface de la sciure se dissocient et deviennent chargés négativement (Rahman et Islam, 2009). Ceci entraîne l'attraction des ions chargés positivement présente dans la solution. Dans ce cas, il y a une compétition entre H^+ , Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})^+$ sur les sites fonctionnels. Plus le pH s'approche de 6, plus l'adsorption de Cu^{2+} est favorable. Or si on consulte le diagramme de solubilité du cuivre selon le pH (figure de 1.1), les ions Cu^{2+} précipitent sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à partir du pH 6.5. Ceci explique la baisse de la capacité d'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette. Ces résultats corroborent ceux trouvés par Ofomaja et al. (2010).

c) Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie des particules de sciure a été étudié à un pH au voisinage de 5, une concentration initiale en cuivre de 12 mg/L et une concentration de sciure de 10 g/L.

Les résultats présentés par la figure 3.12 indiquent que la diminution du diamètre des particules de sciures engendre la hausse de la capacité d'adsorption du cuivre. Pour des particules de diamètres compris entre 2.0 et 2.5 mm, la capacité d'adsorption est de 0,966 mg/g. Pour celles de diamètres compris entre 0.15 et 0.85 mm, la capacité d'adsorption est 1,031 mg/g. En comparant ces résultats à ceux trouvés par Witek-Krowiak (2013), la variation de la capacité d'adsorption trouvée n'est pas importante. Witek-Krowiak (2013) ont montré qu'en variant le diamètre de 0.500 mm à 0.1100 mm, la capacité d'adsorption du cuivre par la sciure d'arbre de *Magnifera indica* a augmenté de 0,699 à 1,38 mg/g. Par contre, Božić et al. (2009) ont trouvé qu'en diminuant le diamètre des particules de sciure de tilleul, le taux d'adsorption reste constant (78 %). Selon eux, ce phénomène est dû à la forme des particules de sciure qui se présentent sous forme d'écailles.



(Concentration d'adsorbant 10 g/L, concentration initiale de cuivre 12 mg/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm, temps de contact 4 h)

Figure 3.12 Effet de la granulométrie des particules d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du cuivre

La surface spécifique d'un adsorbant désigne la superficie réelle de sa surface (Messaoud, 2011). Plus la surface spécifique est importante, plus l'adsorption est meilleure. La surface spécifique dépend de la taille et la forme des particules. Selon Leila (2011), l'adsorption est meilleure si les particules sont en forme de feuillets que celle ayant la forme sphérique. Pour la forme sphérique, plus le diamètre des particules est petit, plus la surface spécifique est importante et plus l'adsorption est meilleure. Ainsi le diamètre des particules affecte la surface spécifique d'où l'adsorption.

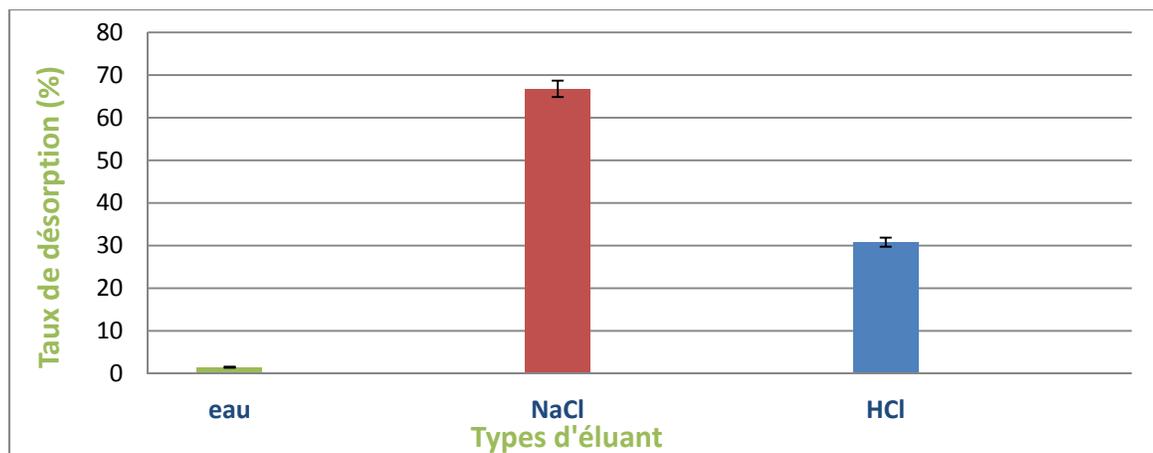
Or dans la présente étude, la diminution du diamètre des particules n'a pas eu un effet important sur la capacité d'adsorption de la sciure. Cela pourrait signifier que les particules de sciures d'épinette n'ont pas une forme sphérique. Cette hypothèse a été confirmée par *Auxenfans et al.* (2014) ; montrant que ces dernières sont sous forme de fibrilles (*Auxenfans et al.*, 2014).

3.3 Désorption et régénération

La régénération de l'adsorbant est la récupération du soluté fixé par ce dernier, en un ou plusieurs cycles d'adsorption-désorption. Cette étape est économiquement importante dans l'industrie d'adsorption, puisqu'elle permet la réutilisation du même adsorbant. Une étude de désorption et régénération a été effectuée pour évaluer la possibilité de recycler la sciure de bois et de récupérer le cuivre.

3.3.1 Désorption du cuivre

En comparant les résultats des taux de désorption de cuivre trouvé par Larous et al. (2005), Yu et al. (2001), Shukla et Pai (2005) et Witek-Krowiak (2013), il s'est avéré que les plus hauts taux de désorption sont obtenus en utilisant NaCl ou HCl comme éluant. C'est pourquoi, en plus de l'eau, ces derniers ont été utilisés pour évaluer la désorption du cuivre à partir de la sciure d'épinette. La figure 3.13 présente le taux de désorption du cuivre à partir de la sciure d'épinette en utilisant l'eau distillée, le NaCl et le HCl comme éluant.



