



Géosystèmes



N° d'Ordre 41530

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE-LILLE1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique et Lasers – Physico-chimie – Atmosphère

Par

Oscar ALLAH DIN

Elimination (*par adsorption sur la brique activée*) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement. Aspects texturaux, physico-chimiques (électro)cinétiques et thermodynamiques.

Date de soutenance : le 23 Octobre 2014 à 10h Amphithéâtre Petit ENSCL

Jean Paul CORNARD	Professeur, Université Lille 1	Président
Philippe GIAMARCHI	Professeur, Université de Bretagne Occidentale	Rapporteur
Nevenka MIKAC	Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute Zagreb	Rapporteur
D. NIEWIADOWSKI	Ex Responsable SCAC Ambassade. France RCA	Examinateur
Baghdad OUDDANE	Professeur, Université Lille 1	Examinateur
Abdel BOUGHRIET	Maitre de conférences, Université d'Artois	Directeur
Joseph MABINGUI	Professeur, Université de Bangui	Co-Directeur
Michel WARTEL	Professeur Emérite, Université Lille 1	Co-Directeur

Résumé

Malgré les ressources importantes en eau de la République Centrafricaine (RCA), 70 % de la population ne dispose pas d'eau potable et la question se pose cruellement de potabiliser l'eau. Nous nous sommes intéressés à la technique d'adsorption sur une brique locale. Ce matériau adsorbant est aisément accessible pour une utilisation dans la purification de l'eau en milieu rural. Après traitement acide et dépôt de ferrihydrite, la brique s'est avérée être un bon adsorbant par échanges d'ions. Le composite obtenu, permet ainsi la rétention de cations métalliques tels que : Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} et UO_2^{2+} . L'influence de paramètres : temps de contact, température, masse d'adsorbant et pH, ont été pris en compte. La régénération sur colonne a été effectuée soit par une solution de NaCl soit de NaClO. L'étude analytique de cycles d'adsorption/désorption sur colonne a permis de mettre en évidence l'implication des espèces H^+ et Na^+ à l'interface « brique-eau ». Ce procédé a également été appliqué à l'élimination de phosphates. Les résultats ont montré que selon le traitement préalable, cations ou anions sont adsorbés grâce aux charges opposées entre la surface du solide et les ions dans l'eau. Pour justifier nos hypothèses, diverses techniques ont été utilisées: Diffraction RX, MEB équipé d'un EDS, BET, RMN ^{23}Na , ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H . Les mesures des adsorptions ont été suivies in situ par potentiométrie et conductimétrie. Les isothermes d'adsorption, la cinétique et thermodynamie des processus hétérogènes mis en jeu ont été abordés. Les mesures électrocinétiques ont confirmé l'implication de forces électrostatiques dans le mécanisme d'adsorption.

Mots Clés : Brique, ferrihydrite, adsorption, polluants, dépollution eau, colonne, régénération.

Abstract

Despite the great resources of water in the Central African Republic, drinking water is not accessible for about 70% of population in this country. To resolve this problem, waters need to be treated. For that, we have chosen the adsorption technique by using a local brick. This adsorbant is easy accessible to population for its utilisation in the purification of water in rural regions. After acid treatment and deposition of ferrihydrite at a fixed pH, brick was found to be a good adsorbant in ions-exchange reactions. The obtained composite adsorbed metallic cations such as : Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} . The effects of the parameters: contact time, temperature, mass of material, and pH were taken into account. Column regeneration was performed either by using NaCl or NaClO solution as eluent. The analytical studies of adsorption/desorption cycles on the column allowed to evidence the implication of H^+ and Na^+ ions at the "brick-water" interface. This adsorption process was also applied to phosphates elimination. Our findings showed that, depending upon the treatment used, cations or anions could be adsorbed owing to the existence of opposite charges between solid surface and ions in water. To ascertain our assumptions, several techniques were used: X-Ray diffraction, SEM equipped with EDS, BET, ^{23}Na , ^{29}Si , ^{27}Al , and ^1H NMR. Adsorption measurements were also followed by potentiometry and conductimetry. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic of heterogeneous processes involved were addressed. Electrokinetic measurements have confirmed the involvement of electrostatic forces in the adsorption mechanism.

Keywords: brick, ferrihydrite, adsorption, pollutants, water depollution, column, regeneration.

Remerciements

Je n'aurais jamais pu réaliser cette thèse, qui est loin d'être un travail solitaire, sans le soutien indéniable de Messieurs Abdel BOUGHRIET, HDR, Maître de conférences, à l'Université d'Artois, Michel WARTEL, Professeur Emérite à l'Université de Lille1 et Joseph MABINGUI, Professeur à l'Université de Bangui dont la détermination et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser et de finaliser cette thèse.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à M. Abdel BOUGHRIET pour avoir accepté de diriger cette thèse et m'avoir permis de la réaliser dans les meilleurs délais. Je le remercie particulièrement pour son aide précieuse dans la rédaction des articles en anglais et de ce mémoire. Je ne saurais dissocier à ce paragraphe mes remerciements à l'endroit de M. Michel WARTEL pour le suivi infailible et son regard critique et avisé qu'il a porté à ce travail, tout en mettant à ma disposition le moyen matériel pour mes analyses. Je ne sais comment exprimer ma gratitude à ces deux personnes dont leurs continues discussions et contradictions de très haut niveau scientifique ont sûrement été d'une part, la clé dans l'orientation de ce travail et d'autre part, un grand moment d'apprentissage pour moi, même si au début j'ai eu du mal à suivre. « Merci les Chefs ». Vous avez toujours su me soutenir et m'épauler dans les moments les plus difficiles.

Mes remerciements s'adressent également à M. le Professeur Joseph MABINGUI qui en dépit de ses lourdes préoccupations a co-encadré cette thèse avec beaucoup d'attachement. Je n'oublie jamais les conseils qu'il m'a donnés au début de mes travaux et son apport aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan social.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur le Professeur Philippe GIAMARCHI Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et à Mme Nevenka MIKAC Senior Scientist pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie aussi les autres membres du jury en particulier Monsieur Didier NIEWIADOWSKI Ancien Chef de Service de Coopération et d'Action Culturelle à l'Ambassade de France de Bangui pour leur participation.

Je remercie tout particulièrement M. le Professeur Baghdad OUDDANE pour m'avoir accueilli dans le Laboratoire Géosystème au sein de son équipe et Thomas Servet Directeur de l'Equipe CNRS. Je remercie également Monsieur Jean P. CORNARD Professeur à l'Université de Lille1, pour avoir accepté de participer au jury. Merci beaucoup à toute l'équipe de Chimie analytique et marine pour leur sympathie. Merci à Romain DESCAMPS pour l'aide sur l'utilisation de l'ICP-AES et à Christine GRARE pour sa disponibilité à me fournir le matériel et réactifs nécessaires pour mes manipulations.

Je rends hommage à mon prédécesseur le défunt, Dr. Saint Charles DEHOU qui a initié ce projet et a frayé le chemin qui m'a permis d'arriver au bout de cette thèse. Merci aux stagiaires Nee, Chen HUI, Sandra, Bliss, Camille, Libéral (de l'INRA) et Belvia Bagoua qui lors de leur stage m'ont permis d'avoir plus de deux mains et d'avancer plus rapidement.

En ce qui concerne la partie informatique de ce travail, je remercie Monsieur Pierre BONET qui s'est donné beaucoup de peine pour concevoir à partir d'Excel un logiciel de pilotage automatique et d'acquisition des données des mesures potentiométriques qu'il a mis à ma disposition. J'ai utilisé intensément durant cette thèse, le logiciel TIAMO qu'il m'a aidé à mieux piloter pour rendre mes conditions de travail beaucoup plus agréables mais surtout de permettre une meilleure exploitation des résultats.

Je remercie l'ensemble du personnel de Laboratoire Géosystèmes, notamment M. Gabriel Billon Professeur, M. et Mme Ludovic LESVEN, Sopheak NET et Justine CRIQUET Maitres de Conférences pour leur soutien multiforme, M. Pierre Jean SUPERVILLE ATR pour son aide sur le logiciel MINTEQ et David DUMOULIN Ingénieur de recherche pour son apport technique. Merci à tous les collègues Docteurs et Doctorants Mariam, Mirna, Emilie, Racha, Eric, Kader, Suzanah, Anastasia, Josselin et Tudor pour la convivialité qu'ils ont su maintenir tout au long de ces années.

J'exprime ma gratitude aux membres de l'Equipe «CHAIRE UNESCO» du laboratoire Hydrosciences Lavoisier, notamment : Professeur Jean-Laurent SYSSA-MAGALE, Dr. Marie-Céline GOTHARD-BASSEBE, Dr. Bienvenu SONGUELET, Eric FOTO, Olga

MOBILI, Paul NGAÏSSONA, Jean Noël KOANE, Narcisse ZOUDAMBA, Nicole POUMAYE, Eric BASSE-KEKE, Bruno NGUEREKOSI, Barthel KOGUENBGA et Evra MALONGA pour leur soutien matériel et moral.

Je n'oublie pas le personnel technique du Laboratoire Géosystèmes (bâtiment SN5) et notamment, Philippe RECOURT pour les analyses au Microscopie Electronique à Balayage, Laurence DEBEAUVAIS pour les analyses chimiques, Monsieur le Professeur AUBRY et Chrystel PIERLOT Maître de Conférences du laboratoire EA CMF 4478 équipe formulation et oxydation pour avoir mis à ma disposition le Zétamètre, Nicolas PROIX Ingénieur INRA d'Aras pour son aide dans les expériences avec l'Uranium et Monsieur Marc Pelletier, Ingénieur à Lhoist Recherche Développement (Belgique) pour les mesures d'air spécifique et de porosité.

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier de L'AMBASSADE DE FRANCE à Bangui en m'accordant une bourse durant mes trois années universitaires, de la REGION NORD-PAS-DE-CALAIS du CONSEIL GENERAL DU NORD et de L'AGENCE DE L'EAU ARTOIS PICARDIE (Correspondant M. COURTECUISSÉ), AQUASSISTANCE pour m'avoir permis, en équipant le Laboratoire Hydrosciences Lavoisier, d'y effectuer une partie de mes recherches. J'adresse mes remerciements à M. Didier Niewadowski Responsable du SCAC, M. J. P. DESCHAMPS, Ancien Attaché de Coopération Educative à l'Ambassade de France (SCAC), Mme Isaac NADIA successeur et M. J. C. RICHARD Secrétaire Général SCAC pour l'aide multiforme qu'ils m'ont apportée.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des membres de ma famille, qui malgré la distance, et malgré des longs moments d'absence ont pu assurer le soutien affectif tout au long de ces années. Merci à mes frères et sœurs de l'Eglise Walingba, au Pasteur Armand et à Dieudonné qui m'ont soutenu par la prière.

Je remercie chaleureusement tous ceux dont le nom n'apparaît pas dans ces pages et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre. Ils se reconnaîtront.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Contexte général sur la République Centrafricaine	4
I-1. Présentation de la République Centrafricaine.....	4
I-2. Géologie, hydrogéologie et influence du Climat.....	4
I-2.1. Le sous-sol.....	6
I-2.1.a. Formations non carbonatées précambriennes.....	6
I-2.1.b. Formations carbonatées précambriennes.....	7
I-2.1.c. Formations gréseuses mésozoïques	7
I-2.1.d. Formations sableuses et argileuses tertiaires et quaternaires	8
I-2.2. Sols de la RCA.....	8
I-3. Problème de l'eau en République Centrafricaine	10
I-3.1. Distribution de la population et couverture en eau potable	13
I-3.2. Fer, polluant majoritaire dans les eaux de RCA. Principales Techniques de dépollution	15
I-4. Aperçu sur les Procédés d'élimination des polluants dans l'eau par adsorption.....	16
I-4.1. Physisorption	17
I-4.2. Chimisorption.....	17
I-4.3. Adsorbants (oxyhydroxydes de fer)	17
Chapitre II : Utilisation de la brique locale comme support adsorbant	21
II-1. Caractéristiques physico-chimiques de la brique	22
II-2. Activation de la brique.....	26
II-2.1. Activation du support brique	26
II-2.2. Activation par dépôt de ferrihydrite	28
II-3. Méthodes et techniques utilisées	31
II-3.1. Fusion alcaline.....	31
II-3.2. Diffractométrie des rayons X (DRX)	31
II-3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	32
II-3.4. Méthode BET (Surface spécifique)	32
II-3.5. Spectroscopie RMN.....	33
II-3.8. Spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS)	34

Chapitre III : Propriétés adsorbantes de la ferrihydrite déposée sur la brique	35
III-1. Etude sur colonne	36
III-1.1. Expérimentation et paramètres de la colonne.....	37
III-1.2. Influence des différents paramètres de colonne	41
III-1.2.a. influence d' hauteur d'adsorbant.....	41
III-1.2.b. Influence de la vitesse de filtration.....	43
III-1.2.c. Influence du diamètre de la colonne	45
III-2. Modèles mathématiques appliqués.....	47
III-2.1. Modèle selon THOMAS	48
III-2.1.a. Influence de la hauteur de remplissage	49
III-2.1.b. Influence du débit	50
III-2.2. Application du Modèle « BDST » (Bed Deph Service Time) selon BOHART et ADAMS (1920)	52
III-2.2.a. influence de la hauteur	53
III-2.2.b. influence du débit.....	56
III-2.3. Comparaison des résultats obtenus par les modèles de Thomas et BDST	58
III-2.4. Evaluation des paramètres de la zone d'adsorption	60
III-2.4.a. Effet de la variation de la hauteur du lit adsorbant sur la zone d'adsorption	62
III-2.4.b Effet de la variation de vitesse sur la zone d'adsorption de la colonne	63
III-3. Généralisation à d'autres polluants métalliques	64
III-3.1 Etude de l'adsorption des métaux sur le support	64
III-3.1.a Expérimentation.....	65
III-3.1.b Résultats expérimentaux	66
III-3.1.c Paramètres de la zone d'adsorption pour différents métaux étudiés	71
III-3.2 Corrélation entre les caractéristiques ioniques des métaux et la capacité d'adsorption.....	73
III-3.2.1. Paramètres caractéristiques des ions métalliques.....	73
III-3.2.1.a. La constante d'hydrolyse des métaux	73
III-3.2.1.b. Le pouvoir de polarisation des métaux	74
III-3.2.1.c. Indice de covalence et d'ionité des métaux.....	75
III-3.3. Corrélation entre la capacité d'adsorption et les différents paramètres physicochimiques	76
III-3.4. Importance de l'hydratation des métaux sur la capacité d'adsorption.....	78

Chapitre IV : Mécanismes d'adsorption des métaux sur la brique modifiée	80
IV-1 Propriétés superficielles du support.....	80
IV-1.1. Influence des paramètres de traitement (pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer) sur les propriétés de surface	81
IV-1.1.a. Expérimentation et interprétation des résultats	81
IV-1.2. Propriétés acido-basique de la brique recouverte de la ferrihydrite précipitée à différents pH	86
IV-1.3. Aire spécifique et porosité superficielle des supports en fonction de pH de précipitation de fer (III)	91
IV-2. Etude du processus de sorption des métaux à la surface de l'adsorbant ...	95
IV-2.1. Processus de sorption des ions ferreux (Fe^{2+}) sur le support préparé à pH = 7,40.....	96
IV-2.2. Généralisation de l'étude à d'autres ions métalliques	99
IV-2.3. Etudes RMN sur la nature des sites actifs de la brique en interactions avec les métaux.....	104
IV-2.4. Etudes cinétiques et thermodynamiques du processus d'adsorption des métaux sur la brique	107
IV-2.4.1. Cinétique d'adsorption des métaux sur la brique modifiée	108
IV-2.4.1.a. Equation cinétique de pseudo-premier ordre	108
IV-2.4.1.b. Equation cinétique de pseudo-second ordre	109
IV-2.4.1.c. Expérimentation et interprétations des résultats.....	109
IV-2.4.2 Isotherme d'adsorption	113
IV-2.4.2.a Isotherme de LANGMUIR	113
IV-2.4.2.b Isotherme de FREUNDLICH	115
IV-2.4.2.c. Expérimentation et interprétations des résultats.....	115
IV-2.4.3 Etudes thermodynamiques et implication des forces électrostatiques à l'interface 'solide-liquide.....	118
IV-2.4.3.a. Energies d'activation du processus d'adsorption	119
IV-2.4.3.b. Détermination des paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption.....	123
IV-2.4.4. Interprétation du processus d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de ferrihydrite	126
Chapitre V : Application du procédé à d'autres polluants et régénération de la colonne	130
V-1 Notion de PZC	131
V-1.1 Détermination du PZC par mesure de pH à différentes forces ioniques.....	132
V-1.2 Méthode par zétamétrie.....	133
V-2 Application de la méthode à l'élimination de polluants minéraux (acide et basique) et organiques.....	136

V-2.1. Tests d'élimination des anions (cas de phosphate)	136
V-2.2. Tests d'élimination d'Uranium	141
V-2.3. Tests d'élimination des matières organiques.....	149
V-2.3.a. Adsorption du Bleu de Méthylène	151
V-2.3.b. Adsorption de l'orange-7 sur différents supports.....	153
V-2.4. Elimination du calcium et magnésium (dureté) dans une eau de distribution par la brique activée	153
V-3 Régénération de la colonne.....	155
V-3.1 Régénération de la colonne après filtration d'ions ferreux.....	156
V-3.2 Régénération de la colonne après filtration d'ions métalliques.....	161
Conclusions et perspectives	166
Références bibliographiques	168
Annexes	178

Liste des Figures

Figure I.1 : La RCA (source : site internet http://africaways.com)	1
Figure I.2 : Carte pédologique de la RCA (source : Boulvert, Y., 1976)	9
Figure I.3: Débits moyens mensuels (en m ³ /s); mesurés à partir de la Station hydrologique de Bangui au cours de la période (1911-1994)	10
Figure I.4 : Taux de couverture en eau potable en milieu rural par préfecture (DGH, 2007).....	14
Figure II.1 : Diffractogramme de la fraction du sol inférieure à 2µm utilisée pour la fabrication des briques	22
Figure II.2 : Elaboration des briques (DEHOU, 2011)	23
Figure II.3 : Diffractogrammes RX de la fraction de sol <2µm utilisé pour la fabrication de briques (noir : sol ; vert : traitement au glycol ; rouge : chauffé à 90°C)	24
Figure II.4 : Diffractogramme RX de la fraction de brique <2µm (Noir : sol ; vert : traitement au glycol ; rouge : chauffé à 490°C)	24
Figure II.5 : ATG_ATD_MS du sol entre 25°C à 1100°C	25
Figure II.6 : Image MEB (Microscope Electronique à balayage) à 3 échelles d'un grain de brique lavé avec HCl 1M durant 24h, puis HCl 6M durant 3h.....	27
Figure II.7 : Pourcentage des éléments extraits dans l'argile (de la brique) pendant le traitement acide HCl 6M.....	27
Figure II.8 : Grains de brique brute et brique activée 6M	28
Figure II.9 : (A) Cartographie MEB/EDS (Fer, vert ; Aluminium bleu ; Silicium rouge) et Figure II.9 (B) : cartographie MEB/EDS	29
Figure II.10 : Image MEB de la surface de grains de brique riche en oxyhydroxydes de fer	29
Figure II.11 : Diffractogramme RX d'un échantillon de brique après dépôt de ferrihydrite (anticathode de Cu Kα1, λ=1,54060 Å exposition 7h)	30
Figure III.1 Dispositif expérimental utilisé.....	37
Figure III.2 Détermination de la quantité de métal fixé sur la brique modifiée	39
Figure III.3: Influence de la variation de la hauteur de remplissage sur le pourcentage du fer(II) adsorbé sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer à débit constat : 10ml/min.....	42
Figure III.4 : Influence de la vitesse de filtration sur le processus d'adsorption du fer(II) au contact avec des grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer.....	43
Figure III.5 : variation de t _b , t _{50%} et t _e en fonction du débit (F)	44

Figure III.6: Influence du diamètre de la colonne sur le processus d'adsorption du fer(II) en contact avec les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer	46
Figure III.7: Variation de $\ln(C_0/C - 1)$ en fonction du volume pour les différentes hauteurs de remplissage	49
Figure III.8: Variation de $\ln(C_0/C - 1)$ en fonction du volume pour les différents débits (la hauteur et le diamètre de la colonne étant maintenus constant).....	50-51
Figure III.9: Variation des temps t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction de la hauteur de remplissage de la colonne	54
Figure III.10 : Variation des temps t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction de l'inverse de la vitesse linéaire de la filtration	56
Figure III.11 : Représentation des différentes zones du lit adsorbant au cours de la filtration	60
Figure III.12 : comparaison d'affinité des différents métaux adsorbés sur le support	66
Figure III.13: Quantité totale des métaux fixée sur 10g de la brique recouverte d'oxyhydroxydes de fer.....	67
Figure III.14: corrélation entre la capacité d'adsorption et la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption	72
Figure III.15: Evolution de la capacité d'adsorption de la brique couverte de ferrihydrite pour les cations métalliques (Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)) dans l'eau en fonction de : l'indice de ionicité (II), et l'indice de covalence (CI)	77
Figure III.16: (A) Evolution de la capacité d'adsorption de la brique recouverte de ferrihydrite pour les cations métalliques (Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)) dans l'eau en fonction de rayons d'hydratation (RH). (B) Evolution des énergies libres d'hydratation des métaux dans l'eau en fonction de rayons d'hydratation (RH)	78
Figure IV.1 : Quantité de fer et sodium déposée sur les grains de brique en fonction de pH de précipitation du fer	82
Figure IV.2: Analyse élémentaire de la surface des grains de brique recouverte de la ferrihydrite précipitée à pH=7	83
Figure IV.3: Micro-observation par ESEM/EDS de dépôts d'oxyhydroxydes de fer sur la brique et analyse sur une longueur de 160 μ m des éléments Si, Al, Fe et Na.....	84
Figure IV.4: Micro-observation par ESEM/EDS de dépôts d'oxyhydroxydes de fer sur la brique et analyse sur une distance de 140 μ m des éléments Si, Al, Fe et Na. pH=10,41	85
Figure IV.5: Titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à différents pH	87
Figure IV.6: Titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=10,41 et détermination des points d'équivalence	88
Figure IV.7 : Suivi de la conductivité au cours de la titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=6,32	89
Figure IV.8: Suivi de la conductivité au cours de la titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=10,41	89
Figure IV.9: Corrélation entre la quantité de sites basiques (\equiv S-ONa) et le sodium présent à la surface de la brique.....	91
Figure IV.10: Evolution des tailles des pores et de l'aire spécifique du support en fonction du pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer.....	93
Figure IV.11: Evolution des volumes poreux et des aires spécifiques en fonction de la quantité de sodium adsorbé et du pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer	94
Figure IV.12 : Evolution des concentrations des ions Fe^{2+} , Na^+ , H^+ dans l'effluent au cours de l'étude sur colonne d'adsorption du fer(II) sur des grains de brique imprégnés.....	96
Figure IV.13: Spectres d'analyses XPS de la surface de la brique modifiée avant et après filtration sur colonne	98
Figure IV.14: Evolution des concentrations des ions Cd^{2+} , Na^+ , H^+ dans l'effluent au cours d'une expérience d'adsorption de cadmium sur de la brique modifiée (ferrihydrite précipité à pH=7.20 masse brique 10g)	101
Figure IV.15: Analyse ESEM/EDS de grains de brique modifiée après contact avec une solution de Cadmium(II)	102
Figure IV.16 : Analyse ESEM/EDS d'agrégats de brique modifiée riches en oxyhydroxydes de fer..	103
Figure IV.17: Spectres RMN de sodium présent dans la brique modifiée (avant et après filtration) par une solution de cadmium(II) : $[Cd(II)]=1.7 \times 10^{-4} mol/L$	104
Figure IV.18: Spectres RMN des protons présents dans les échantillons de briques suivants : après dépôt de la ferrihydrite (a), après la filtration de Cd^{2+} (b) brique activée par HCl 6M à 90°C pendant 3 heures (c)	105
Figure IV.19 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des études cinétiques d'adsorption	110

Figure IV.20: Effet de la température sur la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} sur des grains de briques modifiées en solution aqueuse.....	111
Figure IV.21: Modèles cinétique de Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption des métaux sur la brique modifiée.....	112
Figure IV.22: Isothermes d'adsorption de cations bivalents sur la brique modifiée en appliquant les modèles théoriques de Langmuir et de Freundlich à la température ambiante.....	116
Figure IV.23 : Vérification de la théorie d'Arrhenius en étudiant la variation de $\ln(K_2)$ en fonction de $1/T$ (K^{-1}), k_2 en $g/(mM.min)$ représente la constante cinétique pseudo-second ordre de la réaction d'adsorption de $Pb(II)$ sur la brique modifiée.....	120
Figure IV.24: Vérification de l'équation d'Eyring en traçant $\ln(k_2/T)$ en fonction de $1/T$ (K^{-1}) k_2 en $g/(mM.min)$ représente la constante cinétique pseudo-second ordre de la réaction d'adsorption de $Pb(II)$ sur la brique modifiée.....	121
Figure IV.25: $\ln(KD)$ en fonction de $1/T$ ($^{\circ}K$), où KD représente le coefficient de distribution du plomb (II) entre la brique et la solution à l'état d'équilibre.....	124
Figure IV.26: Dépendance de la constante cinétique de pseudo-second ordre (k_2) avec la constante PK_A	128
Figure IV.27: Corrélacion entre les constantes de complexation de surface de métaux adsorbés sur des groupes hydroxyles de la kaolinite avec la quantité des métaux adsorbés Q_e , à l'équilibre sur la brique modifiée.....	129
Figure V.1: Détermination de PZC de la brique recouverte de ferrihydrite par mesure de pH à différentes forces ioniques.....	133
Figure V.2 : Détermination de PZC par zétamétrie de la brique brute, puis de celle activée avant et après dépôt de ferrihydrite.....	135
Figure V.3 : Distribution des espèces phosphate en fonction du pH en solution aqueuse.....	137
Figure V.5 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des phosphates sur la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à pH=7.40).....	138
Figure V.6 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des phosphates sur la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à pH=7.40).....	139
Figure V.7 : Analyse élémentaire sur la surface de la brique modifiée après adsorption du phosphate à pH=3.....	140
Figure V.8: Micro-observation par ESEM/EDS le long d'un grain de brique imprégnée des oxyhydroxydes de fer après adsorption de phosphates à pH=3.....	141
Figure V.9 : Distribution des espèces d'uranium (VI) en fonction du pH en solution aqueuse.....	143
Figure V.10: Evolution de la quantité d'uranium(VI) fixée à pH=4.5 sur les deux types de brique recouverts de ferrihydrite précipitée à pH 7.40 et 9.14 en fonction de volume percolé... ..	144
Figure V.11: Evolution de la concentration d'uranium(VI) en sortie de colonne sur la brique recouverts de ferrihydrite précipitée à pH 7.40 en fonction de volume percolé.(pHeffluent)=4.5)	145
Figure V.12 : Evolution de la quantité d'uranium(VI) fixée à pH=4.5 sur deux types de brique recouverts de ferrihydrite précipitée à pH 7.40 et 9.14 en fonction de volume percolé.....	146
Figure V.13: Imageries MEB et Analyses élémentaires ESEM/EDS de la surface de brique imprégnée de ferrihydrite précipitée à pH=7.40 et à pH=9.15 après adsorption d'ions uranyles dans l'eau à pH=4.50.....	147
Figure V.14 : Analyse ESEM/EDS des éléments Si, Al, Fe et U le long d'un profil de grains de la brique recouverte de fer précipité à pH=7.10 et 9.15 après adsorption d'Uranium(VI) dans l'eau à pH=4.5.....	148
Figure V.15: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le sable, la brique brute et la brique imprégnée de ferrihydrite selon les modèles de Langmuir et de Freundlich à la température ambiante.....	151
Figure V.16: Comparaison de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le sable, la brique brute, et la brique recouverte de ferrihydrite.....	152
Figure V.17: Evolution de la concentration de Ca, Mg et Na en fonction de volume d'eau de robinet (de Villeneuve d'Ascq) percolé sur la brique imprégnée de ferrihydrite à pH=7.40.....	154
Figure V.18: Evolution de la dureté d'eau de robinet de Villeneuve d'Ascq en fonction de volume percolé sur la brique recouverte de ferrihydrite à pH=7.40.....	155
Figure V.19: Evolution de la concentration en fer désorbée en fonction du volume d'éluant : NaClO (0.35 mmol/L en Na) et NaCl (0.35 mmol/L en Na).....	155
Figure V.20: Courbes d'adsorption de fer(II) sur de la brique modifiée obtenues pendant un cycle d'adsorption/désorption puis adsorption après régénération avec NaClO ou NaCl.....	158

Figure V.21: Courbes d'adsorption de fer(II) sur de la brique activée par HCl 6M après différents cycles de régénération de la colonne par l'éluant NaClO	159
Figure V.22: Courbes d'éluion de Fe(II) Mg(II) et Ca(II) adsorbés sur de la brique recouverte de ferrihydrite au cours de processus de régénération par NaClO	160
Figure V.23: Capacités d'adsorption d'un mélange Fe(II), Pb(II) Ca(II) et Mg(II) avant et après la régénération de la colonne contenant la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à pH=7.20)	161
Figure V.24: Comparaison de l'efficacité de régénération de la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à pH 7.20 et 10.41) après lavage avec NaClO.....	162
Figure V.25: Comparaison d'efficacité de régénération de la colonne après la filtration de Magnésium(II) sur la brique imprégnée de ferrihydrite précipitée à pH=7,20	163

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Taux de distribution d'eau dans les grandes villes en République Centrafricaine (SODECA).....	11
Tableau II.1 : Composition chimique du sol et de la brique (DL : détection limite)	23
Tableau III.1: Données expérimentales relatives à l'influence de la hauteur sur le processus l'adsorption de fer(II) sur les grains de brique imbriqués d'oxyhydroxyde de fer	42
Tableau III.2: Données expérimentales relatives aux effets de la vitesse de filtration sur l'adsorption de fer(II) en contact avec des grains de brique imprégnés d'oxyhydroxydes de fer	44
Tableau III.3 Données expérimentales relatives aux effets du diamètre de la colonne sur l'adsorption de fer(II) en contact avec les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer	47
Tableau III.4: détermination des paramètres déduits du modèle de Thomas sur l'adsorption de fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer	50
Tableau III.5 : Paramètres d'adsorption du fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxyde de fer obtenus à différentes vitesses de filtration	51
Tableau III.6 : Paramètres d'adsorption de fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer obtenus à différents hauteurs.....	54
Tableau III.7 : Paramètres de performance d'adsorption de fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer obtenus à différentes vitesses de filtration par le modèle de BDST	57
Tableau III.8 : Comparaison des résultats obtenus à partir des modèles Thomas et BDST	59
Tableau III.9 : Influence de la hauteur de la colonne sur les paramètres de caractérisation de la zone d'adsorption	62
Tableau III.10 : Influence de la vitesse de filtration sur les paramètres de caractérisation de la zone d'adsorption	63
Tableau III.11 : Paramètres d'adsorption des métaux sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxyde de fer	67
Tableau III.12 : Paramètres d'adsorption des métaux décrit à partir du modèle de Thomas sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer.....	68
Tableau III.13 : Paramètres d'adsorption des métaux déduits à partir du modèle BDST sur les grains de brique recouvert d'oxyhydroxydes de fer	69
Tableau III.14: comparaison des paramètres de caractérisation de la zone d'adsorption	71
Tableau III.15: Caractéristiques physico-chimiques des ions métalliques	76
Tableau IV.1: quantification des sites en surface des solides.....	90
Tableau IV.2: Evolution des tailles des pores et de l'aire spécifique du support en fonction du pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer. (B=brique)	92
Tableau IV.3: Différentes formes chimiques de fer(II) dans l'eau à pH=5.5 évaluées à partir du logiciel MINTEQ.....	97
Tableau IV.4: Différentes espèces d'ions Cd ²⁺ existant dans l'eau (concentration calculées à partir du logiciel MINTEQ)	99
Tableau IV.5: Différentes espèces d'ions Cd ²⁺ dans l'eau à pH=8 (calculs réalisés à partir de MINTEQ)	102
Tableau IV.6: Les paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre déterminés à des températures de réaction différentes.....	113

Tableau IV.7: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'absorption de cations divalents sur la brique modifiée à température ambiante.....	117
Tableau IV.8 : Comparaison des capacités d'adsorption de la brique avec celles reportées dans la littérature pour les oxydes de fer.....	118
Tableau IV.9 : Paramètres thermodynamiques obtenus lors des études des cinétiques d'adsorption des métaux sur la brique imprégnés de ferrihydrite.....	121
Tableau IV.10: Paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption de métaux divalents sur les grains de briques modifié dans l'eau à 298 ° K.....	121
Tableau IV.11: Constantes de première hydrolyse PKA, des cations et leurs constantes de complexation de surface, K (\equiv SOMe), sur des groupes hydroxyles.....	127
Tableau V.1 : Pourcentage en solution aqueuse des espèces d'ion phosphate à pH=3. (Après simulation au moyen du logiciel MINTEQ).....	138.
Tableau V.2 : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'absorption du bleu de méthylène sur les supports à température ambiante.....	151
Tableau V.3 : Capacités d'adsorption et de désorption, ainsi que les paramètres d'efficacité de désorption et régénération obtenus lors d'un cycle d'adsorption/désorption du fer(II) en utilisant comme éluant soit l'eau de javel ou une solution de NaCl.....	158

Liste des Abréviations

RGPH: Recensement Général de la Population et de l'Habitat
 IDH: Indice de Développement Humain
 RCA: République Centrafricaine
 PNUD: Programme des Nations Unies pour le Développement
 DGH: Direction Générale d'Hydraulique
 SODECA: Société de Distribution d'Eau en Centrafrique
 OMS: Organisation Mondiale de la Santé
 ONG: Organisation Non Gouvernementale
 AFC: Action Contre la Faim
 PZC: Point Zéro Charge
 DRX: Diffraction des Rayons X
 ICP-AES: Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
 ATG : Analyse Thermogravimétrique
 ATD: Analyse Thermodynamique
 MEB/EDS: Microscope Electronique à Balayage/Energy Dispersive Spectroscopie
 ESEM: Environnemental Scanning Electron Microscopie
 AFNOR: Association Française de Normalisation
 BET: Brunauer, Emmett and Teller
 BJH: Barrett-Joyner-Halenda
 RMN MAS: Résonance Magnétique Nucléaire couple au Spectrometrie de Masse
 TMS: Tétraméthylsilane
 XPS: X-ray Spectroscopy Photoelectronique : Spectroscopie Photoélectronique par Rayon X
 ESCA : Electron Spectroscopy for chemical analysis : spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique.
 BDST : Bed Depth Service Time
 PP : Pouvoir de Polarisation
 RI : Rayon Ionique
 PI : Potentiel Ionisation

RA : Rayon Atomique
RH : Rayon d'Hydratation
AS et VP : Air Spécifique et Volume Poreux
IC : Indice de Covalence
II : Indice d'Ionicité
PC : Plan de Cisaillement
IEP : Isoelectique Point (Point Isoélectrique)
PZSE : Point of Zero Salt Effect
AEP: Approvisionnement en Eau Potable
EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétique

Introduction

L'accessibilité à l'eau potable suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle mondiale. Ce problème inquiétant est souvent dû à la pollution des eaux. Pour y remédier cela nécessite à chaque fois, des investigations nouvelles pour la mise en œuvre de procédés spécifiques afin de décontaminer toutes sources d'eau pouvant être destinées à la consommation humaine.

Malgré les ressources importantes en eau de la République Centrafricaine (RCA), environ 70% de la population ne dispose pas d'eau potable, et la question se pose cruellement pour sa purification. Les techniques classiques de traitement d'eaux sont nombreuses : on citera notamment les techniques de filtration membranaire, la floculation, la flottation, oxydation et la co-précipitation (El Azher et al., 2008; Chaturvedi and Dave, 2012), l'échange d'ions (Chaturvedi and Dave, 2012), osmose inverse... Toutes ces méthodes permettent d'obtenir une élimination efficaces des polluants, mais elles restent coûteuses et sont, par conséquent peu recommandées pour la production d'eau potable dans les pays en voie de développement. Pour notre étude nous nous sommes intéressés à la technique d'adsorption. En effet l'adsorption est l'une des méthodes les plus simples, efficaces et économiques, (Mohan and Chander, 2006) si le matériel utilisé est très abondant et facilement accessible à la population rurale de ces pays. C'est le cas de la brique fabriquée artisanalement dans la région de Bangui en République Centrafricaine (RCA).

Dans les travaux préliminaires entrepris sur ce matériau par M. S.C. Dehou lors de sa thèse de Doctorat soutenue en décembre 2011, l'auteur a pu mettre en évidence

les caractéristiques adsorbantes de la brique vis-à-vis des ions ferreux présents à des teneurs relativement élevées dans les eaux de forage à Bangui.

La présente étude porte sur la valorisation de la brique artisanale de Bangui après différents traitements chimiques en vue de son utilisation pour éliminer dans l'eau les cations métalliques : Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et UO_2^{2+} . Ce matériau a également été utilisé pour la rétention des ions phosphates et des colorants organiques (bleu de méthylène). Lors de ces études, nous avons pris en compte les paramètres suivants : masse d'adsorbant, temps de contact, pH et température.

Afin de connaître les différentes propriétés physico-chimiques, structurales et texturales de la brique modifiée, divers techniques ont été utilisées à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge (IRTF), l'analyse thermique (ATG, ATD), l'analyse texturale (BET), la résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{23}Na , ^{29}Si , ^{27}Al et ^1H , la microscopie électronique à balayage équipé d'une sonde EDS et la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS).

L'adsorption et la désorption ont été examinées sur colonne à lit fixe. Les mesures des adsorptions ont été suivies *in situ* par potentiométrie et conductimétrie. Les isothermes d'adsorption (selon Langmuir et Freundlich) ainsi que la cinétique et la thermodynamie des processus hétérogènes mis en jeu ont également été abordés dans ce travail.

Ce mémoire basé sur la contribution à la dépollution des eaux par un filtre de brique activée, est composé de cinq chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous avons donné une présentation géographique de la République Centrafricaine, décrit brièvement la géologie et l'hydrogéologie de ce pays et énuméré les éventuelles pollutions des eaux naturelles.
- Dans le deuxième chapitre, nous avons donné la composition chimique et minéralogique de la brique brute et détaillé les analyses effectuées sur la brique activée par HCl puis après dépôts de ferrihydrite. Nous avons également décrit quelques techniques d'analyses utilisées dans ce travail.
- Dans le troisième chapitre, nous avons examiné les propriétés adsorbantes de la brique imprégnée de ferrihydrite vis-à-vis de différents cations métalliques sur colonne à lit fixe en appliquant des modèles mathématiques de Thomas et de Bohart et Adams

afin de déterminer les performances d'adsorption et optimiser les paramètres régissant le processus. Nous avons ainsi, tenté de relier la capacité adsorbante de la brique aux propriétés physico-chimiques des ions métalliques dans l'eau.

- Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les mécanismes d'adsorption des métaux sur la brique modifiée. Pour cela, nous avons examiné les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques du processus mise en jeu ainsi que les isothermes de Freundlich et Langmuir.
- Enfin dans le dernier chapitre, nous avons examiné les caractéristiques électrocinétiques de la brique modifiée et l'implication du pH de la solution sur l'élimination ou non d'anions (phosphates) ou cation acide tel que l'ion uranyle. Nous avons également développé une méthode de régénération de la colonne à lit fixe par des éluants peu coûteux et disponibles dans les pays en voie de développement.

Chapitre I

Contexte général sur la République Centrafricaine

Chapitre I

Contexte général sur la République Centrafricaine

I-1 Présentation de la République Centrafricaine

Pays enclavé de 623 000 km², situé entre l'équateur et le tropique du cancer, entre les latitudes nord 2°15 et 11°01 et les longitudes Est 14°20 et 27°45 (Alvarez, 1997), la République Centrafricaine (RCA) est limitée à l'ouest par le Cameroun sur 797 Km, au nord par le Tchad sur 1197 Km, à l'Est par le Soudan du sud 1165 Km et au sud par le Congo Démocratique (Ex-Zaïre) et le Congo Brazzaville sur respectivement 1577 Km et 467 Km.(Alvarez, 1997).

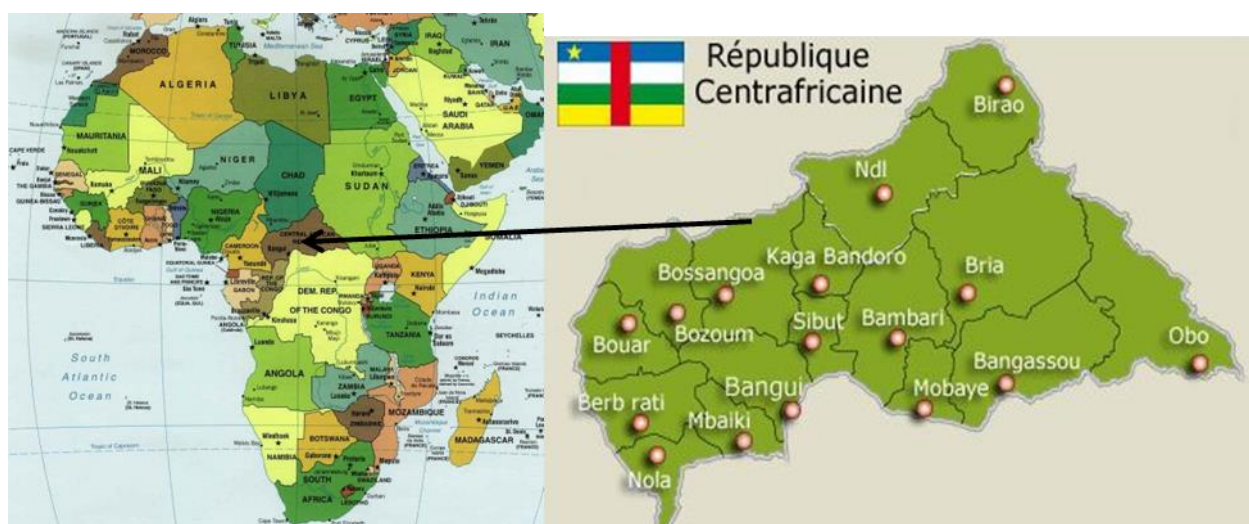


Figure I.1 : La RCA (source : site internet <http://africaways.com>)

Deux principaux massifs caractérisent le relief centrafricain : le massif de Bongo au nord-est, qui culmine à 1330 m et le massif de Yadé à l'ouest qui culmine à 1420 m. Ces deux massifs s'abaissent respectivement à 356 m (Bahr Aouk) au nord et 330 m au sud (Oubangui Zingha) (Alvarez, 1997). La surface d'érosion principale ou pénéplaine centrafricaine avoisine les 900 m à l'Est où subsistent les massifs de Bongo, massifs quartzitiques, les inselbergs granitiques qui résistent mieux à l'érosion,

alors qu'à l'ouest la surface remonte jusqu'à 1000 m par rapport à l'emplacement des sources de la Lobaye et est délimitée au nord-est par le massif de Yadé (Alvarez, 1997).

Ancienne colonie française sous le nom de l'Oubangui Chari, la RCA est devenue indépendante en 1960. Sa position, à cheval sur deux grandes zones climatiques, sahélienne au nord et équatoriale au sud, en fait un pays aux ressources naturelles variées, propice à des cultures diversifiées, à la pêche et à l'élevage (RGPH, 2003).

Traversée par de nombreux cours d'eau, la RCA abrite une forêt dense humide. Le bois d'acajou constitue l'une des principales exportations. Les premières ressources minières sont le diamant et l'or. Elle possède également des gisements d'uranium et de pétrole, encore inexploités. Presque toutes les espèces animales de l'Afrique tropicale sont présentes dans ce pays, notamment à l'est, dans les réserves nationales aujourd'hui dévastées suite aux événements politico-militaires. La RCA ne manque pas d'atouts et son potentiel devrait être suffisant pour couvrir les besoins de sa population. Malgré toutes ses richesses naturelles, la RCA connaît de graves difficultés économiques et demeure jusqu'à l'heure actuelle l'un des pays les plus pauvres du monde. L'indice de développement (IDH= 0,353) (RGPH, 2003) place la RCA parmi les cinq derniers pays à l'échelle mondiale. La pauvreté est un phénomène massif en RCA, puisque plus de 67% de la population vit en dessous du seuil de pauvreté (238 euros par an et par personne, soit moins de 1 euro par jour) (RGPH,2003) (PNUD, 2006).

La capitale économique et politique, Bangui, fut fondée en 1889. Se trouvant sur la rive nord de fleuve Oubangui, elle est située entre 4°20' et 4°30' de latitudes Nord et entre 18°30' et 18°45' de longitudes Est, et compte aujourd'hui plus de 1 000 000 habitants.

La région de Bangui se compose relativement de plateaux de plaine alluviale. Cette plaine est très sensible au risque d'inondation en particulier pendant la saison pluvieuse (Boulvert, 1996). Le risque d'inondation est accentué par une absence totale de réseau d'assainissement, ce qui rend vulnérable les eaux souterraines (eaux de puits et de forage) vis-à-vis de la pollution domestique et autres. À l'est, se trouvent les collines de Gbazabangui ("Collines des Panthères ") à une altitude variant de 500-600 m et sont couvertes par une forêt tropicale primitive dense. À l'ouest se trouve un vaste plateau avec une surface légèrement accidentée avec une altitude variant de

360 à 400 m. Ce plateau est localement affecté par des dépressions topographiques (Boulvert, 1996). Bangui est couverte en partie par le restant de la forêt tropicale. Cette ville est caractérisée par un climat tropical de la savane avec une saison des pluies d'avril à Octobre et une saison sèche de novembre à mars (Callede et Aquisou, 1972).