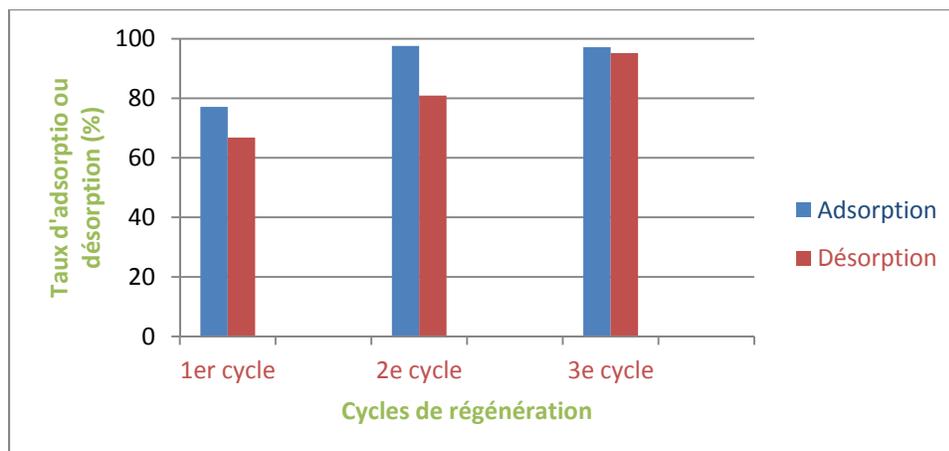
(Concentration des éluants 0.1 M, concentration d'adsorbant 10 g/L, concentration initiale de cuivre 12 mg/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.13 Désorption du cuivre à partir de la sciure de bois en utilisant différents types d'éluant

D'après la figure 3.13, la désorption en utilisant l'eau distillée comme éluant est négligeable par rapport aux NaCl et HCl. Le taux de désorption en utilisant le NaCl (67 %) est plus important que celui trouvé en utilisant HCl (31 %). Ainsi, le NaCl désorbe mieux le cuivre à partir de la sciure d'épinette que le HCl. Ces résultats corrélerent avec ceux trouvés par *Larous et al.* (2005).

3.3.2 Régénération de la sciure d'épinette

Étant donné que le meilleur taux de désorption est obtenu avec le NaCl, ce dernier est utilisé pour étudier la régénération de la sciure d'épinette. La figure 3.14 présente les taux d'adsorption et de désorption du cuivre lors de trois cycles de régénération.



(Concentration NaCl 0.1 M, concentration d'adsorbant 10 g/L, concentration initiale de cuivre 12 mg/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.14 Adsorption et la désorption du cuivre à partir de la sciure de bois en trois cycles de régénération, en utilisant le NaCl comme éluant

Les résultats obtenus montrent que le taux de désorption du cuivre augmente avec l'augmentation du nombre de cycle d'adsorption/désorption. Ce taux a passé de 67 % (1^{er} cycle) à 95 % (3^e cycle). Le fait qu'il y a une désorption du cuivre après chaque adsorption montre qu'il s'agit d'une physisorption (adsorption réversible).

En réutilisant la sciure de bois, ayant subi une désorption avec le NaCl, le taux d'adsorption de cette dernière a augmenté. Il a passé de 77 à 98%. Ceci peut être expliqué par l'élimination des impuretés et la libération des sites actifs de la sciure de bois (Yu et al., 2001). En revanche, le taux d'adsorption est resté constant en utilisant pour la 3^e fois la même sciure de bois (97 %). Ceci confirme que la nature de sorption du cuivre par la sciure de bois d'épinette est seulement physique. En effet, s'il y avait, à part la physisorption de la chimiosorption, le taux d'adsorption du cuivre diminuerait. Puisqu'il y aurait une formation de liaison covalente entre les sites actifs de la sciure et les ions Cu^{2+} . Ces liaisons sont irréversibles. Ainsi, le nombre des sites actifs de la sciure de bois après désorption diminuerait, d'où la diminution du taux d'adsorption.

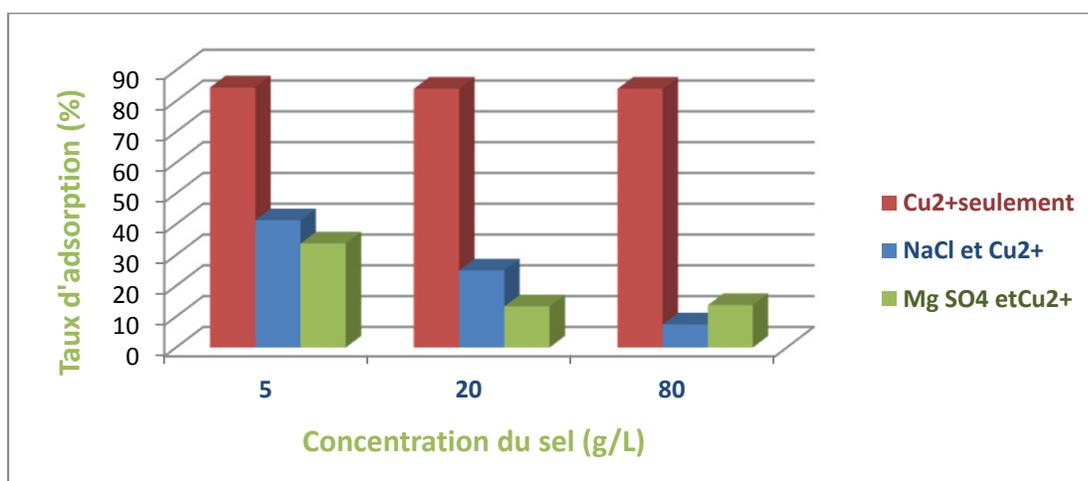
Les travaux effectués ont montré que la régénération de la sciure de bois d'épinette est possible et qu'il y a même une amélioration de sa performance (28 %) en utilisant le NaCl comme éluant.

3.4 Interférences

Dans un effluent industriel, il s'avère plutôt rare que l'on trouve qu'une seule substance présente. Généralement, l'eau contient d'autres substances qu'on appelle interférents, qui peuvent influencer l'adsorption du métal ciblé. Le but de cette partie du travail est d'étudier l'effet de quelques interférents (sels et métaux) sur l'adsorption du cuivre par la sciure d'épinette.