La quantité moyenne de précipitations est voisine de 1500 mm/an. La température maximale enregistrée est de 40°C au mois de mars et la température la plus fraîche, est entre 24 et 25°C, au mois de décembre. L'humidité atmosphérique est toujours supérieure à 60% avec de plus hautes valeurs entre 80-85 % de juin à novemb (Nguimalet, 2004). L'évapotranspiration a été évaluée autour 1200 mm/an à la station de Bangui-Orstom pour la période 1951-1989 et l'infiltration efficace autour 300 mm/an (Nguimalet, 2004). La ville de Bangui est traversée du nord au sud par le Fleuve M'Poko et le fleuve Oubangui qui fait office de frontière avec la République Démocratique de Congo, en particulier sur le côté sud de la ville.

En termes de type de végétation et des sols, la région de Bangui apparaît comme une zone de transition entre la forêt humide tropicale et la forêt de la savane (Boulvert, 1976). Les sols de Bangui sont majoritairement ferralitiques et caractérisés par la transformation de la plupart des minerais primaires, excepté le quartz, et l'accumulation des minerais secondaires, tels que la kaolinite, le goethite, et gibbsite. Ils ont une forte teneur en silice et un contenu élevé en aluminium et fer. Le réseau hydrographique de la région de Bangui est constitué par le fleuve Oubangui et le M'Poko (Nguimalet, 2004).

I-2. Géologie, hydrogéologie et influence du Climat

1.2.1 Le sous-sol

En RCA, on peut définir les groupes de formations géologiques suivants:

I-2.1.a Formations non carbonatées précambriennes :

Cette unité est la plus étendue (75% de la surface de la RCA) (Cornacchia et Giorgi, 1986)(DGH, 2007). Elle comprend tout le complexe de base avec des roches fortement recristallisées qui sont : les granites, les gneiss, les granulites, les amphibolites, les schistes, les quartzites ainsi que les roches peu métamorphiques du précambrien supérieur qui sont : les schistes, les grés schistes, les quartzites et les dolérites et granites discordants de l'ouest du pays (Cornacchia et Giorgi, 1986).

Bien que les roches de cette unité diffèrent par leur origine, leur âge, leur constitution pétrographique et leurs conditions structurales, ces différences n'ont qu'une importance limitée du point de vue de l'aquifère ; c'est à dire dans toutes les roches de l'unité, on peut avoir ou non de l'eau mais dans certaines zones (DGH, 2007). Les nappes résultant de fissures et de failles des roches du précambrien non carbonaté sont généralement surmontées par un recouvrement de latérite, le plus souvent imperméables ou semi-perméables qui peuvent favoriser également le chargement de la nappe en fer (Cornacchia et Giorgi, 1986).

I-2.1.b. Formations carbonatées précambriennes

L'extension de ces formations, développées localement au sein du précambrien supérieur essentiellement schisto-gréseux, n'est pas très connue (DGH, 2007). Leur présence a été mise en évidence dans certains forages d'eau dans la ville de Bangui et par des sondages de prospection minière à l'est de Bakouma (ville au nord-est de la RCA).

Du point de vue lithologique, il s'agit de calcaires, calcaires dolomitiques et dolomies. Sous l'action mécanique et chimique, à travers la dissolution des carbonates par les eaux souterraines, les fissures de ce type de roches s'élargissent et forment des conduites et cavités pouvant atteindre de grandes dimensions. Ces phénomènes, appelés karstification, peuvent être à l'origine de ressources d'autant plus importantes et bien renouvelées en eaux souterraines (Alvarez, 1997).

I-2.1.c. Formations gréseuses mésozoïques

Les grès de Carnot et de Mouka-Ouada constituent des aquifères continus susceptibles de renfermer des ressources bien renouvelées de par leur perméabilité, leur épaisseur, leur extension et leur situation géographique, dans la zone bien alimentée par les pluies. Ces ressources sont pour l'instant pratiquement inexploitées, si ce n'est pour l'hydraulique villageoise (DGH, 2007).

On peut toutefois observer de nombreuses sources à faible ou moyen débit. Les sources de Ndélé dans la préfecture de Bamingui-Bangoran, déjà exploitées du temps de Senoussi, en sont un exemple bien connu (DGH, 2007).

I-2.1.d. Formations sableuses et argileuses tertiaires et quaternaires

La frange nord-est de la RCA où affleurent les sédiments quaternaires et tertiaires, reposant eux-mêmes sur des sédiments mésozoïques, dispose de plusieurs aquifères superposés. Là où les sédiments du lac Tchad atteignent quelques milliers de mètres d'épaisseur, ce qui est le cas dans la région limitrophe avec le Soudan et le Tchad entre le 19^{ème} et le 23^{ème} méridien, il y aurait au moins trois aquifères : celui du quaternaire qui peut se prolonger en profondeur jusque dans les sables du Paléotchadien tertiaire, et deux aquifères, dans les sables et grès du Maestrichtien et de l'Albo-Aptien, séparés par les marnes de l'Albien. (Cornacchia et Giorgi, 1986).

Les aquifères peu profonds sont constitués de roches meubles : graviers, graviers sableux, sables argileux, argiles sableuses et silts pour le milieu poreux (Doyemet, 2006). Les intercalations d'argiles imperméables pouvant atteindre des épaisseurs de nature à rendre certaines zones stériles. Selon la granulométrie des sédiments, la productivité des forages d'eau peut varier beaucoup d'un point à un autre.

I-2.2. Sols de la RCA

Les trois quarts du territoire Centrafricain sont recouverts de sols ferrallitiques. Ce type de sols est particulièrement développé dans les zones à forte pluviométrie. Cette dernière favorise l'hydrolyse des minéraux des roches en profondeur. Le lessivage élimine les minéraux tandis que l'argile (kaolinite) et les sesquioxydes (Fe_2O_3 , Al_2O_3 ...) se concentrent par strates. (DGH, 2007).

Des sols jeunes d'érosion apparaissent sur les reliefs rocheux des massifs de l'Ouest et de l'Est, ainsi que sur les escarpements séparant les surfaces d'aplanissement : ce sont les lithosols et les sols lithiques. (Boulvert, 1976).

Les sols ferrugineux tropicaux sont caractéristiques des zones climatiques à forte pluviométrie (Boulvert, 1976). Par conséquent les eaux souterraines de ces régions sont caractérisées par une forte teneur en fer. De nombreux forages de ces régions sont inexploitable à cause de l'aspect rougeâtre de l'eau.

Les sols alluviaux et hydromorphes sont localisés sur les plaines d'épandage et les alluvions récentes (Boulvert, 1996 ; DGH, 2007). Ils proviennent des apports sableux ou argileux peu évolués. Sur les vieilles surfaces d'aplanissement mal drainées, les sols argilo-sableux connaissent des engorgements temporaires. La diversité des formations pédologiques laisse présumer des potentialités en ressources

édaphiques dont bénéficie la RCA. Ces ressources sont encore sous exploitées : un pour cent seulement des terres sont cultivées. Cependant, ces ressources sont fragiles en raison de la faible profondeur des sols et de la violence des pluies.

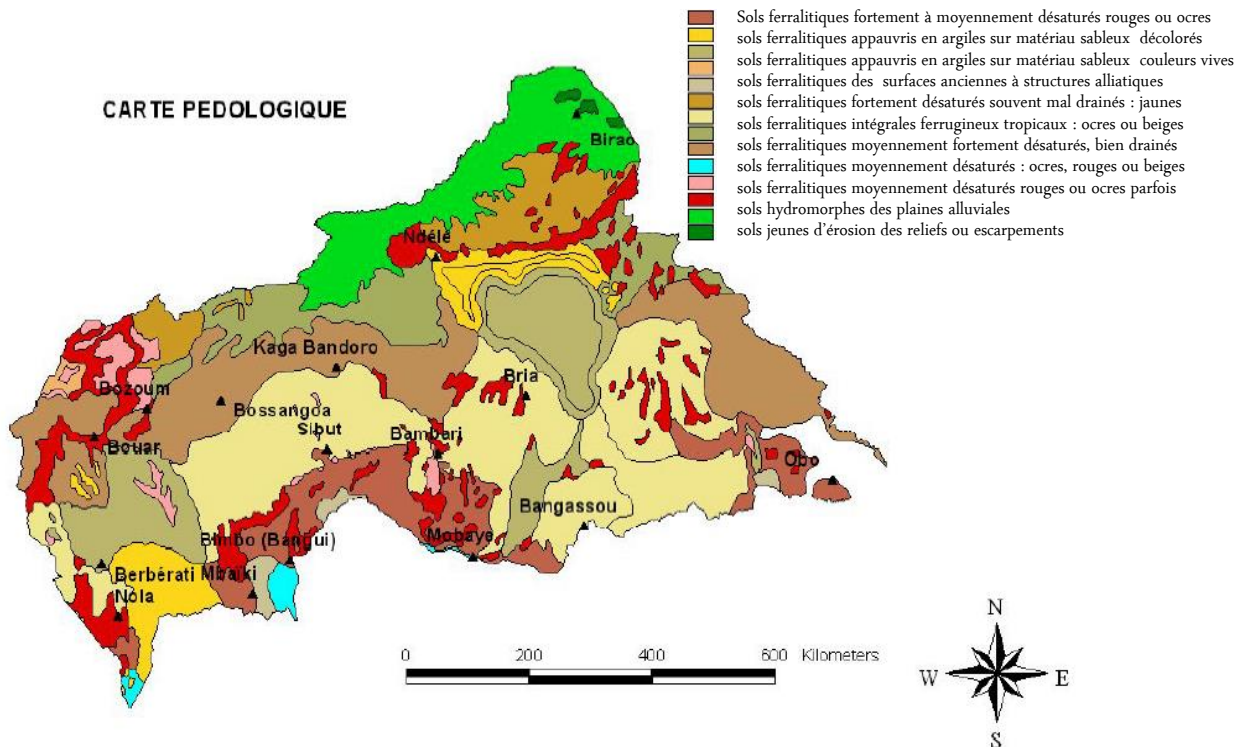


Figure I.2 : Carte pédologique de la RCA (source : Boulvert, Y., 1976)

Au sujet du climat, toutes les formations géologiques de la RCA susmentionnées sont fortement influencées par un climat continental. Ce dernier est caractérisé par les mouvements alternatifs de deux centres de haute pression: anticyclone de la Libye au nord et celui de Sainte Hélène au sud. Durant la saison Sèche, le pays est soumis à l'harmattan, flux d'air sec, chaud le jour et frais la nuit ; durant la saison pluvieuse, il est soumis à la mousson, flux d'air austral humidifié. (Callede et Arquisou, 1972).

En considérant l'indice d'Aubreville, on distingue : au sud-ouest de la RCA un climat de type guinéen forestier caractérisé par une pluviométrie moyenne de 1000 à 1800 mm qui dure environ 6 mois; la température moyenne annuelle est d'environ 25°C et un climat de type soudano-guinéen caractérisé par une pluviométrie moyenne de 1000 à 1600 mm qui dure environ 6 mois au centre. La température moyenne annuelle est d'environ 26°C. L'extrême nord du pays, est caractérisé par un climat sahélo-soudanais d'une pluviométrie d'environ 800 mm qui dure environ 6 mois (Nguimalet, 2004). La variété de ces climats a pour conséquence la diversité de la couverture végétale. C'est ainsi que l'on trouve du sud au nord des forêts denses, puis

des savanes arborées et herbeuses, puis une mosaïque de forêts sèches, de savanes et de steppes. Aussi, cette forte pluviométrie favorise la recharge des différents types de roches de toutes les unités, mais l'on peut s'attendre à un certain pourcentage d'échecs dans n'importe lesquelles de ces roches (DGH, 2007). Ceci est dû au caractère discontinu des aquifères. L'eau ne peut s'infiltrer et circuler que dans les fissures, les fractures et les failles. Si les fissures sont ouvertes et si elles forment un réseau assez étendu, l'aquifère peut être assez important.

I-3 Problème de l'eau en République Centrafricaine

La RCA dispose des ressources en eau de surface par deux bassins versants principaux : le bassin du Chari au nord dont la rivière principale est le Logone et le bassin du Congo au sud dont le fleuve principal est l'Oubangui. L'essentiel des activités économiques du pays repose sur ce fleuve lequel prend son origine à partir du confluent des rivières Mbomou et Uele, vers l'ouest et le sud-ouest de la RCA puis se jette dans le fleuve Congo. Il a une longueur de 1 120 km depuis le confluent; son débit moyen annuel observé sur la période 1911-1994 a été de 4 092 m³/s. Les débits moyens mensuels observés sur cette période sont donnés sur la figure I.3.

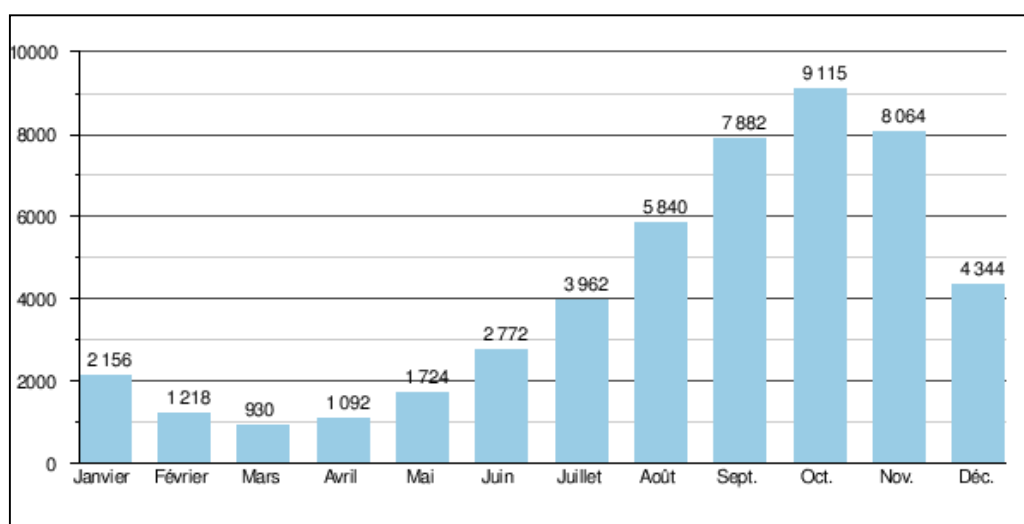


Figure I.3: Débits moyens mensuels (en m³/s); mesurés à partir de la Station hydrologique de Bangui au cours de la période (1911-1994).

En plus de la disponibilité satisfaisante en eau de surface en RCA, plusieurs aquifères notamment quartzitiques, schisteux, carbonatés, ... existent et permettent le captage des ressources en eaux souterraines, par des forages, puits modernes et traditionnels (DGH, 2007 ; Nguimalet, 2004). La forte pluviométrie favorise la

recharge des aquifères. Malgré ces réserves importantes en eaux souterraines et de surface de la RCA, le service d'alimentation en eau potable ne dispose que d'une seule station d'eau potable localisée dans la capitale, et de six petites stations en milieu rural. Ces stations sont gérées par la société SODECA (nationalisée en 2002 depuis que la SAUR s'est retirée) sous la forme d'un contrat d'affermage. Sans parler de la vétusté de ses ouvrages qui ont des impacts négatifs sur la qualité de l'eau produite, cette société de distribution ne couvre qu'environ 30 % de la population de la capitale et dans les autres villes et en province dont le taux de couverture reste inférieur à 2% (tableau I.1) :

Villes	Nombre de branchements	Population	Taux de couverture en %
BAMBARI	572	41356	1.383
BERBERATI	776	77000	1.008
BOZOUM	160	19981	0.801
BOSSANGO	182	45000	0.404
BOUAR	411	40000	1.028
CARNOT	511	45421	1.125

Tableau I.1: Taux de distribution d'eau dans les grandes villes en République Centrafricaine (SODECA)

La précarité de la situation de l'eau potable est accentuée par la présence de fer à des teneurs dépassant souvent 0.2 mg/L. Selon les travaux réalisés par M. St. C. Dehou (thèse 2011), la plupart des eaux de forages en RCA ont des teneurs en fer élevées, un goût désagréable et une coloration rougeâtre. De plus, le fer peut former des dépôts d'oxyhydroxydes ferriques, dont la structure poreuse peut renfermer des bactéries pathogènes pour l'homme. Une étude effectuée par le ministère en charge de l'eau a montré qu'une grande partie des forages n'est plus exploités par les populations, du fait du mauvais goût de l'eau et du manque d'entretien des ouvrages. De ce fait, la population a recours directement aux eaux de puits souvent de qualités microbiologiques douteuses en raison de leur proximité avec les latrines.

Dehou (thèse, 2011) a effectué des contrôles physico-chimiques et bactériologiques des eaux de forages et de puits en fin décembre 2007 puis début janvier 2008, dans quatre zones de Bangui (zone de pK 16, zone de Cattin, zone de

Bimbo et zone de Bruxelles) (Dehou, 2011). Ces contrôles ont été effectués sur les puits et forages les plus utilisés par la population de Bangui pour une représentativité de l'échantillonnage. Il a détecté la présence dans certains puits d'indicateurs de contamination fécale (coliformes fécaux en particulier *Escherichia coli* ou streptocoques fécaux). Cependant les résultats ont montré que la majorité des eaux de forages analysées sont de bonnes qualités bactériologiques, mais peuvent contenir une forte teneur en fer dissous, d'où la nécessité de les traiter. Les valeurs des teneurs en fer soluble varient de 0.12 à 8.9 mg/L. La valeur maximale recommandée par OMS pour ce métal est fixée à 0.2 mg/L. Ces fortes teneurs observées pourraient s'expliquer par une contamination par les sols ferrugineux en contact avec les eaux souterraines. La présence d'autres éléments chimiques a été détectée à l'état de traces, notamment le chrome, le cobalt, le nickel, le cadmium, le molybdène, le plomb, le strontium, le lithium, le silicium mais les normes de qualité sont quasi respectées pour ces éléments (Dehou, 2011). Par ailleurs, une étude d'évaluation des teneurs en ions métalliques réalisée sur le fleuve Oubangui (1989-1990) par Patrick Seyler et al., (1996) a montré que la teneur en Ni varie de 16.5 à 26.4 nmol.l⁻¹ alors la moyenne mondiale est de 8.5 nmol.l⁻¹ ; le Cd varie de 0.18 à 1.48 nmol.l⁻¹ alors que la moyenne mondiale est 0.09 nmol.l⁻¹. Ils ont montré que les éléments Sr, Ba, Rb, U, Sb, V et Mo restent en dessous des normes et sont d'origines naturelles (Patrick Seyler et al., 1996).

De nombreux partenaires internationaux (congrégations religieuses, la coopération allemande, les ONG : Action Contre la Faim, Solidarités) interviennent pour réduire la difficulté d'accès à l'eau potable souvent par la construction de puits modernes. Ainsi l'usage d'eau de puits est très répandu dans tout le pays, en raison de la difficulté d'accès à l'eau de distribution et le coût élevé des forages. Le problème posé par la ressource hydrique des puits est que dans la plupart des cas, la nappe phréatique dans laquelle elle est extraite est superficielle et donc vulnérable en raison de sources potentielles de pollution telles que les rejets urbains domestiques, la proximité des latrines, les eaux usées ménagères et les tas d'ordures regroupés à même le sol. Ainsi en République Centrafricaine, une majorité des puits pose un problème de santé publique, aggravé par l'absence de réseaux de drainage conséquents. De plus, le développement spontané ou la croissance anarchique des localités engendre des situations d'insalubrité environnementale en raison de la construction de puits traditionnel peu sécurisés.

En raison donc du manque de moyens de traitement, la population en milieu rural consomme de l'eau contaminée par les bactéries et/ou de polluants métalliques (comme le fer). Pour faire prendre conscience à la population de la précarité de la situation, une étude a été réalisée par la revue GéoCarrefour en 2005 afin de chiffrer ces dégâts. Ces chiffres ont ensuite été comparés avec les normes données par l'OMS. Au vu des résultats alarmants, des travaux de recherche se sont développés parallèlement aux actions des associations humanitaires, pour permettre la mise au point de dispositifs simples de traitement de l'eau afin de lutter contre les problèmes d'hygiène entraînant des risques de maladies liées aux bactéries pathogènes pour l'Homme, notamment la fièvre typhoïde, la dysenterie bacillaire ou le choléra, pour ne citer que les plus importantes (Dehou, 2011).

I-3.1 Distribution de la population et couverture en eau potable

La population de la République Centrafricaine est inégalement répartie : les zones ouest et sud montrent une densité de population beaucoup plus forte que la partie Est. La desserte en eau est aussi inégalement répartie.

- Les zones centre sud sont les mieux desservies en eau avec un taux d'accès moyen d'environ 60% (DGH, 2007). Il s'agit des préfectures de l'Ouham, Lobaye, Ombella-Mpoko, Kémo (voir figure I.4).
- L'extrême nord-est reste encore peu desservi avec un taux d'accès inférieur à 10%.
- Le taux de desserte en milieu rural est plus faible, avec la valeur la plus haute dans la préfecture de Ouham-Pende (39% de la population desservie dans la localité) et des valeurs très limitées, inférieures à 10%, dans la plupart des préfectures de la zone centre-est (DGH, 2007 ; Nguimalet, 2004).

En milieu rural, des forages ont été réalisés dans le cadre du Projet de l'Union Européenne pour l'alimentation en eau potable mais la répartition de ces forages à travers le pays est inégale. Ainsi jusqu'en 2008, la région centre du pays bénéficia des trois quarts des forages réalisés, soit environ 2625. Il s'agit des préfectures de l'Ouham (700 forages), de la Nana Gribizi (550), de la Lobaye (389) et de l'Ombella Mpoko (320), Kémo (220) et de la Basse Kotto(146) (DGH, 2007). Cependant de nombreux

forages restent inexploités en raison de la contamination par le fer, le principal micropolluant en RCA.

Les puits modernes et traditionnels sont aussi réalisés mais d'une manière disparate dans le pays et leur nombre exact n'est pas connu. Cependant, on peut estimer en moyenne de 30 à plus de 500 puits par localité, selon qu'elle soit grande ou petite (de l'ordre de 200 à environ 5000 habitants).

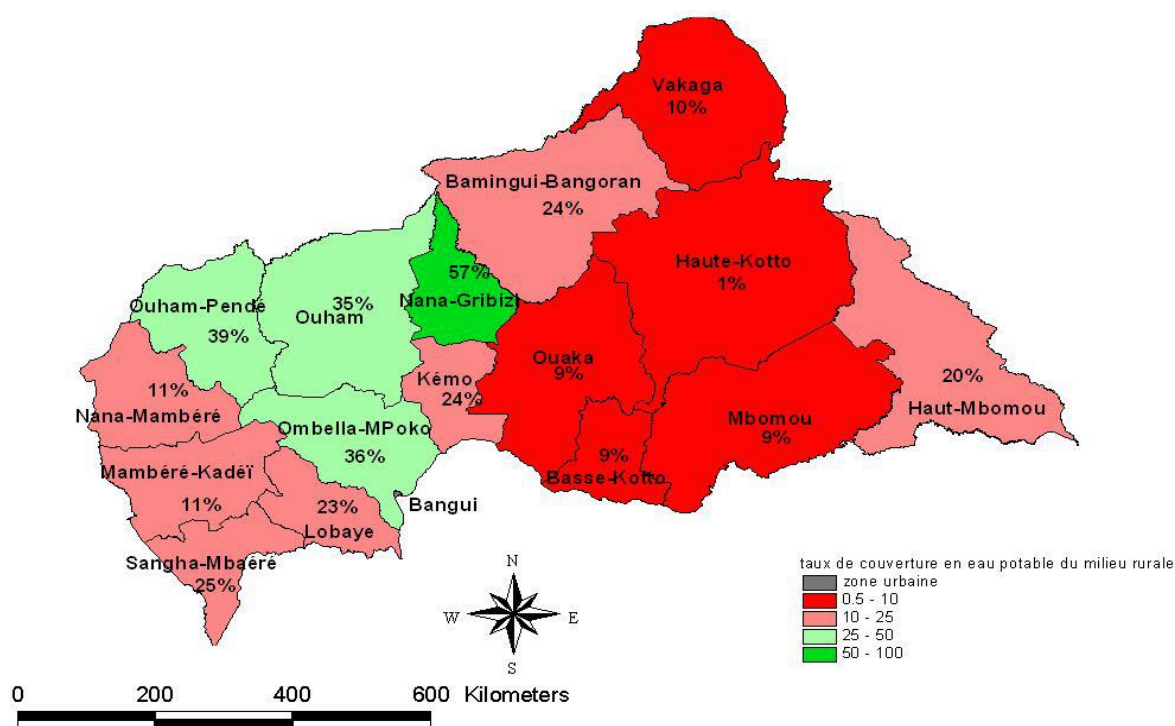


Figure I.4 : Taux de couverture en eau potable en milieu rural par préfecture (DGH, 2007).

Rappelons aussi que dans toute la zone ouest et centrale, il y a une prédominance des sources d'eau superficielles ; les puits et les forages sont alors moins nombreux.

La loi portant code de l'eau a été promulguée le 12 avril 2006 en RCA. Ce document a pour objectifs, entre autres, de mieux gérer les ressources en eau et d'en protéger les consommateurs. Pour cela, la République Centrafricaine adhère aux principes de la gestion en eau que sont la précaution et la prévention, la participation, la planification et la coopération, le pollueur-payeur et le préleveur-payeur.

Ce Code de l'Eau est une avancée en ce qui concerne la santé des consommateurs. Pour résumer, ce Code de l'Eau permet avant tout la protection de la population en obligeant la vérification de la potabilité de l'eau, en protégeant les

aménagements et ouvrages hydrauliques ou encore en pénalisant les pollueurs. Seulement, dans un pays comme la République Centrafricaine, ce texte est difficile à appliquer, dans la mesure où il existe de nombreuses régions sans de réelles installations et qui, par conséquent, prêtent peu attention à ce genre de loi. Ainsi, pour protéger les habitants au-delà de la législation, il est nécessaire d'agir directement sur les bonnes habitudes de la population qui n'ont jamais été prises: à court terme sensibiliser la population aux notions d'hygiène et à long terme leur favoriser l'accès à l'eau potable.

I-3.2 Fer, polluant majoritaire dans les eaux de RCA. Principales Techniques de dépollution.

De façon générale, les activités humaines ont engendré une contamination de la plupart des compartiments de l'environnement (atmosphère, eaux et sols), et seul en milieu continental, les aquifères profonds sont épargnés. En raison de l'urbanisation, de l'industrialisation et de la motorisation accélérée, les eaux de ruissellement constituent une grande source de pollution et un défi environnemental majeur à relever dans les pays en développement. Cette situation est aggravée par l'insuffisance ou le dysfonctionnement des réseaux de drainage qui engendrent des sources de pollution difficilement maîtrisables. Les eaux de ruissellement sont généralement mélangées aux eaux usées domestiques, les déchets de toutes sortes et peuvent être chargées en composés inorganiques, organiques, souvent toxiques et en agents pathogènes. Nous avons montré précédemment que les principaux polluants rencontrés en RCA dans les eaux sont le fer et la pollution bactérienne. Si cette dernière est principalement d'origine anthropique, et donc rencontrée dans les aquifères peu profonds, la pollution des aquifères par le fer est majoritairement naturelle et se retrouve dans la plupart des aquifères. Nous avons vu précédemment que 75% du sous-sol en RCA est de formation non carbonatée précambrienne.

Les nappes résultant de fissures et de failles de ce type de sous-sol sont généralement surmontées par un recouvrement de latérite, le plus souvent imperméables ou semi-perméables qui peut favoriser le chargement de la nappe en fer en raison du pH légèrement acide des eaux (Cornacchia et Giorgi, 1986). Selon DOYEMET (Thèse Lille 2000) les teneurs élevées en fer proviennent de l'intense

lessivage des couches latéritiques (riches en hydrolysats) reconnues dans plusieurs zones du pays mais aussi de la transformation de sulfures (pyrite, Fe_2S) signalé dans les formations quartzitiques du socle.

Si le fer est un métal peu toxique, il peut en milieu oxygéné précipiter sous forme d'oxyhydroxyde (solide et/ou colloïde), et susceptible alors de piéger la plupart des polluants métalliques. Nous avons donc focalisé notre étude sur l'élimination de ce métal par des méthodes peu coûteuses et pouvant être installées dans les pays en voie de développement. Dans cette étude, la technique que nous développons pour l'élimination de fer dans l'eau serait généralisable à l'élimination d'autres polluants métalliques.

I-4 Aperçu sur les Procédés d'élimination des polluants dans l'eau par adsorption

De nombreuses méthodes d'élimination des polluants dans les processus de purification de l'eau ont été développées ces dernières années, par utilisation des résines échangeuses d'ions, la précipitation après oxydation par aération et enfin par adsorption (Mohan et Chander, 2006). Parmi ces méthodes, l'adsorption avait été souvent préférée car en plus de, l'utilisation d'adsorbants à prix réduit pour les traitements d'eaux, la capacité d'élimination des polluants dans l'eau par adsorption est moins influencée par l'état de complexation du fer, et la difficulté d'élimination des colloïdes formés. (Mohan et Chander, 2006).

L'adsorption, est définie comme étant la fixation d'une molécule ou atome (liquide ou gaz) à la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant ou substrat). Dans la plupart des cas, le phénomène d'adsorption a lieu entre un composé et la surface d'un solide. On distingue ainsi, deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat adsorbé et le solide: la physisorption (adsorption non spécifique), où les forces entre les molécules adsorbées et le solide sont du type de Van der Waals (forces électrostatiques) ; et la chimisorption (adsorption spécifique), au cours de laquelle les molécules adsorbées et le solide établissent des liaisons covalentes ou ioniques pour créer une nouvelle espèce chimique en surface.

I-4.1. Physisorption :

L'adsorption est due à des sites chargés à la surface de l'adsorbant. Ces sites exercent des forces importantes sur les molécules ou atomes dans la phase liquide. La physisorption provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide c'est à dire les atomes de la face interne de la surface, sont liés aux autres atomes internes du solide ; cependant, ceux de la face externe, présentent un manque d'interaction. Ainsi, au contact avec les molécules ou atomes dans le liquide, ils compensent ce « manque » d'interaction en attirant les molécules sur les sites qui présentent les déficits. Donc la capacité d'adsorption de l'adsorbant est directement liée au nombre de sites présentant des déficits de charge par unité de surface (aire spécifique).

I-4.2. Chimisorption :

La Chimisorption est une véritable réaction chimique, au cours de laquelle le substrat est lié à la surface adsorbante par une liaison covalente ou ionique. Cette réaction ne pourra cependant se faire que si toutes les conditions sont favorables. Certains auteurs disent qu'on peut avoir en même temps une physisorption d'abord de l'atome à la surface du solide, puis, une chimisorption si les conditions sont réunies. Lorsque la température augmente, la chimisorption peut avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface qu'on appelle les sites de la chimisorption. Les solides poreux ou finement divisés, tels que les catalyseurs hétérogènes, ont une grande capacité d'adsorption en raison de l'importance de leur surface disponible.

I-4.3. Adsorbants (oxyhydroxydes de fer).

Dans la littérature, il existe des nombreux adsorbants tels que : l'Aluminate de calcium ; la craie pulvérulente ; les cendres volantes ; les oxydes métalliques (ilménite, rutile, bauxite, oxyde de zirconium, oxyhydroxydes de fer, dioxyde de manganèse) ; les Silicates (kaolinite, bentonite, zéolite, attapulгите) ; les résines macroporeuses ; les charbons actifs etc. De tous ces adsorbants, nous avons choisi d'utiliser les oxyhydroxydes fer comme adsorbants. Ce choix est justifié par le fait que les oxyhydroxydes de fer ont souvent une forte capacité d'immobiliser des contaminants métalliques en solution aqueuse. Leur structure permet la substitution du sodium par d'autres cations métalliques (Billon et al., 2002b; Benjamin et al., 1981; 1983; 1996; Davis et al., 1978; Hülya G. et al., 2007).

L'immobilisation des métaux traces dans les eaux naturelles par les oxyhydroxydes de fer déposés est bien connue et se fait par adsorption et/ou co-précipitation (Miller et Orbock Millers, 2007). Les mécanismes d'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer dépendent du pH du milieu, de la concentration initiale de l'élément à éliminer, de la présence d'interférents (ions compétitifs); La filtration des oxyhydroxydes de fer souvent présents à l'état de colloïdes, n'étant pas totale (conduisant facilement à des problèmes de colmatage). De nombreux auteurs préfèrent déposer l'oxyhydroxydes sur un support, en particulier le sable. La fixation peut alors dépendre de la taille des particules des matériaux supports (Lai C.H. et al., 2000). Certains auteurs (Bouزيد J. et al., 2008. Boujelben N. et al., 2009) ont étudié par exemple l'immobilisation des ions Cu^{2+} et des ions Ni^{2+} d'une solution aqueuse sur les oxyhydroxydes de fer déposés sur des grains de sable. L'étude a été menée sur une gamme de pH comprise entre 2 et 7 pour l'ion Cu^{2+} et de 2 à 9 pour l'ion Ni^{2+} . Les capacités maximales d'adsorption ont été obtenues dans la gamme de pH 5 et 7, pour les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} . Elles sont respectivement de 1,2 à 1,75 mg/g pour l'ion Cu^{2+} et de 0,6 à 0,9 mg/g pour l'ion Ni^{2+} .

Les oxyhydroxydes de fer amorphes donnent un rendement d'adsorption supérieur aux oxyhydroxydes de fer cristallisés, en accord avec leurs importantes surfaces spécifiques. De plus, le point de charge nulle des oxyhydroxydes de fer amorphes (PZC = 9,5) est supérieur à celui des oxyhydroxydes de fer cristallisés (PZC = 8,5). Rappelons que le PZC est un concept relatif à l'adsorption qui décrit les conditions de pH dans lesquelles la densité de charge à la surface de l'adsorbant devient nulle. En d'autres termes, il correspond à la valeur de pH pour laquelle le substrat immergé dans un électrolyte ne présente pas de charges électriques en surface. L'attraction des ions positifs sera donc supérieure si le $\text{pH} > \text{PZC}$. De plus, la forme hydratée des oxyhydroxydes de fer amorphes permet aux ions hydratés dissous de diffuser librement à travers la structure sans être limités aux sites de surface externe, comme dans le cas des solides cristallins.

Les oxyhydroxydes de fer peuvent aussi être des adsorbants de contaminants anioniques en solution aqueuse. Par exemple, L'adsorption des oxyanions : l'arsénite (AsO_3^{3-}) ou As(III), l'arséniate (AsO_4^{3-}) ou As(V) et des ions phosphates (PO_4^{3-}) s'est révélée intéressante sur ce matériel. Les travaux menés par Dinesh et al. (2007) ont montré que les oxyhydroxydes de fer cristallisés et amorphes sont de très bons

adsorbants pour éliminer l'arsénite et l'arséniate présents dans l'eau. La capacité maximale d'adsorption de l'ion As(V) a été obtenue aux pH acides, tandis que celle de l'ion As(III) a été obtenue à des pH compris entre 7 et 9. La capacité d'adsorption d'As(III) est 5 fois plus élevée, (28,57 $\mu\text{g As/g}$) sur du sable recouvert d'oxyhydroxydes de fer que sur le sable non recouvert (5,64 $\mu\text{g As/g}$). Dans sa synthèse bibliographique présentant les différents travaux publiés sur l'élimination de l'arsenic, Lenoble (2002) a souligné la forte affinité des ions As(V) et As(III) pour la ferrihydrite. La goethite, quant à elle, présente une forte affinité vis-à-vis de l'ion As(III). Lenoble fait l'hypothèse que le pouvoir d'adsorption des arsénates augmente quand le pH diminue en raison de la protonation survenant à la surface de l'adsorbant, qui a pour effet d'augmenter le nombre de sites de charges positives quand le pH décroît.

Plusieurs adsorbants ont été proposés dans la littérature pour l'élimination des ions phosphates (PO_4^{3-}) présents dans les eaux. Ainsi, Boujelben et al., (2008) montrent que le rendement d'adsorption est amélioré avec des oxyhydroxydes de fer. Les capacités maximales d'adsorption ont été obtenues à pH = 5 sur l'hématite. Elles sont respectivement de 1,8 mg/g pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques déposés sur des grains de brique pilée, 1,5 mg/g pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques déposés sur des grains sable et 0,88 mg/g sur les oxyhydroxydes de fer déposés naturellement sur sable.

Anderson et al., (1986), ont étudié la vitesse de l'adsorption des ions PO_4^{3-} sur la goethite. Ils ont mis en évidence que le mécanisme de l'adsorption se faisait en deux étapes : une étape rapide, impliquant la formation de complexes de surface et une étape, lente, impliquant la diffusion des ions PO_4^{3-} dans les pores. Parfitt et Atkinson, (1976) ont montré par spectroscopie infrarouge que ces complexes de surface se faisaient par remplacement des groupements OH à la surface des oxyhydroxydes de fer et par formation de complexes binucléaires (de la forme Fe-O-P-O-Fe).

Les réactions entre PO_4^{3-} et les oxyhydroxydes de fer ont souvent été décrites théoriquement aux moyens des isothermes de Langmuir et de Freundlich ; mais néanmoins cette approche théorique ne permet pas une bonne compréhension des mécanismes régulant l'adsorption des ions PO_4^{3-} . Pour notre part nous montrerons dans nos études les conditions d'élimination des phosphates sur oxyhydroxydes de fer déposés sur de la brique pilée.

En conclusion, dans ce chapitre nous avons montré la grande disponibilité des ressources en eau de surface et souterraine en RCA, dans les différentes zones et diverses formations géologiques. Le pays dispose de quantités d'eau suffisantes pour couvrir les besoins de la population sur l'étendue du territoire. Néanmoins, les difficultés d'accessibilité à l'eau potable dues à l'impact des types des sols et roches sur sa qualité, la faible capacité de réseau de distribution d'eau potable et l'absence totale des réseaux d'assainissement ont été mis en exergue. Cela a permis de comprendre la vulnérabilité de la population centrafricaine vis-à-vis des maladies hydriques. Cette situation est aussi accentuée par la pauvreté (malgré les richesses présentes dans le sous-sol centrafricain), mais aussi au taux d'analphabétisation très élevé supérieur à 60%, ainsi qu'aux crises militaro-politiques très fréquentes. De nombreux forages sont contaminés par du fer et donc impropre à la consommation, ce qui oblige la population à utiliser les eaux des puits alimentés par les aquifères de surface et très souvent contaminés par manque de soin. Cette situation empêche la population de disposer d'eau potable. Le développement de procédés simples et peu onéreux est donc fondamental pour la population.

Nous avons montré que l'adsorption est le procédé d'élimination des polluants minéraux le plus simple en raison de son coût peu élevé, et à notre avis le meilleur procédé pour les pays en voie de développement. Les oxyhydroxydes de fer sont parmi les adsorbants généralement utilisés les moins polluants, et les plus efficaces. L'oxyhydroxyde de fer non cristallisé (ferrihydrite) est plus performant que l'hématite ou la goethite cristallisée. Un travail récent au laboratoire (Dehou, 2011) a montré que le traitement acide de la brique élaborée en RCA, suivi d'un dépôt de ferrihydrite, augmente sa capacité d'adsorption. Nous nous proposons dans ce travail d'explicitier les phénomènes physicochimiques mis en jeu dans cette réaction d'adsorption afin d'optimiser le procédé et de généraliser cette élimination du fer à d'autres polluants. C'est pour ces raisons que dans les prochains chapitres, nous allons développer une technique simple de traitement de l'eau, utilisant des matériaux locaux ceci pour obtenir de l'eau potable à faible coût.

Chapitre II

Utilisation de la brique locale comme support adsorbant

Chapitre II

Utilisation de la brique locale comme support adsorbant

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'eau de nombreux forages en Centrafrique était contaminée par du fer provenant de l'acidification des aquifères au contact des formations non carbonatées précambriennes des sous-sols. Cette contamination est responsable de l'abandon de l'utilisation des forages et conduit la population à utiliser les puits alimentés par des eaux de surface souvent contaminées. Si la pollution bactérienne peut être aisément traitée à l'aide de désinfectant, l'élimination des polluants métalliques par des procédés à bas coût est plus délicate. Parmi les nombreuses techniques d'élimination des polluants métalliques, l'adsorption a été reconnue comme le procédé le plus efficace dans le traitement des eaux, en raison de sa simplicité, son coût modéré et ses performances. Selvaraju et Pushpavanam (2009) ont montré que l'aire spécifique de la brique fabriquée en Inde est 3 fois supérieure à celle du sable et le volume de pores 63 fois plus élevé. De même les travaux de Dehou (2011) ont montré que la brique d'origine centrafricaine broyée puis traitée en milieu acide était un meilleur support que le sable et permettait un dépôt plus important de ferrihydrite, augmentant ainsi sa capacité d'adsorption vis-à-vis des ions ferreux.

Notre travail a donc été d'une part d'optimiser la capacité de ce matériau par une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu, et d'autre part de généraliser cette méthode à l'adsorption d'autres polluants. Dans ce chapitre :

- nous résumons les travaux de thèse de M. St. C. Dehou (2011) concernant les caractéristiques de la brique brute traitée en milieu acide et après addition d'oxyhydroxydes de fer ;
- nous explicitons les différentes techniques que nous utiliserons ;
- nous résumons les effets toxiques des différents métaux étudiés.

II-1. Caractéristiques physico-chimiques de la brique

L'argile fait partie des composés naturels possédants des propriétés adsorbantes plus performantes que celle du sable. Des études récentes ont montré que la métakaolinite est un bon adsorbant qui pourrait remplacer avantageusement les zéolites, en raison de leur coût élevé. Les sols de Centrafrique utilisés pour la fabrication des briques étant riches en kaolinite (figure II.1) les briques en résultant peuvent être donc des sources de métakaolinite si la température de cuisson est supérieure à 450°C (début de la deshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite) et inférieure à 950° (début de la transformation de la métakaolinite en mullite vitreuse).

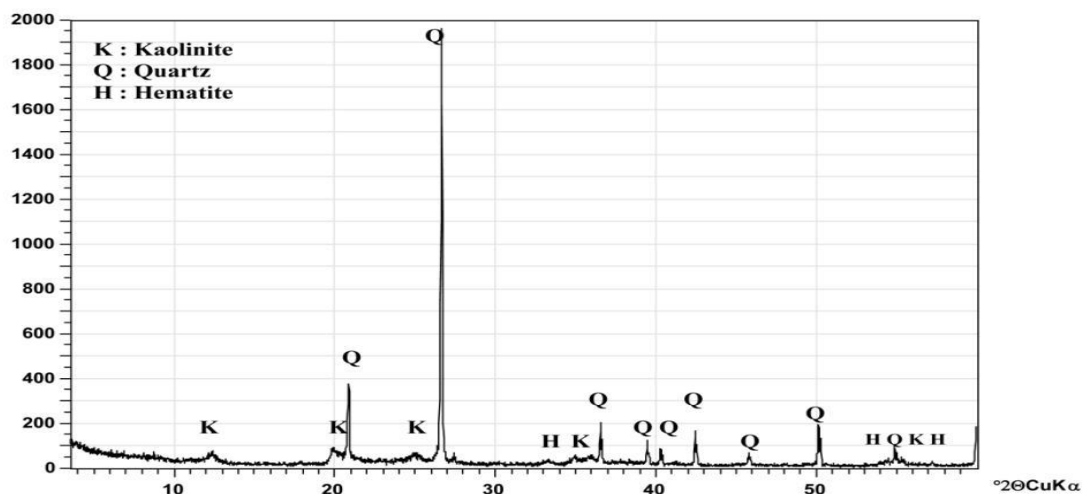


Figure II.1 : Diffractogramme de la fraction du sol inférieure à 2µm utilisée pour la fabrication des briques

Le diffractogramme DRX (diffraction des Rayons X) de l'échantillon du sol utilisé pour la fabrication des briques montre différentes raies correspondant au quartz (SiO_2), à la kaolinite [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] et en faible quantité à l'hématite (Fe_2O_3). La fraction du sol inférieure à 2µm très est riche en argile.

Pour fabriquer artisanalement les briques, seule la partie du sol extrait à 0,2m en dessous de la surface est utilisée. L'eau est ajoutée pour constituer une pâte pouvant être moulée sous forme de brique. Ces briques sont ensuite séchées à l'air pendant 48 heures puis empilées pour former un four avec des ouvertures dans lesquelles du bois est brûlé durant 2 à 3 jours (voir figure II.2). Après refroidissement du four (environ une semaine) les briques sont récupérées.



Figure II.2 : Elaboration des briques (DEHOU, 2011)

La composition élémentaire moyenne de la brique qui est déterminée par analyse par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) de la solution obtenue après fusion alcaline de l'échantillon, est donnée ci-dessous.

Matériaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	% eau	Total (Σ)	n
Sol brut de Bangui %	74.51 ±1.42	12.84± 1.58	2.49 ±0.22	0.11 ±0.03	0.28 ±0.05	0.40 ±0.13	0.17 ±0.02	1.60 ±0.14	1.47 ±0.10	6.40 ±1.07	100.5	4
Brique cuite %	67.33 ±2.88	19.31± 1.66	6.30 ±1.23	0.04 ±0.01	0.43 ±0.02	0.13 ±0.02	<DL	1.01 ±0.31	1.74 ±0.40	5.60 ±0.38	101.3	4

Tableau II.1 : Composition chimique du sol et de la brique (DL : détection limite)

Les résultats de l'attaque totale des échantillons brique et sol montrent une prédominance des composés oxydes dans l'ordre suivant :

SiO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > K₂O ~ TiO₂ > CaO > MgO ~ Na₂O ~ MnO.