3.4.1 Effet de la salinité du milieu : NaCl et MgSO₄

Pour étudier l'effet de la salinité sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois, deux sels ont été utilisés soit le NaCl et le MgSO₄. Les concentrations des sels utilisés sont de 5, 20 et 80 g/L. La figure 3.15 présente les taux d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette en fonction des concentrations des deux sels utilisés.



(Concentration d'adsorbant 10 g/L, concentration initiale de cuivre 12 mg/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.15 Effet de la présence des sels (NaCl et MgSO₄) sur l'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

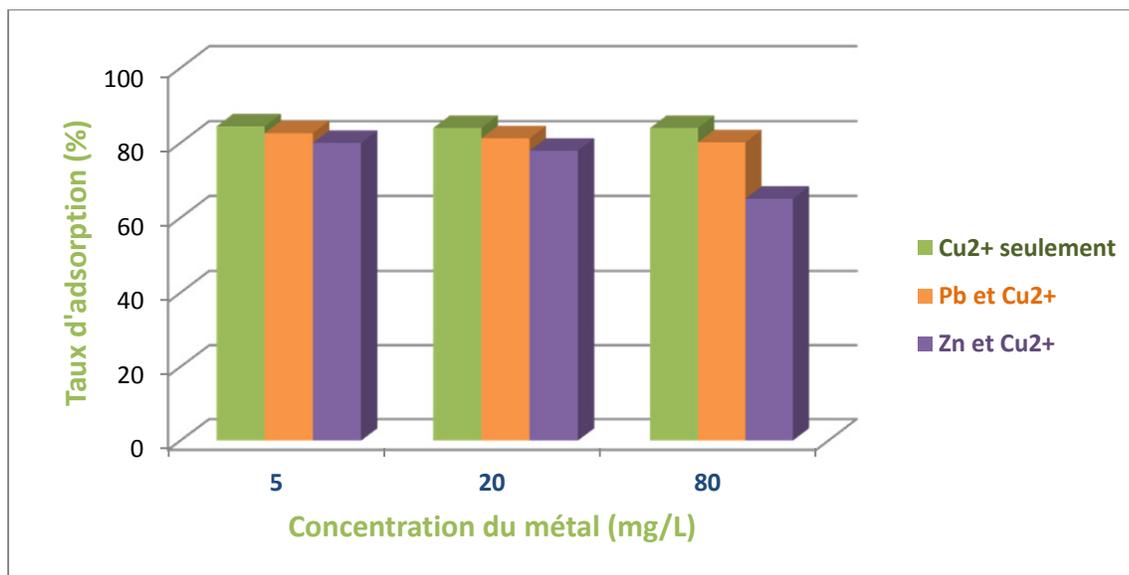
Selon les résultats obtenus, le taux d'adsorption est de 84 % en absence de sel. En ajoutant 5 g/L de NaCl dans le milieu, le taux d'adsorption diminue et atteint 41 %. Pour une concentration de 80 g/L, le taux d'adsorption atteint à 7 % seulement.

Quant au $MgSO_4$, le taux d'adsorption passe de 84 à 34 %, pour une concentration en sel de 5 g/L. Par contre, le taux d'adsorption demeure le même en ajoutant 20 et 80 g/L de $MgSO_4$. Les résultats montrent aussi que la présence du cation Na^+ a plus d'effet sur l'adsorption du cuivre que la présence du Mg^{2+} .

L'ajout de NaCl ou le $MgSO_4$ dans le milieu entraîne la diminution du taux d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Larous et al. (2005), Witek-Krowiak (2013) et Ajmal et al. (1998). Cette diminution peut être expliquée par la compétition entre les cations métalliques et ceux provenant du sel sur les sites actifs de la sciure de bois.

3.4.2 Effet de la présence d'un autre métal : Pb et Zn

Pour étudier l'effet de la présence d'un autre métal sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois, deux métaux ont été utilisés : Pb et Zn. Les concentrations de métaux utilisés sont de 5, 20 et 80 mg/L. L'effet de la présence de ces métaux sur le taux d'adsorption du cuivre par la sciure de bois est présenté à la figure 3.16.



(Concentration d'adsorbant 10 g/L, concentration initiale de cuivre 12 mg/L, température 22,5°C, agitation 170 rpm)

Figure 3.16 Effet de la présence des métaux sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois

L'ajout d'un métal dans le milieu entraîne la diminution du taux d'adsorption du cuivre par la sciure de bois. Toutefois, la diminution est négligeable par rapport à celle enregistrée lors de l'ajout des sels. En présence de Cu²⁺ seulement, le taux d'adsorption est 84 %. En ajoutant le Pb, ce taux passe à 83 et à 80 %, pour des concentrations respectives de 5 et 80 g/L.

En ajoutant Zn, le taux passe à 80 et à 65 %, pour des concentrations respectives de 5 et 80 g/L. Ainsi, la présence du Zn influence d'avantage l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois que la présence de Pb. Ceci montre que la sciure de bois a plus d'affinité avec Zn qu'avec Pb. Ces résultats corroborent avec celles trouvées par Pingping Su et al. (2012).

CHAPITRE 4

SYNTHÈSE ET DISCUSSIONS

L'objectif principal de la présente recherche expérimentale est l'évaluation de la performance de la sciure d'épinette pour l'enlèvement du cuivre des solutions aqueuses. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences scientifiques A été réalisée.

La première série des expériences scientifiques effectuées consiste en une caractérisation de la sciure d'épinette. Les résultats obtenus montrent que l'échantillon acquis de la scierie se compose, essentiellement, de particules ayant un diamètre supérieur à 4 mm (42 %), un taux d'humidité de 9.3 % et un taux de cendre de 0.49 %.

La deuxième série d'expériences est réalisée pour des études cinétiques et d'isothermes d'adsorption. Ces expériences visent à déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre réactionnel, la capacité maximale d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette et à préciser le mécanisme d'adsorption présent. Les résultats obtenus permettent de conclure que le temps de contact nécessaire pour l'atteinte de l'équilibre est de 3h et que la capacité maximale d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette est de 2.79 mg/g (obtenu par la 1^{re} version du modèle de Langmuir). Les résultats montrent aussi que la cinétique d'adsorption est lente et que l'étape du transfert du soluté du liquide vers la surface de l'adsorbant est l'étape qui contrôle la cinétique globale. L'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette se fait en une monocouche. Les sites actifs de la sciure de bois ne peuvent complexer qu'une seule molécule de cuivre.

Une troisième série d'expériences est effectuée pour évaluer les effets de plusieurs paramètres sur l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois. Les résultats ont montré que la quantité d'adsorption à l'équilibre de cuivre sur la sciure d'épinette dépend de la

concentration initiale en cuivre, la granulométrie des particules de sciure utilisée et du pH. En se basant sur les expériences effectuées, les conditions opératoires pour lesquelles l'adsorption du cuivre est maximale sont une concentration initiale en cuivre compris entre 24 et 28 mg/L, un pH compris entre 4,5 et 6,0 et une taille des particules de sciure comprise entre 0,15 et 0,85 mm.

La série d'expériences suivante est effectuée dans le but d'étudier la désorption et la régénération de la sciure. Les résultats de cette dernière permettent de déduire que l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois est une physisorption. Les expériences ont montré que grâce à un éluant (NaCl), le cuivre peut se désorber. Alors, la liaison entre le cuivre et les sites actifs de la sciure est physique et non chimique (irréversible).

La dernière série d'expériences a montré que la présence d'un autre métal ou sel dans le milieu entraîne la diminution du taux d'adsorption du cuivre. Ceci a été expliqué par la compétition entre le cuivre et les cations sur les sites actifs de la sciure. La présence d'autres interférents diminuent ainsi l'adsorption du cuivre. Toutefois, d'un autre côté, la sciure de bois est capable d'adsorber d'autres interférents présents dans le rejet liquide, à part le cuivre. Ainsi, l'utilisation de la sciure de bois peut être avantageuse pour les industries ayant, à part le cuivre, plusieurs impuretés à traiter. Ainsi, on peut conclure que l'adsorption de sciure d'épinette n'est pas sélective. Ce constat confirme qu'il s'agit d'une physisorption, puisque la chimisorption est une adsorption sélective.

Une fois la sciure de bois est chargée de cuivre, soit elle peut être réutilisée dans le traitement de ce dernier, après la régénération de la sciure et la récupération du cuivre dans un volume plus petit, soit elle peut être valorisée de deux manières. La première est une valorisation de matière. Elle consiste à l'utilisation de la sciure pour la fabrication des panneaux, de la pâte à papier ou le compost. Sachant que la teneur en cuivre ne doit pas dépasser 40 mg/kg dans la sciure destinée à la fabrication des panneaux et de la pâte à papier et 100 mg/kg pour le compost (Kiesse, 2013). Le deuxième type de valorisation est énergétique. Cette dernière consiste à la récupération de l'énergie thermique produite par l'incinération de la sciure de bois. Elle surtout utilisé lorsque le métal à récupérer est cher. On peut alors se passer de la

sciure de bois (qui est une matière accessible et bon marché par rapport au métal), en la dégradant. Vu la toxicité du cuivre, la valorisation énergétique doit être réservée exclusivement à des installations industrielles qui peuvent assurer des conditions de combustion adéquate avec un contrôle des émissions de métaux.

Ce présent projet nous a permis de conclure que l'utilisation de la sciure de bois d'épinette comme adsorbant, pour l'élimination du cuivre présent dans un rejet liquide, est réalisable.

CONCLUSION

Selon Environnement et Changement climatique Canada (2014), les métaux les plus présents dans le rejet des eaux canadiennes sont le zinc et le cuivre. Ce dernier est un métal reconnu pour sa toxicité pour beaucoup d'espèces végétales et animales y compris l'Homme. Vu sa dangerosité, un traitement approprié devient une nécessité. Il s'avère important de trouver des méthodes non coûteuses et efficaces comme l'adsorption sur des matériaux considérés comme déchets d'origine naturelle.

L'objectif principal de la présente recherche expérimentale est d'évaluer la performance de la sciure d'épinette pour l'enlèvement du cuivre des solutions aqueuses

Les essais réalisés au cours de cette étude permettent de conclure que l'élimination du cuivre en milieu aqueux à l'aide de la sciure de bois d'épinette comme adsorbât est réalisable. Pour une température de 22.5°C, un pH initial de 5.0 et une masse de 10 g de sciure, la quantité maximale de cuivre fixée par gramme de sciure de bois est de l'ordre de 1.8 mg/g.

L'étude d'adsorption en cuvée (batch) a permis de noter que l'équilibre est atteint après 3h. Il existe par ailleurs plusieurs paramètres tels que le pH qui influence l'efficacité de l'adsorption du cuivre. Les conditions opératoires pour lesquelles l'adsorption du cuivre est maximale sont une concentration initiale en cuivre compris entre 24 et 28 mg/L, un pH compris entre 4,5 et 6.0 e taille des particules de sciure comprise entre 0,15 et 0,85 mm.

L'adsorption du cuivre par la sciure de bois d'épinette suit le modèle de Langmuir (1^{re} version) et obéit à une cinétique de pseudo second ordre.

Les essais de désorption du cuivre à partir de la sciure de bois révèlent que l'ajout de NaCl à l'eau est plus efficace que l'eau seule ou que l'eau avec le HCl pour désorber ce dernier. La sciure de bois peut être réutilisée pour au moins trois cycles d'adsorption/désorption, et ceci avec une amélioration de sa performance en utilisant le NaCl comme éluant.

L'efficacité d'enlèvement du cuivre par la sciure de bois peut être affectée par la présence d'un sel ou d'un autre métal. La présence de NaCl, MgSO₄, Zn ou Pb entraînent la diminution du taux d'adsorption du cuivre.

Le fait que la désorption du cuivre avec l'eau ou le NaCl est possible, et que l'adsorption dépend de la nature et la concentration des cations dans le milieu, alors la sorption du cuivre par la sciure de bois d'épinette constitue un processus de physiosorption.