Afin de vérifier que la température de cuisson des briques se fait à des températures correspondant à la formation de la métakaolinite (T > 450°C) et à sa stabilité (T < 900°C), des diffractogrammes RX d'une fraction inférieure à 2 µm de sol et de brique ont été réalisés.

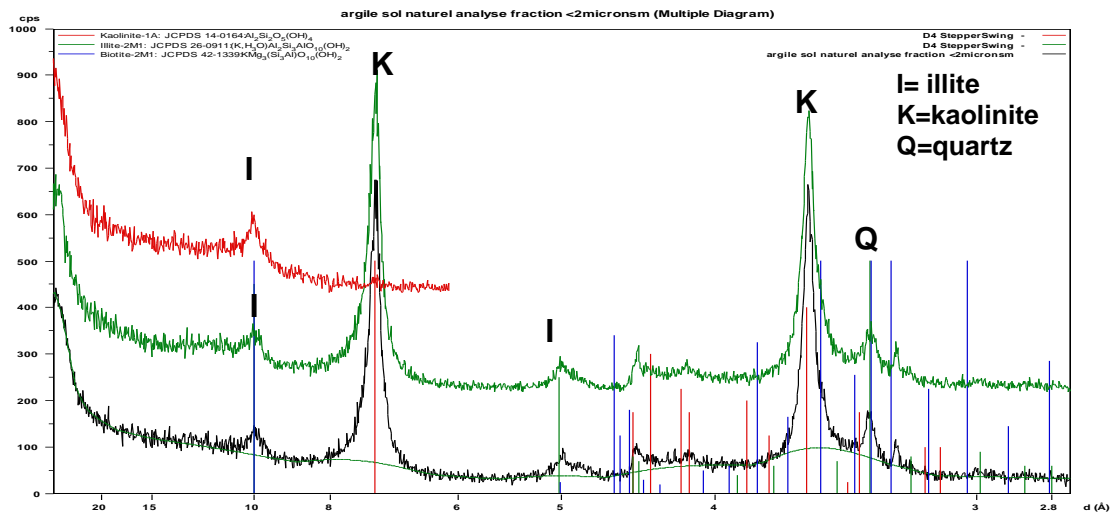


Figure II.3 : Diffractogrammes RX de la fraction de sol <2µm utilisé pour la fabrication de briques (noir : sol ; vert : traitement au glycol ; rouge : chauffé à 490°C).

La figure II.3 représentant le diffractogramme RX d'une fraction de sol inférieure à 2µm, confirme la présence de kaolinite et d'illite. En effet, les raies correspondantes à la kaolinite disparaissent par chauffage à 490°C en raison de la transformation de ce minéral en métakaolinite amorphe aux rayons X, et la raie attribuée à l'illite n'est pas modifiée par traitement au glycol (Holtzapffel, 1985).

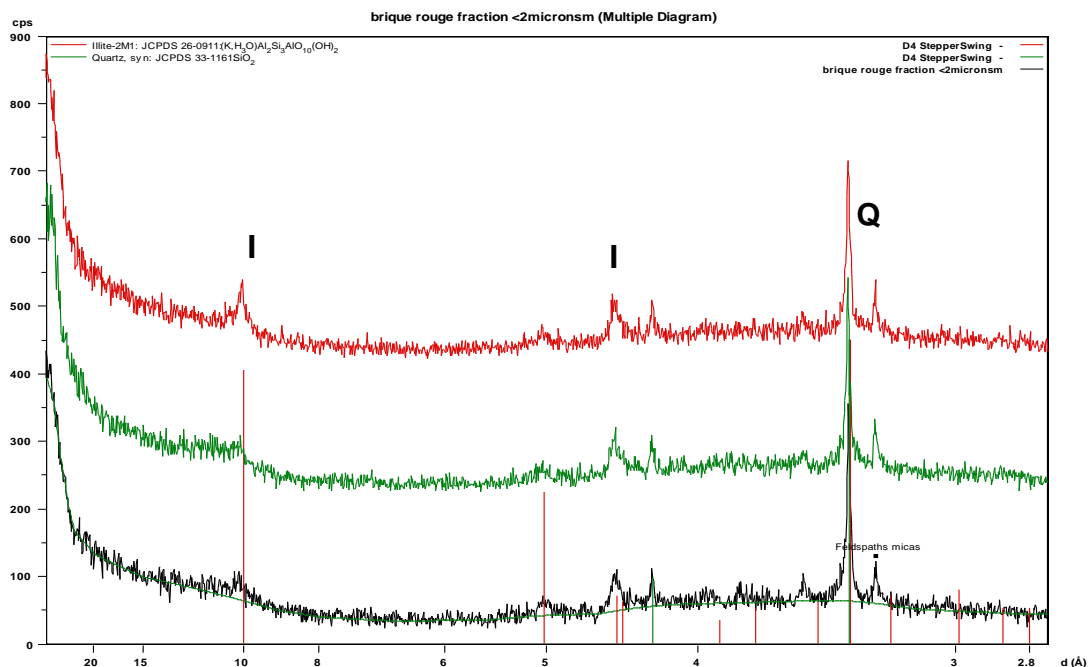


Figure II.4 : Diffractogramme RX de la fraction de brique <2µm (Noir : sol ; vert : traitement au glycol ; rouge : chauffé à 490°C).

La figure II.4 représente le diffractogramme RX de la fraction de brique <2µm traitée ou non par le glycol puis chauffée à 490° C. Seule les raies correspondant au

quartz et à l'illite peuvent être observées. L'illite se décomposant vers 950° (Carroll et al., 2005), la présence des raies de l'illite et l'absence de celles de la mullite [qui pourrait provenir de la décomposition de la métakaolinite (Castelein et al., 2001; Chen et al., 2004; Chakraborty, 2003)], confirment une température de cuisson de la brique inférieure à 950°C.

La stabilité de la métakaolinite obtenue par deshydroxylation de la kaolinite à température supérieure 490°C, est confirmée par Analyse Thermo-Gravimétriques (ATG) et l'Analyses Thermiques Différentielles (ATD). Ces deux méthodes (ATG et ATD) associées à un spectromètre de masse ont permis : (i) de suivre les différentes transformations thermo-chimiques d'échantillons de sol ;(ii) d'identifier les produits de dégradation libérés ; et (iii) de quantifier les pertes de masses sous l'effet d'une augmentation progressive et contrôlée de la température du matériau (à partir de la température ambiante jusqu'à 1100°C).

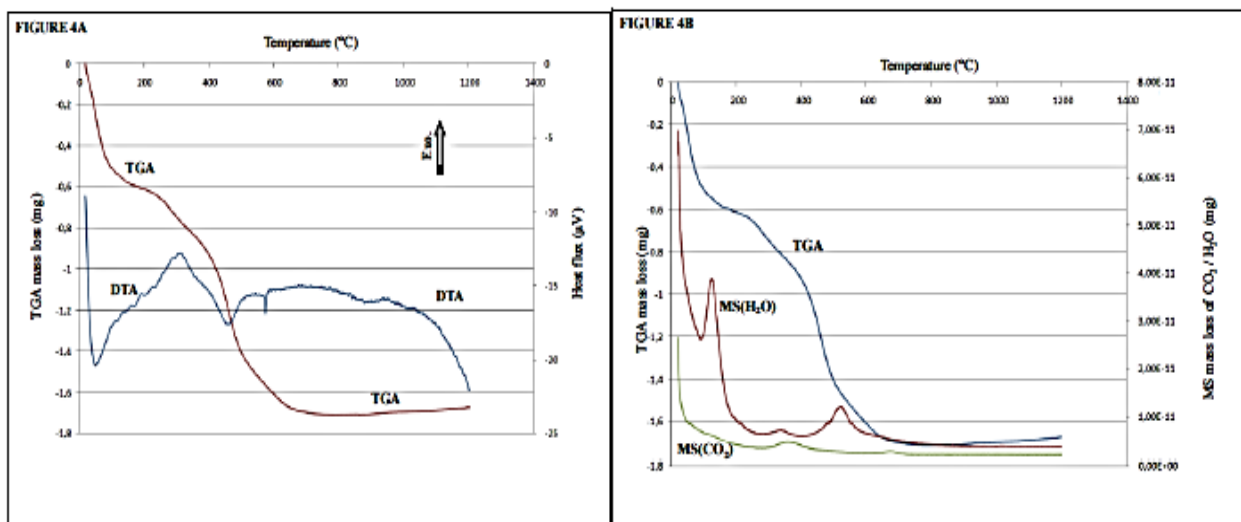


Figure II.5 : ATG_ATD_MS du sol entre 25°C à 1100°C.

A partir des pertes de masse (dues à l'élimination de l'eau) caractérisées par spectrométrie de masse, et du schéma de deshydroxylation et de la composition en Al (Dehou et al., 2012), nous avons pu quantifier les proportions des argiles dans le sol et la brique : 22-23% de kaolinite, environ 3,9% d'illite dans le sol ; et 21-22 % de métakolinite et 3 % d'illite dans la brique.

En conclusion la briques utilisée comme support de filtration lors de nos études, présente une composition chimique élémentaire moyenne avec une prédominance de SiO₂ (67 % en masse), Al₂O₃ (19 % en masse), et Fe₂O₃ (6 % en masse), et une plus faible proportion en TiO₂ (1,74 % en masse) et K₂O (1,01 % en masse). Si l'on admet

que l'ensemble de l'aluminium appartient à l'illite et la métakaolinite, la brique est constituée de 21-22% de métakaolinite, 3.9% d'illite. Les teneurs métaux toxiques (Co, Cr, Pb, Hg) sont très faibles (Dehou et *al.*, 2011), et ne risquent pas de polluer l'eau à traiter.

Dans une logique de la valorisation des sous-produits de la construction des habitations, nous avons récupéré, pour cette étude, les briques hors d'usage pour la construction. Les briques ont été pilées et la fraction comprise entre 0,7 à 1 mm a été retenue, taille des adsorbants habituellement utilisés pour des études en colonne. Les grains ont été alors lavés avec de l'eau Milli-Q et séchés à 105° C.

II-2. Activation de la brique

II-2.1. Activation du support brique

Des travaux récents (Lenarda et *al.*, 2007) visant à remplacer les zéolites par la métakaolinite, montrent que l'activation de cette dernière par traitement acide à différentes températures produit une désagrégation des feuillettes, élimine les impuretés, altère les couches de surface, et permet d'augmenter l'aire spécifique et la porosité. Afin d'augmenter le pouvoir adsorbant de la brique élaborée en RCA, Dehou et *al.* (2011) ont utilisé cette méthode afin d'augmenter son aire spécifique et son volume poreux et donc faciliter un dépôt oxyhydroxydes de fer.

Avant le dépôt de la ferrihydrite, les briques sont pilées et tamisées à une granulométrie comprise entre 0,7 et 1mm (16-25 mesh). Nous avons retenu cette taille (tamis à notre disposition) qui est voisine de celle des résines échangeuses d'ions (Chelex, Amberlite) : 0,5 et 0,6 mm. L'aire spécifique de la brique brute utilisée ($31 \pm 2.8 \text{ m}^2/\text{g}$) est supérieure à celle donnée par Selvaraju et Pushpavanam ($9.8 \text{ m}^2/\text{g}$) pour des particules de briques de tailles comprises entre 0,4 et 0,7 mm fabriquées en Inde. Pour augmenter l'aire spécifique, Dehou et *al.*, (2011) ont testé deux méthodes chimiques: un prétraitement de la brique par de l'acide dilué et un prétraitement de la brique par de l'acide concentré à chaud. Les résultats obtenus ont montré que les grains de brique activée par l'acide chlorhydrique 6M pendant 3 heures à 90°C ont une aire spécifique de 31 à $76 \text{ m}^2/\text{g}$. Le traitement acide avec une solution HCl 6M modifie la morphologie de la brique. Suite à ce traitement acide, on remarque en outre l'apparition de fissures entre les particules constituant le grain.

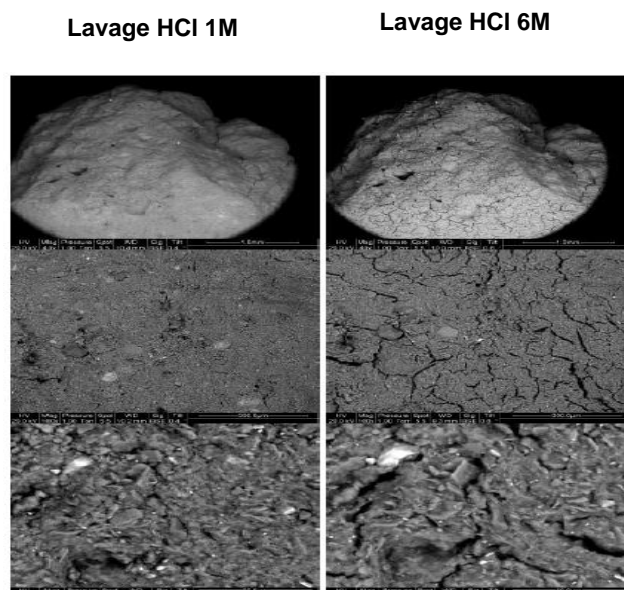


Figure II.6 : Image MEB (Microscope Electronique à balayage) à 3 échelles d'un grain de brique lavé avec HCl 1M durant 24h, puis HCl 6M durant 3h.

L'attaque acide se traduit par une extraction importante des cations structuraux Al^{3+} et Fe^{3+} , alors que les extractions du silicium (Si^{4+}) et du titane restent faibles, créant des sites chargés et fragilisant un peu les structures argileuses.

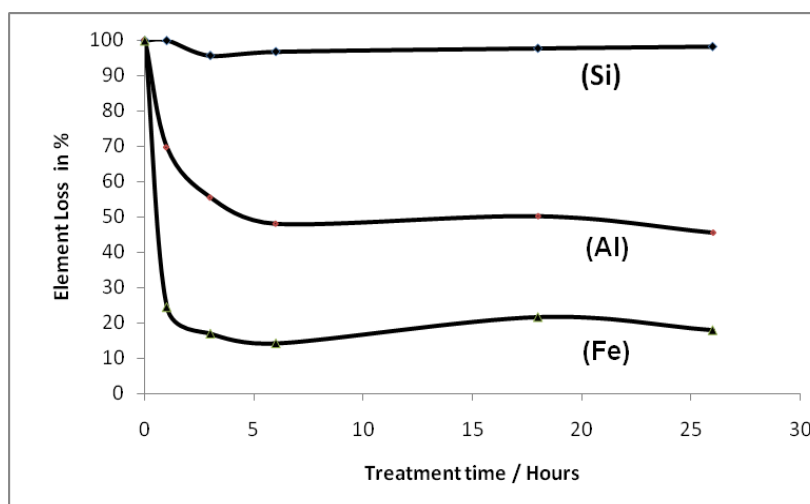


Figure II.7: Pourcentage des éléments extraits dans l'argile (de la brique) pendant le traitement acide HCl 6M.

Le traitement à l'acide HCl concentré des grains de la brique, montre qu'au bout de 3 heures à 90°C , plus de 80% de fer et 50% d'aluminium dans les grains sont extraits.



Figure II.8 : Grains de brique brute Grains de brique activés HCl 6M

Une grande partie du fer de constitution est enlevé par l'acide chlorhydrique à chaud, en accord avec la décoloration des grains. Les travaux précédents ont montré que le traitement acide génère des sites dits de Brønsted (H^+) et/ou de Lewis (Si, Al) localisés à la surface du matériau modifié (Dehou et *al.*, 2011). Ce traitement acide favorise une augmentation de la surface spécifique (de $S=31 \text{ m}^2/\text{g}$ à $S=76 \text{ m}^2/\text{g}$), du volume poreux (de $V_{\text{pore}} = 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ à $V_{\text{pore}} = 0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$) et une élévation de la microporosité du matériel. L'amélioration des caractéristiques texturales de la brique par activation va nous servir à rendre la brique plus adsorbante et faciliter un dépôt de ferrihydrite.

II-2.2. Activation par dépôt de ferrihydrite

Trois méthodes différentes ont été testées dans les travaux précédents pour effectuer le dépôt de la ferrihydrite sur la brique.

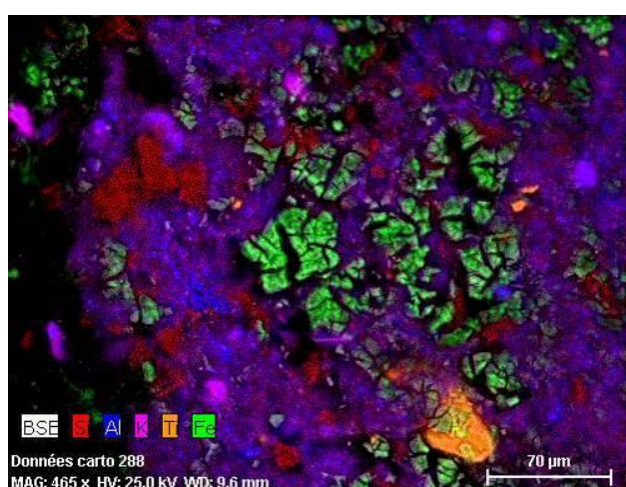
- 1^{ère} méthode : précipitation de la ferrihydrite sur des grains de la brique humides ;
- 2^{ème} méthode : précipitation de la ferrihydrite sur des grains secs ;
- 3^{ème} méthode : ajout de particules de brique dans une « suspension » de ferrihydrite.

La quantité déposée a été évaluée lors de chacune de ces méthodes. Les résultats obtenus ont montré que la deuxième méthode permet de déposer une quantité importante des oxyhydroxydes de fer sur les grains de brique (13,74 mg/g de fer sur la brique au lieu de 8,49 mg/g pour la première méthode et 10,39mg/g pour la troisième méthode).

La 2^{ème} méthode retenue consiste à faire un mélange solide-liquide à une proportion de 50% (solide-liquide) en versant 100 ml d'une solution de nitrate ferrique à 0,25M sur 50 g des grains de la brique après leur activation acide. On agite lentement

le mélange « brique-nitrate ferrique » à une vitesse de 50tr/min pendant 24h en utilisant un agitateur orbital (Modèle: IKA Labortechnik KS250 de base). On ajoute ensuite lentement à la suspension, une solution d'hydroxyde de sodium 6M puis 1M jusqu'à ce que le pH soit voisin de 7 pour former la ferrihydrite. Après filtration les grains sont mis dans l'étuve à 60°C pendant 3 heures, puis lavés à l'eau milli-Q jusqu'à élimination complète du fer non adsorbé et enfin séchés à 60°C jusqu'à obtention de grains bien secs.

L'image MEB, à plus grand grossissement montre un dépôt des oxyhydroxydes hétérogènes sous la forme de plaque qui est caractéristique du séchage de gel.



**Figure II.9 (A) : Cartographie MEB/EDS
(Fer, vert ; Aluminium bleu ; Silicium rouge)**

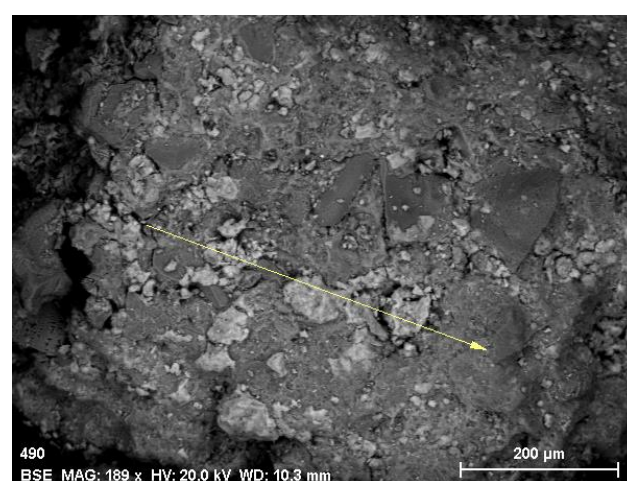


Figure II.9 (B) : cartographie MEB/EDS

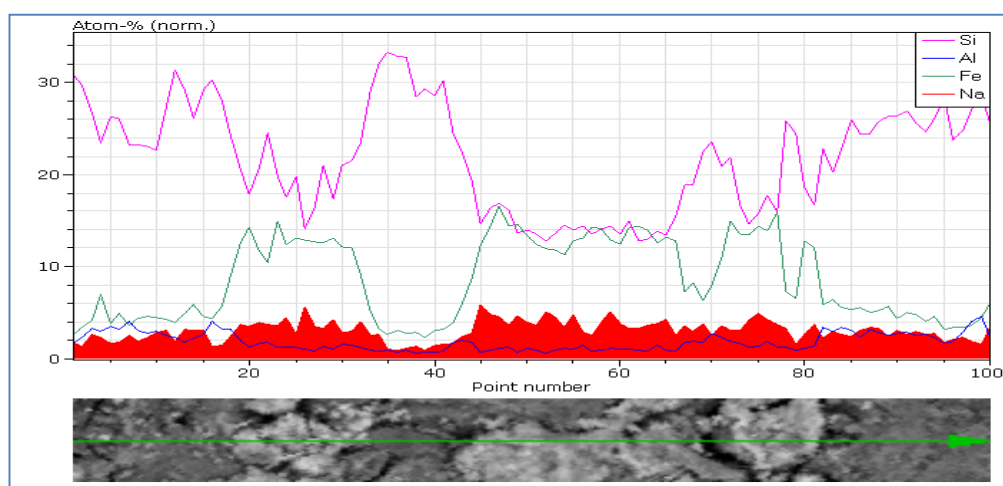


Figure II.10 : Image MEB de la surface de grains de brique riche en oxyhydroxydes de fer.

L'analyse en profil de la surface d'un grain de brique après précipitation sur une distance de 100 µm montre que de fer et silicium sont anti corrélés alors que le fer et

aluminium le sont. Ceci montre que la ferrihydrite déposée sur les grains de la brique s'adsorbe préférentiellement sur la métakaolinite et peu sur le quartz.

Pour caractériser la nature de l'oxyhydroxyde de fer déposé sur la brique, le diffractogramme RX d'un échantillon de brique modifiée après un temps d'exposition de 7heures aux rayons X est donné sur la figure ci-dessous.

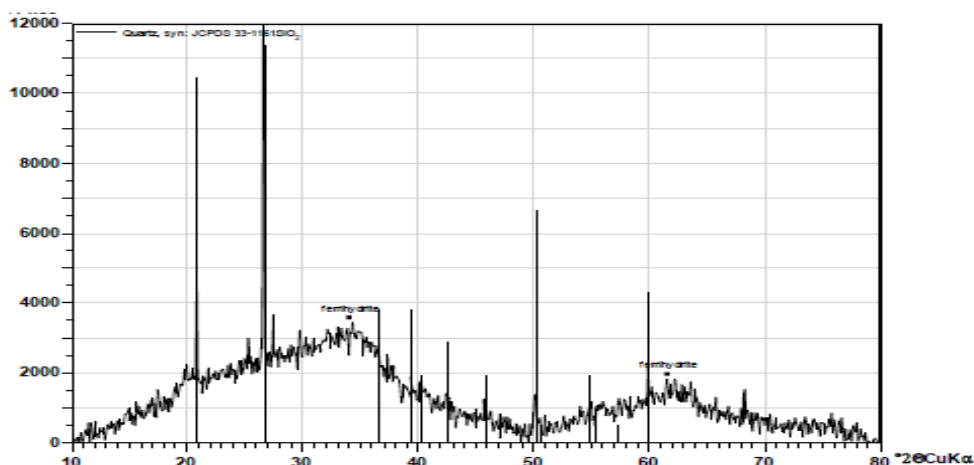


Figure II.11 : Diffractogramme RX d'un échantillon de brique après dépôt de ferrihydrite (anticathode de Cu $K\alpha$, $\lambda=1,54060$ Å exposition 7h).

Le diffractogramme RX présente deux larges bandes centrées à $\sim 34^\circ$ et $\sim 61^\circ$ qui sont caractéristiques de la ferrihydrite « 2-line » très mal cristallisée et donc quasiment amorphe (Jan F. et *al.*, 2007; Jia et *al.*, 2006; Majzlan J. et *al.*, 2004). L'élévation de la température de préparation, le vieillissement, ou la déshydratation par refroidissement conduisent à une ferrihydrite plus structurée dite : « 6-line ». Ces formes sont communément désignée « 2-line » ou « 6-line » par rapport au nombre de maxima larges et mal définis qui sont observés par diffraction RX. La ferrihydrite « 2-line » adsorbée sur un aluminosilicate, est stabilisée (Schwertmann et Fischer, 1973). L'étude des propriétés macroscopiques des oxyhydroxydes de fer montre que les oxydes amorphes ont de plus grandes capacités d'adsorption vis-à-vis des contaminants métalliques que les formes cristallisées tels que la goethite (Trivedi et *al.*, 2001). Quoique ces oxydes aient des structures similaires et soient composés de motifs d'unités FeO_6 , la ferrihydrite est constituée de « chaînes » plus courtes et présente une structure en couches discontinues, ce qui explique son aire spécifique élevée (200-300 m^2/g) et sa grande capacité d'adsorption (Spadini et *al.*, 1995) ou d'agrégation dans les sols (Khare et *al.*, 2008). Sa structure de surface permet la formation de complexes dite de « surface » par interaction avec différents types de

sites de surface (Hiemstra et *al.*, 2009). Ce phénomène favorise l'adhésion de la ferrihydrite à la surface de la brique. On parvient donc à un support adsorbant qui devrait être mieux adapté au traitement de l'eau.

II-3. Méthodes et techniques utilisées

II-3.1 Fusion alcaline

Nous avons retenu le procédé de fusion alcaline recommandé par la norme AFNOR (AFNOR, 2004), pour effectuer l'attaque totale des grains de brique afin de déterminer leur composition chimique élémentaire. 200mg de solides moulus sont mis à l'intérieur d'un creuset de platine, et l'ensemble est chauffé progressivement jusqu'à 450°C pendant 1h, puis maintenu à < cette température pendant 3h. Après cela, le creuset est refroidi à la température ambiante. 200 mg du tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et 800 mg du métaborate de lithium (LiBO_2) sont ajoutés dans ce creuset puis chauffés à 1000-1100°C pendant 10min pour obtenir une dissolution totale du mélange. Après refroidissement, le résidu résultant est dissous dans 200 ml d'une solution d'acide nitrique à 0,5M. La concentration des ions dans la solution résultante est déterminée par ICP-AES (plasma induit couplé - spectroscopie d'émission atomique, modèle Varian pro axial View).

II-3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil DRX utilisé lors de nos études est le diffractomètre Bruker « Endeavor » D4 équipé d'un détecteur PSD/LynxEye. Cette technique a été utilisée pour caractériser les grains de brique et de sol avant et après leurs traitements chimiques et thermiques afin d'identifier leur composition minéralogique. Pour cela, lors de ces analyses, nous avons appliqué une vitesse de balayage de $1^\circ 2\theta$ en 2 minutes et incrémentée de $0,02^\circ$, et utilisé un rayonnement Ni-filtré de $\text{Cu K}\alpha 1$. L'analyse DRX de la fraction des grains de brique $< 2 \mu\text{m}$ a permis de quantifier les proportions de kaolinite et d'illite dans le sol et celles de la brique à partir des surfaces et hauteurs des pics DRX selon la méthode d'exploitation de Holtzapffel (1985). Le diffractogramme RX de la ferrihydrite « 2-line » déposée sur la brique a été observé sur de la poudre de brique de fraction $< 63\mu\text{m}$ en faisant balayer de 10° à $80^\circ 2\theta$ avec des incréments de $0,01571^\circ$ et un nombre de pas de 4456 en utilisant l'anticathode

Cu-K α 1 (le temps d'enregistrement a été d'environ 7,2 h). Le tube RX à cathode de cuivre a fonctionné à 35 KV et à 30 mA.

II-3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage modèle ESEM, QUANTA 200 FEI, a été utilisé dans le but d'observer et photographier la surface des grains de brique avant et après traitement. L'analyse élémentaire de la surface du support (brique+ferrihydrite) a été faite avant et après adsorption des métaux en utilisant la technique d'ESEM/EDS (ESEM, Quanta-200-FEI) et piloté par le logiciel QUANTA-400. Pour certaines analyses d'ESEM, les échantillons ont été enduits préalablement d'un film mince de carbone afin d'éviter l'influence des effets de charge pendant l'analyse ESEM. Les mesures EDS ont été effectuées à 20 KV sous vide élevé à 1 torr, et la sortie maximum d'impulsion a été fixée à 20 kcps. Lors des analyses ESEM/EDS, les aires de surface des grains de brique ciblées variaient de 0,5 à 3,5 mm². Des micro-observations le long de différentes sections transversales d'échantillons de brique riche en FeOOH ont été également effectuées par ESEM/EDS. Des quantifications atomiques suivies de traitements mathématiques ont été entrepris en utilisant le logiciel QUANTA-400 : ceci nous a permis de déterminer la composition élémentaire moyenne à la surface de la brique et de détecter les modifications chimiques après adsorption de métaux sur le support (par exemple, nous avons pu évaluer les rapports atomiques : Na/Fe, Al/Fe, d'Al/Si et Fe/Si).

II-3.4 Méthode BET (Surface spécifique)

La surface spécifique du matériel adsorbant a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à la surface du matériau. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les caractéristiques physiques (surface spécifique, volume spécifique et distribution des pores) de matériau adsorbants employés ont été déterminées au moyen d'un appareil BET type Sorptomatic 1990 Carlo Erba à 77°K.

II-3.5. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN des échantillons solide ont été enregistrés à 800.13MHz au moyen d'un spectromètre multinoyaux Bruker Avance 800 (18,8T) équipé d'une sonde Bruker 3.2 mm CP-MAS. La vitesse de rotation du rotor en zirconium de diamètre 3,2 mm est de 24kHz pour l'enregistrement du spectre RMN MAS proton ^1H . Les séquences à impulsion ont été appliquées avec une durée d'impulsion de 3,25 ms pendant 64 cycles, et un retard de recyclage de 5s ; l'angle de bascule est $\pi/2$. Tous les déplacements chimiques ^1H ont été donnés par rapport au signal TMS. Les spectres RMN du ^{27}Al ont été obtenus au moyen d'un spectromètre multinucléaire Bruker Avance 800 (18,8T) à 208,4MHz. Les séquences à impulsion unique sont appliquées avec une durée d'impulsion de $1\mu\text{s}$ (angle de bascule $\pi/10$), 1024 scans, et un temps de cycle de 2s. Les déplacements chimiques de ^{27}Al ont été donnés par rapport à l'ion $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Les spectres RMN du ^{29}Si sont obtenus à 79,4 MHz au moyen d'un spectromètre Bruker Avance 400 (9.4T) équipé d'une sonde de 7 mm. La vitesse de rotation du rotor en zirconium de diamètre 7mm est de 5KHz. Les séquences à impulsion unique sont appliquées avec une durée d'impulsion de $5\mu\text{s}$ (angle de bascule $\pi/2$), le nombre de balayages allant de 1920 à 8190 et un délai de cycle de 30s. Les déplacements chimiques du ^{29}Si ont été donnés par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS).

Quant aux spectres RMN du ^{23}Na ($I=3/2$), le programme d'impulsion fourni par Bruker a été utilisé pour acquérir les données. Les séquences avec détection directe ont été appliquées avec une durée d'impulsion de 1 ms (angle de bascule $\sim\pi/5$), 1024 scans, et un retard de recyclage de 2s. Tous les déplacements chimiques du ^{23}Na ont été donnés par rapport au signal d'une solution saturée de NaCl.

Dans l'ensemble, la bonne résolution des spectres RMN des éléments analysés permet de confirmer que les effets paramagnétiques de la brique recouverte de ferrihydrite sont négligeables en raison de la faible quantité de fer dans nos échantillons. En effet, lorsque l'on compare les spectres de RMN de la brique activée par une solution HCl 6M avant et après dépôt d'oxyhydroxydes de fer, aucune modification spectrale conduisant à une dispersion du signal RMN (c'est-à-dire à une dilution du signal de résonance vers les bandes de rotation) n'a été observée.

II-3.8. Spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS).

Le principe de cette méthode repose sur l'effet photoélectrique. Lorsqu'un rayonnement X d'énergie $h\nu$ irradie l'échantillon il y a une libération d'un électron possédant une énergie cinétique E_c . Cet électron est appelé photoélectron. La connaissance de cette énergie cinétique permet d'accéder à l'énergie de liaison de l'électron éjecté dans le matériau ciblé. L'énergie de liaison du photoélectron est donc caractéristique de l'atome irradié. Cette technique est d'autant plus intéressante qu'elle donne des renseignements sur la présence d'atomes en surface et leur environnement. Elle nous informera à la fois sur la composition élémentaire en surface de l'adsorbant et sur les liaisons chimiques présentes. Ces deux atouts font de cette technique un des outils principaux dans le domaine scientifique de l'analyse de surface.

Pour évaluer l'état chimique du fer à la surface de la brique, des études ont été menées sur de la brique modifiée avant et après filtration d'une solution contaminée en fer(II). L'effluent étant en équilibre à un pH autour de 5,5 et les grains de brique étant saturés en fer(II) adsorbé. Les analyses ont été effectuées à l'aide du spectromètre modèle ESCAL B 220 XL. La source à rayon X utilisées a été la raie Al-K α (1486,6 eV). L'énergie élevée de cette source a permis d'ioniser les atomes de surface de l'adsorbant. Pour exciter l'échantillon, une tension de 300W a été appliquée. ($E=40$ eV), le spectromètre a été mis en mode d'énergie constante (pour l'enregistrement des spectres à haute résolution. L'énergie de liaison de référence utilisée est celle du noyau de l'atome de carbone dans le niveau électronique C1S à 285 eV. Les spectres XPS ont été enregistrés sous vide élevé à 10^{-9} Torr. Les données ont été traitées en utilisant le logiciel ECLIPS VG scientific.

Chapitre III

Propriétés adsorbantes de la ferrihydrite déposée sur la brique

Chapitre III

Propriétés adsorbantes de la ferrihydrite déposée sur la brique

L'importance de l'adsorption dans les procédés de dépollution de l'eau a été démontrée et mise en évidence dans des nombreuses études. Il est le procédé le plus facilement utilisable dans les pays en voie de développement. L'utilisation de ce procédé n'a d'intérêt qu'en améliorant et optimisant la capacité de l'adsorbant. En vue de développer ce procédé en RCA, il nous a paru intéressant d'utiliser le composant «briques» constitué essentiellement de sable et d'argile (le mélange étant stabilisé par chauffage à 500-600°C) et d'améliorer sa performance en déposant à la surface des grains de briques, un oxyhydroxyde de fer. Ce matériau, peu coûteux et facilement obtenu en RCA, devrait être beaucoup plus performant que le sable. Nous avons résumé dans le chapitre précédent les travaux réalisés par Dehou, dans le cadre d'un doctorat soutenu à l'université de Lille¹. Brièvement, Mr Dehou a montré que l'élaboration de la brique en RCA à partir de sol chauffé dans un four artisanal conduit essentiellement à la transformation de la kaolinite en métakaolinite par une réaction de déshydratation suivie d'une deshydroxylation. Le matériel résultant présente une aire spécifique beaucoup plus importante que celle du sable. Un traitement chimique par une attaque en milieu acide HCl 6M a permis une modification de la structure cristalline de la brique et une activation grâce à une augmentation du nombre de sites qui se sont avérés favorables à une adsorption de la ferrihydrite (l'oxyhydroxyde de fer amorphe). Après adsorption et fixation de la ferrihydrite sur les grains de la brique activée, le pouvoir adsorbant du composite a été trouvé être exalté, permettant ainsi une élimination efficace des ions ferreux d'une eau naturelle riche en fer. Le but de notre travail a été de généraliser ce procédé à l'adsorption des cations divalents et d'élucider les mécanismes mis en jeu à l'interface «eau-brique». La connaissance de ces mécanismes nous permettra d'optimiser ces procédés, dans un souci de développement futur de supports innovants à bas coût et utilisables dans la plupart des pays en voie de développement.

Dans ce chapitre, les données expérimentales ont été traitées au moyen de différents modèles mathématiques. Les modèles testés font intervenir des réactions solide-liquide. Globalement, ils ont permis par des études sur colonne, de clarifier les mécanismes et d'expliquer les performances de la brique modifiée. Lors des différentes conditions expérimentales, ces modèles ont permis d'expliquer les phénomènes mis en jeu ainsi que d'identifier les paramètres régissant la capacité d'élimination des polluants métalliques sur le composite brique/ferrihydrite. La capacité de fixation des différents éléments métalliques sur le matériel a été déterminée et discutée en tenant compte des propriétés physico-chimiques des métaux à l'interface «eau-brique».

III-1. Etude sur colonne

Dans ce chapitre, notre étude a porté sur la fixation de polluants sur « colonne à lits fixes » remplie de grains de brique modifiée (taille : 0,7- 1,00mm) et recouverts de ferrihydrite. Le but principal a été de comprendre les phénomènes mis en jeu en vue d'améliorer son applicabilité au traitement des eaux. La méthode sur «colonne» est considérée comme étant plus performante que la méthode « batch » puisque la solution est en contact, dans le cheminement de la colonne, avec des adsorbants de moins en moins contaminés et donc plus performants. De plus, cette technique est la plus facilement applicable sur le terrain.

Selon les résultats obtenus par Dehou et al., (2011), (i) la brique de la région de Bangui (RCA) possède une meilleure capacité de sorption des oxyhydroxydes de fer (la ferrihydrite) que le sable; et (ii) les oxyhydroxydes ferriques fraîchement précipités sur la brique après activation par HCl contribuent à l'augmentation significative des propriétés d'adsorption de ce matériau (environ 1.8 mg/g) vis-à-vis des ions ferreux (un polluant souvent présent dans les eaux souterraines en RCA).

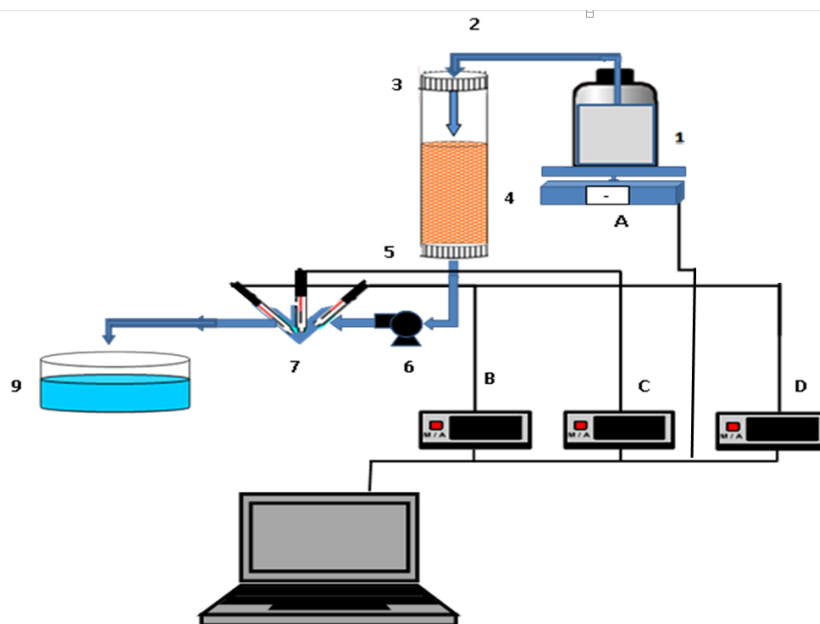
Nous nous sommes inspirés des premiers travaux pour étudier les paramètres qui influencent l'adsorption des éléments métalliques sur le support et généralisés la méthode à d'autres polluants. Ces études nous seront utiles pour mettre en exergue les différents paramètres physicochimiques régissant les phénomènes adsorption et influençant la capacité de l'adsorbant. Ce travail a d'abord porté sur l'adsorption de fer (II) puis a été généralisée à d'autres polluants métalliques.

Contrairement aux travaux de Dehou, (2011) qui utilisait le sel de Mohr $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ comme source d'ions ferreux, nous avons préféré utiliser pour les différentes expériences une solution de chlorure ferreux ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) contenant l'équivalent de 10 mg/L de fer (II). Ce choix a été justifié par le fait que dans la solution de sel de Mohr les ions ammonium peuvent intervenir dans le processus d'adsorption, soit en modifiant le pH, soit par compétition avec les ions ferreux en occupant certains sites actifs

III-1.1. Expérimentation et paramètres de la colonne

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'aide d'une colonne de pyrex de 12 ou 14 mm de diamètre interne :

- reliée au sommet à la solution de soluté,
- ayant à sa base un disque de verre fritté (porosité 0) pour maintenir l'adsorbant,
- reliée à sa base par une pompe péristaltique dans le but de fixer le débit



- | | |
|--|-------------------|
| 1. Solution métallique à traiter | |
| 2. Effluent d'entrée | |
| 3. Colonne en verre | |
| 4. Adsorbants (brique couverte d'oxyhydroxydes de fer) | |
| 5. Support poreux | |
| 6. Pompe péristaltique | |
| 7. Sondes de mesure | |
| 8. Effluent de sortie | |
| | 9. Filtrat |
| | A. Balance |
| | B. pH-mètre |
| | C. Conductimètre |
| | D. Potentiomètre |
| | E. Logiciel TIAMO |

Figure III.1 Dispositif expérimental utilisé

Les paramètres pH, conductivité et potentiel redox de l'effluent à la sortie de la colonne sont mesurés en continu grâce à trois électrodes plongeant dans l'effluent et reliées à un ensemble de titration « Titrando » (Méthrom 888) comportant 2 modules l'un de mesure du pH et l'autre de conductivité 856 et un pHmètre Methrom 713 qui permet de mesurer le potentiel. Les données sont récupérées et traitées à l'aide du logiciel TIAMO. Le volume de solution qui a percolé la colonne est mesuré par une balance placée sous la réserve de soluté. Cette donnée est aussi enregistrée en continu. L'ensemble est piloté par le logiciel Tiamo qui a été modifié au laboratoire pour rassembler les 4 données.

Des échantillons sont prélevés à la sortie de la colonne à des intervalles de temps variables souvent guidés par les mesures de conductivité et de pH. L'analyse de la concentration résiduelle des métaux à la sortie de la colonne se fait au moyen de la technique ICP-AES (plasma induit couplé - spectroscopie d'émission atomique, modèle Varian pro axial View).

Au fur et à mesure de l'introduction de la solution d'ions métalliques de concentration initiale C_0 dans la colonne, ces entités ioniques sont adsorbées dans une zone plus ou moins étalée et mobile dans la colonne selon les valeurs de facteurs que nous envisagerons dans la suite de l'étude. Cette zone est très souvent désignée par le terme «zone d'adsorption». Le *front d'adsorption* descend peu à peu. Il arrive un moment où la zone de saturation atteint l'extrémité inférieure de la colonne. Des ions métalliques apparaissent alors dans l'effluent de sortie, c'est le *seuil de saturation* de la colonne. De nombreux travaux évaluent ce seuil à saturation lorsque la valeur de la concentration C_t de l'effluent de sortie est égale à 5% de la concentration initiale C_0 correspondant à un temps généralement appelé t_b « (*breakthrough time*) ». Lorsque la concentration de l'effluent est identique à la concentration initiale, la colonne est saturée. De nombreux auteurs définissent le temps t_e « (*exhaustion time*) », correspondant à une valeur de la concentration de l'effluent de sortie de 90% de la concentration initiale. En effet la valeur précise du temps t pour atteindre 100% du polluant adsorbé est plus difficilement mesurable. Le temps t_e correspondant à 90% de polluant adsorbé est en plus choisi par les auteurs pour éviter l'influence des effets de bord que l'on ne peut pas éviter lors de l'expérience. En traçant la valeur du rapport C_t/C_0 en fonction du temps, on obtient une courbe dite «d'épuisement» des sites actifs

de la colonne. Entre t_e et t_b , cette courbe est appelée «*courbe de saturation*» ou «*breakthrough curve*».

L'évolution des concentrations résiduelles de l'adsorbat dans l'effluent en fonction de volume filtré permet de déterminer expérimentalement la quantité totale retenue dans la colonne (Q_{total}). Cette dernière correspond quantitativement à l'aire de la courbe d'évolution de l'adsorption du soluté en fonction du volume filtré ou du temps de filtration. La concentration adsorbée sur le support est C_{ads} avec $C_{ads} = (C_0 - C_t)$. La quantité totale adsorbée (Q_{total}) est obtenue par intégration numérique de la courbe donnée par l'équation suivante:

$$Q_{total} = F \frac{A}{1000} = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_{ads} dt) \quad (1)$$

Où F est le débit de la filtration (en ml/min) ;

A représente l'aire de la courbe d'évolution de l'adsorption du soluté en fonction de temps (courbe de saturation de la colonne);

(C_{ads}) concentration adsorbée

(t_{total}) correspond au temps total écoulé en minute, nécessaire pour obtenir le temps exhaustif (t_e), temps nécessaire pour atteindre 90% de saturation de la colonne.

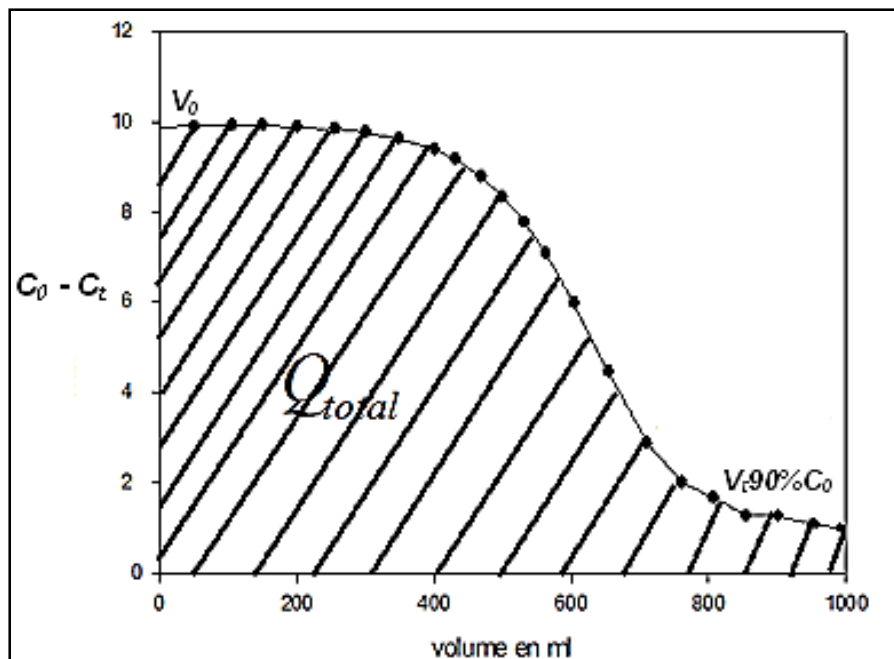


Figure III.2 Détermination de la quantité de métal fixé sur la brique modifiée

Pratiquement, pour déterminer la quantité fixée Q_{total} , nous traçons la courbe $(C_0 - C_t)$ en fonction du volume de l'effluent et intégrons par partie dv en faisant la somme des différentes parties. Nous limitons l'intégrale au volume lorsque la concentration C_t atteint 90% de celle initiale C_0 . La partie de courbe obtenue entre 90 et 100% de C_0 présente souvent un phénomène de traîne qui est variable selon les expériences. La capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre est donnée par la quantité de soluté adsorbée par masse de l'adsorbant (en mg/g) ; elle est calculée expérimentalement à partir de l'équation :

$$Q_{exp} = \frac{Q_{total}}{m_{brick}} \quad (2)$$

où m_{brick} représente la masse de brique sèche à l'intérieur de la colonne (en gramme). La masse totale de soluté traversant la colonne durant l'expérience peut être calculée à partir de :

$$m_{soluté}^{total} = \frac{C_0 F t_{total}}{1000} \quad (3)$$

A partir des équations (1) et (3), il est alors possible d'atteindre le pourcentage total de soluté retenu sur la colonne selon :

$$Y\% = \frac{Q_{total} 100}{m_{soluté}^{total}} \quad (4)$$

où Q_{total} est la quantité totale de soluté retenue dans la colonne exprimée en mg; la masse totale de soluté ayant circulé à travers la colonne durant toute l'expérience.

A partir des résultats expérimentaux nous avons choisi deux modèles mathématiques en variant les conditions expérimentales fixées.

Avant de commencer l'expérience de la filtration, un volume d'eau Milli-Q d'environ 500 ml a été passé sur la colonne pour trois raisons : (i) enlever les oxyhydroxydes de fer non liées aux grains de la brique; (ii) vérifier l'absence du fer soluble à la sortie de la colonne et (iii) confirmer la stabilité du minéral $FeOOH$ fixé sur les grains de brique.

Toutes les expériences ont été réalisées avec des grains de brique de granulométrie comprise entre 0.7 et 1 mm. Ces grains ont été préalablement traités par une solution de HCl 6M à 90°C durant 3h. Un dépôt de ferrihydrite en surface a été réalisé en neutralisant par une solution de NaOH les grains de brique qui ont été initialement mis en suspension dans une solution de nitrate ferrique (0.25M) jusqu'à ce que le pH soit voisin de 7.

III-1.2. Influence des différents paramètres de colonne

Nous avons choisi d'étudier l'adsorption des ions ferreux sur une colonne remplie de brique activée en milieu HCl à 90°C durant 3 heures et imprégnée de ferrihydrite. Nous nous sommes intéressés aussi à l'influence de la hauteur du lit adsorbant, du débit de filtration et de la taille de la colonne.

III-1.2.a. Influence d'hauteur d'adsorbant

La colonne de verre utilisée de diamètre interne de 14 mm est munie à son extrémité inférieure d'un disque filtrant de porosité 0 afin de retenir l'adsorbant. Elle est remplie avec les grains de brique activée à différentes hauteurs : 10, 15, 20 et 25 cm. Les masses d'adsorbants correspondantes sont respectivement : 16, 23, 30 et 38 g. Une solution de chlorure ferreux de concentration 10ppm en fer est ajoutée dans la colonne avec un débit de filtration maintenu constant de 10 ml/min grâce à l'utilisation d'une pompe péristaltique placée en sortie de colonne (voir figure III.1). Nous avons représenté sur la figure (III.3) la variation du rapport de la concentration du fer(II) dans l'effluent sur la concentration initiale du soluté (C_t/C_0) en fonction du temps de filtration (t) en min. Les courbes «d'épuisements» représentées sur la figure (III.3) sont relatives aux différentes hauteurs de remplissage. Il est constaté qu'avec un débit constat de 10 ml/min, la quantité de fer adsorbé augmente nettement avec la hauteur, ou avec la quantité d'adsorbant à l'intérieur de la colonne. Les deux paramètres susceptibles d'influer sur la réaction sont : le nombre de sites actifs et le temps de séjour du polluant dans la portion de volume dv de l'effluent dans la colonne ;

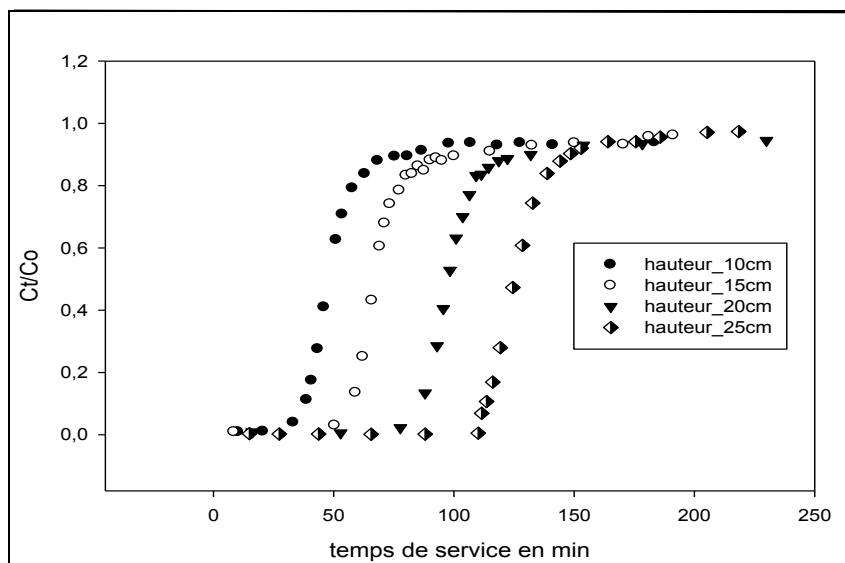


Figure III.3: Influence de la variation de la hauteur de remplissage sur le pourcentage du fer(II) adsorbé sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer à débit constant : 10ml/min.

Les valeurs de la quantité totale de fer adsorbée (Q_{total}) déterminée à partir de l'équation (1), de la capacité d'adsorption et des paramètres t_b , V_b , t_e , et V_e sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Hauteur lit filtrant (Z)	masse support (m_{brique})	débit (F)	Quantité totale fer ads. (Q_{totale})	Capacité d'adsorption (Q_{exp})	t_b	V_b	$t_{50\%}$	t_e	V_e	Δt	$\Delta(Ct)/\Delta t$
Cm	g	ml/min	mg	mg/g	min	ml	min	min	ml	min	mg/l/min
10	16	10	5,5	0,344	33	326	46	80,7	792	48	0,18
15	23	10	7,5	0,328	50	504	66	100	1000	50	0,174
20	30	10	10	0,336	78	753	98	132	1278	54	0,162
25	38	10	13	0,334	110	1008	124	164	1502	54	0,174

Tableau III.1: Données expérimentales relatives à l'influence de la hauteur sur le processus d'adsorption de fer(II) sur les grains de brique imbibés d'oxyhydroxyde de fer.

De ces résultats, il est à remarquer que la quantité totale (Q_{total}) de fer(II) retenue augmente avec la hauteur du lit filtrant : variant entre 5,5 à 13 mg de fer(II). Ce résultat s'explique par l'augmentation de nombre des sites actifs en contact avec le volume d'effluent. Cependant la capacité d'adsorption obtenue expérimentalement (Q_{exp}) par gramme de brique reste quasiment constante et égale à $0,336 \pm 0.008$ mg/g. Dans ces conditions expérimentales, nous pouvons conclure que la capacité d'adsorption du support ne dépend que du nombre de sites actifs par gramme du support et que l'aspect cinétique du processus d'adsorption n'intervient pas. En effet, le rapport

$\frac{\Delta(C_i)}{\Delta t}$ qui correspond à la variation de la concentration de fer(II) adsorbée dans la zone de saturation, par unité de temps (minute), entre les temps t_b et t_e est constant et égal à $0,17 \pm 1$ mg/l/min. En d'autres termes, ceci signifie que la cinétique de la réaction d'adsorption du fer(II) ne dépend pas dans nos expériences, de la hauteur du lit adsorbant et de la quantité de matière dans la colonne.

III-1.2.b. Influence de la vitesse de filtration

L'étude de l'influence de la vitesse de filtration sur l'adsorption de fer(II) a été réalisée en utilisant le dispositif précédent. La colonne de verre possédant un diamètre interne de 14 mm a été remplie d'adsorbant jusqu'à une hauteur de 15 cm. L'expérience a été réalisée aux débits suivants : 3, 5, 7 et 10 ml/min. L'influence de la variation de la vitesse de filtration sur le processus d'adsorption de fer(II) dans l'eau a été examinée en traçant le rapport de la concentration du fer(II) résiduelle dans l'effluent sur la concentration initiale C_t/C_0 en fonction du volume d'effluent circulant en ml ou ici du temps de service (en min), voir figure III.4.

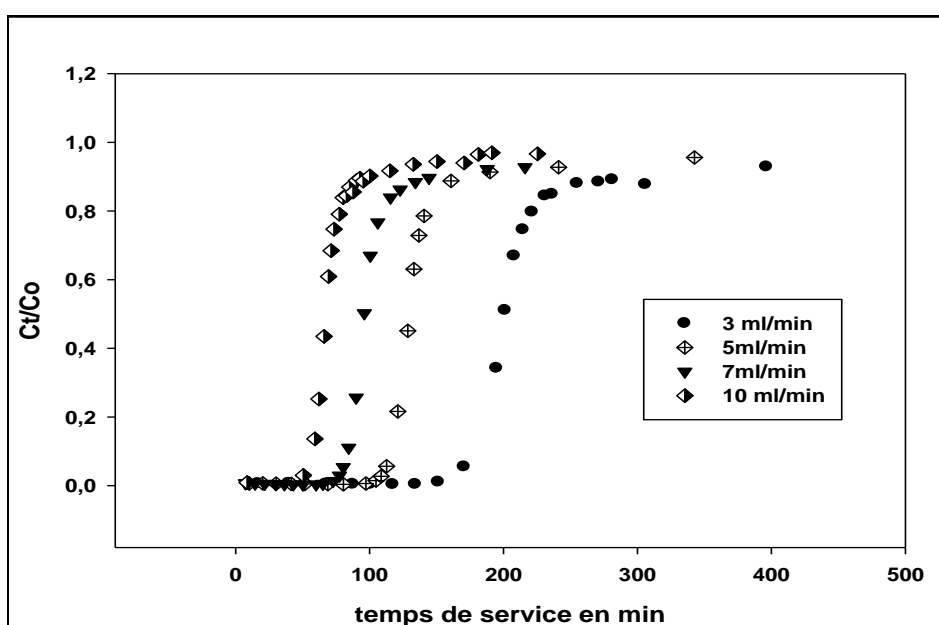


Figure III.4 : Influence de la vitesse de filtration sur le processus d'adsorption du fer(II) au contact avec des grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer.

Les temps de fonctionnement de la colonne pour les valeurs particulières t_b , $t_{50\%}$ et t_e diminuent lorsque la vitesse de la filtration augmente. La vitesse de filtration influe sur le temps de contact de la portion de volume dv de l'effluent à traiter avec les sites

actifs dx du lit adsorbant. Ainsi la capacité d'adsorption (tableau III-2) diminue légèrement de 0.347 à 0.328mg/g en augmentant le débit. Plusieurs auteurs ont suggéré que : (i) l'adsorption d'un soluté sur un support solide se fait en deux temps : d'abord selon une fixation en surface puis une diffusion à travers les couches internes du support ; et (ii) le facteur limitant est le temps de contact entre les deux phases (liquide et solide). Toutefois, en raison des faibles variations de ces paramètres l'interprétation de ces résultats expérimentaux reste à vérifier.

débit (F)	Hauteur lit filtrant (Z)	masse support (m_{brique})	Quantité totale fer ads. (Q_{totale})	Capacité d'adsorption (Q_{exp})	t_b	V_b	$t_{50\%}$	t_e	V_e	Δt	$\Delta(Ct)/\Delta t$
ml/min	cm	g	mg	mg/g	min	ml	min	min	ml	min	mg/l/min
10	15	23	7,5	0,328	50	504	66	100	1000	50	0,174
7		23,76	8	0,337	73	507	96	144	1007	71	0,132
5		23,05	7,6	0,329	105	522	129	241	1201	136	0,071
3		23,08	8,1	0,347	151	509	201	306	915	155	0,069

Tableau III.2: Données expérimentales relatives aux effets de la vitesse de filtration sur l'adsorption de fer(II) en contact avec des grains de brique imprégnés d'oxyhydroxydes de fer.

Quant au rapport $\frac{\Delta(C_t)}{\Delta t}$ qui a été décrit ci-avant, il augmente avec le débit F de 0,069 mg/L/min pour F=3 ml/min à 0,174 mg/l/min pour F=10 ml/min. Autrement dit, la quantité adsorbée par unité de temps qui ne dépend pas de la hauteur de remplissage diminue avec le débit, Pour expliquer ce résultat, nous avons tracé sur la figure (III.5) les courbes t_b vs F, t_e vs F et $t_{50\%}$ vs F où t_e , t_b et $t_{50\%}$ représentent les temps «breakthrough», «exhaustion» et 50% de C_0 respectivement (comme décrit ci-avant) et F est le débit.

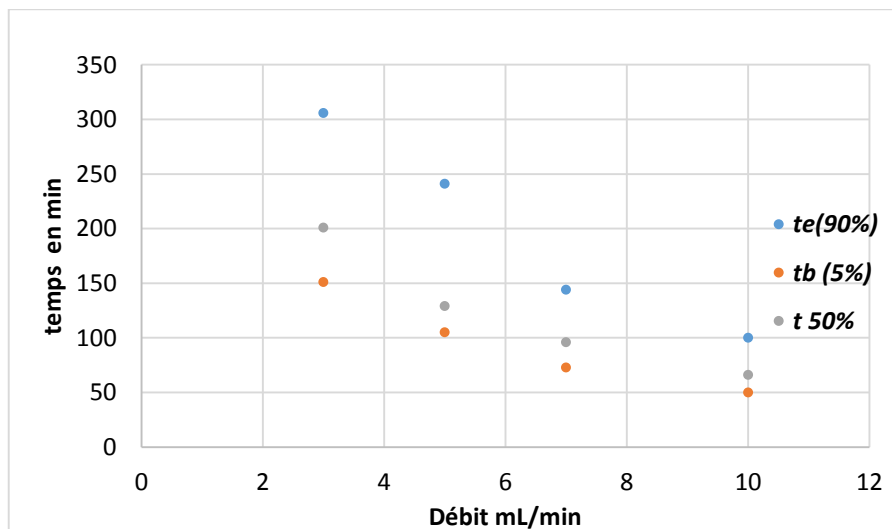


Figure III.5 : variation de t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction du débit (F).

On remarque que lorsque le débit F augmente les écarts entre t_e et $t_{50\%}$ diminuent beaucoup plus que ceux entre $t_{50\%}$ et t_b . Si l'on admet que la capacité d'adsorption du support diminue avec le degré de saturation des sites et que la cinétique d'adsorption dépend du nombre de sites libres et de la concentration en solution, la quantité adsorbée diminue d'autant plus que l'on s'approche de la saturation et donc la quantité adsorbée est limitée par la cinétique de réaction pour les débits les plus élevées en fin de la saturation de la colonne.

Si l'on exclut le débit 5mL/min, la capacité d'adsorption augmente légèrement en diminuant le débit (tableau III.2). L'augmentation légère de la capacité d'adsorption pour les débits plus faibles ne serait pas due à une diffusion du métal à l'intérieur de l'adsorbant, mais plutôt à une limitation par la cinétique de la réaction au voisinage de la saturation de la base de la colonne.

III-1.2.c. Influence du diamètre de la colonne

L'effet du diamètre de la colonne sur le processus d'adsorption de Fe(II) a été examiné en choisissant deux diamètres intérieurs de colonne : 12 et 14 mm. Pour cela, la hauteur du lit adsorbant et le débit de filtration ont été maintenus constants, respectivement à 15 cm et 10 ml/min. Cette étude a été réalisée en utilisant le dispositif présenté précédemment voir figure III.1. La masse utilisée de brique modifiée et recouverte de ferrihydrite a été de 18 g pour la colonne de diamètre 12 mm et 23 g pour celle de diamètre 14 mm. La concentration de la solution de fer(II) a été de 10 mg/L.

Le rapport de la concentration du fer(II) résiduelle dans l'effluent sur la concentration initiale, C_t/C_0 , en fonction de temps de service de la colonne nous a permis de comparer les performances d'adsorption de fer(II) réalisées avec ces deux colonnes, voir figure III.7.

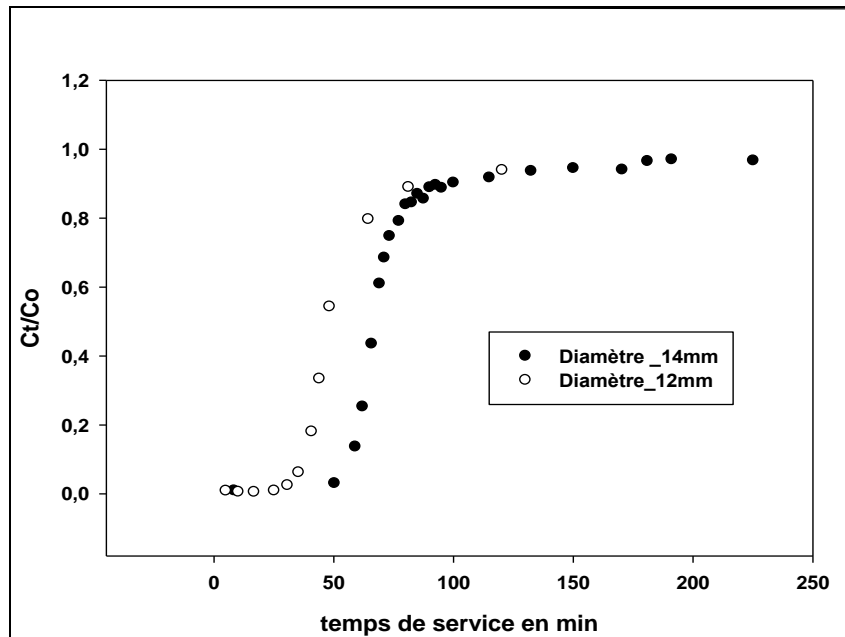


Figure III.6: Influence du diamètre de la colonne sur le processus d'adsorption du fer(II) en contact avec les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer

On observe sur la figure III.7, que la colonne de 14 mm est plus performante, que celle de diamètre 12 mm en raison d'une quantité plus importante d'adsorbant. Cependant, la capacité d'adsorption a été trouvée quasi constante, (tableau III-3). Au cours de cette expérience sur colonne, alors que le débit et la hauteur de remplissage ont été maintenus constants, la modification du diamètre contribue à une variation de la vitesse de déplacement du front. Cette dernière passe de 6.49 cm/min pour la colonne de 14mm de diamètre à 8.40 cm/min pour la colonne de 12 mm de diamètre. Les hypothèses formulées lors de la variation du débit (pouvant être assimilée là aussi à une modification de la vitesse de déplacement du front) devraient nous permettre d'interpréter les résultats obtenus suite à une modification du diamètre de la colonne.

Au cours de l'apparition du front de saturation, la valeur $\Delta(Ct)/\Delta t$, représentant la variation de la concentration de l'effluent par unité de temps augmente si le diamètre diminue : il s'en suit une vitesse de déplacement supérieure du liquide et donc une diminution de la vitesse de l'adsorption.

De même, la diminution de l'écart de temps $t_{50\%} - t_b$ et $t_e - t_{50\%}$ avec la vitesse de déplacement (de 13.7 à 49.1 minutes pour la vitesse 6.49 cm/min et de 18.9 à 74.7 minutes pour la vitesse 8.40 cm/min) suggère une limitation du processus d'adsorption à mesure que ce dernier augmente avec le degré d'apparition du front de saturation.

Diamètre	Hauteur	Masse	Quantité adsorbée	Capacité	t_b	$t_{50\%}$	t_e	$t_{50\%}-t_b$	$t_e-t_{50\%}$	$\Delta(Ct)/\Delta t$
<i>mm</i>	<i>cm</i>	<i>g</i>	<i>mg</i>	<i>mg/g</i>	<i>min</i>	<i>min</i>	<i>min</i>	<i>min</i>	<i>min</i>	<i>mg/L.min</i>
12	15	18	5.24	0.29	37.2	50.9	100	13.7	49.1	0.174
14	15	23	6.87	0.30	50.4	69.3	144	18.9	74.7	0.132

Tableau III.3 Données expérimentales relatives aux effets du diamètre de la colonne sur l'adsorption de fer(II) en contact avec les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer

Pour résumer, nous pouvons conclure que, l'adsorption sur colonne du Fe(II) sur une brique modifiée après un traitement acide puis une imprégnation de ferrihydrite, est dépendante de plusieurs facteurs :

- la quantité de matière et donc la hauteur du lit adsorbant dans la colonne, avec cependant une capacité d'adsorption qui ne varie pas ;
 - le débit de filtration de l'eau à traiter avec une limitation de la quantité adsorbée en fin de saturation et donc un temps de contact insuffisant pour les débits élevés entre les sites actifs de l'adsorbant et la solution ;
 - du diamètre de la colonne, et l'importance de la vitesse de déplacement de l'effluent à travers la colonne, conditionnant le contact «soluté-site actif de la brique».
- Dans le paragraphe suivant, nous avons tenté de donner une interprétation à nos résultats expérimentaux en testant différents modèles mathématiques, dont ceux de Thomas et de BOHARD «BDST» qui ont été appliqués dans plusieurs travaux lors d'étude de réactions solide-liquide. Ces Modèles théoriques ont d'abord été appliqués au processus d'adsorption du (FeII) sur la brique modifiée, puis ont été étendus à d'autres polluants métalliques.

III-2. Modèles mathématiques appliqués

Depuis longtemps de nombreuses recherches ont été consacrées et développées sur l'étude des phénomènes d'adsorption sur supports solides actifs tant sur le plan expérimental et que dans le domaine de la modélisation (BOHART et ADAMS (1920), THOMAS en 1944, LANGMUIR (1915), ou FREUNDLICH (1906), CLARK (1987) ou WOLBORSKA (1989).

L'étude d'adsorption a d'abord débuté par celle des gaz sur les solides BOHART et ADAMS (1920), LANGMUIR (1915), ou FREUNDLICH (1906). La modélisation conçue par ces auteurs a été transposée par la suite aux équilibres liquide-solide en

remplaçant tout simplement les termes pression par des termes de concentration (Sahel et al., 1991).

Nous avons utilisé dans cette étude, deux modèles mathématiques développés récemment à partir des équations élaborées par les modèles de THOMAS (1944) et par ADAMS et Bohart(1920) pour décrire, prédire et estimer les performances de la colonne de filtration.

III-2.1. Modèle selon THOMAS

L'expression mathématique du modèle de Thomas (Thomas 1944) a été largement utilisée pour l'étude théorique des performances de colonnes. L'hypothèse de base de ce modèle est l'existence d'un état d'équilibre (adsorption/désorption) entre le soluté dans la phase liquide et l'adsorbant. Thomas a proposé l'équation suivante :

$$\frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th}}{F} (Q_{eq}m - C_o V_{eff})\right]} \quad (5)$$

où k_{Th} est la constante de vitesse de Thomas en (ml/(mg.min)) ; Q_{eq} représente la capacité théorique d'adsorption de la colonne c'est-à-dire la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g); m est la masse de l'adsorbant dans la colonne en g ; F est le débit de la filtration en (ml/min) ; V_{eff} correspond au volume effectif de l'effluent ayant traversé la colonne (ml).

La forme linéarisée de l'équation (5) est donnée par :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}Q_{eq}m}{F} - \frac{k_{Th}C_o}{F} V_{eff} \quad (6)$$

Si le débit est maintenu constant, cette expression peut se ramener à l'équation d'une droite $y=ax + b$ ou $y=\ln(C_0/C_t - 1)$ en prenant $x = V_{eff}$, avec

$$a = \text{pente} = k_{Th}C_o/F$$

$$b = \text{ordonnée à l'origine} = k_{th}Q_{eq}m/F$$

À partir de la droite obtenue, on peut déterminer la constante de vitesse k_{Th} et la capacité théorique de la colonne Q_{eq} c'est-à-dire la quantité maximale de soluté adsorbable à l'équilibre.

III-2.1.a Influence de la hauteur de remplissage

Nous avons tracé les courbes représentant $\ln(C_0/C_t - 1)$ en fonction V_{eff} volume effectif de la solution de fer (II) ajouté, en maintenant un débit quasi constant et un diamètre de la colonne de 14 mm pour les différentes hauteurs de remplissage.

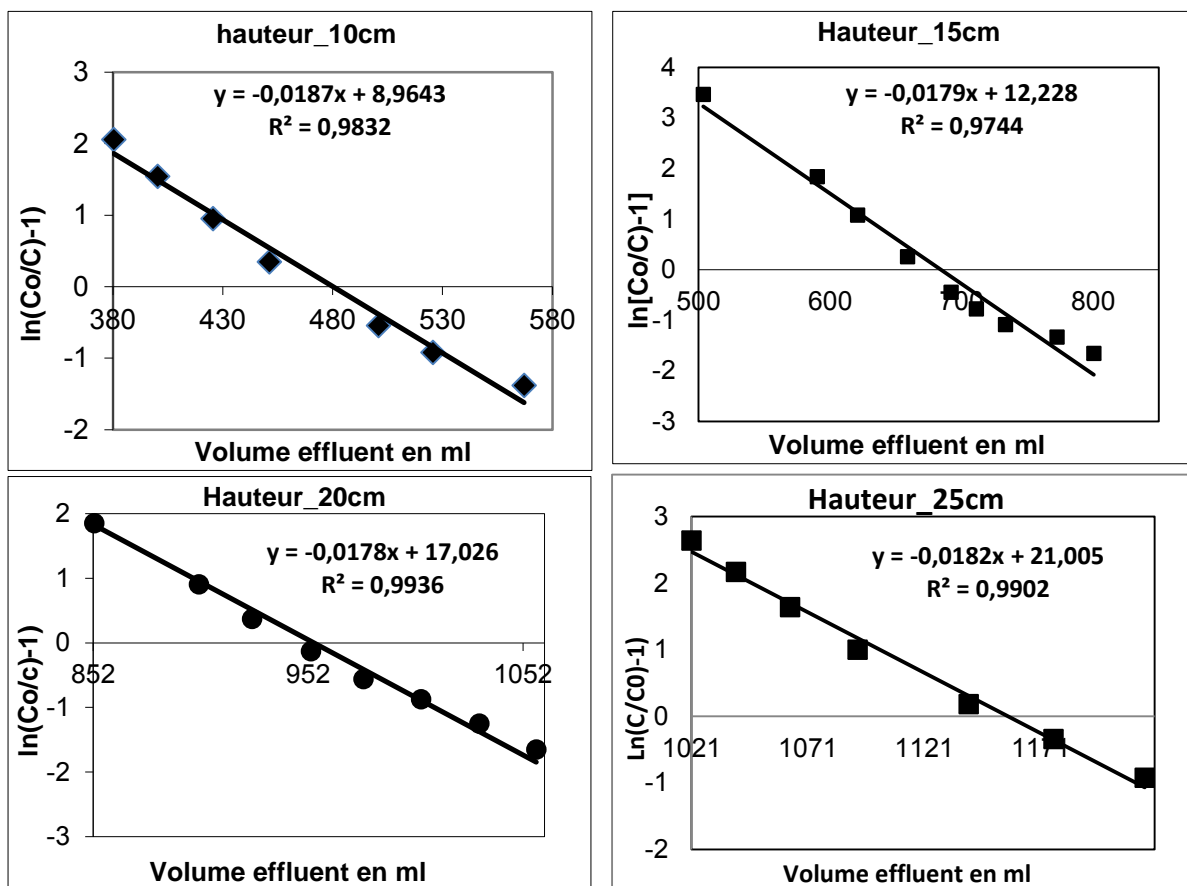


Figure III.7 : Variation de $\ln(C_0/C_t - 1)$ en fonction du volume pour les différentes hauteurs de remplissage

Pour toutes les hauteurs du lit d'adsorbant, les courbes obtenues sont des droites avec des coefficients de corrélation qui varient de 0,9744 à 0,9936 et des pentes sensiblement constantes, donc peu influencées par la hauteur de remplissage. Ces résultats montrent que le modèle de Thomas est représentatif de notre système. A partir de ces droites, nous avons pu atteindre les paramètres Q_{eq} , la capacité maximale d'adsorption et la constante de vitesse K_{Th} qui permettent d'évaluer les performances de la colonne. Ils sont reportés dans le tableau III.4.

Hauteur du lit filtrant (Z)	masse support (m_{brique})	débit (F)	Constante de Thomas k_{Th}	Capacité d'adsorption (Q_{eq})	Capacité d'adsorption (Q_{exp})	Y (%)	R^2
cm	g	ml/min	L/(mg min)	mg/g	mg/g		
10	16	10	18,51	0,307	0,344	62,6	0,983
15	23	10	20,54	0,299	0,328	69,3	0,974
20	30	9.7	17	0,319	0,336	75,5	0,993
25	38	9.2	15,33	0,324	0,334	78,8	0,990

Tableau III.4: détermination des paramètres déduits du modèle de Thomas sur l'adsorption de fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer.

De ces résultats, nous pouvons déduire que : (i) les variations de la constante de vitesse sont peu significatives : 17.8 ± 2.2 L/mg.min, comme le laissait présager la constance des pentes des droites ; (ii) Les capacités d'adsorption Q_{eq} obtenues par le modèle de Thomas montrent une très légère variabilité (légère augmentation avec la hauteur du lit): $Q_{eq} = 0,312 \pm 0.011$ mg de fer(II) par gramme de support, mais restent globalement du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement : $Q_{exp.} (0.336 \pm 0.008)$ (Tableau III.2) à partir de l'équation (2). Ces données confirment l'applicabilité du modèle mathématique de Thomas à notre système. Le rendement « Y » calculé à partir du pourcentage de la quantité de métal fixé sur la quantité de métal qui a circulé dans la colonne, augmente avec la hauteur de colonne. Le rendement est de 100% jusqu'au temps t_b pour toutes les hauteurs et diminue durant le « breakthrough ».

III-2.1.b. Influence du débit

L'expression mathématique tirée du modèle de Thomas a été appliquées aux résultats des différentes expériences réalisées en faisant varier le débit (de 3, 5, 7 à 10 mL/min).

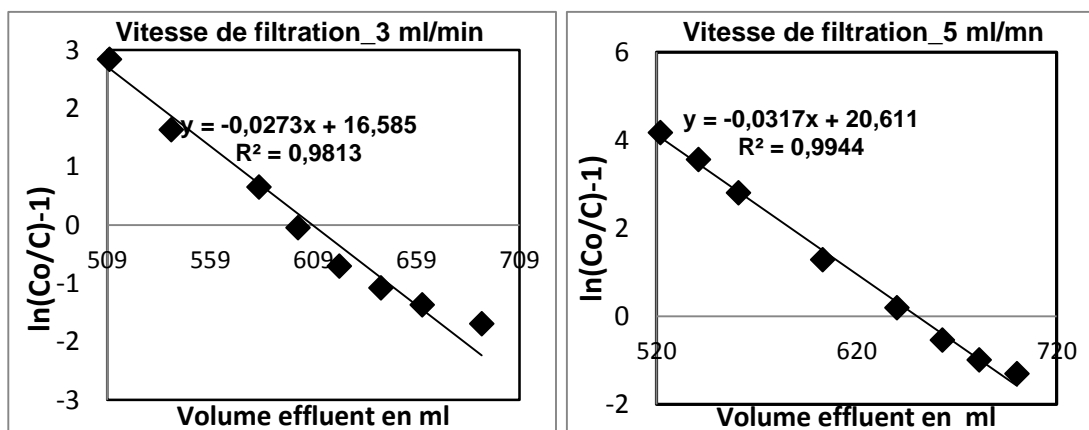


Figure III.9 : Variation de $\ln(C_0/C - 1)$ en fonction du volume pour les différents débits (la hauteur et le diamètre de la colonne étant maintenus constants)

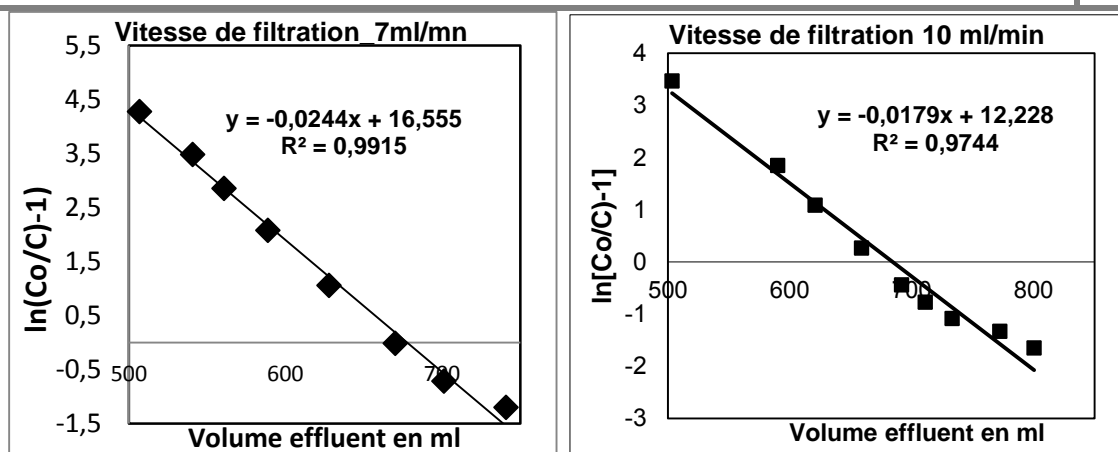


Figure III.9 : Variation de $\ln(C_0/C-1)$ en fonction du volume pour les différents débits (la hauteur et le diamètre de la colonne étant maintenus constant)

Les courbes obtenues sont des droites avec des coefficients de corrélation variant de 0,9744 à 0,9944 pour les quatre vitesses de filtration, ce qui confirme que le modèle est aussi représentatif du système étudié. Les paramètres de la colonne déterminés par le modèle sont rassemblés dans le tableau III.5

Hauteur du lit filtrant (Z)	masse support (m_{brique})	débit (F)	Constante de Thomas k_{Th}	Capacité d'adsorption (Q_{eq})	Capacité d'adsorption (Q_{exp})	Y (%)	R^2
cm	g	ml/min	mL/(mg min)	mg/g	mg/g		
15	23	10	20,54	0,299	0,328	69,3	0,9744
	23,76	7	15,81	0,299	0,337	65,8	0,9915
	23,05	5	14,92	0,306	0,329	70,8	0,9944
	23,08	3	7	0,346	0,347	69,4	0,9813

Tableau III.5 : Paramètres d'adsorption du fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxyde de fer obtenus à différentes vitesses de filtration

Notons que, les valeurs de Q_{eq} estimées par le modèle de Thomas sont assez proches de Q_{exp} . Les capacités d'adsorption expérimentales (0.328 – 0.347mg/g) et calculées (0,30 mg/g - 0,35 mg/g) augmentent légèrement si le débit diminue de 10 ml/min à 3 ml/min. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux qui semblent montrer que lors de la saturation des couches finales d'adsorbant, l'adsorption augmente en raison d'une augmentation du temps de contact si le débit diminue.

Les résultats obtenus à partir du modèle de Thomas sont donc très cohérents avec les résultats expérimentaux. Cependant, ce modèle ne permet pas de suivre l'évolution du front d'adsorption dans la colonne, ni de déterminer la hauteur minimale du front d'adsorption et ainsi de permettre de mieux connaître les performances de la

colonne. Nous avons donc utilisé un second modèle nommé «BDST» qui a été développé à partir des travaux de BOHART et ADAMS.

III-2.2 Application du Modèle « BDST » (Bed Deph Service Time) selon BOHART et ADAMS (1920)

Afin de concevoir des colonnes à l'échelle d'un pilote de filtration, Sharma et Forster, (1996) ; Sarin et al., (2006) ; Malkoc and Nuhoglu, (2006) ont appliqué plusieurs modèles mathématiques, en particulier l'équation de Bohart-Adams [Bohart et Adams, (1920) ; Sahel et Ferrandon-Dusart (1993)]. Ces auteurs ont établi différentes équations en supposant d'une part que l'on a une couche de saturation d'adsorption en régime dynamique sur le support solide [M. Sahel et al., (1991) ; Bohart et Adams, (1920) ; Sahel et Ferrandon-Dusart, (1993)], d'autre part que l'équilibre d'adsorption est réalisé sur chaque grain et que l'on peut s'affranchir de la réaction inverse de désorption. Ils proposent l'équation suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = -K_{ads}C_0t + K_{ads}N_0 \frac{h}{v} \quad (7)$$

Hutchins, (1973) puis Vijayaraghavan et Prabu, (2006) ont proposé une modification de l'équation de Bohart Adams, en étudiant l'influence de différents paramètres opérationnels (hauteur de la colonne, débit...). L'équation obtenue est plus simple et peut être facilement linéarisée en tenant compte :

- de la hauteur du lit filtrant en découpant la colonne de hauteur h (en cm) en tranches d'adsorbant dx ;
- du temps de l'expérience (t en min).

En supposant que la diminution de la capacité d'adsorption par unité de volume de l'adsorbant (lit fixé) N_o en fonction du temps $\frac{\partial N_o}{\partial t}$ soit proportionnelle à la vitesse

d'adsorption k_{ads} suivant l'équation :

$$\frac{\partial N_o}{\partial t} = k_{ads}N_0C \quad (8)$$

Hutchins, (1973) établit une équation basée sur la relation linéaire entre la hauteur de la colonne (h en cm) et le temps de service (t en min) appelée « Bed Deph Service Time » ou « BDST » :

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} h - \frac{1}{k_{ads} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (9)$$

N_0 représente la capacité d'adsorption par unité de volume de la colonne (mg/l) ; v est la vitesse linéaire de déplacement d'une tranche de volume dv de l'effluent dans la colonne en (cm/min) déterminée à partir du rapport de débit F en (cm³/min) sur la section S (cm²) de la colonne ; k_{ads} est la constante de vitesse d'adsorption (L/(mg.min)) ; C_0 et C_t correspondent respectivement à la concentration du soluté (à l'entrée de la colonne) et la concentration de l'effluent (à la sortie de la colonne) au temps t .

III-2.2.a. influence de la hauteur

L'équation de Hutchins a été appliquée aux données de nos expériences réalisées à différentes hauteurs d'adsorbant.

Lors de ces expériences, trois valeurs particulières du temps de service ont été relevées et étudiées : t_b , $t_{50\%}$ et t_e , qui correspondent aux concentrations de l'effluent à la sortie de la colonne est égale à 5%, 50%, et 90% de la concentration initiale. L'équation (9) se simplifie lorsque le temps auquel la concentration du soluté à l'effluent atteint 50% de la concentration initiale en remplaçant C_t dans l'équation (9) par $\frac{1}{2} C_0$. On obtient ainsi :

$$t_{50\%} = \frac{N_0 h}{C_0 v} \quad (10)$$

Nous avons représenté sur la figure III. 9, respectivement les variations de ces trois temps en fonction de la hauteur h de remplissage de la colonne. Nous obtenons trois droites en accord avec l'équation de Hutchins. Pour la valeur particulière du temps, $t_{50\%}$, ce temps est proportionnel à h hauteur de la colonne.

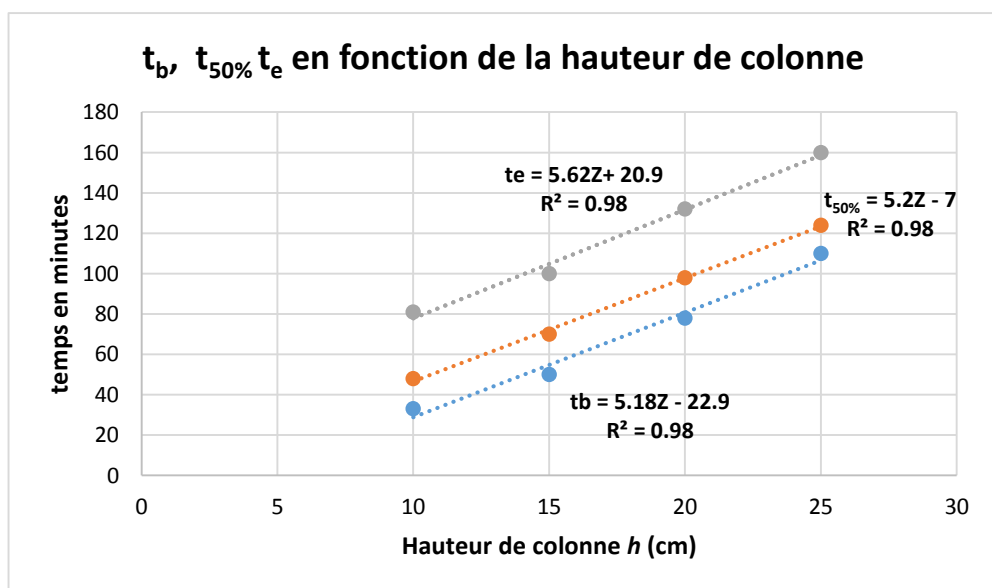


Figure III.10 : Variation des temps t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction de la hauteur de remplissage de la colonne

L'équation (10) (figure III.9) est donc bien vérifiée, quoique l'ordonnée à l'origine ne soit pas nulle pour $t_{50\%}$ mais cependant faible, en raison peut être d'incertitude sur le temps de début d'expérience, due à la quantité d'eau résiduelle dans la colonne avant le passage de la solution de sel ferreux. Les pentes de ces 3 droites sont voisines et permettent à partir de l'équation (9) de calculer à partir des 3 temps (t_b , $t_{50\%}$ et t_e) une valeur moyenne de N_0 : 345 ± 15 mg/L.

A partir de cette valeur N_0 , on peut atteindre la constante d'adsorption. Cette constante calculée à partir des différents temps t_b augmente légèrement avec la hauteur du lit, signifiant que pour un même débit dans notre cas : $F=10$ ml/min, la réaction se ferait mieux avec des plus grandes hauteurs de remplissage. Ce résultat mériterait d'être vérifié. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau III.6 :

Hauteur du lit filtrant (h)	masse support (m_{brique})	débit (F)	Capacité dynamique (N_0)	K_{ads}	h_0	R^2
Cm	g	ml/min	mg/L	mL/(mg min)	cm	
10	16	10	345 ± 15	16,3	3,96	0,988
15	23	10	"	17,8	4,04	
20	30	10	"	19,2	3,92	
25	38	10	"	25,8	3,88	

Tableau III.6 : Paramètres d'adsorption de fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer obtenus à différents hauteurs

La hauteur critique du lit adsorbant (h_0) (qui correspond à la hauteur minimale du lit d'adsorbant pour que la concentration de l'effluent de sortie dès le départ soit égale à 5% de la concentration initiale de l'effluent donc au temps $t = 0$) a été déterminée en remplaçant t par 0 et en prenant $C_t = 0.05 C_0 = C_{0.05}$ dans l'équation (9). On trouve ainsi la relation :

$$h_0 = \left(\frac{v}{K_{ads} N_0} \right) \ln \left(\frac{C_0}{C_{0.05}} - 1 \right) \quad (11)$$

Nous avons reporté dans le tableau III.6 les valeurs de h_0 pour les différentes hauteurs de remplissage de la colonne. Cette valeur varie peu avec la hauteur, et a été trouvée égale à 3.94 ± 0.05 cm pour un diamètre de 14 mm et un débit de 10 mL/min.