RECOMMANDATIONS

Plusieurs aspects n'ont pas été abordés dans la présente étude. Les prochaines études pourront être axés sur :

1. L'évaluation de l'effet des paramètres telle que le pH, la température et l'agitation sur la désorption du cuivre à partir de la sciure de bois. Et ce, de manière à obtenir la capacité maximum de désorption du cuivre à partir de la sciure de bois.
2. L'essai d'un régénérant comme NaOH après la désorption. Ce dernier pourra améliorer le taux d'adsorption du cuivre par la sciure de bois.
3. L'utilisation d'un échantillon contenant du cuivre, provenant du rejet d'une usine au lieu d'utiliser un échantillon synthétique. Cela permettra de déterminer les effets qu'auront les impuretés présentes dans l'échantillon sur l'adsorption du cuivre par la sciure de bois.
4. L'évaluation du coût d'utilisation de la sciure de bois en comparaison avec le charbon actif pour l'élimination de la même quantité de cuivre. Ainsi, cela permettra de savoir si la sciure est plus économique que le charbon actif pour l'élimination du cuivre des rejets liquides.
5. L'étude de l'adsorption du cuivre par la sciure de bois d'épinette en système hydrodynamique (colonne en laboratoire). Après avoir étudié l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois dans un système en cuvette, il est nécessaire d'évaluer son efficacité dans une colonne filtrante garnie de la sciure d'épinette et d'optimiser les nouveaux paramètres tels la vitesse d'écoulement, le temps de rétention et la porosité de l'adsorbant. Finalement, les essais en laboratoire à plus grande échelle (industrielle) devrait être réalisés.

ANNEXE I

PROCÉDURE DE L'ANALYSE DU CUIVRE

Le réactif en poudre ne réagit qu'à un milieu de pH compris entre 4 et 8. Si le pH de l'échantillon est compris entre 4 et 8, alors il faut suivre la première méthode (méthode de bicinchoninate) décrite ci-dessous. Sinon, il faut suivre la deuxième méthode (méthode de bicinchoninate modifiée). Cette dernière consiste à réguler le pH de l'échantillon, avec une solution tampon, avant l'ajout du réactif en poudre.

Méthode de bicinchoninate

- Lecture du blanc :
 - Mettre en marche le spectromètre, et choisir le programme « 135 copper, bicin », déjà enregistré
 - Dans une cellule d'échantillon en verre, verser 10 mL d'eau distillée
 - Placer la cellule d'échantillon dans le spectromètre, et lire le blanc

- Analyse d'un échantillon :
 - Prélever un peu plus de 10 mL de la solution à analyser, à l'aide d'une seringue graduée
 - Filtrer l'échantillon prélevé, en utilisant des filtres à seringue
 - Prélever, avec une pipette, 10 mL du filtrat et le verser dans une cellule d'échantillon
 - Dans ce dernier, verser le contenu d'un sachet du réactif en poudre (Cuver®1)
 - Agiter jusqu'à dissolution totale du réactif (environ 2 minutes), une coloration rosâtre apparaît
 - Placer la cellule d'échantillon dans le spectromètre, et lire l'échantillon (en mgCu/L)

Méthode de bicinchoninate modifiée

- Préparation de la solution tampon, $\text{pH} \approx 4.85$
 - Dans une fiole de 250 mL, diluer 43 mL d'acide acétique dans l'eau distillée, jusqu'à atteindre le trait de jauge
 - Ajouter 61.5 mL d'acétate de sodium
 - Agiter la solution

- Nouvelle gamme étalon : prenant en compte la dilution de l'échantillon à cause de l'ajout de la solution tampon
- Mettre en marche le spectromètre et créer un nouveau programme (bicinchoninate modifiée)
- Préparer 5 solutions dans des fioles de 250 mL, comme le montre le tableau suivant

Tableau A-I-1 : Les solutions préparées pour effectuer la courbe d'étalonnage

Solution	1	2	3	4	5
Concentration de cuivre (mg Cu/L)	0	1.2	2.4	3.6	4.8
Volume prélevé de la solution mère (12 mg Cu/L) (mL)	0	1	2	3	4
Ajouter de l'eau jusqu'à atteindre le trait de jauge					
Volume de la solution tampon (mL)	4				
Agiter					
Ajouter le réactif en poudre					

- Lire les cinq étalons et enregistrer la nouvelle gamme étalon
 - Lecture du blanc :
 - Mettre en marche le spectromètre et choisir le programme « bicinchoninate modifiée »
 - Dans une cellule d'échantillon en verre, verser 10 mL d'eau distillée
 - Placer la cellule d'échantillon dans le spectromètre, et lire le blanc
 - Analyse d'un échantillon :
 - Prélever un peu plus de 10 mL de la solution à analyser, à l'aide d'une seringue graduée
 - Filtrer l'échantillon prélevé, en utilisant des filtres à seringue
 - Prélever, avec une pipette, 10 mL du filtrat et le verser dans une cellule d'échantillon
 - Dans ce dernier, ajouter 4 mL de la solution tampon et agiter
 - Puis, verser le contenu d'un sachet du réactif en poudre (Cuver®1)
 - Agiter jusqu'à dissolution totale du réactif (environ 2 minutes), une coloration rosâtre apparaît

Placer la cellule d'échantillon dans le spectromètre, et lire l'échantillon (en mg Cu/L)

ANNEXE II

RÉSULTATS OBTENUS LORS DE LA CARACTÉRISATION DE LA SCIURE

Analyse physico-chimique

Tableau A-II-1 : Résultats obtenus des proportions de différents diamètres de particules de sciure d'épinette

(Masse totale de la sciure 30 g)

Diamètre (mm)	Masse de sciure (g)			Proportion (%)
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	
< 0,150	0,25	0,18	0,17	1
0,15-0,85	2,89	3,21	3,19	10
0,85-2,00	5,32	5,43	5,23	18
2,0-2,5	2,83	2,43	2,81	9
2,5-4,0	6,31	5,95	6,02	20
> 4,0	12,4	12,65	12,6	42

Tableau A-II-2 : Résultats du taux d'humidité de la sciure d'épinette

		Essai	
		1	2
Poids de creuset vide (g)		54,33	45,59
Masse de la sciure de bois introduite (g)		1,01	1,03
Masse totale (g)		55,34	46,62
Poids de la sciure après séchage (g)	1 ^{re} pesée	0,98	0,96
	2 ^e pesée	0,92	0,93
	3 ^e pesée	0,92	0,93
Taux d'humidité (%)		8,91	9,71
La moyenne d'humidité (%)		9,31	