Les équations numériques des droites montrées sur la figure III.9 sont :

$$t_b = 5.18 * h - 22.9$$

$$t_{50\%} = 5.2 * h - 7$$

$$t_e = 5.62 * h + 20.9$$

Ces valeurs de pentes montrent bien que ces droites sont pratiquement parallèles (en accord avec l'équation de Hutchins) et qu'il existe une zone d'adsorption qui serait constante pour un débit constant. La distance horizontale entre ces droites correspond à la hauteur de la zone d'échange. Cette dernière a été trouvée égale à 9.95 cm (voir figure III.9), valeur très voisine de la hauteur (10.3 cm) de la zone d'adsorption qui sera déterminée théoriquement dans le paragraphe suivant III.2.4 a. En fin de saturation de la colonne, l'adsorption se fait sur la couche inférieure de la colonne, où la quantité de sites en cours de saturation est sensiblement constante pour les différents remplissages. La limitation par la vitesse de réaction est la même pour tous les cas contrairement à ce que nous avons observé lors des études effectuées à différents débits. A débit constant, on peut conclure que :

- les courbes représentant t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction de la hauteur de la colonne sont des droites quasi parallèles :
- le temps où le front de saturation apparaît (breakthrough) soit t_b ne dépend que de la hauteur de colonne pour $h > h_0$
- la capacité d'adsorption de la colonne ne dépend pas de la hauteur de remplissage.

III-2.2.b. influence du débit

Le modèle précédent « BDST » est appliqué à notre système en faisant varier la vitesse de filtration de 3, 5, 7 à 10 ml/min avec une hauteur constante de remplissage de 15 cm et un diamètre de colonne de 14 mm. Nous avons étudié l'influence de ce paramètre en traçant les variations de t_b , $t_{50\%}$, et t_e en fonction de l'inverse de la vitesse en cm/min d'écoulement du liquide (équation 9) v calculée à partir du débit et supposée constante durant son passage à travers la colonne. Pour les temps t_b et $t_{50\%}$, on obtient des droites ; ce qui est en accord avec les équations (9) et (10). Pour le temps t_e , le coefficient de corrélation relatif à une droite est moins bon.

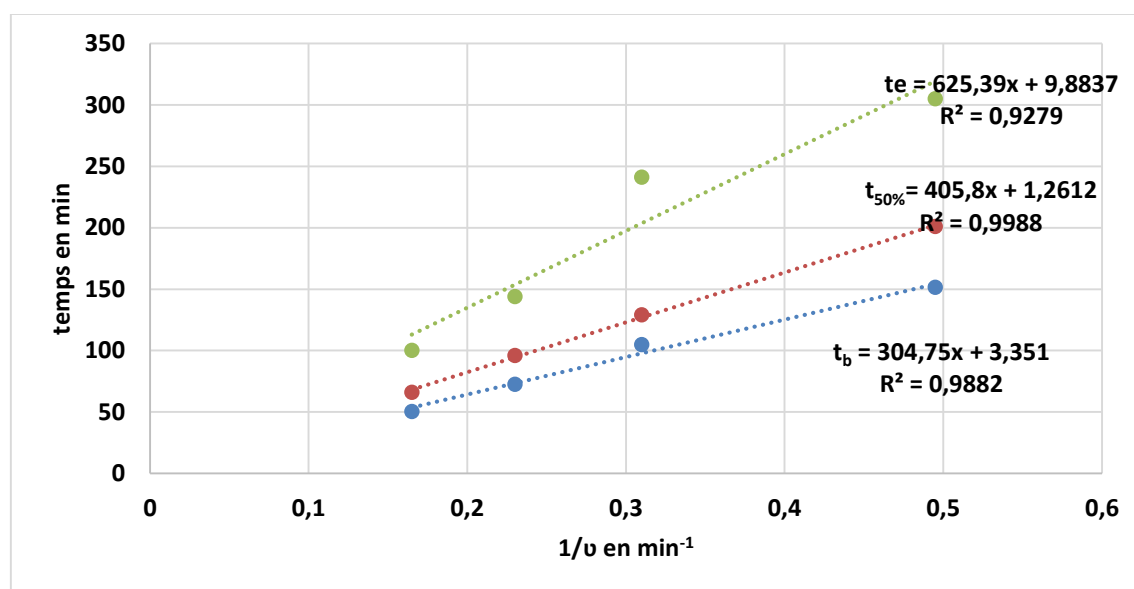


Figure III.11: Variation des temps t_b , $t_{50\%}$ et t_e en fonction de l'inverse de la vitesse linéaire de la filtration.

Pour les calculs des différents paramètres, nous avons utilisé la droite obtenue à partir de $t_{50\%}$, car ce temps est la plus facile à déterminer précisément (à $t_{50\%}$, la variation de la concentration est plus rapide que celles à t_b et t_e). Nous obtenons une droite avec un très bon coefficient de régression : 0.9988, ce qui montre que les résultats obtenus sont bien représentatifs de l'équation (10). A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, nous pouvons déduire les paramètres N_0 , K_{ads} et Z_0 . Les résultats sont consignés dans le tableau III.7.

<i>lit filtrant (h)</i>	<i>masse support (m_{brique})</i>	<i>débit (F)</i>	<i>Capacité dynamique (N₀)</i>	<i>K_{ads}</i>	<i>h₀</i>	<i>R²</i>
<i>cm</i>	<i>g</i>	<i>ml/min</i>	<i>mg/L</i>	<i>mL/(mg min)</i>	<i>cm</i>	
15	23,00	10	335	30	3,25	0,999
	23,76	7	335	34.1	1,70	
	23,05	5	335	33.9	1,19	
	23,08	3	335	31.5	0,89	

Tableau III.7 : Paramètres de performance d'adsorption de fer(II) sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer obtenus à différentes vitesses de filtration par le modèle de BDST

En faisant varier le débit F de 3 à 10 mL /min et en maintenant constante la hauteur du lit adsorbant à 15 cm, la capacité d'adsorption par unité de volume de lit fixé N_0 a été déterminée à partir de la pente de l'équation (10) (tableau III.7). En tenant compte des valeurs précises de la concentration initiale et des vitesses linéaires de filtration, nous obtenons : $N_0 = 335$ mg/l. Cette valeur est très voisine de N_0 obtenue en faisant varier la hauteur du lit, soit $N_0=345$ mg/l. La constante de vitesse d'adsorption K_{ads} ne varie pas significativement avec la modification du débit et a pour valeur 32.4 ± 2 mL/(mg/min). La valeur de la constante K_{ads} déterminée à partir des différentes expériences est voisine de celle déterminée en modifiant la hauteur de remplissage de la colonne.

Contrairement à la valeur de la hauteur minimale d'adsorbant, $h_0 = 3,80 \pm 0,01$ cm (h_0 , hauteur d'adsorbant minimale pour que la concentration de l'effluent soit inférieure à 5% C_0 au temps $t=0$) qui ne dépendait pas de la hauteur du lit, la valeur h_0 évolue en fonction du débit de 3,25 cm à 0,89 cm quand le débit diminue. La vitesse d'adsorption ne dépend que de la concentration de la solution en contact avec l'adsorbant et du nombre de sites. En conséquence, pour une concentration constante de soluté, si l'on augmente le temps de contact (vitesse lente), le nombre de sites libres et la quantité d'adsorbant nécessaire doit être plus faible pour atteindre l'équilibre.

III-2.3 Comparaison des résultats obtenus par les modèles de Thomas et BDST

Des travaux récents ont été consacrés à la comparaison des résultats obtenus de ces deux modèles à partir de la filtration sur colonne à lit fixé. Le modèle Bohart Adams est construit sur l'hypothèse que l'on a une couche d'adsorption en régime dynamique sur le support solide et donc les interactions entre le soluté et l'adsorbant dépendent de la vitesse selon l'expression mathématique :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_{asd} C (Q_0 - Q) \quad (12)$$

A l'équilibre chimique, soit $\Delta Q/\Delta t = 0$, l'équation (12) se réduit à une relation irréversible entre la solution et l'adsorbant : $Q = Q_0$.

Le modèle de Thomas est construit sur l'hypothèse que l'adsorption est décrite par une réaction faisant intervenir une réaction du pseudo second ordre et la réaction inverse de désorption selon une réaction du pseudo premier ordre selon :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_2 C (Q_e - Q) - K_1 Q \quad (13)$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre et K_1 est la constante de la réaction inverse du premier ordre.

Pour la détermination des différents paramètres, les deux modèles utilisent les données obtenues lors de la saturation où $t > t_b$ (breakthrough) :

- soit par l'étude des variations de $\ln\{(C_0/C_t)-1\}$ en fonction du volume ($V > V_b$) dans le modèle de Thomas,
- soit en traçant $\ln\{(C_0/C_t)-1\}$ en fonction du temps dans le modèle de Bohart Adams : soit t_b ou $t_{50\%}$ en fonction de h ou $1/v$ dans le modèle BDST qui est déduit du modèle précédent.

La différence principale entre ces deux modèles tient principalement en la forme des isothermes d'adsorption, durant le breakthrough, le premier suppose un isotherme

rectangulaire tandis que le second suppose un isotherme de Langmuir. Il a été montré que l'isotherme de Langmuir ressemble à l'isotherme rectangulaire si $b > 1$, (b étant la constante de Langmuir) ; c'est-à-dire si la réaction est considérée comme « favorable » et dans ce cas les expressions mathématiques de ces 2 modèles sont voisines. En effet, la réaction inverse est alors négligeable et les deux équations sont similaires.

Ces deux modèles permettent aussi d'atteindre les constantes cinétiques souvent exprimées à partir d'unités différentes et d'autres paramètres qui leur sont propres. Ainsi, on peut atteindre :

- dans le cas du modèle Thomas : la quantité maximale adsorbée en mg par gramme Q_{eq}

- dans le cas du modèle BDST, la capacité d'adsorption par unité de volume de lit fixé N_0 en mg/L et h_0 la hauteur minimale du lit pour que la concentration de l'effluent de sortie soit égale à 5% de C_0 . Il existe des relations entre certains paramètres exprimés dans des unités différentes. Ainsi N_0 et Q_{calc} sont la capacité d'adsorption à l'équilibre exprimée respectivement en mg/L d'adsorbant et en mg/g d'adsorbant. Ces deux paramètres sont reliés par la relation :

$$N_0 h S = Q_0 M \quad (14)$$

(M étant la masse d'adsorbant pour une hauteur d'adsorbant en dm et S la surface du lit en dm²). A partir de la relation (14), nous avons calculé Q_0 , que nous désignons ainsi par $Q_{calculé}$ et l'avons reporté dans le tableau ci-dessous.

Expérimentale		Thomas		BDST			
	Q_{exp} mg/g	K mL/(mg min)	Q_{eq} mg/g	K mL/(mg min)	N_0 mg/L	$Q_{calculé}$ mg/g	h_0 cm
Hauteur 10 -25 cm	0.336±0.008	17.8 ±2.2	0.307-0.324	16-26	345±15	0.343±0.015	3.94 ±0.5
Débit 3 -10 ml/min	0.328-0.347	7 - 20	0.300-0.346	30-34	335	0.336	0.89- 3.25

Tableau III.8 : Comparaison des résultats obtenus à partir des modèles Thomas et BDST.

On peut remarquer que les résultats obtenus avec les 2 modèles sont concordants et que les quantités adsorbées à l'équilibre sont en accord avec la

quantité déterminée expérimentalement. Nous pouvons en déduire que les équations de départ sont quasi similaires. Ces 2 modèles mathématiques ont permis avec succès la modélisation de nos données expérimentales. Contrairement au modèle BDST qui montre que la capacité ne dépend pas de la hauteur du remplissage ou du débit, le modèle de Thomas montre que la capacité augmente si l'on augmente la hauteur du lit ou diminue le débit, ce qui semble tout à fait logique puisque le temps de contact solution – solide augmente dans ces deux cas. Notons en plus que le modèle BDST permet d'atteindre la hauteur minimale du lit fixé h_0 , donnée intéressante pour prévoir la hauteur minimale du remplissage pour obtenir au temps $t=0$ une concentration inférieure à 5% de la concentration initiale.

III-2.4. Evaluation des paramètres de la zone d'adsorption

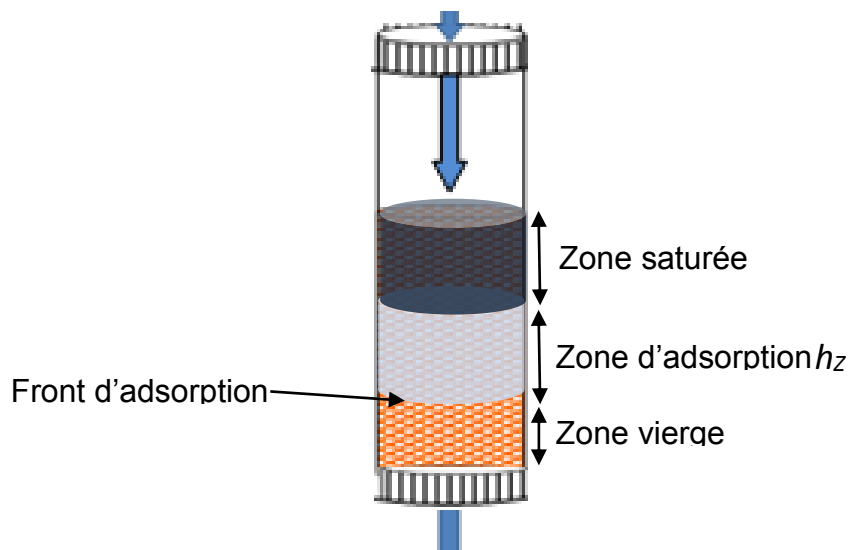


Figure III.12 : Représentation des différentes zones du lit adsorbant au cours de la filtration.

Durant la traversée de la colonne, les métaux sont adsorbés et la solution s'épuise. Les ions métalliques en solution sont adsorbés au niveau de la première couche d'adsorbant dans une bande étroite appelée zone d'adsorption. Pendant le temps $t < t_b$, la concentration du soluté dans l'effluent est quasi nulle. La zone d'adsorption devient saturée par le soluté et donc le front d'adsorption progresse au fur et à mesure vers le bas du lit adsorbant. Finalement, la zone d'adsorption va atteindre le bas de la colonne à $t = t_b$ et la concentration en soluté dans l'effluent de sortie commence à augmenter à $t > t_b$ et atteint sa valeur initiale à t_e .

La formation et le mouvement de la zone d'adsorption peut être évaluée mathématiquement. Le temps nécessaire pour l'épuisement de la zone d'adsorption durant la zone de « breakthrough » entre t_b et t_e est :

$$t_z = \frac{V_s}{F} \quad (15)$$

Où V_s correspond au volume total de solution traitée entre les temps t_b et t_e et F le débit de la filtration en ml/min. ($t_z = t_e - t_b$)

Le temps requis pour que la zone d'adsorption s'installe et s'épuise complètement est :

$$t_e = \frac{V_e}{F} \quad (16)$$

Avec V_e , le volume de solution traitée entre les temps $t=0$ et t_e ; c'est à dire quand $C_t = 90\% C_0$.

La vitesse de déplacement de la zone d'adsorption (déplacement du front d'adsorption) dans le lit adsorbant est :

$$U_z = \frac{h_z}{t_z} = \frac{h}{t_e - t_f} \quad (17)$$

Où h_z est la hauteur de la zone d'adsorption, h la hauteur du lit d'adsorbant, t_f le temps théorique pour saturer totalement la zone d'adsorption après que l'équilibre soit établi. t_f peut être déterminé à partir de l'équation :

$$t_f = (1 - f)t_z \quad (18)$$

Avec f la fraction de soluté à adsorber pour que la zone d'adsorption soit totalement saturée après l'équilibre, est donnée par :

$$f = \frac{S_z}{S_{\max}} = \frac{\int_{V_b}^{V_e} (C_0 - C_t) dV}{C_0 (V_e - V_b)} \quad (19)$$

où C_0 est la concentration initiale en mg/L ; C_t concentration du soluté à un temps t ; V_b le volume total de solution filtrée jusqu'au temps t_b c'est-à-dire quand $C_t = 5\% C_0$; S_z

correspond à la quantité de soluté adsorbée dans la zone d'adsorption entre t_b et t_e et S_{max} est la quantité totale du soluté qui serait adsorbée dans la zone d'adsorption si l'adsorption était totale.

Le pourcentage total de saturation de la zone d'adsorption est obtenu par la formule ci-dessous :

$$\% saturation = \frac{h + (f - 1)h_z}{h} \times 100 \quad (20)$$

On peut remarquer que si la hauteur du lit d'adsorbant augmente, le pourcentage de saturation augmente.

Les paramètres opérationnels susceptibles de modifier la zone d'adsorption tels le débit et la hauteur du lit adsorbant sur la zone d'adsorption ont été étudiés.

III-2.4.a. Effet de la variation de la hauteur du lit adsorbant sur la zone d'adsorption

Au cours de l'étude du processus d'adsorption du fer(II), les différents paramètres de la zone d'adsorption ont été calculés à partir des équations définies précédemment et des données expérimentales obtenues pour les hauteurs du lit d'adsorbant suivant : 10, 15, 20 et 25 cm.

Hauteur lit filtrant (h)	débit (F)	U_z	t_z	h_z	t_f	t_e	% saturation
cm	ml/min	cm/min	min	cm	min	min	
10	10	0,20	46,6	09,3	29,2	79,2	41,59
15	10	0,21	49,6	10,6	30,0	100,0	57,23
20	10	0,21	52,5	10,8	30,7	127,8	68,29
25	10	0,21	49,4	10,4	31,6	150,2	73,31

Tableau III.9 : Influence de la hauteur de la colonne sur les paramètres de caractérisation de la zone d'adsorption

Nous observons ainsi qu'en faisant varier la hauteur du lit de la colonne :

- la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption dans le lit adsorbant $U_z=0,208\pm0,006$ cm/min est indépendante de la hauteur du lit. Les valeurs de U_z sont proches de celles obtenues pour le rapport $\Delta(C_i)/\Delta t$ entre les temps t_b et t_e . Ce rapport est aussi constant et égal à $0,17\pm1$ mg/l/min et

correspond à la variation de la concentration de fer(II) adsorbée sur le support par unité de temps (minute).

- La hauteur de la zone d'adsorption dans la colonne reste également constante, $h_z = 10,3 \pm 0,6$ cm, pour les hauteurs du lit filtrant entre 10 et 25 cm dans la colonne. Ces résultats sont en accord avec la hauteur de la zone d'échange de $h = 9,95$ cm, qui a été déterminée graphiquement lors de l'étude de l'influence de la hauteur du lit montré sur la figure (III.9).
- Les temps t_z et t_f d'épuisement et de saturation totale de la zone d'adsorption restent également constants, en accord avec la vitesse de déplacement et la hauteur de la zone d'adsorption qui sont invariables.

Le pourcentage de saturation varie de 41,59 à 73,31 jusqu'au temps t_e pour des hauteurs d'adsorbant comprises entre 10 et 25 cm. Cette augmentation de pourcentage de saturation est en accord avec les données théoriques attendues à partir de l'équation (20). Il faut remarquer que jusqu'au temps t_b , le rendement est quasi 100% et que c'est la zone de «breakthrough» qui modifie le rendement.

III-2.4.b Effet de la variation du débit sur la zone d'adsorption de la colonne

Comme précédemment, les différents paramètres de la zone d'adsorption ont été calculés à partir des données expérimentales obtenues pour les débits de filtration suivants : 3, 5, 7 et 10 ml/min

Hauteur lit filtrant (h)	débit (F)	U_z	t_z	h_z	t_f	t_e	% saturation
cm	ml/min	cm/min	min	cm	min	min	
15	3	0,072	154,12	11,03	95,39	304,92	54,47
15	5	0,112	84,77	9,45	54,65	189,14	59,36
15	7	0,149	71,53	10,65	43,17	143,91	57,15
15	10	0,214	49,66	10,63	29,96	100,02	57,23

Tableau III.10 : Influence de la vitesse de filtration sur les paramètres de caractérisation de la zone d'adsorption.

Nous remarquons que la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption augmente avec le débit. U_z varie de 0,072 à 0,214 cm/min si le débit augmente de 3 à 10 ml/min. Par conséquent, le temps de déplacement de la zone d'adsorption devient plus important quand le débit est faible. Ces valeurs sont en accord avec le rapport

$\Delta(Ct)/\Delta t$ déterminé expérimentalement qui diminue avec le débit. Par contre la hauteur de la zone d'adsorption reste quasi constante quel que soit la vitesse de la filtration ; donc ce paramètre ne dépend ni de la hauteur du lit adsorbant ni de la vitesse de filtration mais probablement de l'affinité du soluté avec l'adsorbant. La variation du pourcentage de saturation en fonction du débit n'est pas significative pour affirmer une influence du débit sur ce paramètre.

III-3. Généralisation à d'autres polluants métalliques

Les résultats que nous avons obtenus précédemment montrent que le support brique recouvert d'oxyhydroxyde de fer, est un bon adsorbant des ions ferreux. Dans le chapitre I, nous avons fait un état des lieux en ce qui concerne la présence et la concentration de différents éléments métalliques dans les eaux souterraines et de surface en RCA. Si l'étude développée avait pour but de mettre au point un procédé d'approvisionnement en eau potable à coût raisonnable, dans les zones rurales dont les eaux sont principalement polluées par le fer ne pourrait-on généraliser ce procédé dans le cas de pollution par d'autres métaux et dans les pays où d'autres éléments métalliques existeraient dans l'eau à des concentrations dépassant les normes autorisées dans l'eau.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier l'efficacité des grains de brique recouverts d'oxyhydroxyde de fer sur l'adsorption des métaux divalents cationiques suivants : Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} et Pb^{2+} . La capacité d'adsorption vis-à-vis des différents métaux été comparée afin de montrer l'affinité de chaque métal vis-à-vis de l'adsorbant. L'étude d'adsorption des différents métaux a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites pour le fer(II), et en utilisant le même dispositif que celui présenté figure III.1.

III-3.1 Etude de l'adsorption des métaux sur le support

Le choix des éléments métalliques étudiés repose sur leur abondance dans la nature, surtout leur toxicité même à de très faibles concentrations (Cd^{2+} et Pb^{2+}) mais aussi, sur la diversité de leurs propriétés physiques et chimiques dans l'eau et en contact avec l'adsorbant. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration maximale acceptable pour ces différents métaux recommandée pour

l'eau potable est de : $(\text{Cd}^{2+}) < 3 \mu\text{g/L}$, $(\text{Cu}^{2+}) < 10 \mu\text{g/L}$, $(\text{Ni}^{2+}) < 20 \mu\text{g/L}$, $(\text{Zn}^{2+}) < 3 \mu\text{g/L}$ et $(\text{Pb}^{2+}) < 2 \mu\text{g/L}$.

III-3.1.a Expérimentation

Les concentrations des métaux étudiés sont équivalentes en mol/L de celles utilisées pour le fer (10 ppm en fer(II) soit 1.79×10^{-4} mol/L) c'est-à-dire 20.1 ppm de Cd^{2+} , 10.0 ppm de fer, 11.4 ppm de Cu^{2+} , 10.5 ppm de Ni^{2+} , 11.7 ppm de Zn^{2+} et 37.05 ppm de Pb^{2+} .

Tous les produits chimiques utilisés dans l'étude sont de catégories « pour analyses ».

- L'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide chlorhydrique (HCl) DISLAB (France).
- Les composés $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Prolabo.
- Les composés $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Scharlau,
- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de Merck et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Fluka.

Nous avons préparé dans une première étape à partir d'eau Milli-Q des solutions de 1.79×10^{-3} mol/L de ces différents sels. Avant les expériences sur colonne, les solutions des métaux cationiques ont été diluées dix fois pour obtenir une concentration de soluté de $1.79 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Cette concentration initiale a été choisie dans ce travail parce qu'elle représente la teneur en fer soluble dans les eaux souterraines de la RCA qui peuvent atteindre 10 mg/l (teneur retrouvée dans de nombreuses eaux souterraines de la région de Bangui) et pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux des ions ferreux

Les solutions synthétiques des métaux à traiter ont un pH qui varie de 5,5 à 6,5 en fonction de leur caractère acide. Il est important de signaler pour les ions ferreux, qu'à 10 ppm il n'a pas été observé de précipitation due à une éventuelle oxydation du fer(II) par l'air en d'hydroxyde ferrique. La stabilité thermodynamique des ions ferreux (les ions métalliques) en solution a été théoriquement confirmée dans le chapitre IV en utilisant le logiciel MINTEQA2 et en se reportant aux données thermodynamiques sur le diagramme pE-pH pour le système fer-eau (Stumm et Morgan, 1996).

Les expériences d'adsorption ont été entreprises en écoulement continu dans une colonne de verre de diamètre intérieur de 12.5 mm, utilisant le dispositif

précédemment décrit. La hauteur de la colonne a été de 25 cm et la hauteur du lit adsorbant à l'intérieur de la colonne de 8,5 cm et les masses comprises entre 10 et 10,5 g. Le débit de filtration a été maintenu constant : 10 ml/min. Avant la filtration des solutions de métaux, 500 ml d'eau Milli-Q ont été passés à travers la colonne pour trois raisons :

- (i) enlever toutes les fines particules non liées aux oxyhydroxydes de fer;
- (ii) vérifier l'absence de fer soluble à la sortie de la colonne;
- (iii) confirmer la stabilité du FeOOH déposé sur les grains de la brique.

III-3.1.a Résultats expérimentaux

La capacité d'adsorption de la brique activée avec HCl 6M et recouverte de FeOOH obtenu par précipitation au voisinage de pH=7 a été testée pour les métaux (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , et Zn^{2+}). Pour les différents métaux, la variation de la concentration de l'effluent de sortie a été examinée en fonction du volume de solution ajoutée. Afin de comparer l'ordre d'affinité des métaux par rapport à notre support dans les conditions expérimentales utilisées, nous avons représenté les rapports C_t/C_0 de la concentration dans l'effluent sur la concentration initiale des métaux C_0 ($1.79 \cdot 10^{-4}$ mol/L) en fonction des volumes ajoutés.

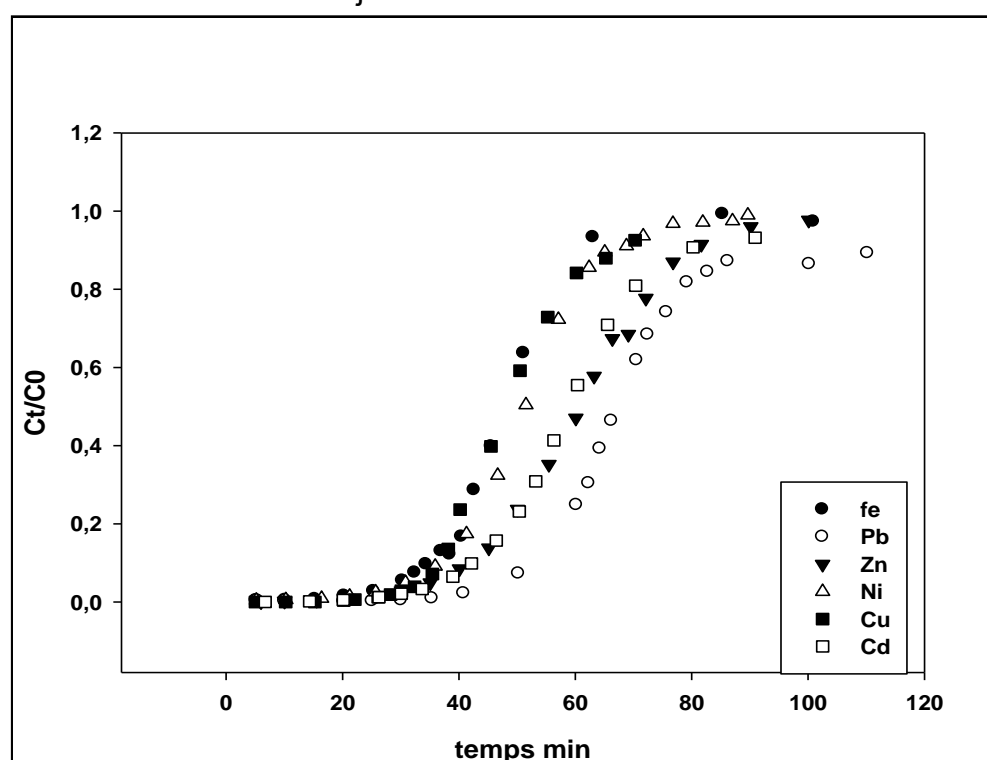


Figure III.13 : comparaison de l'affinité des différents métaux adsorbés sur le support.

La quantité fixée a été déterminée expérimentalement, comme nous avons vu précédemment dans le cas du fer, par intégration de la courbe $(C_0 - C_t)$ en fonction du volume de l'effluent et de la masse d'adsorbant. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les différents paramètres caractéristiques déduits des courbes et déjà exposés pour le fer(II) précédemment : t_b et V_b (valeurs pour $C_t/C_0 = 0.05$) ; t_e et V_e ($C_t/C_0 = 0.90$) et $\Delta t = t_e - t_b$. Si l'on compare les quantités fixées totales ou celles avant apparition du début de saturation (t_b), on peut classer les différents métaux en 3 groupes : le plomb ; puis le zinc et le cadmium ; et enfin le fer, le nickel et le cuivre.

ions métalliques	Q_{exp}	t_b	V_b	t_e	V_e	Δt
	μmol	mn	ml	mn	ml	mn
Pb²⁺	120±4	41	407	86	861	45
Zn²⁺	97±3	38	380	70	700	32
Cd²⁺	97±2	34	336	71	702	37
Fe²⁺	88±4	25	251	62	624	37
Ni²⁺	87±2	26	251	77	750	51
Cu²⁺	83±4	26	258	77	767	51

Tableau III.11 : Paramètres d'adsorption des métaux sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxyde de fer.

Globalement, nous pouvons remarquer que le plomb présente plus d'affinité avec la surface de l'adsorbant et donc le métal le plus fixé. Pour ce métal, on trouve : 120 μmol de Pb adsorbé soit 24.8 mg dans 10g de brique.

A partir des valeurs de la capacité d'adsorption de l'adsorbant (brique couverte de la ferrihydrite) vis-à-vis des métaux, il est possible d'établir l'ordre d'affinité suivant : QPb^{2+} (120 ± 4 μmol) > QCd^{2+} (97 ± 3 μmol) ≈ QZn^{2+} (97 ± 2 μmol) > QFe^{2+} (88 ± 4 μmol) > QNi^{2+} (87 ± 2 μmol) > QCu^{2+} (84 ± 4 μmol).

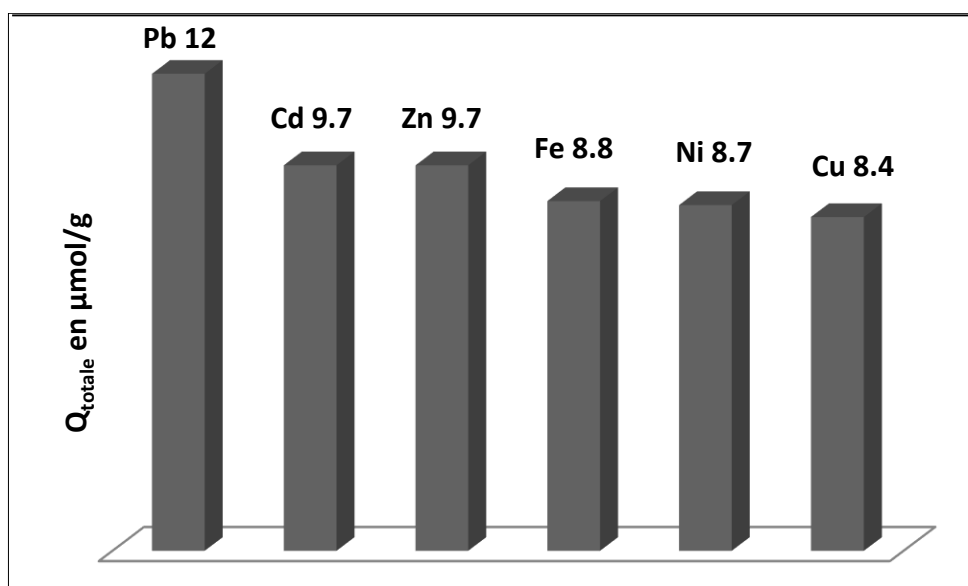


Figure III.14 : Quantité totale des métaux fixée sur 10g de la brique recouverte d'oxyhydroxydes de fer

Pour tous les métaux, nous avons appliqué le modèle de Thomas donné par l'équation (6). Nous avons linéarisé cette équation en traçant la courbe $\ln(C_t/C_0 - 1)$ en fonction du volume de solution (voir annexe 2). Les droites obtenues permettent d'atteindre la constante d'adsorption et la capacité théorique.

Nous reportons dans le tableau III.12, les quantités fixées pour les différents métaux déterminées expérimentalement Q_{exp} , ou déduites à partir du modèle de Thomas $Q_{(calc)}$, ainsi que les constantes de Thomas et les coefficients de régression.

	Modèle de Thomas						
	masse brique	Q_{total}	Y	$Q_{(calc)}$	Q_{exp}	K_{Th}	R^2
Unités	g	µmol	%	µmol/g	µmol/g	mL/mg/min	
Pb²⁺	10,02	119,66	69,02	11,479	11,942	3,95	0,9956
Cu²⁺	10,24	83,72	77,88	8,331	8,176	12,68	0,9912
Ni²⁺	10,5	87,37	71,01	8,339	8,321	15,08	0,9993
Zn²⁺	10,08	97,24	68,27	9,736	9,647	11,54	0,9991
Cd²⁺	10,18	98,61	73,41	9,767	9,686	6,97	0,9991
Fe²⁺	10,18	88,70	75,93	8,841	8,713	10,72	0,9943

Tableau III.12: Paramètres d'adsorption des métaux décrit à partir du modèle de Thomas sur les grains de brique recouverts d'oxyhydroxydes de fer.

Les résultats montrent : (i) une bonne applicabilité du modèle de Thomas pour tous les éléments métalliques étudiés avec des coefficients de régressions $R^2 > 0.99$; (ii) une très bonne corrélation entre les quantités fixées de tous les métaux

déterminées expérimentalement ou calculées à partir du modèle. L'affinité de la colonne pour les différents métaux est : $Pb^{2+} > Cd^{2+} \cong Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} \cong Cu^{2+}$.

Les constantes de Thomas suivent l'ordre suivant : $K_{Ni} > K_{Cu} > K_{Zn} > K_{Fe} > K_{Cd} > K_{Pb}$.

Excepté pour le fer ou le zinc, l'ordre des constantes correspondant aux différents métaux est l'inverse de celui observé pour les quantités fixées.

À partir de valeurs déduites des courbes de saturation de l'adsorption des différents métaux, nous avons appliqué le modèle de Bohart Adams en utilisant l'équation simplifiée par K.Y. Foo, (2012) en supposant que $C_0/C_t \gg 1$:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -K_{ads} C_0 t + K_{ads} N_0 \frac{h}{v} \quad (21)$$

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la capacité résiduelle de l'adsorbant et à la concentration de l'espèce adsorbée. Nous avons linéarisé l'équation en traçant $\ln C_0/C_t$ en fonction du temps. Les droites obtenues (annexe 3) permettent de déterminer les paramètres N_0 , et K_{ads} . Le coefficient de régression est supérieur à 0.90. A partir de la capacité d'adsorption N_0 , exprimée en milligramme par litre d'adsorbant, nous avons déduit de l'équation (14) la quantité de métal fixé par gramme d'adsorbant Q_0 .

Modèle BDST								
	masse brique	Z	S	Q_{exp}	N_0	Q_0	K_{ads}	R^2
Unités	g	Cm	Cm ²	μmol/g	μmol/l	μmol/g	mL/mg/min	
Pb²⁺	10,02	8,5	1,23	11,94	12359,25	12,86	2,63	0,9546
Cu²⁺	10,24	8,5	1,23	8,18	10191,25	10,38	6,35	0,9461
Ni²⁺	10,5	8,5	1,23	8,32	10436,76	10,36	7,77	0,9461
Zn²⁺	10,08	8,5	1,23	9,75	12362,38	12,79	5,06	0,9094
Cd²⁺	10,18	8,5	1,23	9,70	11261,23	11,53	4,04	0,9597
Fe²⁺	10,18	8,5	1,23	8,71	12495,69	10,39	6,75	0,9986

Tableau III.13 : Paramètres d'adsorption des métaux déduits à partir du modèle BDST sur les grains de brique recouvert d'oxyhydroxydes de fer.

Les coefficients de corrélation moins bons que dans le modèle précédent sont supérieurs à 0.90. Les quantités fixées calculées sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales, ou à celles obtenues à partir du modèle de Thomas. Le

classement selon l'affinité des métaux $Pb^{2+} > Zn^{2+} \cong Cd^{2+} > Fe^{2+} \cong Ni^{2+} \cong Cu^{2+}$ est très proche de celui déterminé par Thomas,

- excepté le zinc dont l'affinité voisine du cadmium dans le modèle de Thomas devient légèrement supérieure à celle du cadmium,
- et le fer dont l'affinité devient voisine de celle du nickel et du cuivre.

Le classement des constantes de vitesse est : $K_{Ni} > K_{Cu} > K_{Fe} > K_{Zn} > K_{Cd} > K_{Pb}$. Cet ordre est très voisin de celui obtenu à partir du modèle de Thomas, excepté pour le zinc et le fer où ces métaux sont inversés dans le classement obtenu. Notons cependant que le coefficient de corrélation est moins bon dans le cas du zinc.

Plusieurs études ont montré que le plomb présente souvent une forte affinité pour de nombreux adsorbants avec une forte capacité d'adsorption principalement sur les oxydes déposés sur les nanoparticules et les sables (Lee et al., 2012), les oxydes de fer déposés sur des silicates (Unob et al., 2007), la biomasse (Brady et Tobin, 1995; Can et Jianlong, 2007; Sud et al., 2008; Zamil et al., 2009).

Si l'on compare l'affinité de la brique modifiée, vis-à-vis des métaux, par rapport à d'autres adsorbants, le classement observé avec d'autres adsorbants est souvent différent en raison des caractéristiques extérieures ou surfaciques des adsorbants considérés. Nous avons rassemblé les résultats obtenus par plusieurs auteurs utilisant différents adsorbants.

- oxyhydroxydes de fer pur : Schwertmann et Taylor (1989) ont trouvé l'ordre suivant $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ alors que Christophi et Hache (2000) ont obtenu l'ordre : $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$;
- goethite : Mohapatra et al., (2009) ont trouvé l'ordre $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$;
- oxyde de fer déposé sur la silice ; Unob et al., (2007) ont trouvé l'ordre $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$.

Les changements des ordres d'affinité des métaux face aux différents supports doivent dépendre des différences des caractéristiques extérieures et surfaciques des adsorbants considérés.

Les propriétés de ce support diffèrent de celles des phases pures de la silice, des argiles et des oxyhydroxydes. La brique brute est constituée de 55-60 % de quartz; et de 20-28 % de métakaolinite. Son activation par un traitement acide puis son imprégnation d'un dépôt de ferrihydrite peut entraîner des propriétés surfaciques dépendant du pH. Nous tentons dans les paragraphes suivants de justifier l'ordre obtenu soit à partir du déplacement de la zone d'adsorption soit à partir, des caractéristiques physiques des métaux et leur énergie libre d'hydratation, constantes relevées dans la littérature. Elles ont été corrélées avec la capacité d'adsorption de chaque métal sur le support afin d'évaluer leur tendance relative avec les sites actifs de l'adsorbant.

III-3.1.c Paramètres de la zone d'adsorption pour différents métaux étudiés

Les études réalisées sur le fer(II) dans le paragraphe III.1 et qui ont permis la détermination des paramètres régissant la zone d'adsorption, ont également été entreprises avec les autres métaux : Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} et Pb^{2+} .

Les caractéristiques de la zone d'adsorption de ces métaux divalents cationiques sur la brique recouverte d'oxyhydroxydes de fer sont reportées dans le tableau suivant.

	Hauteur lit filtrant (<i>h</i>)	débit (<i>Q</i>)	U_z	t_z	h_z	t_f	t_e	% saturation
	<i>Cm</i>	<i>ml/min</i>	<i>Cm/min</i>	<i>min</i>	<i>cm</i>	<i>min</i>	<i>min</i>	
Fe^{2+}	8,5	10	0,179	37,33	6,67	14,88	62,42	68,70
Pb^{2+}	8,5	10	0,123	41,01	5,04	16,91	86,05	75,55
Cu^{2+}	8,5	10	0,183	50,89	7,26	17,12	76,72	71,28
Ni^{2+}	8,5	10	0,170	49,93	8,46	24,87	75,02	50,40
Zn^{2+}	8,5	10	0,140	32,02	4,47	9,11	70,05	85,04
Cd^{2+}	8,5	10	0,148	36,60	5,40	12,58	70,20	78,16

Tableau III.14: comparaison des paramètres de caractérisation de la zone d'adsorption

Les résultats montrent que la vitesse de progression de la zone d'adsorption U_z dépend du métal adsorbé sur le support. Nous avons montré dans le paragraphe précédent que le plomb a plus d'affinité avec le support que les autres métaux. Nous remarquons ici que la vitesse de progression de la zone d'adsorption U_z du plomb est la plus faible : 0,123 cm/min, ce qui montre qu'en augmentant le temps de contact les

performances de la colonne augmente. Pour montrer une influence de cette vitesse sur la quantité des métaux fixés, nous avons représenté la variation U_z en fonction de la quantité de métal fixé.

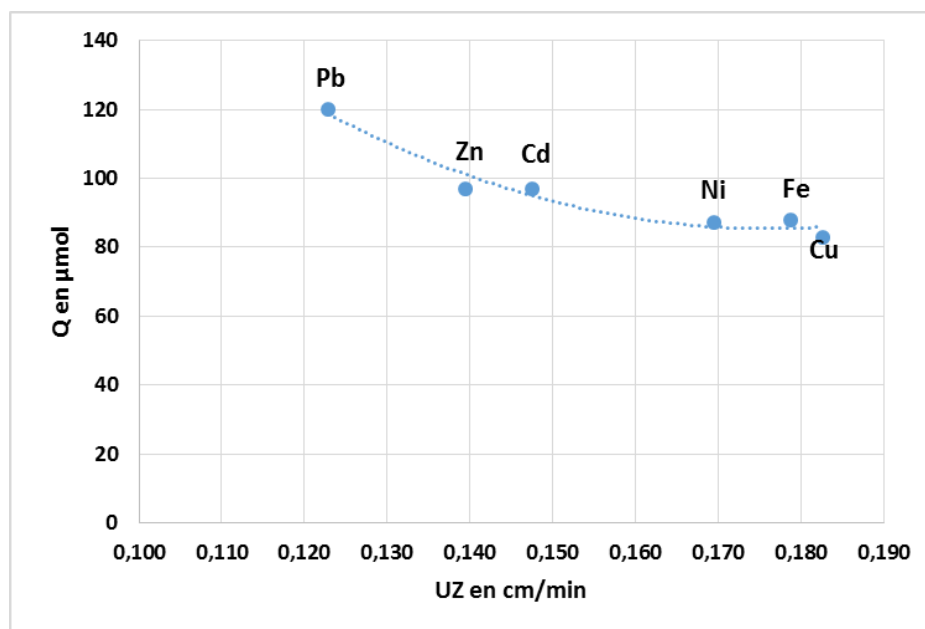


Figure III.15: corrélation entre la capacité d'adsorption et la vitesse de déplacement de la zone d'adsorption.

La figure montre clairement que la progression de la zone d'adsorption dans la colonne varie avec l'affinité de chaque ion métallique avec le support. Quand l'affinité est faible, la vitesse U_z augmente. On peut distinguer alors deux groupes des métaux : Pb, Zn et Cd avec U_z variant de 0,123 à 0,148 cm/min ; et Ni, Fe et Cu avec U_z variant de 0,170 à 0,183 cm/min. Nous retrouvons exceptés pour le fer le même ordre que celui obtenu avec le modèle de Thomas. Si l'on compare l'ordre des constantes d'affinité de Thomas, on peut dire que globalement le déplacement de la zone d'adsorption diminue avec la constante d'adsorption, excepté pour le fer.

Les hauteurs de la zone d'adsorption h_z de Pb, Zn et Cd varient entre 4,47 et 5,40 cm alors que pour le Fe, Ni et Cu, elles sont comprises entre 6,67 et 8,46 cm sur une hauteur du lit adsorbant égale à 8,5 cm. Ces résultats indiquent ainsi qu'une faible fixation, mais une constante élevée contribue à augmenter la hauteur de la zone d'adsorption du métal dans le lit adsorbant.

III-3.2. Corrélation entre les caractéristiques ioniques des métaux et la capacité d'adsorption

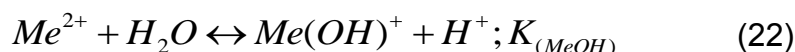
Dans la littérature, certains auteurs ont établi des rapports entre les propriétés ioniques des métaux et la capacité d'adsorption des adsorbants dans le but d'obtenir des informations sur la nature des interactions à l'interface liquide-solide [Brady and Tobin, (1995); Can and Jianlong, (2007); Mattigod et al., (2006); Trivedi et al., (2001); Zamil et al., (2009)]. Ces auteurs expliquent ainsi l'ordre d'affinité des métaux vis-à-vis des supports en s'appuyant sur les propriétés physico-chimiques de chaque élément métallique considéré. En admettant que les différences de capacité d'adsorption des ions métalliques (ordre d'affinité) observées dans des conditions expérimentales pour tous les métaux étudiés sont liées : (i) aux caractéristiques physico-chimiques des ions métalliques étudiés (ii) à la nature des sites actifs présents à la surface de la brique ; (iii) à la formation de liaisons ioniques et covalentes dans le mécanisme d'adsorption à la surface du support, nous avons tenté d'établir des corrélations entre les propriétés ioniques des métaux et leur capacité d'adsorption sur notre support dans l'objectif d'élucider la proportion de liaison covalente ou ionique entre le métal en solution et les sites chargés en surface. Pour cela, il est important de considérer que les sites en surface en milieux aqueux possèdent des groupements chargés qui peuvent se comporter comme des acides ou bases de Lewis.