Tableau A-II-3 : Résultats du taux de cendre de la sciure d'épinette

	Essai	
	1	2
Poids de la nacelle vide (g)	16,99	16,98
Masse de la sciure (g)	1	1
Masse totale	17,99	17,98
Poids de la sciure après la calcination (g)	0,0047	0,005
Taux de cendre (%)	0,47	0,5
La moyenne du taux de cendre (%)	0,49	

Analyse acido-basique

Tableau A-II-4 : Résultats de l'analyse acido-basique de la sciure d'épinette

(concentration de la sciure =10 g/L, diamètre = 0,850-2 mm)

Temps (h)	0	0,25	0,5	1,0	3,0	18	20	24
pH	5,77	5,73	5,74	5,75	5,66	5,58	5,51	5,5

ANNEXE III

RÉSULTATS OBTENUS LORS DES ÉTUDES DE L'ADSORPTION (ISOTHERMES ET CINÉTIQUE)

Isothermes

Tableau A-IV-1 : Résultats obtenus pour la détermination des isothermes d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

[Sciure] initiale (g/L)	10			
[Cu ²⁺] _{initiale} (mg/L)	6	12	24	28
[Cu ²⁺] _{éq (3h)} (mg/L)	0,83	1,87	5,9	9,8
q (mg/g)	0,52	1,01	1,81	1,82
[Cu] _{éq (3h)} /q (g/L)	1,60	1,85	3,26	5,38
1/[Cu] _{éq (3h)} ((mg/L) ⁻¹)	1,20	0,53	0,17	0,10
1/q ((mg/g) ⁻¹)	1,934	0,987	0,552	0,549

Cinétique

Tableau A-IV-2 : Résultats obtenus pour la détermination de la cinétique d'adsorption du cuivre sur la sciure d'épinette

		Temps (h)	0,25	0,5	1	3	18	20	24
Concentration initiale en Cu^{2+} (mg/L)	6	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{résiduelle}}$ (mg/L)	1,26	1	0,87	0,88	0,87	0,84	0,83
		$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{adsorbée}}$ (mg/L)	4,74	5	5,13	5,12	5,13	5,16	5,17
		q	0,47	0,5	0,51	0,51	0,51	0,52	0,52
		$\ln(q_e - q_t)$	-3,15	-4,07	-5,52	-5,30	-5,52	-6,91	
		t/q	0,53	1,00	1,95	5,86	35,09	38,76	-
	12	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{résiduelle}}$ (mg/L)	11,20	10,60	9,55	7,70	5,90	5,90	5,90
		$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{adsorbée}}$ (mg/L)	12,80	13,40	14,45	16,30	18,10	18,10	18,10
		q	1,28	1,34	1,45	1,63	1,81	1,81	1,81
		$\ln(q_e - q_t)$	-0,63	-0,76	-1,01	-1,71	-	-	-
		t/q	0,20	0,37	0,69	1,84	9,94	11,05	13,26
	28	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{résiduelle}}$ (mg/L)	16	12,60	11,80	9,90	9,85	9,85	9,80
		$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{adsorbée}}$ (mg/L)	12	15,40	16,20	18,10	18,15	18,15	18,20
		q	1,20	1,54	1,62	1,81	1,82	1,82	1,82
		$\ln(q_e - q_t)$	-0,48	-1,27	-1,61	-4,61	-5,30	-5,30	-
		t/q	0,21	0,32	0,62	1,66	9,92	11,02	13,19

ANNEXE IV

RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ÉTUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Concentration initiale en cuivre

Tableau A-IV-1 : Résultats obtenus pour l'évaluation de l'effet de variation de la concentration initiale sur l'adsorption

		Temps(h)	0	0,25	0,5	1	3	18	20	24
		Concentration initiale en Cu ²⁺ (mg/L)	6	[Cu ²⁺] _{résiduelle} (mg/L)	6	1,26	1	0,87	0,88	0,87
[Cu ²⁺] _{adsorbée} (mg/L)	0			4,74	5	5,13	5,12	5,13	5,17	5,17
q (mg/g)	0			0,47	0,50	0,51	0,51	0,51	0,52	0,52
12	[Cu ²⁺] _{résiduelle} (mg/L)		12	4,24	3,14	2,44	2,03	1,96	1,97	1,87
	[Cu ²⁺] _{adsorbée} (mg/L)		0	7,76	8,86	9,56	9,97	10,04	10,03	10,13
	q (mg/g)		0	0,78	0,89	0,96	0,99	1,00	1,00	1,01
24	[Cu ²⁺] _{résiduelle} (mg/L)		24	11,2	10,6	9,55	7,7	5,9	5,9	5,9
	[Cu ²⁺] _{adsorbée} (mg/L)		0	12,8	13,4	14,45	16,3	18,1	18,1	18,1
	q (mg/g)		0	1,28	1,34	1,445	1,63	1,81	1,81	1,81
28	[Cu ²⁺] _{résiduelle} (mg/L)		28	16	12,6	11,8	9,9	9,85	9,8	9,8
	[Cu ²⁺] _{adsorbée} (mg/L)		0	12	15,4	16,2	18,1	18,15	18,2	18,2
	q (mg/g)		0	1,2	1,54	1,62	1,81	1,815	1,82	1,82

pH

Tableau A-IV-2 : Résultats obtenus pour l'évaluation de l'effet de variation de pH sur l'adsorption du cuivre

pH _{initial}	2,07	4	5	6,33	9,13
[Cu ²⁺] _{initiale} (mg/L)	12				
[Cu ²⁺] _{résiduelle} (mg/L)	11,15	2,73	1,82	1,4	2,77
q (mg/g)	0,08	0,93	1,04	1,06	0,92

Granulométrie

Tableau A-IV-3 : Résultats obtenus pour l'évaluation de l'effet de variation de pH sur l'adsorption du cuivre

	Diamètres des particules (mm)		
	0,15-0,85	0,85-2,00	2,0-2,5
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{initiale}}$ (mg/L)	12		
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{résiduelle}}$ (mg/L)	1,69	1,77	2,34
q (mg/g)	1,20	1,2	1,2

ANNEXE V

RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ÉTUDE DE LA DÉSORPTION ET LA RÉGÉNÉRATION

Désorption

Tableau A-V-1 : Résultats obtenus pour l'évaluation de la désorption du cuivre à partir de la sciure de bois

Éluant (0,1 M)	eau		NaCl		HCl	
	1	2	1	2	1	2
Essai						
[Cu ²⁺] _{initiale} (mg/L)	12					
q _{ad} (mg/g)	0,90	0,93	0,93	0,92	0,92	0,91
q _{des} (mg/g)	0,01	0,01	0,60	0,63	0,29	0,27
Taux de désorption (%)	1,33	1,61	64,88	68,70	31,85	29,73
Moyenne des taux de désorption (%)	1		67		31	
Variance	0,02		3,65		1,13	
Écart type	0,14		1,91		1,06	

Régénération

Tableau A-V-2 : Résultats obtenus pour l'évaluation de la régénération de la sciure de bois (ADSORPTION)

Adsorption								
	Essai	[Cu ²⁺] _{initiale} (mg/L)	[Cu ²⁺] _{résiduelle} (mg/L)	q _{ad} (mg/g)	Taux d'adsorption (%)	Moyenne (%)	Variance	Écart type
1 ^{er} cycle	1	12	2,69	0,931	78	77	0,21	0,5
	2		2,8	0,92	77			
2 ^e cycle	1		0,33	1,167	97	98	0,11	0,3
	2		0,25	1,175	98			
3 ^e cycle	1		0,32	1,168	97	97	0,03	0,2
	2		0,36	1,164	97			

Tableau A-V-3 : Résultats obtenus pour l'évaluation de la régénération de la sciure de bois (DÉSORPTION)

Désorption								
	Essai	[Cu ²⁺] _{initiale} (mg/L)	[Cu ²⁺] _{résiduelle} (mg/L)	q _{dés} (mg/g)	Taux de désorption (%)	Moyenne (%)	Variance	Écart type
1 ^{er} cycle	1	12	6,04	0,60	65	67	3,65	2
	2		6,32	0,63	69			
2 ^e cycle	1		10,2	1,02	87	81	41,83	6
	2		8,75	0,87	74			
3 ^e cycle	1		11,05	1,10	95	95	0,35	1
	2		11,15	1,11	96			

ANNEXE VI

RÉSULTATS OBTENUS LORS DE L'ÉTUDE DES INTERFÉRENCES

Effet de la salinité du milieu

Tableau A-VI-1 : Résultats obtenus pour la détermination de l'effet de la salinité du milieu sur l'adsorption du cuivre

	NaCl			MgSO ₄			Sans métal
	1	2	3	1	2	3	
Concentration de sel (g/L)	5	20	80	5	20	80	0
[Cu] _{initiale} (mg/L)	12						
[Cu] _{résiduelle} (mg/L)	7,05	9	11,1	7,95	10,4	10,35	1,87
q _{ad} (mg/g)	0,49	0,3	0,09	0,40	0,16	0,16	1,01
Taux d'adsorption (%)	41	25	7	34	13	14	84

Effet de présence d'un autre métal

Tableau A-VI-2 : Résultats obtenus pour la détermination de l'effet de la présence d'un autre métal sur l'adsorption du cuivre

	Pb			Zn			Sans métal
	1	2	3	1	2	3	
Concentration de sel (mg/L)	5	20	80	5	20	80	0
[Cu] _{initiale} (mg/L)	12						
[Cu] _{résiduelle} (mg/L)	2,09	2,25	2,38	2,4	2,65	4,19	1,87
q _{ad} (mg/g)	0,99	0,97	0,96	0,96	0,93	0,78	1,01
Taux d'adsorption (%)	83	81	80	80	78	65	84

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Acar, Filiz Nuran, et Zeynep Eren. 2006. « Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, n° 2, p. 909-914.
- Acemioğlu, Bilal, et Alma Mehmet. 2004. « Sorption of copper (II) ions by pine sawdust ». *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 62, n° 4, p. 268-272.
- Ahmad, Anees, Mohd Rafatullah, Othman Sulaiman et Bazlul Mobin Siddique. 2009. « Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood ». *Desalination*, vol. 247, n° 1-3, p. 636-646.
- Ajmal, Mohammed, Akhtar Hussain Khan et Anees Ahmad Shakeel Ahmad. 1998. « Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes ». *Water Research*, vol. 32, n° 10, p. 3085-3091.
- Auxenfans, Thomas, Sébastien Buchoux, Dominique Larcher, Gérard Husson, Eric Husson et Catherine Sarazin. 2014. « Enzymatic saccharification and structural properties of industrial wood sawdust: Recycled ionic liquids pretreatments ». *Energy Conversion and Management*, vol. 88, p. 1094-1103.
- Bechaux, Jaques. 1978. *Memento technique de l'eau - Tomes 1, 8^e*. France: Degrémont, 311 p.
- Boubakhouya, Naouel. 2010. « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». Algérie, Faculté M'hamed Bougara Boumerdés, 107 p.
- Bozić, Dragana, Velizar Stanković, Milan Gorgievski et R Kovacević. 2009. « Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, n° 1-3, p. 684-692.
- Chouchane, Toufik, Sabiha. Chouchane, Atmane. Boukari, A. Balaska et M.H Samar. 2011. « Élimination du plomb en solution par la sciure de bois ». *Revue des Énergies Renouvelables*, vol. 14, n° 4, p. 613-626.
- Daigle, Bernard. 1984. « Distributin du cuivre dans l'eau et les sédiments de la baie de Becancour ». Mémoire de maitrise. Québec, Université du Québec à Trois-rivieres.