III-3.2.1. Paramètres caractéristiques des ions métalliques

Les paramètres physico-chimiques des éléments métalliques que nous avons pris en compte dans la réaction d'adsorption à la surface du solide sont :

III-3.2.1.a La constante d'hydrolyse des métaux

La déprotonation des molécules d'eau de la sphère d'hydratation des métaux a lieu lors de la réaction d'hydrolyse. Les cations métalliques se comportent comme des acides faibles vis-à-vis des molécules d'eau ; la première déprotonation est représentée par la réaction suivante :



Où K_{MeOH} représente la constante d'équilibre de la réaction (22)

Cette équilibre de la dissociation dépend de la charge et du rayon ionique du métal considéré (Laura Sigg et al ; 2009) ; les métaux divalents de faible rayon ionique ont

une constante de dissociation plus élevée. Cette réaction de déprotonation joue donc un rôle dans leur complexation avec les ligands anioniques.

III-3.2.1.b Le pouvoir de polarisation des métaux

Wolterbeek and Verburg, 2001 ont proposé que le pouvoir polarisant de chaque élément métallique intervienne efficacement dans l'interaction électrostatique d'un métal en solution avec la surface de solide. Chaque liaison hétéronucléaire peut être covalente ou ionique ou même les deux. La liaison covalente entre un cation et un anion dépend de leur polarisabilité et du potentiel ionique. Ces deux paramètres sont définis ci-dessous :

- La déformation du nuage électronique est plus ou moins importante suivant la molécule. Cette aptitude est mesurée par une grandeur, appelée polarisabilité et notée PP. Plus la polarisabilité est grande, plus le nuage électronique se déforme facilement. Le pouvoir polarisant PP est déterminé par la grandeur : $PP = Z^2 / RI$ (où Z est la charge et RI, le rayon ionique). Il dépend de la densité de charge à la surface de l'ion métallique
- Goldschmidt (1985) a proposé, pour classer les propriétés des ions dans l'eau, de faire intervenir leur charge et leur rayon ionique en utilisant un paramètre appelé «potentiel ionique» et représenté par la grandeur : $PI = Z/RI$. Il divise ainsi la plupart des métaux en 3 catégories :
 - les ions à faible potentiel ionique hydratés mais stables dans l'eau à différents pH ;
 - les ions à potentiel ionique moyen qui donnent des hydroxydes dans l'eau pour des pH légèrement basiques ;
 - Les ions à fort potentiel ionique qui forment des complexes oxygénés

(Z et RI sont respectivement la charge de l'ion et le rayon ionique).

Les cations chargés et de très petites tailles exerceront en surface un plus grand effet de polarisation sur les anions ou les groupements anioniques que les cations de grandes tailles et/ou monovalents (Huheey et al., 1993).

D'autres formes du pouvoir polarisant des cations sont données en substituant RI par RA (où RA est le rayon atomique) selon :

$$PI = \frac{z}{RA^2} \quad \text{Où} \quad PI = \frac{z}{RA} \quad (23)$$

Misono et al. (1967), Sposito, (2008), Marchuk and Rengasamy, (2011) ont classé les ions métalliques en acides « durs » ou « mous » à partir du paramètre Y défini selon :

$$Y = 10(I_z R / z^{0,5} I_{z+1}) \quad (24)$$

Où R est le rayon ionique du cation avec une valence z et dont le potentiel d'ionisation I_{z+1} est le potentiel d'ionisation quand la valence du cation devient z+1.

Le caractère acide « dur » ou « mou » des cations est révélateur d'une polarisabilité basse ou élevée (Sposito, 2008).

Il en résulte qu'à une faible polarisabilité PP, l'élément a tendance à former des liaisons essentiellement ioniques avec les bases de Lewis. Avec de grandes valeurs Y, la réaction se fait avec les acides de Lewis «durs ou moux» (Sposito , 2008).

III-3.2.1.c Indice de covalence et d'ionité des métaux

L'indice de covalence des métaux est déterminé à partir de l'équation mathématique :

$$IC = X_m^2 \times (RI)_{S.P} \quad (25)$$

Où X_m représente l'électronégativité cationique ; et $(RI)_{SP}$ est le rayon ionique effectif de Shannon-Prewitt mesuré pour un nombre de coordination six [6].

L'indice d'ionité (II) est alors défini par l'équation :

$$II = 1 - IC \quad (26)$$

III-3.3. Corrélation entre la capacité d'adsorption et les différents paramètres physicochimiques

Les valeurs des paramètres physico-chimiques des cations métalliques étudiés ont été relevées dans la littérature et répertoriées dans les tableaux suivants :

Métaux	RA (nm) ^a	RI (nm) ^b	RH (nm) ^b	X _m ^{a,c}	PI=Z/RI (nm ⁻¹)	PP=Z ² /RI (nm ⁻¹)	Z/(RA) ² (nm ⁻²)	Z/(RA) (nm ⁻¹)
Cd ²⁺	1,48	0,095	0,275	1,69	28,1	42,1	0,91	1,35
Cu ²⁺	1,35	0,073	0,297	2	27,4	54,79	1,1	1,48
Fe ²⁺	1,24	0,078	0,291	1,83	25,6	51,28	1,3	1,61
Ni ²⁺	1,25	0,069	0,302	1,91	29	57,97	1,28	1,6
Pb ²⁺	1,54	0,119	0,261	1,87;2,33a	16,8	33,61	0,84	1,29
Zn ²⁺	1,31	0,074	0,295	1,65	27	54,05	1,17	1,53

RA: rayon atomique; RI: rayon ionique; RH = RI + rA: rayon ionique hydraté (où rA est l'épaisseur de la coque d'hydratation selon Marcus, 1991); X_m: électronégativité et Z: valence des cations. a : ((Can et Jianlong (2007) et (Wolterbeek et Verburg) (2001)). b : Marcus (1991). c : Allred (1961) ; Huheey et al. (1993).

Métaux	Xm ² .RI (Å)	Misono Y durs/mous (Å) ^a	Misono, X (Å) ^a électronégativité	Indice de covalence(IC) ^{b,c}	Indice d'ionocité (II) _{b,c}	-log(K _{MeOH})
Cd ²⁺	2,71	3,04	4,6	0,641	0,359	3,9
Cu ²⁺	2,92	2,89	5,14	0,792	0,208	6,5
Fe ²⁺	2,61	2,9	5,2	0,742	0,258	4,5
Ni ²⁺	2,52	2,82	4,75	0,818	0,182	4,1
Pb ²⁺	4,16	3,58	4,15	0,601	0,399	6,4
Zn ²⁺	2,01	2,34	4,64	0,632	0,368	5

a : Misono et al. (1967), (Gu et Evans (2007, 2008), Mattigod et al. (2006) et Shannon (1976).

b : Voir, Marchuk et Rengasamy (2011) et les références qui s'y trouvent.

c : L'indice de covalence (IC). L'indice d'ionocité (II) (Dans ces formules, PI et Y sont exprimés respectivement en nm⁻¹ et nm,).

d : Martell et Smith (2004). (Gu et Evans (2007), et Stumm et Morgan (1981).

Tableau III.15 : Caractéristiques physico-chimiques des ions métalliques.

Nous avons recherché les corrélations susceptibles d'intervenir entre la capacité d'adsorption des différents métaux et les différents paramètres répertoriés. Sur la base de nos investigations de tous les paramètres testés (II, et IC) semble bien corrélés avec la quantité totale des métaux adsorbées Q_{total}. Les droites présentent un coefficient de régression linéaire et de corrélation R² ≥ 0,78 (Fig.III.11) et avec R² même supérieur si l'on élimine le plomb.

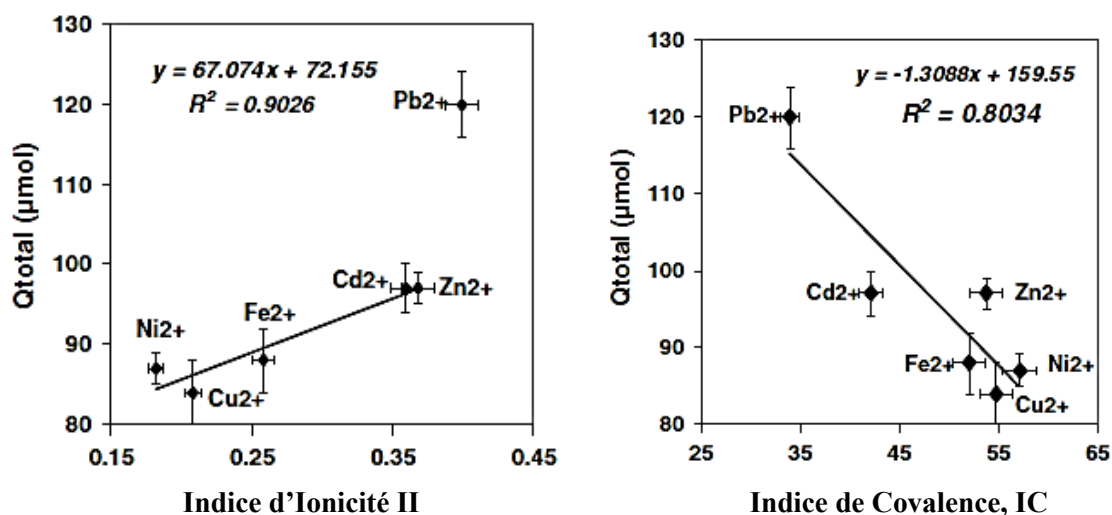


Figure.III.16 : Evolution de la capacité d'adsorption de la brique couverte de ferrihydrite pour les cations métalliques (Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)) dans l'eau en fonction de : l'indice de ionicité (II), et l'indice de covalence (CI). Incertitudes absolues des valeurs déterminées expérimentalement pour Q_{total} : $\text{Cd}^{2+} \pm 3 \mu\text{mol}$; $\text{Cu}^{2+} \pm 4 \mu\text{mol}$; $\text{Fe}^{2+} \pm 4 \mu\text{mol}$; $\text{Ni}^{2+} \pm 2 \mu\text{mol}$; $\text{Pb}^{2+} \pm 4 \mu\text{mol}$, et de $\text{Zn}^{2+} \pm 2 \mu\text{mol}$. Incertitudes relatives évalués pour les paramètres ioniques à partir des données de la littérature $\Delta(\text{II})/(\text{II}) = \Delta(\text{IR})/(\text{IR})$ (à condition que $\Delta Y/Y=0$, avec Y le paramètre (acides durs/mous) de Misono; Misono et al, 1967) et $\Delta(\text{CI})/(\text{IC}) = \Delta(\text{II})/(1-\text{II})$.

Dans l'ensemble, on a constaté que la capacité d'adsorption des différents métaux étudiés augmente avec l'indice d'ionicité (II). Au contraire, elle diminue avec l'indice de covalence (IC). Les interactions des métaux avec les sites chargés à la surface de la brique, sont principalement de nature électrostatique. L'indice d'ionicité des cations suit l'ordre suivant : $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni}$, ordre identique à celui obtenu avec la capacité d'adsorption, ce qui confirme la tendance à la formation de liaisons ioniques.

III-3.4. Importance de l'hydratation des métaux sur la capacité d'adsorption

En solution aqueuse, les cations métalliques sont hydratés et se trouvent être complexés par des molécules d'eau au même titre qu'ils peuvent l'être par d'autres ligands en solution.

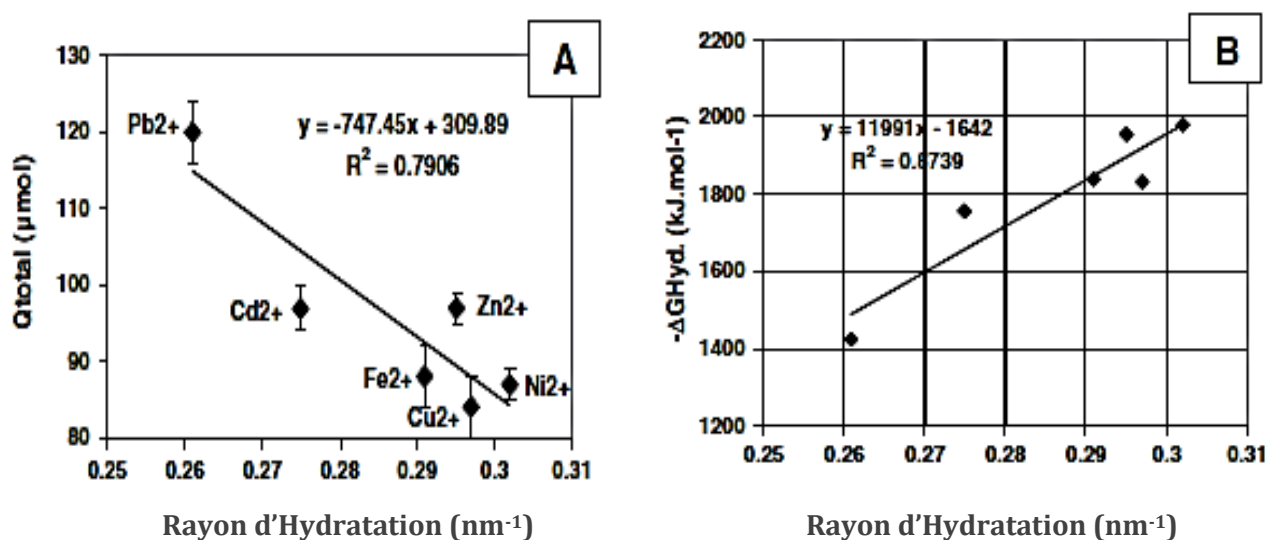


Figure III.17: (A) Evolution de la capacité d'adsorption de la brique recouverte de ferrihydrite pour les cations métalliques (Cd(II) , Cu(II) , Fe(II) , Ni(II) , Pb(II) et Zn(II)) dans l'eau en fonction de rayons d'hydratation (RH). (B) Evolution des énergies libres d'hydratation des métaux dans l'eau en fonction de rayons d'hydratation (RH).

L'eau se comporte comme une base de Lewis en se coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène doté d'une charge partielle négative. Dans cette rubrique, nous considérons une approche faisant intervenir les rayons d'hydratation des métaux en solution pour expliquer l'ordre d'affinité des métaux adsorbés à l'interface solution-brique couverte de fer.

La figure III.12 (A) montre que les rayons des ions métalliques hydratés ont une corrélation acceptable ($R^2=0,79$) avec la capacité d'adsorption. Nous pouvons supposer que les interactions électrostatiques entre les ions métalliques et la surface chargée de la brique devraient dépendre de la distance entre les centres de la charge cationique et des sites actifs négatifs de la surface de la brique. L'attraction entre les charges positives du métal et les sites du support est plus importante lorsque le rayon d'hydratation est faible.

En outre, une relation a été trouvée entre l'énergie libre d'hydratation (ΔG_{HYD}) des ions métalliques et leurs rayons d'hydratation (figure B). Cette corrélation montre

que les liaisons Me^{2+} --brique sont aussi facilitées par une faible énergie libre de déshydratation du métal afin de réduire le nombre des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation avant réaction d'adsorption. La capacité d'adsorption du support vis-à-vis du plomb étant la plus élevée parmi les six métaux étudiés peut s'expliquer par une épaisseur de sa couche d'hydratation en solution faible $\Delta r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,148 \text{ nm}$; (Marcus, 1991) et un nombre petit de molécules d'eau dans sa couche d'hydratation ($n = 6.1$; (Marcus, 1991). Ces deux paramètres sont en effet inférieurs à ceux de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} dont l'épaisseur de leur couche d'hydratation est comprise entre ($0,180 \leq \Delta r \leq 0,233 \text{ nm}$) (Marcus, 1991) et le nombre de molécules d'eau dans leur couche d'hydratation varie entre $7,6 \leq n \leq 10,4$; (Marcus, 1991). Cependant, pour bien approfondir la compréhension des mécanismes d'adsorption de ces éléments métalliques, nous avons jugé nécessaire de prendre en compte dans le chapitre IV la composition élémentaire à la surface du solide ainsi que les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions de complexation de surface de la brique (impliquant les sites Fe-OH, Al-OH et Si-OH à la surface du support).

Chapitre IV

Mécanismes d'adsorption des métaux sur la brique modifiée

Chapitre IV

Mécanismes d'adsorption des métaux sur la brique modifiée

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la brique de la région de Bangui recouverte de ferrihydrite adsorbe les contaminants métalliques tels: Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} dans l'eau. L'étude a principalement été réalisée sur colonne. L'affinité d'adsorption de ces métaux sur le support varie selon l'ordre suivant: $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Fe(II)} \approx \text{Ni(II)} \approx \text{Cu(II)}$.

Cette affinité dépend majoritairement des propriétés physico-chimiques de chaque élément en interaction avec les sites actifs selon des mécanismes impliquant des réactions de surface.

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes d'adsorption des métaux sur les grains de brique recouverts de ferrihydrite afin de mieux caractériser la réactivité de la surface du support vis-à-vis des cations métalliques et de comprendre le processus d'adsorption à l'interface liquide/solide qui permet le piégeage des métaux. La connaissance des mécanismes réactionnels permet d'optimiser les conditions d'éliminations des polluants en vue de proposer une technique efficace à usage simple pour le traitement de l'eau.

Nous allons donc développer dans ce chapitre: (i) les caractéristiques et les modifications structurales et surfaciques induites par les différents traitements physico-chimiques d'activation de la brique en vue de décrire les natures des sites d'adsorption à la surface du support ; (ii) le type d'adsorption et les différents paramètres de sorption impliqués dans les processus mécanistiques mis en jeu ; et (iii) les paramètres cinétiques, énergétiques et thermodynamiques des réactions d'adsorption.

IV.1 Propriétés superficielles du support

La compréhension des mécanismes d'adsorption à l'interface solide-liquide nécessite la connaissance des propriétés texturales superficielles du solide. Ces propriétés dépendent de la distribution des composants à la surface du support. La texture du support est donc influencée par les paramètres physico-chimiques de la

préparation tels que : le traitement chimique d'activation (voir chapitre II) et le pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer sur le support. Dehou (2011) a remarqué que (i) le traitement acide modifie la morphologie de la brique, (ii) des fissures apparaissent entre les particules constituant le grain ; et (iii) l'addition de la ferrihydrite génère la formation de dépôts des oxyhydroxydes de fer. Les dépôts dont leur fonction est influencée par le pH de précipitation du fer(III) sur les grains, apportent d'autres modifications supplémentaires au niveau de la surface du support et les rendent plus actifs.

IV-1.1 Influence des paramètres de traitement (pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer) sur les propriétés de surface

Nous avons montré dans le chapitre II que le dépôt des oxyhydroxydes de fer sur la brique se fait par précipitation de fer(III) avec la soude (NaOH) autour de pH=7, puis les grains sont séchés à 60°C pendant 3heures. Ce traitement conduit à l'obtention de la ferrihydrite *2-line* adsorbée sur les grains de brique. L'oxyde de fer déposé constitue une fine couche à la surface des grains et permet d'améliorer la capacité de la brique à fixer des cations métalliques dans l'eau à traiter. Cependant, nous avons observé que le pH de précipitation de fer(III) sur la brique a une influence sur la capacité de fixation des métaux sur le support ; ceci laisse supposer que les sites actifs, les pores en surface et l'aire spécifique soient à priori modifiés par le pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer.

IV-1.1.a Expérimentation et interprétation des résultats

La synthèse a été effectuée en ajoutant dans 50 ml de solution de fer(III) à 0.25M, 10g de la brique préalablement activée par HCl 6M pendant 3h à 90°C. La neutralisation du fer(III) par la soude (NaOH 6M et 1M) a été effectuée sous agitation lente et à différentes valeurs de pH : 6.32 ; 7.31 ; 8.34 ; 9.15 ; 10.41 ; 11.14 et 12.33 (ces pH finaux sont mesurés après une nuit du temps de contact). Après la précipitation, les grains récupérés ont été chauffés à 60°C pendant 3heures, puis lavés abondamment avec de l'eau Milli-Q pour plusieurs raisons :

- (i) enlever les excès de soude et les fines particules d'oxyhydroxydes de fer non adsorbés sur les grains de brique ;
- (ii) éliminer les ions ferriques non adsorbés ;

- (iii) et s'assurer que les oxyhydroxydes de fer adsorbés à la surface des billes sont stables.

La variation de pH de précipitation de fer peut modifier la composition élémentaire de la surface du support. Pour quantifier les éléments (fer et sodium) déposés à différents pH sur les grains, 0.5g de chaque support a été attaqué dans 20 ml d'acide nitrique 2M chauffé à 90°C pendant 2 heures et après refroidissement le surnageant a été filtré et dosé par ICP-AES. Notons que la précipitation du fer(III) par la soude NaOH conduit à la présence en surface des fonctions FeOOH et/ou FeOONa. La quantité de fer et Na fixée sur les grains de la brique en fonction du pH de précipitation est représentée sur la figure IV.1.

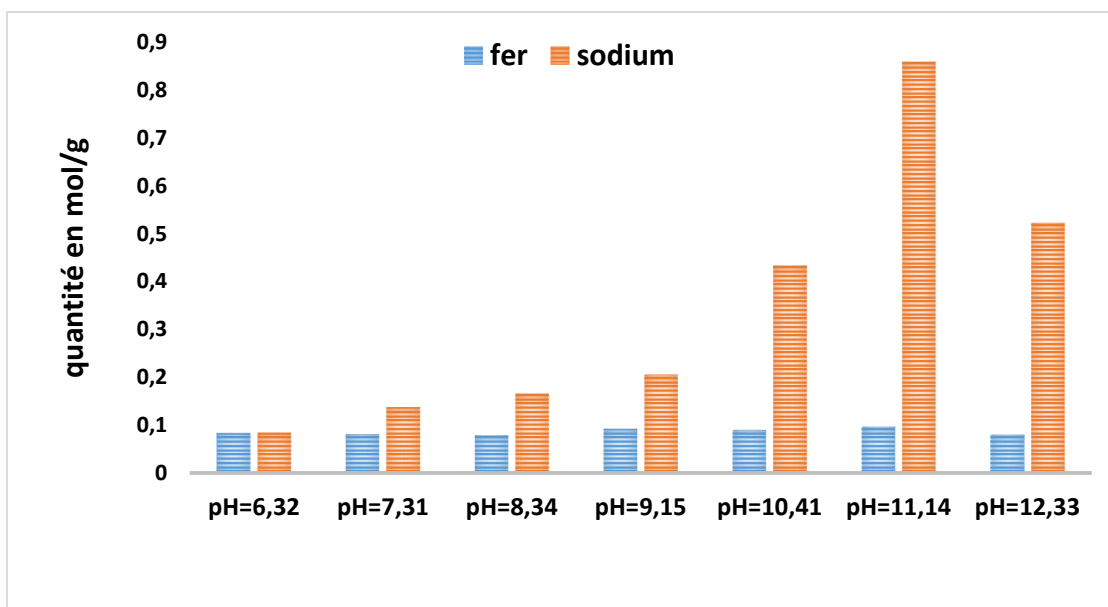


Figure IV.1 : Quantité de fer et sodium déposée sur les grains de brique en fonction de pH de précipitation du fer(III).

La figure IV.1 montre une quantité quasi constante de fer ($8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g} \pm 0,6$ soit $4,75 \text{ mg/g} \pm 0,4$) pour toutes les valeurs de pH de précipitation du fer(III) sur les grains de la brique étudiée. La quantité de fer déposée sur les grains est limitée par la concentration et le volume constant de la solution de fer(III) 0.25M ajoutées sur les grains de brique activée; elle est aussi limitée par le nombre de site acides ayant une affinité avec les oxyhydroxydes de fer déposés. À partir de pH=6.5, on précipite quasiment la totalité de fer(III) en solution, et la quantité adsorbée sur les sites reste néanmoins quasi-constante quel que soit le pH de précipitation imposé lors de nos expériences. Cependant, le sodium venant de la soude se fixe également sur le

support, et sa quantité augmente jusqu'à un pH de précipitation de 11.14, puis elle diminue presque de moitié à pH=12.33. Cette diminution s'explique par une attaque du support par la soude qui modifie sa structure et sa morphologie car après l'attaque à l'acide 6M la structure de la brique devient un peu fragile et se désagrège à des pH élevés (forte concentration de la soude), essentiellement par dissociation de la structure des argiles dans les grains de la brique. Autour de pH=6.5 la quantité en mole de sodium adsorbée est égale à celle du fer. A partir de pH supérieur à 7, la quantité de sodium augmente à la surface du solide. Ce qui laisse supposer qu'en plus des fonctions $\equiv Fe-ONa$, on formerait des fonctions $\equiv Si-ONa$ et $\equiv Al-ONa$ qui pourraient expliquer l'augmentation de sodium à la surface de grains.

Pour obtenir plus d'informations sur la composition élémentaire de la surface des grains de brique, nous avons réalisé l'analyse des éléments à la surface des grains en utilisant la spectroscopie ESEM/EDS.

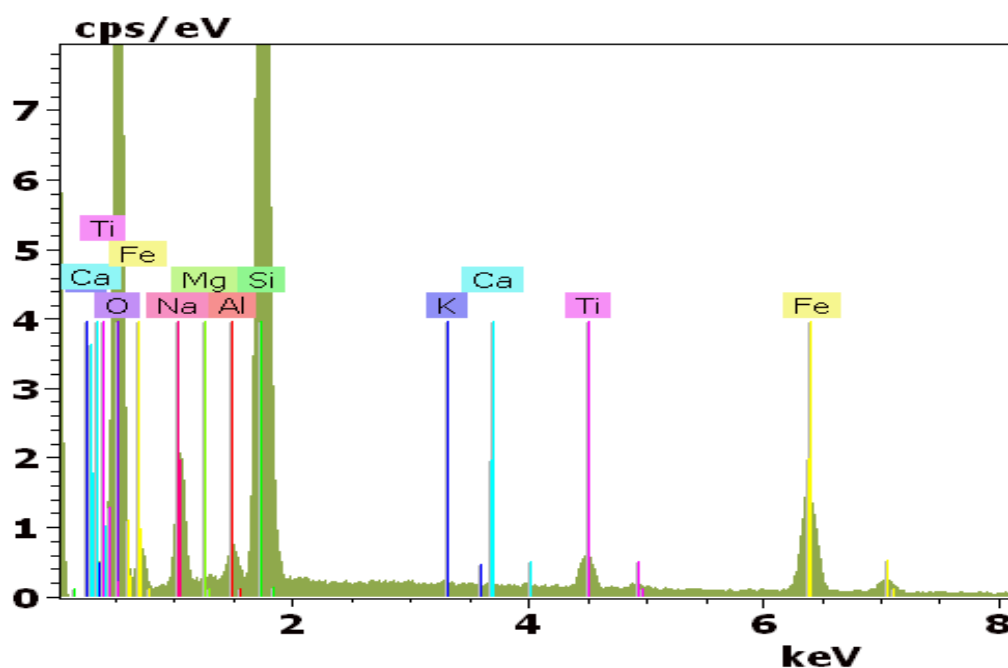


Figure IV. 2: Analyse élémentaire de la surface des grains de brique recouverte de la ferrihydrite précipitée à pH=7.

Les spectres d'énergie des éléments détectés à la surface des grains de brique recouverte de ferrihydrite précipitée à pH=7, montrent des pics élevés de silicium (Si) et d'aluminium (Al), composants principaux des argiles. La silice provient aussi du quartz (présent dans les grains de sable dans la brique) et aussi l'aluminium qui provient principalement de la métakaolinite et en plus faible quantité de l'illite. Les raies correspondant à l'oxygène et au fer proviennent du dépôt des oxyhydroxydes de fer

(la ferrihydrite $FeOOH / FeONa$). Ces résultats confirment le dépôt de fer sur la brique et montrent également la présence en traces d'autres éléments comme le titane (Ti), le potassium (K) et le magnésium (Mg). Cependant, la forte présence de sodium associé au fer confirme l'échange sur les oxyhydroxydes de fer ($FeOOH$) du proton H^+ en Na^+ donnant des fonctions $FeONa$. Il est aussi possible de former des sites $Si-ONa$ et $Al-ONa$ sur les sites silanols ($Si-OH$) et des sites aluminols ($Al-OH$) à des pH de précipitation supérieur à 7 à la surface des solides.

Pour soutenir cette hypothèse nous avons réalisé l'analyse ESEM/EDS sur une longueur d'environ 160 μm de distance à la surface d'un grain recouverte de fer précipité à pH autour de 7.

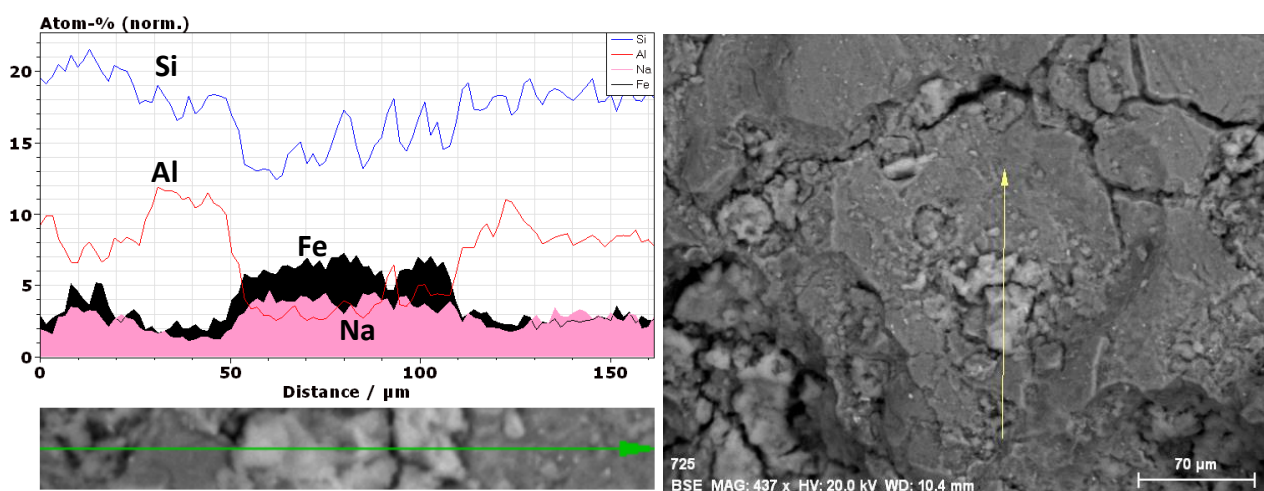


Figure IV.3: Micro-observation par ESEM/EDS de dépôts d'oxyhydroxydes de fer sur la brique et analyse sur une longueur de 160 μm des éléments Si, Al, Fe et Na.

On observe sur les figures ci-avant que : (i) le dépôt d'oxyhydroxydes de fer n'est pas homogène à la surface des grains et forme de plaques parsemées ; (ii) l'intensité de signal spectral du fer augmente au niveau des plaques d'oxyhydroxydes déposés alors que celle de l'aluminium diminue significativement. Dehou (2011) a montré que la ferrihydrite se dépose préférentiellement sur l'argile et principalement sur la métakaolinite plutôt que sur les grains de quartz. Ce dépôt a donc tendance à recouvrir l'argile et cacher l'aluminium ; (iii) on remarque une bonne corrélation entre le fer et le sodium, ce qui laisse supposer que ces deux éléments sont à priori structurellement voisins par formation de fonctions $FeONa$ quand le pH de précipitation est autour de 7.

Par contre, à des pH de précipitation élevés entre 8 et 12 l'analyse de surface des grains par ESEM/EDS donne des résultats différents.

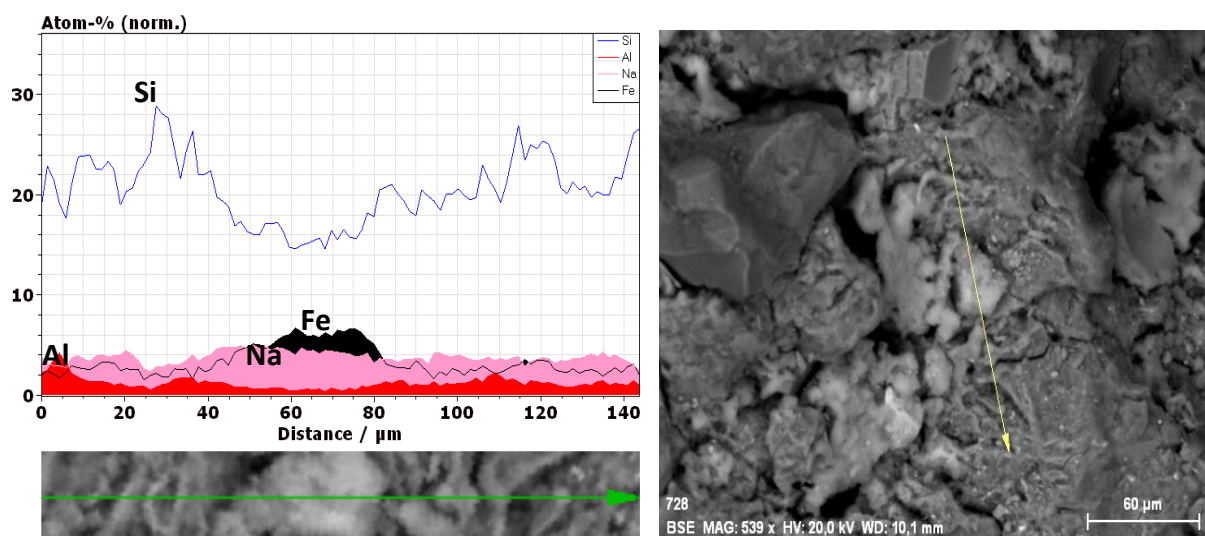


Figure IV.4 : Micro-observation par ESEM/EDS de dépôts d'oxyhydroxydes de fer sur la brique et analyse sur une distance de 140µm des éléments Si, Al, Fe et Na. pH=10,41.

Cette figure montre que l'intensité du signal spectral pour le sodium a augmenté de façon significative et ceci sur toute la micro-distance analysée à la surface des grains. Les Na^+ sont présents dans les différentes zones, ce qui suggère la présence de Na^+ même dans les zones à l'extérieur des agrégats riches en fer, confirmant ainsi la possibilité de liaisons avec d'autres groupements hydroxyles comme le silanol et/ou aluminol à la surface des grains de brique, et ceci en plus des fonctions -OH d'oxyhydroxydes de fer. Ces neutralisations sont supposées se former pendant la précipitation de Fe(III) par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à des $\text{pH} > 7$. Ces résultats permettent d'expliquer l'augmentation de la quantité de sodium à la surface des grains de brique quand le pH de précipitation de fer varie entre 7 et 12.

Le sodium joue un rôle important dans le mécanisme d'échange ionique à la surface du solide. Une titration acido-basique permet d'avoir une idée du nombre de sites occupés par le sodium susceptibles d'interagir avec le soluté en solution.

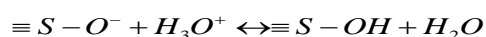
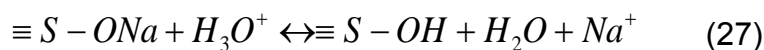
IV-1.2 Propriétés acido-basique de la brique recouverte de la ferrihydrite précipitée à différents pH.

La réactivité acido-basique des briques avec dépôt de ferrihydrite permet de quantifier le nombre de sites favorables à l'adsorption des métaux. La technique la plus courante pour déterminer l'acidité ou la basicité de la surface d'un solide est la titration potentiométrique. Dans ce travail, nous avons appliqué la potentiométrie en utilisant un titrateur automatique de marque Métrohm titrando 888_1 piloté par le logiciel « Tiamo » version 2.3. Les mesures de pH ont été faites toutes les 2 secondes à l'aide d'une électrode de verre combinée (Ag/AgCl/KCl 3M) Metrohm 6.0233.100. L'addition de réactif est effectuée lorsque la variation du potentiel est inférieure à 2 mv/min et un temps maximum d'attente d'une minute.

Les titrages des suspensions ont été réalisés en ajoutant 0,5g de solide à 90ml d'eau milli-Q. L'ensemble est agité à une vitesse de 5 tours par seconde au moyen d'un agitateur à tige doté d'une hélice pour éviter de broyer la brique. Le mélange a été alors dosé par une solution de HCl 0,05M contenue dans la burette automatique et ajouté par incrément de volume 1µL/s.

La mesure de la conductivité du milieu de mélange solide-eau a été effectuée en utilisant un conductimètre automatique de marque Métrohm titrando 856_1 piloté par le même logiciel « Tiamo » version 2.3. Ces mesures ont été faites toutes les 2 secondes. La stabilité de la conductance doit être inférieure à 10 mS/cm/min et un temps d'attente de 1minute avant d'effectuer la mesure.

Les réactions acido-basiques de surface mises en évidence ont été décrites par l'équation de conservation de masse avec la mise en jeu des groupements hydroxyles présents à la surface de la brique:



$\equiv S$ représentant un site actif.

Il est donc possible de quantifier les fonctions basiques à partir des courbes de titration. Nous avons donc réalisé la titration de suspensions en utilisant des grains de

brique imprégnés d'oxyhydroxydes de fer précipités à différents pH. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure IV.5.

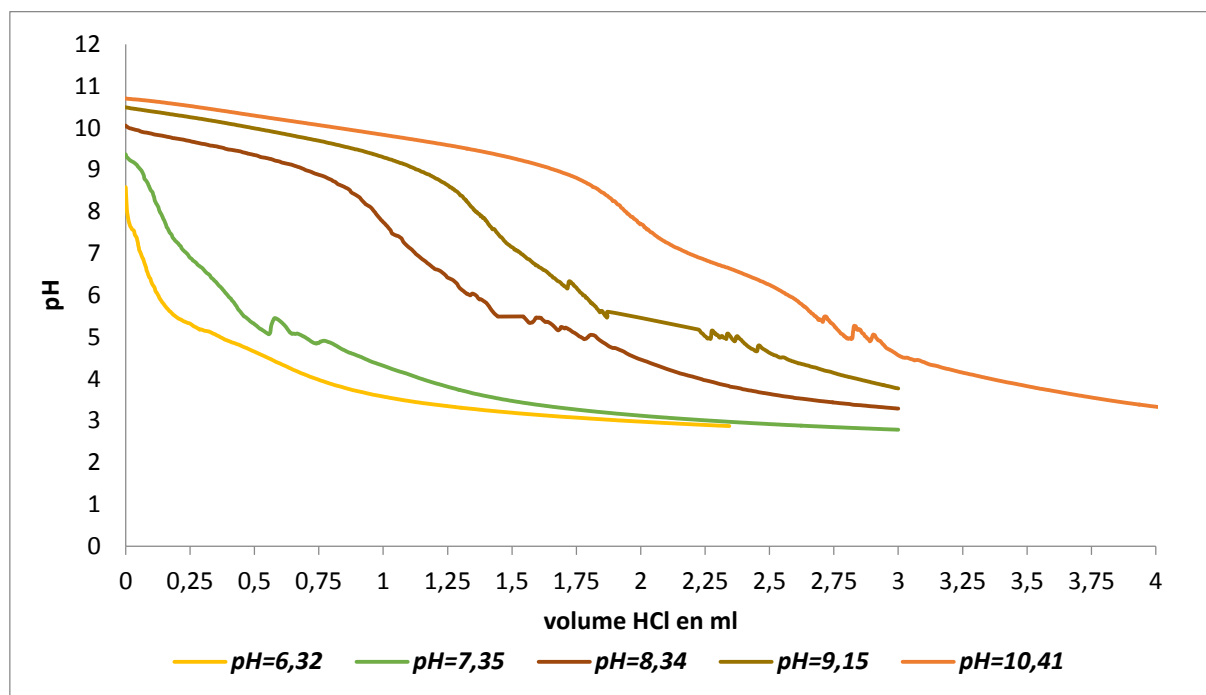


Figure IV.5: Titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à différents pH.

L'analyse des courbes pH-métrique ci-avant montre que l'équilibre acido-basique à la surface des supports est profondément modifié lorsque le pH de précipitation de la ferrihydrite est supérieur à 7. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'existence de différents sites basiques à la surface du solide suite à la déprotonation des fonctions (-OH) de surface au cours de la réaction de précipitation de la ferrihydrite sur la brique. Le nombre de sites basiques augmente donc en surface lorsque le pH de précipitation de la ferrihydrite augmente ($\text{pH} > 7$), comme l'avait laissé présager l'augmentation de la concentration en sodium avec le pH dans le composite voir (figure IV.1). Les courbes de neutralisation nous permettent d'atteindre la quantité de sites basiques qui réagissent avec les protons en solution (proton provenant du titrant HCl) par échange ionique. Les courbes de titration dans l'eau des grains de brique imprégnés de ferrihydrite précipité à $\text{pH} > 7$ présentent plusieurs sauts de pH illustrés par la dérivée de la courbe de pH sur la figure IV.6.

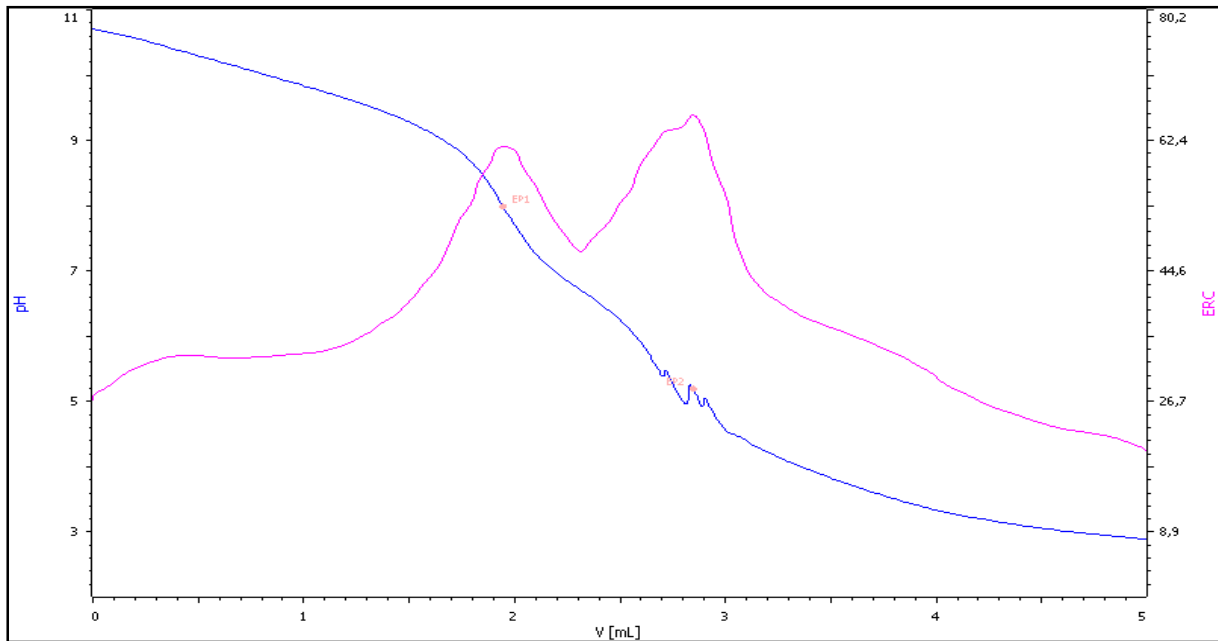
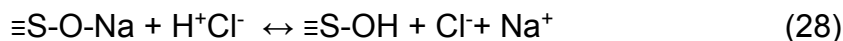


Figure IV.6: Titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=10,41 et détermination des points d'équivalence.

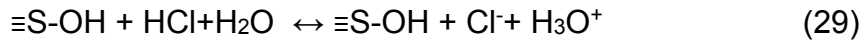
Cette figure montre au moins deux points d'équivalence indiquant ainsi la neutralisation de plusieurs fonctions basiques qui sont présentes à la surface des solides ($\equiv \text{S-O-Fe-ONa}$, $\equiv \text{S-O-Si-ONa}$ et/ou $\equiv \text{S-O-Al-ONa}$).

Cependant, les réactions de neutralisation obtenues sont très lentes, et il est difficile de déterminer avec précision les différents volumes équivalents. Pour contourner la difficulté et quantifier le nombre total de sites en surface, nous avons utilisé la mesure de conductivité au cours de la titration afin de déterminer le volume équivalent d'acide versé. La conductivité du mélange permet de suivre l'évolution des échanges ioniques au cours de la réaction acido-basique. Avant l'équilibre, la conductivité du milieu dépend des conductibilités de Na^+ ($\lambda_{\text{Na}}=50.1 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) et de Cl^- ($\lambda_{\text{Cl}}=76.3 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) (Hanbook, 1987) libérés lors de l'addition de HCl suivant les équations.



$\equiv \text{S-}$ pouvant être l'oxyhydroxyde de fer, le silanol et/ou l'aluminol

Lorsque tous les sites basiques de surface sont neutralisés, l'ion hydronium (H_3O^+) reste en solution dans le mélange et contribue à augmenter significativement la conductivité du milieu suivant les équations :



L'ion hydronium a en effet une conductibilité équivalente limite ($\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,8 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) beaucoup plus élevée que celle de Na^+ . Donc la neutralisation des fonctions basiques peut être détectée par une cassure de la courbe de mesure de conductivité. Cette cassure correspond à la neutralisation totale des différentes fonctions basiques et permet donc d'obtenir le volume de l'acide ajouté pour neutraliser toutes les fonctions $\equiv \text{S-O-Na}$. Connaissant le titre de l'acide et la masse de grains dans la suspension, on peut donc déterminer la quantité totale de sites de surface neutralisés.

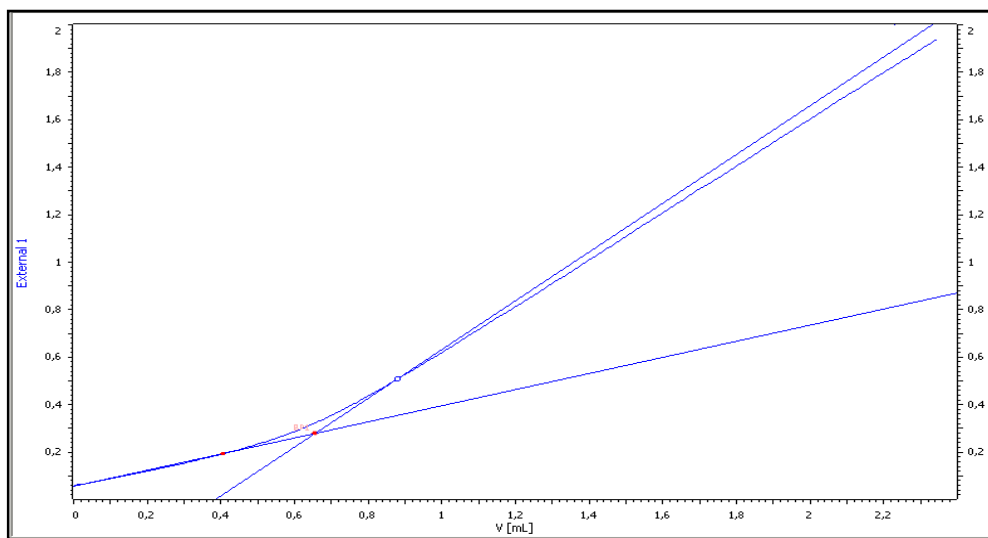


Figure IV.7 : Suivi de la conductivité au cours de la titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=6,32.

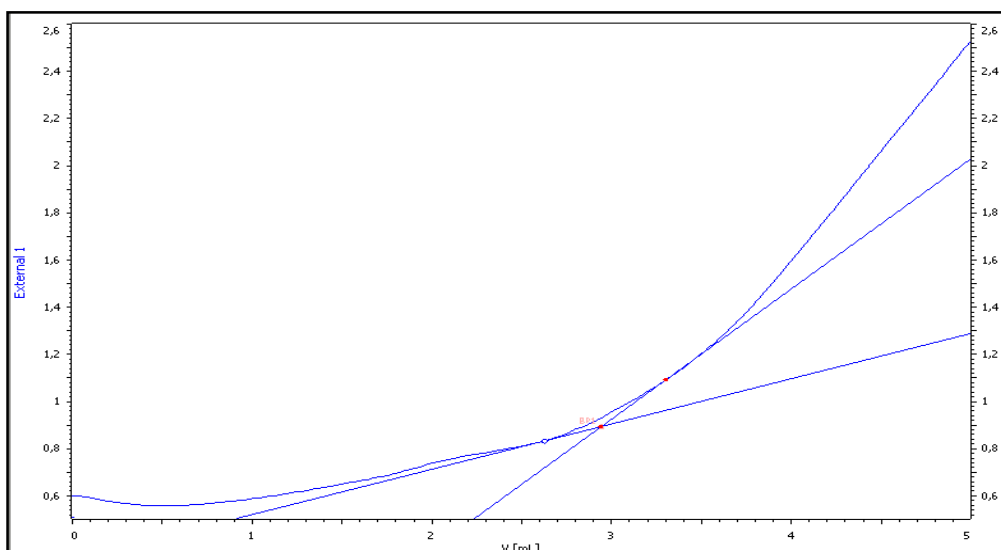


Figure IV.8: Suivi de la conductivité au cours de la titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=10,41.

Ces courbes conductimétriques permettent donc à partir des tangentes d'atteindre les points d'équivalences difficiles à observer sur les courbes pHmétriques. Les volumes équivalents évoluent en fonction du pH de précipitation de fer sur le support et permettent de quantifier les sites en surfaces. Nous avons comparé la quantité de sodium et de fer fixés sur le support (par ICP-AES) avec la quantité de sites déterminée par cette méthode électrochimique dans le tableau IV.1.

Supports	1ère équivalence		2ème équivalence		V_{CE} ml	masse g	$[S]_{tot}$ mmol/g	$[Na^+]$ mmol/g	$[Fe]$ mmol/g
	V_{E1}	pH_{E1}	V_{E2}	pH_{E2}					
pH=6.32	0.036	7.43	0.55	4.49	0.601	0.51	0.059	0.084	0.083
pH=7.35	0.14	7.9	0.842	4.7	0.846	0.5	0.085	0.138	0.08
pH=8.34	0.991	7.8	1.453	5.51	1.453	0.56	0.130	0.167	0.078
pH=9.15	1.38	7.65	2.03	5.36	2.048	0.54	0.190	0.206	0.091
pH=10.41	1.945	7.98	2.847	5.19	2.940	0.46	0.320	0.434	0.089

Tableau IV.1 : quantification des sites en surface des solides

Comme nous avons exposé dans le paragraphe IV.1.1, la quantité de fer déposée sur la brique est égale à la quantité de sodium fixée sur le support à pH=6.32, confirmant ainsi l'existence des fonctions de surface - $FeOONa$ avec un atome de sodium fixé à priori sur le fer. Par contre, à des pH>7 la quantité de sodium fixée augmente tandis que celle du fer reste constante. Ceci témoigne de la fixation de sodium sur d'autres sites (en plus de ceux du fer) à la surface du support (sites : aluminol et/ou silanol). Les volumes équivalents obtenus par titration évoluent avec les pH de précipitation de la ferrihydrite. La quantité totale des sites obtenue $[S]_{total}$ varie de 0.059 à 0.320 mmol/g de solide voir tableau IV.1 soit 5.071×10^{16} à 2.750×10^{17} sites par gramme de solide. On constate aussi que les valeurs de $[S]_{total}$ obtenues pour chaque support sont proches de la quantité de sodium fixée.

Pour soutenir cette hypothèse, nous avons représenté sur une courbe la quantité de sites actifs en fonction de la quantité de sodium fixée sur les supports.

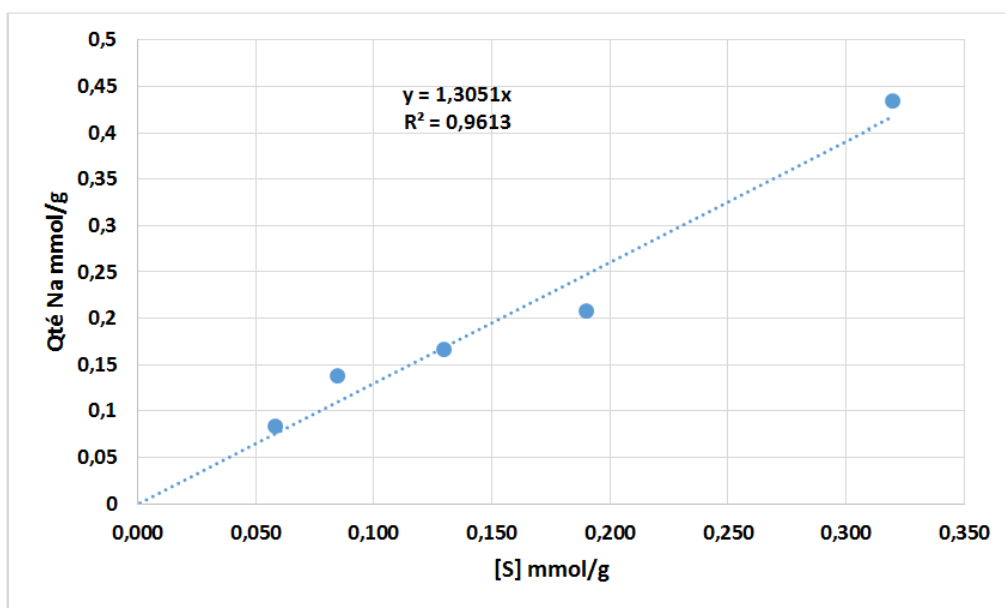


Figure IV.9: Corrélation entre la quantité de sites basiques ($\equiv\text{S-ONa}$) et le sodium présent à la surface de la brique.

La corrélation entre la quantité de sites basiques en surface et la quantité de sodium fixée est très significative. On obtient une droite qui passe par l'origine avec un coefficient de régression $R^2=0.9613$. Cela suppose que les sites $\equiv\text{S-ONa}$ à la surface du solide sont identifiés comme étant ceux actifs aux échanges ioniques. On peut donc les considérer comme des sites à charges négatives susceptibles d'adsorber des cations métalliques par un échange ionique avec le sodium.

IV-1.3 Aire spécifique et porosité superficielle des supports en fonction de pH de précipitation de fer (III).

Les résultats précédents montrent que la surface des grains de brique recouverte de ferrihydrite est hétérogène. La variété de la composition de surface du solide permet de comprendre la nature variable de sites $\equiv\text{S-ONa}$ sur l'adsorbant. Dans le chapitre II, nous avons exposé également que pendant la cuisson de la brique, les composés organiques sont éliminés et la structure cristalline de la kaolinite (qui est constituée d'un empilement de feuillets assez réguliers) présente des défauts cristallins et des rugosités en surface. Ces modifications favorisent l'apparition des pores et augmentent leurs volumes. Le traitement chimique en milieu acide à chaud est responsable de l'élimination de 90% du fer provenant principalement d'hématite et 50% d'aluminium présent dans d'argile. Donc ces deux traitements (thermique et chimique) contribuent à augmenter significativement la population des pores à la surface des grains du solide.

Selon les travaux de Dehou (2012), la précipitation des oxyhydroxydes de fer par la soude effectuée à un pH autour de 7 réduit légèrement la population des gros pores ($115\pm 4\text{Å}$) tandis que la population des mésopores ($20\text{-}40\text{Å}$) augmente. La mésoporosité pourrait être responsable en partie de l'augmentation de l'aire spécifique après le traitement d'activation par acide allant de 32 à $75\text{ m}^2/\text{g}$. Cette caractéristique permet aussi d'accroître la capacité d'échange du support. Dans la littérature, l'une des manières d'expliquer l'origine de la capacité d'échange cationique de l'argile est l'existence de pores créés suite à des ruptures de maille cristalline à la surface de la brique. Ce phénomène serait susceptible de favoriser des liaisons chimiques insaturées engendrant un déficit de charge en surface.

Pour confirmer l'importance des caractéristiques poreuses des grains de brique recouverte de la ferrihydrite dans le mécanisme d'adsorption des métaux, nous avons étudié l'évolution des tailles des pores et de l'aire spécifique des supports en fonction du pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer. Le tableau IV.2 donne les caractéristiques physiques (surface spécifique, et la distribution de taille de pores) des supports obtenus par la technique BET (isotherme d'adsorption d'azote à 77°K) en utilisant l'appareil Sorptomatic 1990 Carlo Erba.

N°		2	4	5	6	7	8	
Echantillons		B+fer pH= 6,3	B+fer pH= 8,3	B+fer pH= 9,1	B+fer pH= 10,4	B+fer pH= 11,1	B+fer pH= 12,9	
BET/ BJH	Type de dégazage (TRISTAR)	sous vide	sous vide	sous vide	sous vide	sous vide	sous vide	
	Surface spécifique (BET)	m^2/g	58,5	46,5	40,22	22,7	13,5	8,2
	Volume poreux entre 17 et 1000Å (BJH)	cm^3/g	0,179	0,155	0,177	0,176	0,115	0,058
	Volume poreux entre 100 et 300Å (BJH)	cm^3/g	0,079	0,081	0,091	0,073	0,033	0,017
	Diamètre moyen des pores	Å	114	210	155	250	257	231

Tableau IV.2: Evolution des tailles des pores et de l'aire spécifique du support en fonction du pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer. (B=brique).

Nous rappelons ici que le traitement acide contribue à libérer de nouveaux sites *via* la désagrégation structurale des croûtes provoquée par des microfissures sur la surface des grains de brique. En effet, les fissures favorisent la fixation des oxyhydroxydes de fer sur la brique activée. Le tableau IV.2 indique qu'après le dépôt

de ferrihydrite, l'aire spécifique diminue de 75 à 58 m²/g en accord avec les résultats obtenus par Dehou (2011). Et pour une augmentation de pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer sur les grains de la brique allant de 6.3 à 12.9, on observe une diminution de la surface spécifique et de volumes poreux du support respectivement de 58,5 à 8,2 m²/g et de 0,179 à 0,058 cm³/g. Donc les précipités des oxyhydroxydes de fer déposés remplissent les pores. Toutefois, le pouvoir adsorbant du support reste élevé. La figure suivante montre l'évolution des macropores et des mésopores superficiels quand le pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer augmente.

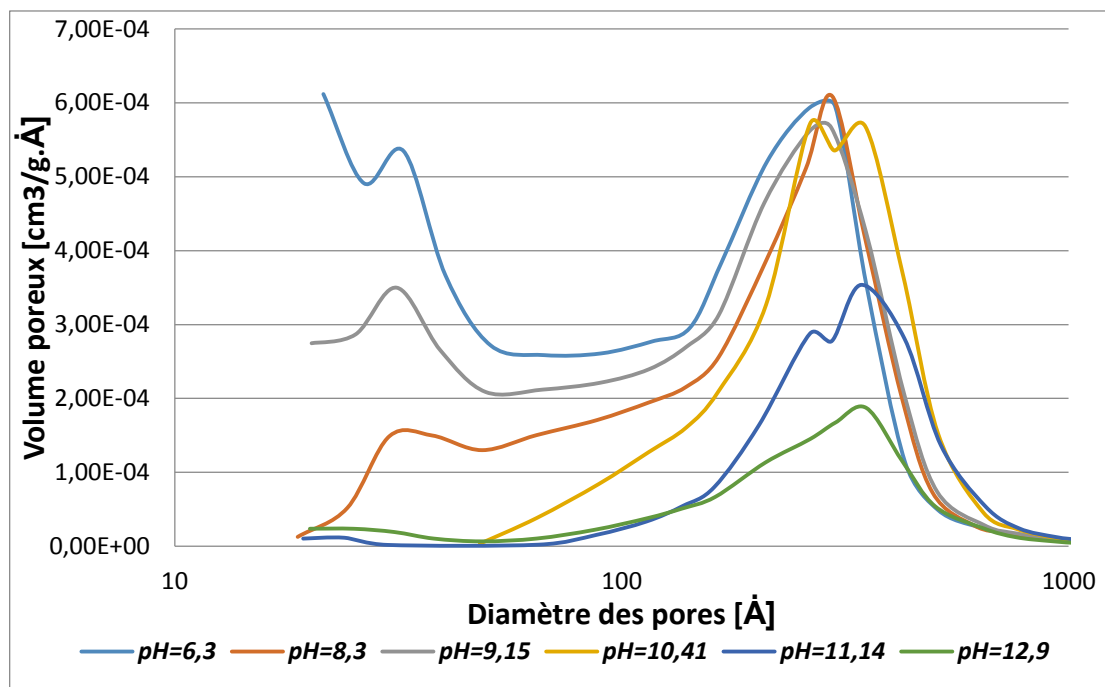


Figure IV.10: Evolution des tailles des pores et de l'aire spécifique du support en fonction du pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer.

On observe clairement que les volumes des mésopores après dépôt de la ferrihydrite sont importants à pH=6.3. Par contre, pour des pH supérieurs les mésopores diminuent significativement à la surface des billes et disparaissent à partir de pH>10 tandis que, d'autres populations de pores de plus grandes tailles apparaissent à pH=10. Néanmoins, les volumes de ces gros pores diminuent quand le pH de précipitation augmente. Pour donner une explication à ces observations, notre hypothèse s'appuie sur la méthode de détermination des volumes poreux BET. Cette technique est basée sur la quantité de molécules d'azotes gazeux adsorbée et/ou désorbée à 77°K dans les pores superficiels du solide. Considérons que les molécules peuvent être adsorbées en monocouche, multicouches allant jusqu'à la condensation

capillaire (saturation des pores par les molécules d'azote). Nous pouvons supposer que l'augmentation de la teneur en sodium et sa large distribution à la surface des solides, quand le pH de précipitation augmente, est due au remplissage des mésopores allant jusqu'à la condensation capillaire. Ce phénomène pourrait expliquer leur disparition en surface et entrainait la diminution de l'aire spécifique. En outre, ces résultats permettent aussi de confirmer que la surface spécifique est dépendante des pores à la surface des solides. L'apparition des gros pores à faibles volumes à partir de $\text{pH} > 11$ s'explique par la désagrégation structurale qui va entraîner des grosses fissures à la surface du support.

La figure IV.11 nous donne les évolutions des volumes poreux et des aires spécifiques en fonction de la quantité de sodium adsorbé à la surface des solides à différents pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer.

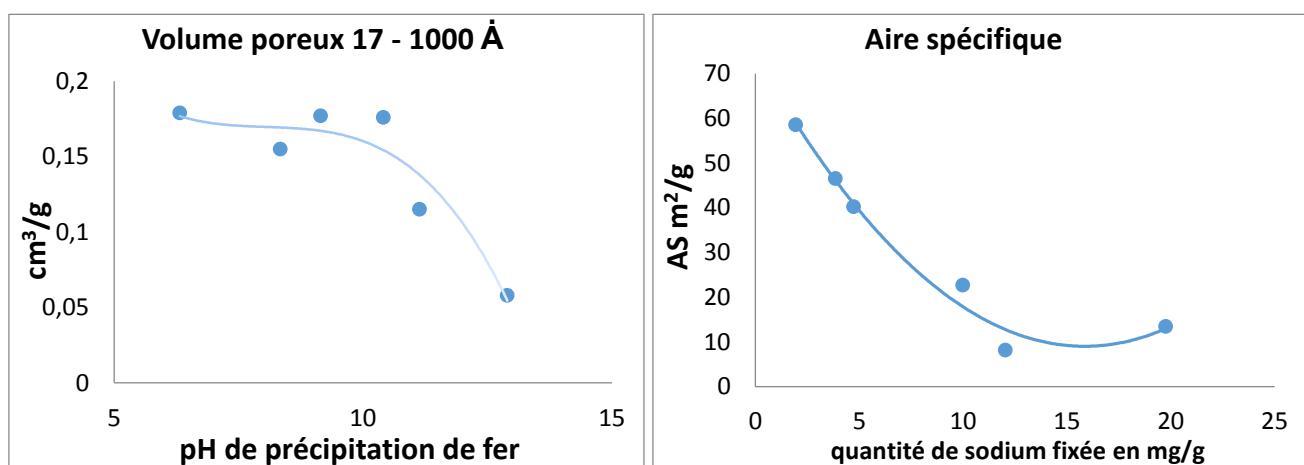


Figure IV.11: Evolution des volumes poreux et des aires spécifiques en fonction de la quantité de sodium adsorbé et du pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer.

Ces variations indiquent formellement que les deux paramètres physiques de surface du solide (AS et VP qui, selon certains auteurs, jouent un rôle important dans la capacité d'échange cationique) diminuent quand la quantité de sodium en surface augmente avec le pH de précipitation du fer(III). Alors que nous avons montré dans les paragraphes précédents que la présence en abondance de sodium en surface de solides contribue à l'adsorption des métaux. Tous ces résultats semblent montrer que l'aire spécifique et le volume poreux des supports favorisent la fixation des oxyhydroxydes de fer mais n'interviennent pas de façon directe dans la capacité d'échange des supports.

Pour assurer le phénomène d'adsorption et minimiser la précipitation des métaux sous forme d'oxyde métallique nous avons choisi de travailler avec des supports à pH autour de 7 (correspondant au pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer) dans le but de préserver la consolidation structurale de notre support, tout en le dopant d'une certaine quantité de sodium qui est l'élément capital dans le processus de sorption des contaminants métalliques à la surface de la brique modifiée.

IV-2. Etude du processus de sorption des métaux à la surface de l'adsorbant

Après avoir réalisé l'étude sur la caractérisation de l'interface réactionnelle des supports, nous allons étudier dans cette partie les interactions des ions métalliques dans l'eau avec des grains de brique activés et recouverts de ferrihydrite. Cette étude est réalisée à l'aide du dispositif présenté dans le chapitre III à température ambiante et à débit constant en utilisant une colonne remplie d'adsorbant (brique recouverte de ferrihydrite précipité à pH=7,40). A ce pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer, les analyses élémentaires de la surface du support par ESEM/EDS a permis d'observer les caractéristiques suivants :

- le rapport stœchiométrique atomique moyen mesuré sur différentes surfaces, $[Na]_{at.}/[Fe]_{at.}$, est de 2,6 avec des pourcentages atomiques variant de 6,3 à 17,1 pour le sodium, et de 6,6 à 10,1 pour le fer. Ces résultats montrent que le sodium est préférentiellement associé sur les oxyhydroxydes de fer, en conformité avec les résultats obtenus précédemment au même pH.
- les atomes Na liés aux agrégats riches en argile présentent des rapports stœchiométriques atomiques superficiels $[Na]_{at.}/[Al]_{at.}$, variant de 1,1 à 1,5 quant au rapport $[Na]_{at.}/[Si]_{at.}$ il varie de 0,18 à 0,21 avec des pourcentages atomiques allant de 4,5 à 5,2 pour le sodium, de 4,0 à 4,6 pour l'aluminium et de 2,0 à 3,1 pour le silicium ;
- les atomes de sodium liés aux agrégats riches en silicium sont faibles. Le rapport stœchiométrique atomique, $[Na]_{at.}/[Si]_{at.}$, est voisin de 0,1 avec des pourcentages atomiques variant de 2,8 à 4,8 pour le sodium, et de 26,3 à 28,5 pour le silicium.

Comme dans le chapitre III, nous avons d'abord étudié, l'aspect mécanistique d'adsorption des ions ferreux (Fe^{2+}) sur la brique modifiée avant d'élargir nos études à d'autres ions.

IV-2.1 Processus de sorption des ions ferreux (Fe^{2+}) sur le support préparé à pH = 7,40

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le fer(II) peut s'adsorber sur les grains de brique avec dépôt de ferrihydrite. En vue de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de son adsorption sur le support, nous avons analysé à la sortie de la colonne, l'évolution des concentrations des ions Fe^{2+} , Na^+ et H^+ dans l'effluent en fonction du volume filtré (fig.IV.12).

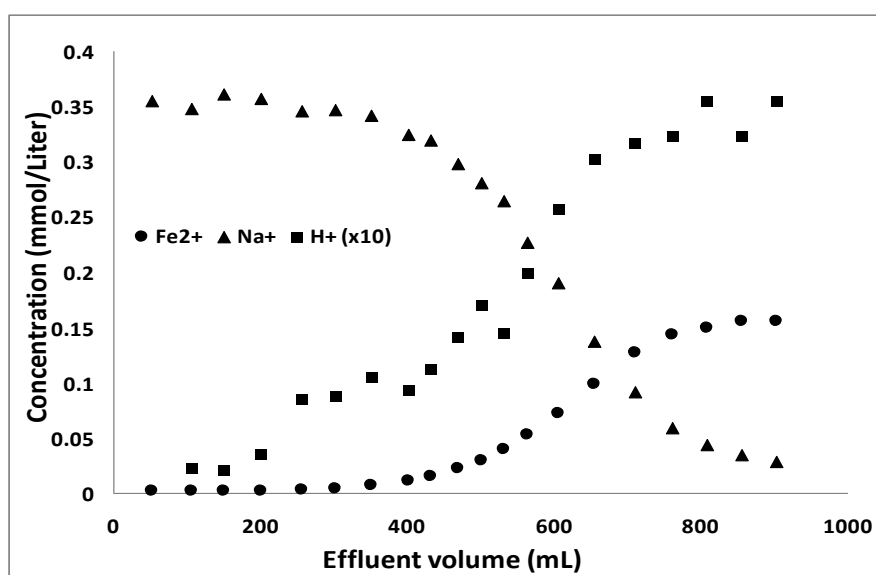


Figure IV.12 : Evolution des concentrations des ions Fe^{2+} , Na^+ , H^+ dans l'effluent au cours de l'étude sur colonne d'adsorption du fer(II) sur des grains de brique imprégnés.

Nous pouvons observer sur cette figure: (i) au début du processus de fixation, le fer(II) est adsorbé sur le support, tandis que des ions sodium sont libérés à une concentration quasiment constante; (ii) après passage d'un volume d'effluent d'environ 400 ml à travers la colonne, les ions Fe^{2+} apparaissent progressivement dans l'effluent recueilli tandis que la concentration des ions Na^+ diminuent progressivement jusqu'à ce que la teneur de Fe(II) dans l'effluent atteigne celle de la solution de départ ; (iii) une augmentation des ions H^+ se produit de façon significative lorsque les ions sodium diminuent dans l'effluent de sortie. Cette dernière observation suggère que les sites de briques occupés par des ions H^+ (sites $\equiv\text{S}-\text{OH}$) doivent intervenir dans le

processus d'adsorption dès que les sites possédant un atome de sodium (sites $\equiv\text{S}-\text{ONa}$) s'épuisent à la surface de notre support. Toutefois, la faible variation des ions H^+ dans le milieu durant l'expérience, suggère que seule une faible quantité des sites $\equiv\text{S}-\text{OH}$ est en compétition avec les sites actifs $\equiv\text{S}-\text{O}^-\text{Na}^+$.

Globalement il a été montré que la somme des quantités molaires des ions Na^+ (0,201 mmol) et H^+ (0,02 mmol) libérées est égale à deux fois celle des ions ferreux (0,112mmol) retenue dans la colonne (contenant 10 g d'adsorbant), c'est-à-dire :

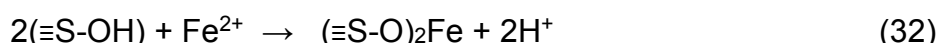
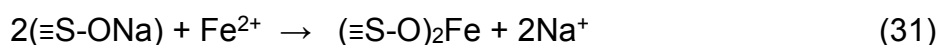
$$[\text{Na}^+]_{\text{relargué}} + [\text{H}^+]_{\text{relargué}} \approx 2[\text{Fe}^{2+}]_{\text{adsorbé}} \quad (30)$$

L'adsorption du fer(II) se fait donc par échange ionique faisant intervenir les atomes de sodium et hydrogène présent dans la colonne. Notons également que l'adsorption dépend de la forme chimique des ions ferreux qui varie avec le pH de l'eau. Les différentes espèces d'ions Fe^{2+} en solution à pH=5,5 (pH de la solution de départ) ont été calculées par le logiciel MINTEQ et présentées dans le tableau IV.3.

	Concentration	Activité	Log activité
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (aq)	5,2614E-14	5,2618E-14	-13,279
$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	5,4148E-19	5,2983E-19	-18,276
Fe^{2+}	1,79E-04	1,64E-04	-3,785
FeOH^+	2,1261E-08	2,0803E-08	-7,682
H^+	3,2319E-06	3,1623E-06	-5,5
OH^-	3,2543E-09	3,1842E-09	-8,497

Tableau IV.3: Différentes formes chimiques de fer(II) dans l'eau à pH=5.5 évaluées à partir du logiciel MINTEQ.

Le fer (II) dans la solution de départ est majoritairement sous la forme cationique Fe^{2+} . Le fer mono hydroxylé reste très faible. Dans l'hypothèse où l'oxydation du fer (II) n'intervient pas, son adsorption sur la brique activée se fait selon les équations :



Pour évaluer l'état chimique de fer (II) adsorbé sur la surface du support, des analyses de surface au moyen de la spectroscopie XPS (Spectroscopie Photoélectronique à rayon X) ont été effectuées sur les échantillons de grains de brique modifiée avant et après que les ions ferreux soient adsorbés. Afin de montrer

que les ions ferreux ne sont pas oxydés durant la traversée de la colonne, nous avons réalisé un spectre ESCA (Spectroscopie Electronique pour analyse Chimique) des grains de brique avant et après passage de la solution d'ions ferreux.

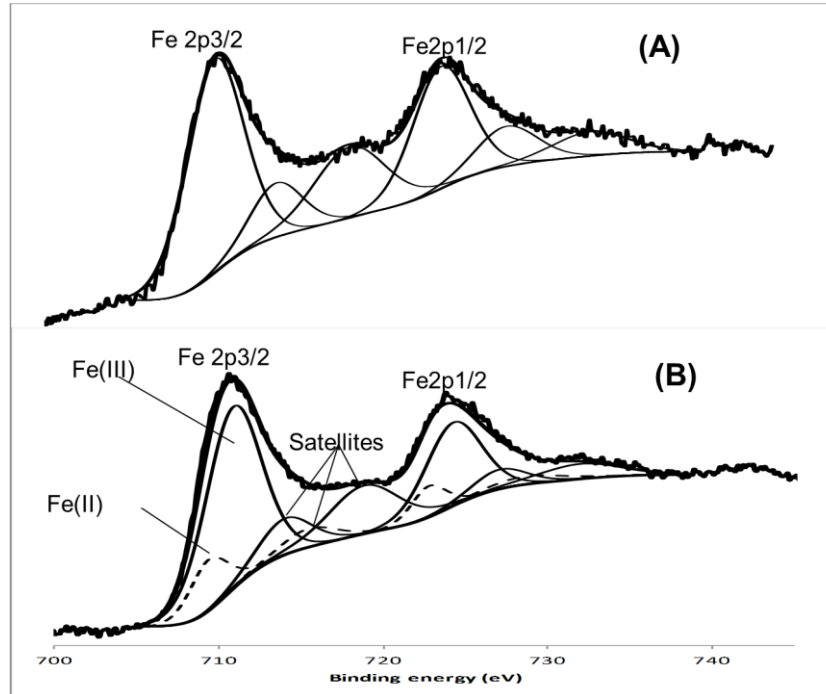


Figure IV.13: Spectres d'analyses XPS de la surface de la brique modifiée avant et après filtration sur colonne.

La figure IV.3 montre les spectres XPS obtenus et centrés sur le niveau électronique Fe2p des oxydes de fer sur la brique avant et après adsorption du Fe (II) à la surface des grains. Pour les 2 échantillons, les spectres montrent deux pics principaux à environ 711eV et 725eV correspondant respectivement, aux états d'énergie Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2} attribués au fer de l'oxyde de fer présent à la surface de la brique (Yamashita and Hayes, 2008; Khare et al., 2008; Liu et al., 2010). Les pics Fe2p ont été déconvolués et séparés en pics attribués aux ions Fe²⁺ et Fe³⁺. Dans le spectre (A) les aires relatives aux pics XPS Fe²⁺ et Fe³⁺ ont permis d'atteindre le rapport atomique, Fe(II)/Fe(III), présent à la surface de la brique au moyen l'équation (Yan et al., 2010):

$$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{A(Fe^{2+} 2P_{3/2}) + A(Fe^{2+} 2P_{1/2}) + A(Fe^{2+}_{sat})}{A(Fe^{3+} 2P_{3/2}) + A(Fe^{3+} 2P_{1/2}) + A(Fe^{3+}_{sat})} \quad (33)$$

où $A(Fe^{2+}_{sat})$ et $A(Fe^{3+}_{sat})$ représentent les surfaces des pics satellites de Fe²⁺ et Fe³⁺. Avant le passage de Fe (II) sur la brique modifiée, l'analyse XPS a révélé que

les positions des pics 2p_{3/2} et 2p_{1/2} sont proches de celles habituellement observées pour les oxydes ferriques purs (Hu et al., 2007; Khare et al., 2008; Yan et al., 2010; Liu et al., 2010). Le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ obtenu avant la filtration du fer (II) est proche de 0. Toutes ces observations montrent donc qu'avant la filtration, le fer est sous une forme fer (III) (due à la présence de ferrihydrite à la surface de la brique modifiée). En revanche, après la saturation en Fe (II), de la colonne le rapport atomique Fe²⁺/Fe³⁺ atteint une valeur de 0,19. Ceci tend à montrer que : (i) le Fer(II) est adsorbé sous forme d'ions Fe²⁺ (forme cationique majoritaire en solution) à la surface du support, ce qui élimine ainsi la possibilité d'une éventuelle oxydation en fer(III) par l'oxygène soluble et la précipitation du fer(III) en Fe(OH)₃; (ii) le Fe (II) adsorbé sur les surfaces des grains est stable. Cette stabilité a été confirmée par la mesure de la consommation d'oxygène à l'intérieur de la colonne. En effet, la concentration d'oxygène dans l'effluent de sortie reste pratiquement égale à celle mesurée dans la solution de départ ([O₂] ≈ 5,7 à 6,7 mg/L). Ce résultat contredit les hypothèses de Sharma et al (2001) qui supposait que la ferrihydrite catalysait l'oxydation des ions ferreux sur le sable recouvert de ferrihydrite.

IV-2.2 Généralisation de l'étude à d'autres ions métalliques

L'efficacité de la brique modifiée pour adsorber les métaux tels que : Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) a été examinée dans le chapitre III. La capacité d'adsorption de six ions métalliques sur le support a été trouvée avec l'ordre d'affinité suivant : QPb²⁺ (120 ± 4 µmol) > QCd²⁺ (97 ± 3 µmol) ≈ QZn²⁺ (97 ± 2 µmol) > QFe²⁺ (88 ± 4 µmol) > QNi²⁺ (87 ± 2 µmol) > QCu²⁺ (84 ± 4 µmol). L'adsorption de ces six ions métalliques a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales que celles du fer (II) sur la brique avec dépôt d'oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite). Les solutions métalliques étudiées ont toutes un pH légèrement acide (4 - 5.8). Les espèces prédominantes dans les solutions aqueuses de départ sont des cations métalliques divalents : Me²⁺. Cependant dans l'eau différentes espèces chimiques existent (par exemple pour le cadmium voir tableau IV.4).

	Concentration	Activité	Log activité
Cd(OH) ₂ (aq)	3.3164E-15	3.3167E-15	-14.479
Cd(OH) ³⁻	2.1098E-23	2.064E-23	-22.685
Cd(OH) ₄ ²⁻	1.4617E-32	1.3388E-32	-31.873
Cd ²⁺	1.79E-4	1.6395E-4	-3.785
Cd ₂ OH ³⁺	8.2839E-13	6.7987E-13	-12.168
CdOH ⁺	8.4576E-10	8.2739E-10	-9.082
H ⁺	1.6201E-5	1.5849E-5	-4.8
OH ⁻	6.4943E-10	6.3533E-10	-9.197

Tableau IV.4: Différentes espèces d'ions Cd²⁺ existant dans l'eau (concentration calculées à partir du logiciel MINTEQ).

Les concentrations de cations divalents dans les solutions initiales ont été fixées à 1.79×10^{-4} mol/L. Dans le cas de cadmium, la forme prédominante en solution est l'entité Cd²⁺, bien qu'il existe d'autres formes cationiques et anioniques en solution mais ces dernières restent très faibles (voir tableau IV.4).

Du point de vue mécanistique, les nombreuses études d'adsorption des métaux divalents Me²⁺ sur les hydroxydes de fer suggèrent que les espèces cationiques tels que Pb (II), Zn (II) et Ni (II) forment des complexes bidentés à sphère interne avec le support suite à des attractions électrostatiques (Trivedi et al, (2004); Waychunas et al, (2002). L'intervention d'un processus d'échange d'ions à la surface de la ferrihydrite a aussi été mentionnée par Dyer et al. (2004).

Pour confirmer ces affirmations, l'étude des réactions entre métaux Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) et Zn (II) pris individuellement et les grains de brique recouverts de ferrihydrite (précipité à pH=7,40) a été réalisée en suivant l'évolution de la concentration de la solution à la sortie de la colonne des ions Me²⁺, Na⁺ et H⁺.

La figure IV.14 montre l'évolution des teneurs en ions Cd²⁺, Na⁺ et H⁺ présents dans l'effluent en fonction de volume filtré.

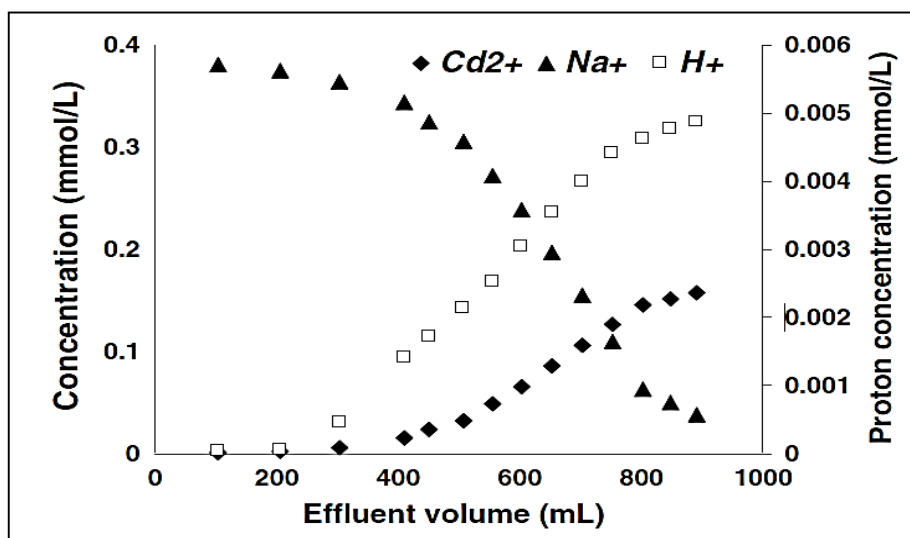
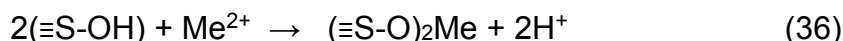
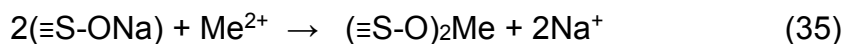


Figure IV.14: Evolution des concentrations des ions Cd^{2+} , Na^+ , H^+ dans l'effluent au cours d'une expérience d'adsorption de cadmium sur de la brique modifiée (ferrihydrite précipité à $\text{pH}=7.20$ masse brique 10g).

Au cours de l'expérience, on peut remarquer sur la Figure IV.14, que la quantité d'ions Na^+ libérée par le support, est égale à environ deux fois celle obtenue pour le cadmium (II) adsorbé c'est à dire:

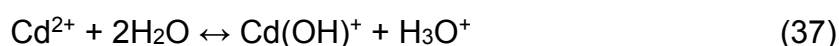
$$[\text{Na}^+]_{\text{relargué}} \approx 2 [\text{Cd}^{2+}]_{\text{adsorbé}} \quad (34)$$

Il faut noter qu'au cours du passage des solutions métalliques sur le support à travers la colonne, on observe également une diminution de pH indiquant la libération d'ions H^+ en plus des ions Na^+ selon les équations :



où "Me" est le métal étudié; et " $\equiv\text{S}$ " représente les sites actifs sur les grains de la brique possédant les fonctions OH à savoir: aluminol, silanol et oxyhydroxyde de fer (ferrihydrite). La même réaction stœchiométrique a été observée pour tous les métaux cationiques étudiés.

Notons que la réaction d'hydrolyse en solution aqueuse de Cd^{2+} :



explique la légère acidité des solutions de cadmium et la diminution du pH en fin d'adsorption (lorsque le Cadmium n'est plus adsorbé). Le Cadmium est un acide de Lewis de $\text{pK}_A = 8,5$ (Charlot, 1963). Au cours de l'adsorption de ce dernier, le pH de

l'effluent passe de 8 à 6,5. A pH = 8 (départ de l'expérience) et une concentration de Cd²⁺ de 1.7x10⁻⁴ mol/L, le cadmium n'est pas précipité. La spéciation en solution dans ces conditions donne les différentes espèces chimiques voir tableau IV.5 :

Composé pH=8	% total concentration	espèces
Cd ²⁺	99,25	Cd ²⁺
	0,744	CdOH ⁺

Tableau IV.5: Différentes espèces d'ions Cd²⁺ dans l'eau à pH=8 (calculs réalisés à partir de MINTEQ).

La réaction (36) produisant la libération d'ions H⁺ est beaucoup moins importante que celle (35) entraînant la libération d'ions Na⁺. Cette dernière est donc prédominante dans le processus d'adsorption.

Pour confirmer la réaction d'échange ionique, nous avons effectué une micro-observation de la surface des grains avant et après la filtration d'une solution de Cd (II) au moyen de la technique ESEM/EDS voir figure IV.15.

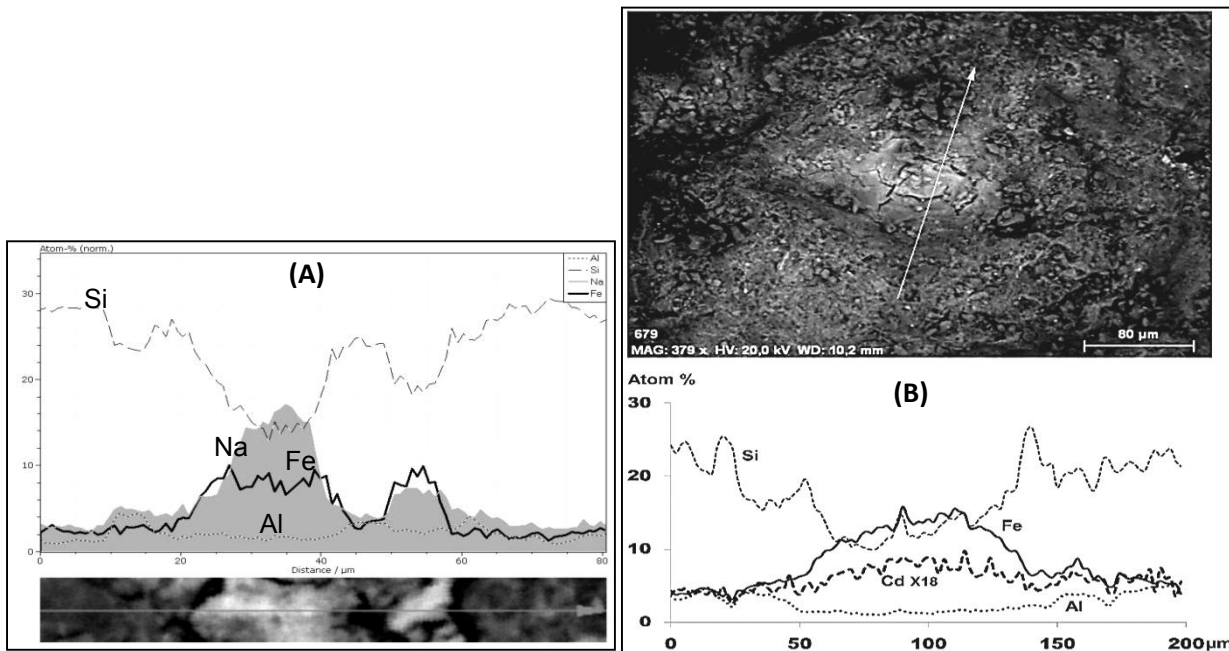


Figure IV.15: Analyse ESEM/EDS de grains de brique modifiée après contact avec une solution de Cadmium(II).

On observe clairement que les pics assignés au sodium [et présents avant la filtration voir figure IV.5 (A)] ont disparu après adsorption d'ion Cd²⁺ tandis que l'intensité du pic du cadmium a augmenté de manière significative sur la surface du support après filtration voir figure IV.15 (B). Le métal se dépose principalement sur les

sites riches en fer et loin des agrégats riches en silicium. Ces résultats confirment que l'adsorption des métaux se fait en majorité sur les oxyhydroxydes de fer déposés sur les grains de la brique par échange ionique avec le Na^+ selon la réaction (35).

Pour conforter ces résultats, nous avons focalisé nos analyses de surface sur les agrégats riches en fer avant et après la filtration.

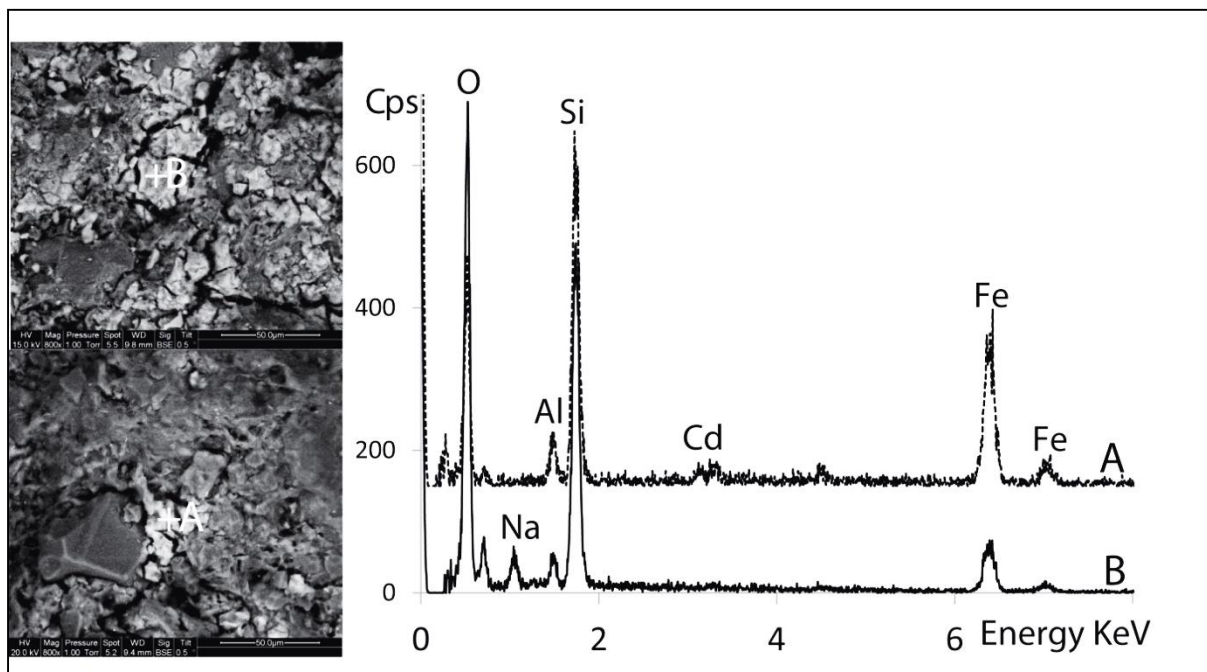


Figure IV.16 : Analyse ESEM/EDS d'agrégats de brique modifiée riches en oxyhydroxydes de fer.