- Deglise, Xavier, et André Donnot. 2004. « Bois énergie ». *Techniques de l'ingénieur Nouvelles technologies, énergies renouvelables et stockage*, vol. base documentaire : TIB594DUO, n° ref. article : be8535.
- Desjardins, Araymond. 1997. *Le traitement des eaux*. Montréal: Presses Internationales Polytechnique, 305 p.
- Edeline, Francis. 1985. *L'épuration physico-chimique des eaux - Théorie et technologie*, 1^{re} éd. Liège: CEBEDOC, 282 p.
- Environnement et Changement climatique Canada. 2014. « Aperçu des données déclarées et révisées de l'Inventaire national des rejets de polluants (INRP) 2014 ». Québec, 18 p.
- Ettlili, Nabil. 2008. « Procédés d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone au post-combustion ». Thèse de doctorat. France, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 213 p.
- Fiset, Jean François, Jean François Blais et Rajeshwar D. Tyagi. 2000. « Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois ». *Journal of water sciences*, vol. 13, n° 3, p. 325-349.
- Grimm, Alejandro, Rolando A. ZANZI Vigouroux, Emilia Björnbom et Ana L. Cukierman. 2008. « Comparison of different types of biomasses for copper biosorption ». *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 7, p. 2559-2565.
- Hamouch, Aksas. 2013. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». **Thèse de doctorat**. Algérie, Université M'Hamed Bougara-Boumerdés, 160 p.
- Jacques, Juan. 2012. « Travail mécanique du bois Hygiène et sécurité ». *Techniques de l'ingénieur Usinage des matériaux non métalliques*, vol. base documentaire : TIB192DUO, n° ref. article : bm7408.
- Javadi, Nasrin. 2012. « Étude expérimentale de l'initiation de la rupture des digues en enrochement par surverse ». **Mémoire de maîtrise en sciences appliquées**. Canada, École polytechnique de Montréal, 117 p.
- Kiesse, Silao Esperance Senga. 2013. « Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermiques (pyrolyse et hydroliquéfaction) ». Thèse de doctorat. France, École Nationale Supérieure de l'École des Mines de Nantes, 240 p.
- Koller, Emilian. 2004. *Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols, Boues*, 2^e éd. Coll. « TECHNIQUE ET INGÉNIERIE ». Paris: DUNOD, l'usine nouvelle, 570 p.

- Larous, S., A. H. Meniai et M. Bencheikh Lehocine. 2005. « Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust ». *Desalination*, vol. 185, n° 1–3, p. 483-490.
- Lefort, Pierre, et Stéphane Valette. 2009. « Cinétique des réactions du solide à températures élevées Notions de base et processus élémentaires ». *Techniques de l'ingénieur Physique statistique et mathématique*, vol. base documentaire : 42619210, n° ref. article : af3688.
- Lenoir, Thomas. 2011 « Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols : Évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques ». Grenoble, l'École Doctorale Terre, Univers, Environnement 265 p.
- Marchal, Romain Crehay Didier. 2004. *La filière bois-énergie*. Coll. « Réinventons l'énergie ». Belgique: Valbiom, valorisation de la biomasse asbl.
- Marsteau, Stéphanie. 2005. *Adsorption*. Coll. « Rapport de l'INRS ». Paris: Institut national de recherche et de sécurité, 6 p.
- McNaught, Alan. D, et Andrew Wilkinson. 1997. *Compendium of Chemical Terminology - IUPAC Recommendations (Iupac Chemical Nomenclature Series)*, 2^e éd. Coll. « Iupac Chemical Nomenclature Series ». Oxford: Blackwell Science Inc, 464 pages p.
- Messaoud, Leila Ahed. 2011. « Contribution à la valorisation de boues de station d'épuration par l'appréciation d'une nouvelle méthodologie de l'essai au bleu méthylène ». Mémoire de maîtrise. Algérie, Faculté d'architecture et de génie civile
- Ofomaja, A. E., E. I. Unuabonah et N. A. Oladoja. 2010. « Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia wood* sawdust ». *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 11, p. 3844-3852.
- Rahman, M. Safiur, et M. Rafiqul Islam. 2009. « Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 149, n° 1–3, p. 273-280.
- Ressources naturelles Canada. 2012. « Articles sur les produits minéraux (Cuivre) ».
- Ricourte, Ortega. 2009. « Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : Application au traitement des biogaz ». **Thèse de doctorat** en génie des procédés. Nantes, Nantes, École National Supérieure des Technique Industrielle et des Mines de Nantes, 164 p.
- Santé Canada. 1992. « Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique – Le cuivre ». 7 p.

- Šćiban, Marina B., et Mile Klasnja. 2004. « Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions ». *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 62, n° 1, p. 69-73.
- Shukla, Sanjeev R., et Roshan S. Pai. 2005. « Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust ». *Separation and Purification Technology*, vol. 43, n° 1, p. 1-8.
- Sigg, Laura, Philippe Behra et Werner Stumm. 2006. *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces de l'environnement*, 4^e éd. Paris: DUNUD, 555 p.
- Srinivasa Rao, P., K. V. N. Suresh Reddy, S. Kalyani et A. Krishnaiah. 2006. « Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust ». *Wood Science and Technology*, vol. 41, n° 5, p. 427-442.
- Sun, Lian-Ming, et Francis Meunier. 2003. « Adsorption Aspects théoriques ». *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide*, vol. base documentaire : TIB332DUO, n° ref. article : j2730.
- Sun, Lian-Ming, Francis Meunier et Gino Baron. 2005. « Adsorption Procédés et applications ». *Techniques de l'ingénieur Production des médicaments*, vol. base documentaire : TIB610DUO, n° ref. article : j2731.
- Tazerouti, Nassima, et Moussa Amrani. 2010. « Adsorption du Cr(VI) sur la lignine activée ». *Revue des sciences de l'eau*, vol. 23, n° 3, p. 233-245.
- Witek-Krowiak, Anna. 2013. « Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: biosorption and desorption studies ». *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 71, n° 2, p. 227-236.
- Yann, Rogaume. 2005. « Production de chaleur à partir du bois Combustible et appareillage ». *Techniques de l'ingénieur Chaudières et fours industriels*, vol. base documentaire : TIB209DUO, n° ref. article : be8747.
- Yu, Bin, Y. Zhang, Alka Shukla, Shyam S. Shukla et Kenneth L. Dorris. 2000. « The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of copper ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 80, n° 1-3, p. 33-42.
- Yu, Bin, Y. Zhang, Alka Shukla, Shyam S. Shukla et Kenneth L. Dorris. 2001. « The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of lead and comparison of its adsorption with copper ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 84, n° 1, p. 83-94.