On remarque qu'avant l'adsorption du métal les ions Na^+ sont localisés sur la brique et principalement sur la ferrihydrite voir figure IV.16 (B). Après addition de cation métallique (Cd^{2+}), les analyses nous ont permis de localiser le métal adsorbé principalement sur les sites contenant préalablement des atomes de sodium : $\equiv\text{S}-\text{ONa}$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment (figure IV.14) et permettent de confirmer la disparition des atomes de sodium à la surface de la brique par échange ionique avec le métal adsorbé selon la réaction (35). Des résultats similaires ont été obtenus pour le Zn (II), Cu (II), Ni (II) et Pb (II).

En conclusion, les sites riches en oxyhydroxydes de fer se sont avérés importants dans le processus d'échange ionique entre le sodium et le métal.

Pour mieux comprendre les interactions entre hydroxydes de la brique et les métaux, nous avons réalisé une étude RMN du matériau pour élucider la nature de la réaction entre les sites actifs avec Na^+ , H^+ et les métaux.

IV-2.3. Etudes RMN sur la nature des sites actifs de la brique en interactions avec les métaux

Nous avons montré précédemment que l'adsorption des métaux étudiés faisait intervenir les ions Na^+ et H^+ par l'intermédiaire d'un échange ionique avec le métal. Pour confirmer ces résultats, nous avons enregistré les spectres RMN MAS de ^{23}Na et de ^1H de la brique modifiée avant et après l'échange ionique en vue de nous renseigner sur l'environnement chimique des noyaux atomiques et leur implication dans le processus d'échange.

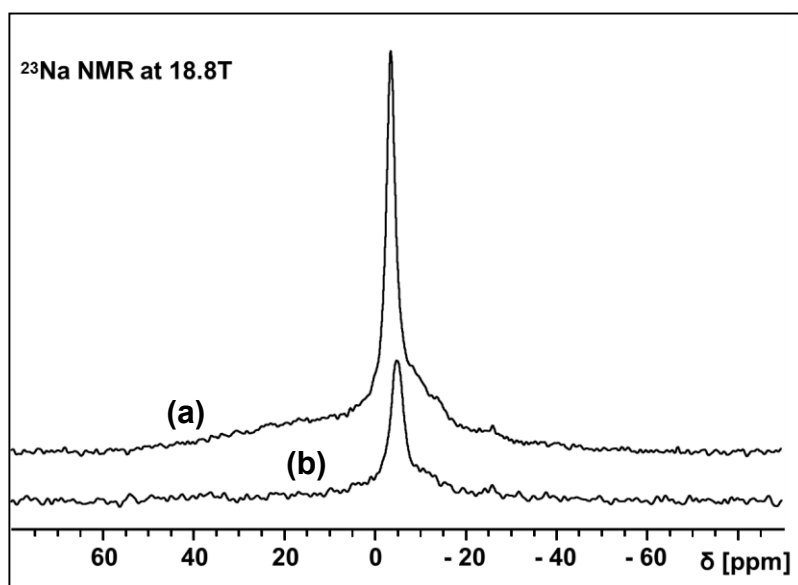


Figure IV.17: Spectres RMN du sodium présent dans la brique modifiée avant et après filtration d'une solution de cadmium(II) : $[\text{Cd(II)}]=1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

La figure IV.17(a) montre le spectre ^{23}Na de la brique recouverte de ferrihydrite. Le pic fin détecté qui a une valeur de déplacement chimique voisin de 0 ppm ($\delta^{23}\text{Na} = -3.5 \text{ ppm}$), montre que la fréquence de résonance de la raie correspond à un seul type de noyaux de sodium. Tous les atomes de sodium présentent le même environnement chimique identique et le signal de résonance est proche de celui observé pour les ions Na^+ en solution dans l'eau (Jakobsen et al, 1995; Kim et Kirkpatrick, 1997; Ohtaki et Radnai, 1993; Xue et Stebbins, 1993). Ces observations révèlent que les ions sodium dans la brique traitée sont complètement hydratés, et probablement sous la forme $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$, et forment des complexes de sphère externe (outer-sphere) monodentés avec les sites actifs (Kim and Kirkpatrick, 1997). Dans l'entité $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$, on peut constater que l'atome de sodium est entièrement entouré de molécules d'eau, donc les ions Na^+ de la brique peuvent être considérés comme ayant le même environnement chimique. De ce fait, les ions sodium Na^+ ne sont pas

en contact direct avec les atomes d'oxygène des sites de la brique : on aurait plutôt $\equiv\text{S-O}^- \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$, Les six molécules d'eau qui entourent un atome de sodium, l'empêche d'établir une liaison directe avec le site de surface du support. Cela s'explique par le fait que le sodium dans l'eau est un acide de Lewis très faible ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}(\text{OH}) + \text{H}^+$; avec une valeur de constante d'acidité $\text{pK}_A = 14.6$; (Charlot, 1963). Notons cependant, que l'énergie de déshydratation (ΔG_{deshyd}) des ions sodium solvatés est faible par rapport à celles des six métaux étudiés (Marcus, 1991). Donc une liaison ne pourrait s'établir entre l'atome hydraté et les sites actifs qu'après le retrait partiel ou total des molécules d'eau *via* une réaction de déshydratation. Cet aspect thermodynamique sera abordé dans la suite de ce chapitre.

Après la saturation de la colonne par les cations métalliques, le pic RMN ^{23}Na observé sur le spectre de l'adsorbant (voir figure IV.17 (b)) diminue significativement. Ceci s'explique par l'épuisement des sites ($\equiv\text{S}^-\text{Na}^+$) et une augmentation en surface des fonctions $(\equiv\text{S})_2\text{Me}$. Ces résultats permettent de démontrer l'implication des molécules d'eau dans le processus d'échange ionique qui a lieu après la déshydratation des cations divalents en interaction avec les sites de la brique.

Ainsi, pour comprendre l'implication des molécules d'eau dans la réaction, les spectres RMN MAS des protons présents dans la brique ont été réalisés : (i) brique imprégnés de ferrihydrite (voir figure IV.18 (a)) ceci avant ; (ii) après la saturation avec une solution de cadmium(II) sur colonne (voir figure IV.18 (b)) ; et finalement (iii) brique traitée en milieu HCl 6M à 90°C pendant 3heures (voir figure IV.18 (c)).

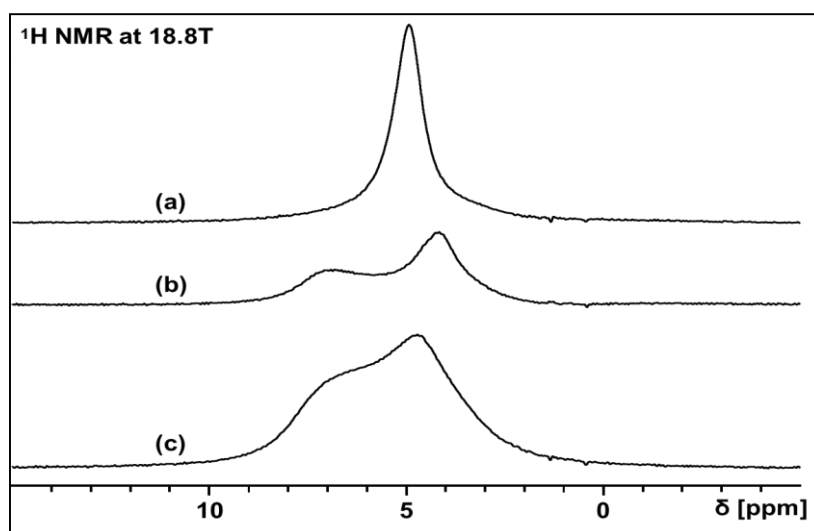


Figure IV.18: Spectres RMN des protons présents dans les échantillons de briques suivants : après dépôt de la ferrihydrite (a) ; après la filtration de Cd^{2+} (b) ; brique activée par HCl 6M à 90°C pendant 3 heures (c).

On observe sur la brique recouverte de ferrihydrite et avant la saturation un seul signal de proton ^1H assez large et centré à une valeur de déplacement chimique $\delta^1\text{H} = 4,8$ ppm, voir figure IV.18(a). Par contre pour le même matériel mais après saturation par Cd^{2+} , on observe deux signaux de RMN ^1H avec des intensités moins fortes et l'ensemble plus élargi voir figure IV.18(b). Ces mêmes pics sont observés sur le spectre RMN de la brique traitée par l'acide 6M avec néanmoins, des intensités plus fortes et plus élargies, voir figure IV.18(c). Cet élargissement est causé par une interaction dipôle-dipôle entre les protons de la brique. En se reportant à la littérature (Casanovas et al, 2000;. Jimura et Hayashi, 2012;. Kao et al, 2008;. Niknam et al, 2012;. Walia et al, 2013), les spectres RMN MAS du proton ^1H obtenus indiquent que les molécules d'eau interagissent avec les différents types de groupements hydroxyles à la surface de la brique en favorisant à la fois l'établissement et la rupture des liaisons hydrogènes. Le signal RMN observé sur la figure IV.18(a) représente la résonance magnétique moyenne des protons provenant des molécules d'eau en interaction avec les ions sodium solvatés et les groupes fonctionnels de la brique. Des études d'hydratation de matériaux poreux utilisant la RMN du proton (Walia et al., 2013) ont révélé que lorsque plusieurs protons d'eau sont impliqués dans une liaison hydrogène, le déplacement chimique ^1H s'approche de celui de l'eau physisorbée à la surface du matériau. Ce résultat s'accorde bien avec nos mesures RMN montrant que les protons des molécules d'eau adsorbée en surface de la brique donnent un seul pic centré à une valeur de déplacement chimique $\delta^1\text{H} = 4,8$ ppm voir figure IV.18(a).

Après la saturation de la colonne, le spectre RMN ^1H de l'adsorbant présente au moins deux signaux bien étalés, voir figure IV.18(b). Ces protons ont été attribués aux groupements silanols (Si-OH) et aluminols (Al-OH) : deux environnements chimiques présents à la surface de la brique. Cependant, le signal ^1H détecté sur le spectre (a) de la figure IV.18 avec un déplacement chimique $\delta^1\text{H}=4,8$ ppm, disparaît, et confirmant ainsi l'élimination de la couche d'hydratation des atomes de sodium. Quant aux molécules d'eau enveloppant le métal cationique, ils sont libérés selon la réaction (36) pour générer un complexe $(\equiv\text{SO})_2\text{Me}$ de sphère interne «inner-sphere» avec les sites actifs de la brique. Il s'en suit qu'après le remplacement des ions Na^+ , les métaux sont supposés être en contact direct avec les sites actifs du matériau. On remarque aussi que, l'allure du signal RMN ^1H sur le spectre de la figure IV.18(b) est

comparable à celui observé sur le spectre de la brique traitée par HCl 6M, voir figure IV.18 (c).

Pour résumer, la spectroscopie RMN du proton a permis de détecter : (i) la présence de molécules d'eau d'hydratation liées aux cations Na^+ dans la brique imprégnée de ferrihydrite ; et (ii) l'existence de protons provenant des groupements hydroxyles « silanol » et « aluminol » dans la brique recouverte de ferrihydrite et après saturation d'ions Cd^{2+} (comme ceux observés sur le spectre de la brique traitée en milieu acide).

Dehou (2012) a montré que la brique traitée en milieu acide présente plus de groupes hydroxyles en surface que dans la brique brute. Donc cette similarité montre la présence des groupes hydroxyles en surface après la saturation du support. Un autre signal ^1H autour de 5 ppm peut signifier la présence de molécules d'eau libres et/ou physisorbée à la surface de la brique traitée en milieu acide. L'adsorption des cations métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+}) sur la brique recouverte de ferrihydrite a également été suivie par la technique RMN et les résultats sont comparables à ceux obtenus pour le cadmium(II).

En résumé de paragraphe, l'adsorption des cations métalliques sur la brique se fait par échange ionique entre le métal Me^{2+} , le sodium Na^+ et le proton H^+ et par une intervention de molécules d'eau. Les spectres RMN MAS de ^{23}Na et ^1H ont montré l'importance des molécules de l'eau dans le processus : (i) formation de complexes de sphère externe, $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$; et (ii) génération de complexes de sphère interne $(\equiv\text{S}-\text{O})_2\text{Me}$. Ces derniers sont directement liés aux sites actifs de la brique $(\equiv\text{S}-\text{O}^-)$ pour former des composés stables.

Pour mieux interpréter les phénomènes d'adsorption, il est nécessaire de prendre en compte les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques des réactions hétérogènes impliquant à la fois les sites actifs présents à la surface de la brique avec les cations métalliques présents dans l'eau.

IV-2.4. Etudes cinétiques et thermodynamiques du processus d'adsorption des métaux sur la brique

Après avoir montré que la réaction d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de ferrihydrite se fait par échange ionique entre Me^{2+} , Na^+ et H^+ , nous abordons dans cette partie la cinétique et la thermodynamie du processus mis en jeu. A partir des états d'équilibre atteints dans le système hétérogène « eau-brique », nous

allons pouvoir identifier les paramètres contrôlant la cinétique des mécanismes réactionnels.

Les résultats cinétiques d'adsorption des cations métalliques ($\text{Me}^{2+} = \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) sur la brique sont comparés à ceux obtenus solutés ($\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) ceci en faisant référence à leurs propriétés physico-chimiques.

IV-2.4.1. Cinétique d'adsorption des métaux sur la brique modifiée

Les études cinétiques ont permis d'apporter des informations importantes sur : (i) l'étendue de la réaction selon les caractéristiques physico-chimiques du cation étudié ; (ii) le temps séjour minimal de soluté en contact avec l'adsorbant et (iii) les phénomènes de complexation. Les équations cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont permis d'exprimer la vitesse d'adsorption des métaux sur la brique modifiée.

IV-2.4.1.a. Equation cinétique de pseudo-premier ordre

L'équation cinétique de pseudo-premier ordre peut être présentée selon l'expression mathématique :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (38)$$

où Q_e (mg/g) représente la quantité de métal adsorbée à l'équilibre, Q_t (mg/g) est la quantité de métal adsorbée à l'instant t (min), et k_1 en min^{-1} est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre.

Pour prendre en compte la variable volume due aux différents prélèvements, la quantité du métal adsorbé Q_t en mg/g est déterminée en utilisant la formule :

$$Q_t = \frac{Q_{t-1} + (C_t - C_{t-1}) * V_t}{m} \quad (39)$$

Q_{t-1} quantité en (mg/g) de métal adsorbée sur les particules à l'instant $t-1$ par rapport à un prélèvement à l'instant t ;

C_t concentration du métal dans la solution à l'instant t (mg/L) ;

V_t volume de solution après le prélèvement effectué à l'instant $t-1$;

m masse de brique (en g).

En intégrant l'équation (28), on obtient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (40)$$

IV-2.4.1.b. Equation cinétique de pseudo-second ordre

Cette équation peut s'écrire :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (41)$$

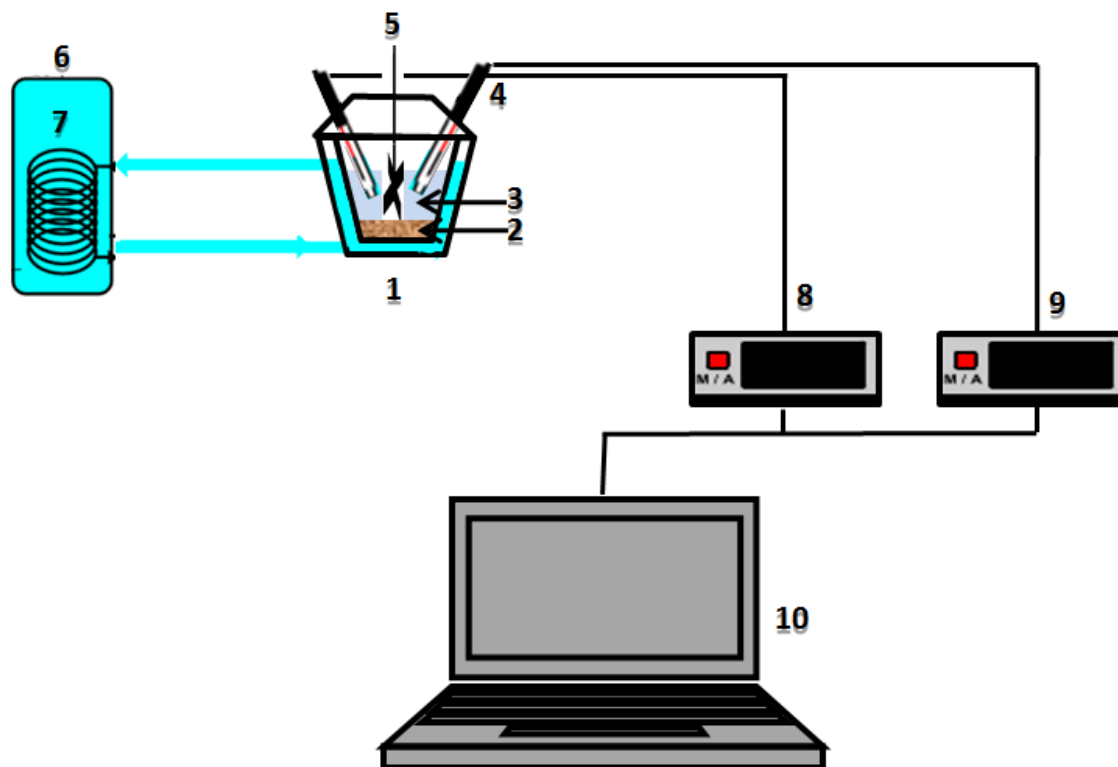
Où k_2 en (g/(mg.min)) est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre. En intégrant cette équation, on trouve :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (42)$$

L'étude de la cinétique d'adsorption permet la détermination de l'ordre de la vitesse de réaction d'adsorption du soluté sur le matériau « brique activée ».

IV-2.4.1.c. Expérimentation et interprétations des résultats

L'étude expérimentale de la cinétique d'adsorption des métaux a été réalisée en suivant l'évolution de la teneur en métal adsorbé sur le solide en fonction du temps et en fonction de la température. Pour cela, dans 100 ml de la solution de métal à une concentration 7.19×10^{-4} mol/L, on ajoute 1g de grains de brique avec dépôt de ferrihydrite de diamètre variant de 0,7 à 1,0 mm. L'adsorption du métal en solution se fait sous agitation lente à l'aide d'un agitateur à tige d'hélice fixe. Durant l'expérience la température a été contrôlée et le pH et la conductivité ont été mesurés en continu. 1 ml de surnageant a été recueilli à des intervalles de temps variant de 0 à 60 minutes et filtré à travers un filtre en nitrate cellulose de diamètre 0,45 μ m. Le dosage du métal dans le surnageant recueilli a été effectué par ICP- AES. La reproductibilité des mesures a été assurée en répétant trois fois les mêmes expériences dans des conditions expérimentales identiques.



- 1- Cellule thermostagée en verre avec circulation d'eau;
- 2- Support brique avec ferrihydrite ;
- 3- Solution métallique thermostatée avant ajout sur le support ;
- 4- Sondes de mesure de pH et de la conductivité ;
- 5- Agitateur à tige d'hélice ;
- 6- Thermostat ;
- 7- Eau thermostatée à la température fixée ;
- 8- pH-mètre méthrom 888_1 ;
- 9- conductimètre méthrom 856_1 ;
- 10- Logiciel de pilotage Tiamo.

Figure IV.19 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des études cinétiques d'adsorption

Les résultats cinétiques d'adsorption de chaque ion métallique ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales ; c'est à dire entre 0 et 60 min et à quatre températures différentes (20, 25, 30, 35 °C). Ces résultats nous ont permis : (i) d'évaluer le taux d'adsorption de chaque métal étudié sur le support en fonction de la température de la réaction, et (ii) d'obtenir des informations sur l'ordre de la vitesse de la réaction d'adsorption (Randelović, et al., 2012). Par exemple les courbes cinétiques relatives à l'adsorption du plomb(II) sur la brique modifiée (figure IV.20) montrent la variation de la concentration de Pb(II) sur les particules en fonction de temps à quatre températures allant de 20 à 35 °C.

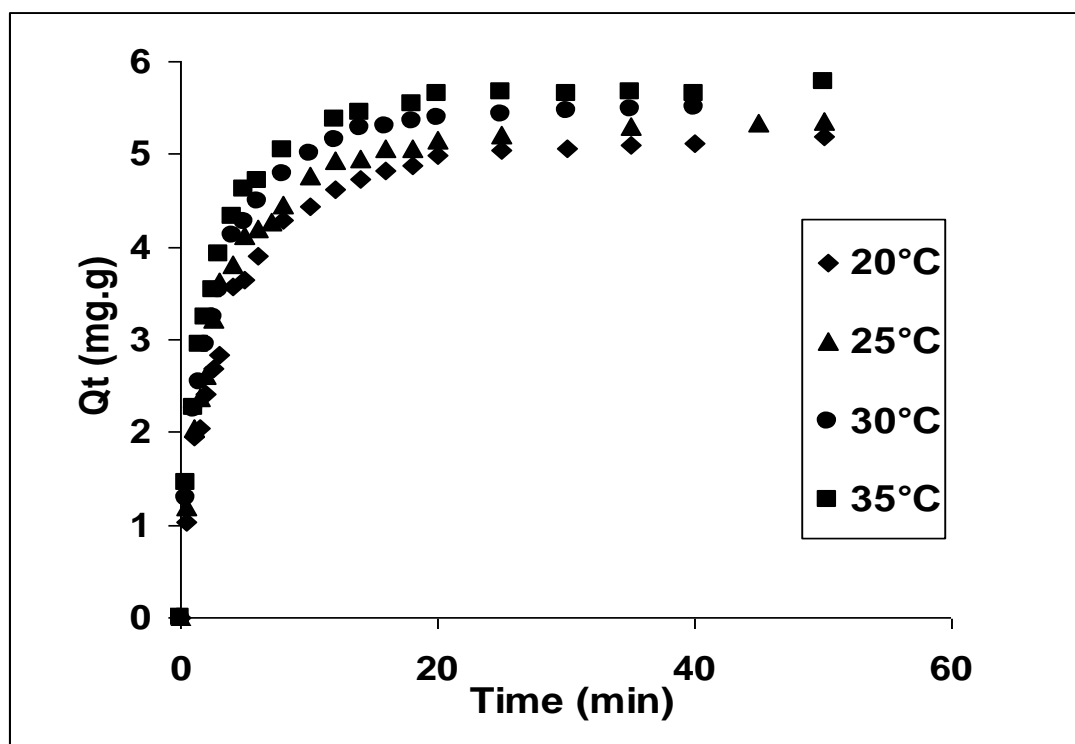


Figure IV.20: Effet de la température sur la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} sur des grains de briques modifiées en solution aqueuse.

Dans l'ensemble, nous observons que : (i) la vitesse d'adsorption au départ est très rapide ; (ii) la pente initiale très élevée indique une bonne affinité du plomb(II) avec les sites actifs de la brique ; (iii) les 20 premières minutes sont suffisantes pour atteindre l'état d'équilibre; et (iiii) l'élévation de la température conduit à une augmentation du taux d'adsorption de Pb(II), indiquant ainsi que le processus est endothermique. Les mêmes observations ont été faites lors des études cinétiques des métaux Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} et Zn^{2+} , ceci dans les mêmes conditions expérimentales (voir annexe 6). Le mécanisme de la réaction de surface entre soluté et les sites actifs de la brique a été testé en utilisant les deux équations cinétiques, à savoir le pseudo - premier ordre et le pseudo - second ordre.

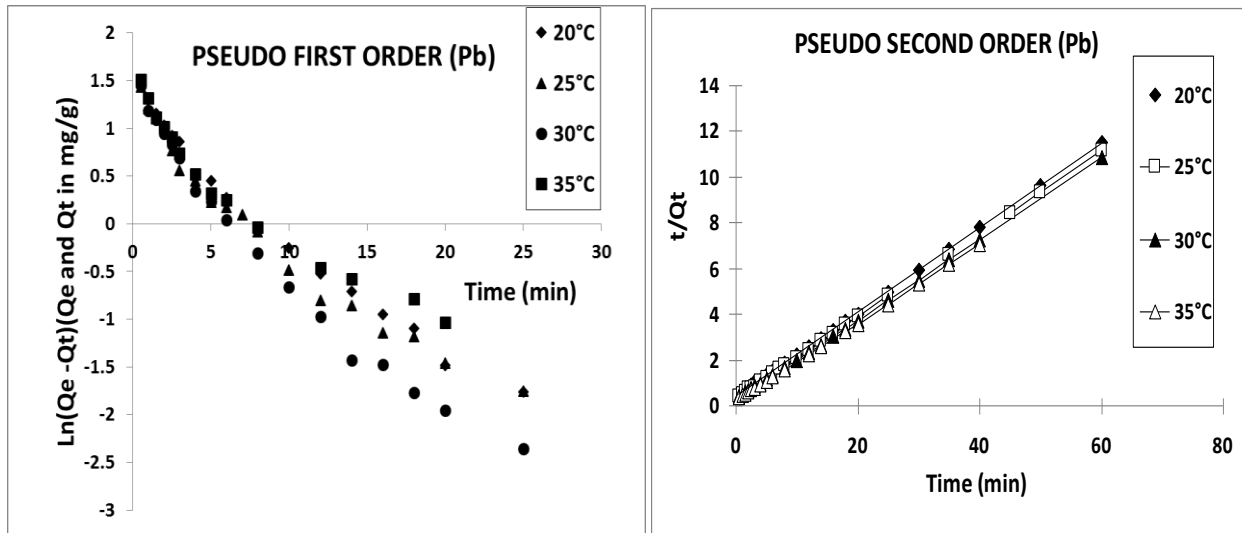
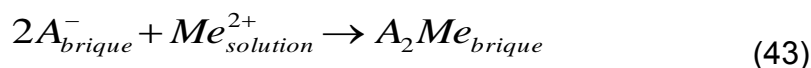


Figure IV.21: Modèles cinétique de Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption des métaux sur la brique modifiée.
 Q_e et Q_t (mg / g) sont respectivement les quantités de métal adsorbées à l'équilibre et au temps t (min).

On note sur les figures IV.21 que nos données expérimentales suivent très bien les deux modèles de cinétique appliqués à notre système ($R^2 > 0,90$). Mais cependant avec des coefficients de régression $R^2 > 0,998$ meilleurs si l'on admet des réactions de pseudo-second. De plus, si l'on considère le modèle mathématique de second-ordre, les valeurs expérimentales de la quantité de métal adsorbé à l'équilibre (Q_{exp}) sont plus proches des valeurs théoriques en comparaison avec celles obtenues par le modèle de premier ordre (voir tableau IV.6). Par conséquent, on peut admettre que le processus d'adsorption est contrôlé par une cinétique de pseudo-second ordre. Un tel modèle suppose alors que les cations divalent (Me^{2+}) sont adsorbés sur deux sites de sorption ($2A^-$) à la surface de la brique comme l'avaient déjà constatés Dehou et ses collaborateurs (2012c) pour les ions ferreux selon l'équation :



Les paramètres cinétiques calculés à partir des deux modèles théoriques et les valeurs des coefficients de régression sont donnés dans le tableau IV.6.

			Pseudo-Premier ordre				Pseudo-second ordre			
	T°K	pH _i	Q _{e.exp.} ($\mu\text{mol/g}$)	Q _{e.cal.} ($\mu\text{mol/g}$)	k ₁ (1/min)	R ²	Q _{e.cal.} ($\mu\text{mol/g}$)	k ₂ (g/(mg.min))	k ₂ (g/(mM.min))	R ²
Pb ²⁺	293	5.3	25.17	12.71	0.097	0.9507	26.1	0.085	17.637	0.9998
Cu ²⁺	294.2	5.51	21.72	16.43	0.19	0.9624	22.53	0.361	22.947	0.9992
Cd ²⁺	293.2	6.9	20.88	14.02	0.204	0.9926	21.46	0.255	28.608	0.9996
Zn ²⁺	295.1	6.49	17.27	10.26	0.16	0.9549	17.4	0.529	34.593	0.9993
Mg ²⁺	293.2	8.09	14.59	7.37	0.172	0.9437	14.97	2.073	50.379	0.9996
Sr ²⁺	294.8	8.69	9.91	9.5	0.3	0.9841	10.38	0.645	56.489	0.9976
Pb ²⁺	298	5.31	25.95	11.39	0.099	0.9532	26.65	0.107	22.233	0.9998
Cu ²⁺	298.2	5.47	24.07	15.65	0.136	0.9776	25.3	0.255	16.204	0.9993
Cd ²⁺	298.2	6.87	19.76	11.09	0.2	0.9612	20.14	0.286	32.111	0.9997
Zn ²⁺	298.5	6.5	16.3	12.86	0.174	0.9966	16.94	0.689	45.066	0.9993
Mg ²⁺	298.2	7.94	14.33	8.49	0.239	0.9084	14.84	2.211	53.743	0.9985
Sr ²⁺	300	8.58	10.7	7.22	0.262	0.9683	11.05	0.833	73.023	0.9989
Pb ²⁺	303	5.67	26.68	12.23	0.127	0.9483	27.41	0.119	24.719	0.9997
Cu ²⁺	303.2	5.42	22.23	15.76	0.218	0.9349	22.55	0.5	31.741	0.9991
Cd ²⁺	303.2	6.81	21.23	12.65	0.171	0.9694	21.26	0.319	35.904	0.9994
Zn ²⁺	303.3	6.53	16.81	11.99	0.197	0.9754	17.27	0.731	47.767	0.9996
Mg ²⁺	303.2	7.92	13.78	5.67	0.113	0.9052	13.71	3.006	73.056	0.999
Sr ²⁺	303.2	8.55	9.56	9.98	0.332	0.9891	11.25	0.759	66.539	0.9981
Pb ²⁺	308	5.71	27.33	15.86	0.122	0.9341	28.63	0.131	27.102	0.999
Cu ²⁺	308.2	5.39	21.52	11.33	0.11	0.8997	20.96	0.438	27.808	0.9974
Cd ²⁺	308.2	6.78	21.53	11.75	0.201	0.9669	22.11	0.356	39.996	0.9997
Zn ²⁺	308.2	6.57	18.21	8.74	0.205	0.959	18.64	0.826	53.997	0.9997
Mg ²⁺	308.2	7.87	13.67	11.01	0.688	0.8798	13.67	3.442	83.648	0.9996
Sr ²⁺	308.3	8.47	9.85	9.64	0.381	0.9992	10.15	1.001	87.734	0.9987

Tableau IV.6: Les paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre déterminés à des températures de réaction différentes.
pH_i est la valeur «initiale» de pH mesurée au début de la réaction.

IV-2.4.2 Isotherme d'adsorption

Les modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption selon LANGMUIR et FREUNDLICH permettent de déterminer la capacité maximum d'adsorption du support.

IV-2.4.2.a Isotherme de LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir suppose que tous les sites d'adsorption en surface ont une affinité égale avec le soluté et un site de sorption n'affecte pas l'adsorption d'un

autre site adjacent (Langmuir, 1918). Langmuir suppose que l'adsorption se fait sur une surface homogène (elle a lieu sur des sites équivalents) et que la saturation est atteinte lorsque les solutés remplissent tous les sites. L'équation de Langmuir peut être écrite comme :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (44)$$

Où Q_e : est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

Q_{\max} : capacité maximale d'adsorption sur une monocouche de l'adsorbant (en mg/g) ; C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre en (mg/L) ;

b : constante d'adsorption de LANGMUIR liée à la température et à l'énergie d'adsorption en (L/mg).

Pour déterminer les constantes b et Q_{\max} , l'équation (35) peut être transformée comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{b Q_{\max} C_e} \quad (45)$$

Les valeurs des constantes b et Q_{\max} peuvent être obtenues en traçant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ à partir des données expérimentales. Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées au moyen de la constante R_L , appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre de LANGMUIR. R_L permet de prédire si l'adsorption est favorable ou non, et est calculée suivant l'équation (Hall et al, 1966.):

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (46)$$

b : constante d'adsorption de LANGMUIR liée à l'énergie d'adsorption en (L/mg) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat en (mg/L).

Selon la de R_L le processus d'adsorption est:

- Irréversible $R_L = 0$
- Favorable $R_L < 1$
- Linéaire $R_L = 1$
- Défavorable $R_L > 1$

IV-2.4.2.b Isotherme de FREUNDLICH

Le modèle d'isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906) décrit l'équilibre d'adsorption des solutés sur des surfaces hétérogènes de solide contrairement à LANGMUIR. Ce modèle permet de supposer l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption à la surface hétérogène du support solide et que l'adsorption des solutés peut se faire en multicouches. Le modèle est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (47)$$

Où K_F et n sont des constantes de Freundlich liés respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption de l'adsorbant. L'équation (38) peut être linéarisée en prenant l'expression logarithmique :

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \left(\frac{1}{n}\right)\text{Log}C_e \quad (48)$$

A partir des données expérimentales K_F et n ont été calculés à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine des droites obtenues en traçant $\text{Log}Q_e$ en fonction de $\text{Log}C_e$. K_F est une constante liée à la capacité d'adsorption. C_e est souvent exprimée en mg.L^{-1} et Q_e en mg.g^{-1} . La relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (Q_{\max}) est donnée par:

$$K_F = \frac{Q_{\max}}{C_0^n} \quad (49)$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (HAMDAOUI et NAFFRECHOUX, 2007a) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) et faible si $n > 1$. La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » comme le facteur d'hétérogénéité.

Pour compléter l'étude cinétique, nous avons réalisé à température ambiante les expériences d'isothermes d'adsorption des métaux étudiés sur la brique modifiée.

IV-2.4.2.c. Expérimentation et interprétation des résultats

Les expériences d'isothermes d'adsorption ont été réalisées dans dix flacons de 100 mL et sous agitation lente. Chaque flacon contient 1 g de grains de brique dans

lesquels ont été ajoutés 50 mL de solution métallique en faisant varier la concentration de $1,15 \times 10^{-4}$ à $7,80 \times 10^{-4}$ mol/L. Ces flacons ont été placés sur un agitateur mécanique orbital (Modèle: IKA Labortechnik KS250 de base) et agités lentement à une vitesse de 120 tr/minute. Les expériences d'isothermes d'adsorption ont duré une nuit bien qu'un temps de réaction de 4 heures à une température de $17 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ soit suffisant pour que le système atteigne l'équilibre. Les suspensions ont été filtrées et les solutions récupérées ont été analysées en utilisant un spectromètre ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique à plasma couplage inductif; Modèle: Varian vue axiale Pro) afin de déterminer les concentrations de cations restant en solution à l'équilibre. Il convient de noter que toutes ces expériences ont été entreprises au moins trois fois et les données ont été moyennées.

A partir des résultats expérimentaux, les isothermes de Freundlich et Langmuir ont été calculés et ont permis de déterminer la capacité théorique maximale d'adsorption de chacun des métaux étudiés. L'analyse de ces données nous ont aussi permis d'identifier le modèle mathématique auquel obéit cette sorption. Les résultats des essais obtenus sont présentés sur la figure IV.22.

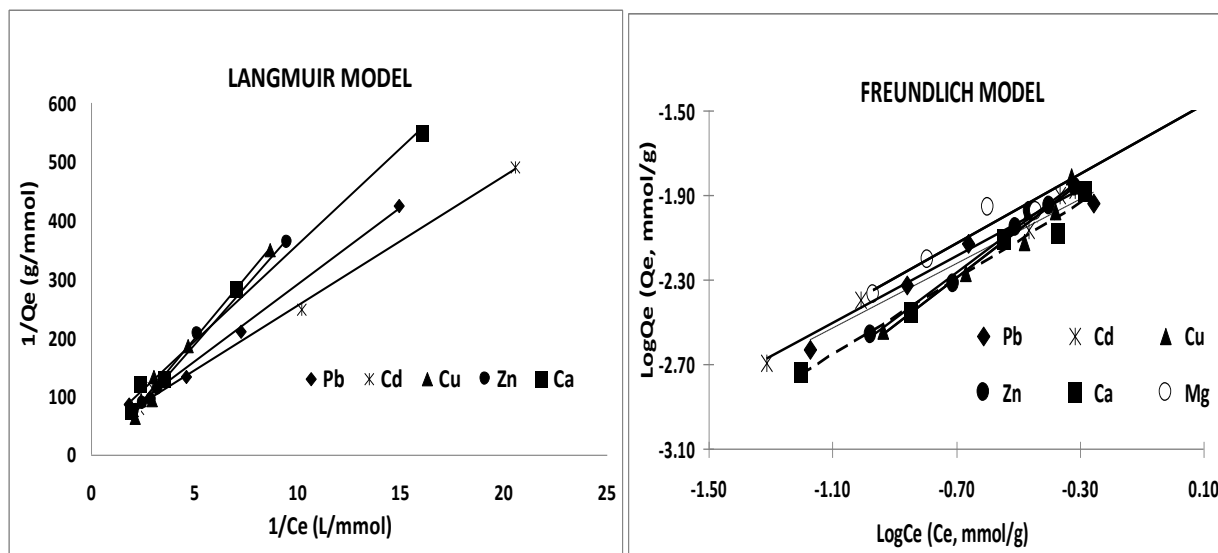


Figure IV.22: Isothermes d'adsorption de cations bivalents sur la brique modifiée en appliquant les modèles théoriques de Langmuir et de Freundlich à la température ambiante

A partir du traitement mathématique des différentes droites obtenues sur la figure IV.22 l'isotherme de Langmuir semble plus représentatif de la réaction d'adsorption des métaux étudiés que celui de Freundlich, en raison de meilleurs coefficients de régression : $R^2 > 0,997$ (tableau IV.7). En conséquence, ce procédé d'adsorption

suppose que l'adsorption se ferait en monocouche sur les sites actifs de la brique et qu'il n'y aurait pas d'interactions entre les solutés adsorbés.

Les valeurs des paramètres des deux isothermes sont reportées dans le tableau IV.7.

	Isotherme de LANGMUIR				Isotherme de FREUNDLICH		
	Q_{max} $\mu\text{mol/g}$	b L/mg	R_L	R^2	K_F mg/g	n	R^2
Cu^{2+}	100.5	0.0029	0.86-0.94	0.9968	0.1781	0.8994	0.9611
Zn^{2+}	79.5	0.0063	0.83-0.95	0.9849	0.1879	0.9158	0.9691
Pb^{2+}	37.0	0.0050	0.55-0.89	0.9943	0.3198	1.3098	0.9677
Ca^{2+}	27.1	0.0286	0.60-0.92	0.9917	0.2229	1.1173	0.9772
Cd^{2+}	24.0	0.0815	0.41-0.85	0.9968	0.5521	1.6804	0.9848
Mg^{2+}	22.1	0.0935	0.45-0.75	0.983	0.2707	1.2143	0.9035

Tableau IV.7: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'absorption de cations divalents sur la brique modifiée à température ambiante.

La capacité d'adsorption maximale des métaux Q_{max} , obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir diminue dans l'ordre suivant: $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Mg(II)}$. Cet ordre a été trouvé être différent de celui obtenu lors des expériences en colonne. Des phénomènes physico-chimiques dépendant des caractéristiques d'hydrolyse des cations métalliques sont en effet impliqués dans notre système et de ce fait compliquent l'interprétation du présent classement.

Les paramètres de Langmuir et Freundlich R_L et n nous ont permis apporter des informations sur la faisabilité du processus d'adsorption. En effet, le fait que toutes les valeurs de R_L obtenues pour l'adsorption des éléments cationiques sont comprises entre 0,41 à 0,95 (voir le tableau IV.7) implique que le procédé d'adsorption est favorable pour tous les métaux. Quant aux valeurs n de 0.5 à 1.6 elles indiquent plutôt un processus d'adsorption évoluant moyennement.

Nous avons comparé nos valeurs de capacités maximales d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de ferrihydrite avec celles d'adsorbants cités dans la littérature (voir le tableau IV.8). Toutefois, il convient de noter qu'en raison des conditions expérimentales appliquées, la comparaison directe avec d'autres données publiées doivent être prise avec précaution.

Adsorbants	Supports solides	Métaux adsorbés	Capacités d'adsorption mmol/g
Oxyde de fer	Alumina	Pb	Pb (0.14)
	Bentonite	Pb	Pb (0.107)
	Sable	Cu ; Pb	Cu (0.004) ; Pb(0.006)
	Sable	Cu	Cu (0.032)
	(ferrugineuse)	Cu ; Cd ; Pb	Cu (0.27); Cd (0.13); Pb (0.21)
	Boues d'épuration	Cu ; Cd ; Pb	Cu (0.053); Cd (0.038); Pb (0.039)
	Gel de silice Sepiolite	Pb	Pb (0.366)
Goethite	Sable	Cd; Pb	Cd (0.006); Pb (<0.001)
	Sable (quartz)	Cd	Cd (0.002)
	Clinoptilolite	Cu; Pb Cu; Zn	Cu (0.004); Pb (0.006) Cu (0.5); Zn (0.2)
Oxyde ferrique hydraté	Polyacrylamide	Cd; Pb	Cd (1.309); Pb (1.020)
Hydroxyde de Fe, Mg	Bentonite	Pb	Pb (0.463)
Ferrihydrite	Brique activée (*)	Fe(II) eau Bangui (§)	Fe (0.015)
	Brique activée (*)	Ca; Cd; Cu; Mg; Pb; Zn	Ca (0.037); Cd (0.024); Cu (0.100); Mg (0.022); Pb (0.037); Zn (0.079)

Tableau IV.8 : Comparaison des capacités d'adsorption de la brique avec celles reportées dans la littérature pour les oxydes de fer.

(O. Allahdin et al., 2013; Y. H. Huang et al., 2007; E. Eren et al., 2009; C.H. Lai et al., 2001; N. Boujelben et al., 2009; T. Phuengprasop et al., 2011; F. Unob et al., 2007; E. Eren et al., 2011; C.H. Lai et al., 2001; C.H. Lai et al., 2002, C.H. Lai et al., 2001; M.K. Doula et al., 2009; G.N. Manju et al., 2002; M. Randelović et al., 2012)

Globalement, on peut remarquer que la brique utilisée dans ce travail possède de meilleures caractéristiques d'adsorption que le sable avec dépôt d'oxydes de fer (voir le tableau IV.8). Selon ces auteurs (cités ci-dessus), les valeurs de Q_{max} sont fortement dépendantes de la teneur en oxyde de fer sur la brique. Ainsi Q_{max} pourrait atteindre des valeurs jusqu'à 100 fois supérieures à celles obtenues dans ce travail, si la quantité de ferrihydrite adsorbée était plus élevée, en utilisant par exemple une granulométrie plus petite.

IV-2.4.3 Etudes thermodynamiques et implication des forces électrostatiques à l'interface 'solide-liquide'

La réaction hétérogène à l'interface « solide-liquide » conduit à un équilibre entre une réaction d'adsorption et une réaction inverse de désorption. Ce phénomène est contrôlé par la thermodynamie. Nous avons tenté d'aborder aspects thermodynamiques relatifs aux échanges entre solutés et la brique recouverte de la

ferrihydrate. Ces réactions font intervenir dans une première étape une activation qui conduit à la formation de réactifs intermédiaires. Elles nécessitent généralement un apport d'énergie supplémentaire appelée énergie d'activation avant de former des complexes stables. Dans cette partie nous avons d'abord abordé une étude sur les caractéristiques énergétiques du processus d'adsorption des cations métalliques sur la brique modifiée.

IV-2.4.3.a. Energies d'activation du processus d'adsorption

D'après la loi cinétique d'Arrhenius, la vitesse de la cinétique d'adsorption (k) est reliée à l'énergie d'activation (E_a), et donc la connaissance de ces paramètres permet de calculer :

- la variation d'enthalpie d'activation (ΔH_a)
- la variation d'entropie d'activation (ΔS_a),
- la variation d'énergie d'activation de Gibbs (ΔG_a) est atteinte à partir de l'enthalpie et de l'entropie d'activation suivant l'équation (52).

Dans la section (IV-2.4.2.c), nous avons montré que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est celui qui s'applique le mieux à nos données expérimentales. La constante de vitesse, k_2 , obtenue à partir de ce modèle a donc été utilisée dans l'équation d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation:

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (50)$$

où A et E_a sont respectivement le facteur d'Arrhenius et l'énergie d'activation ; R et T sont respectivement la constante des gaz parfaits $8.314\text{J}/(\text{mol.K})$ et la température absolue ($^\circ\text{K}$). L'énergie d'activation est obtenue à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln(K_2)$ versus $1/T$.

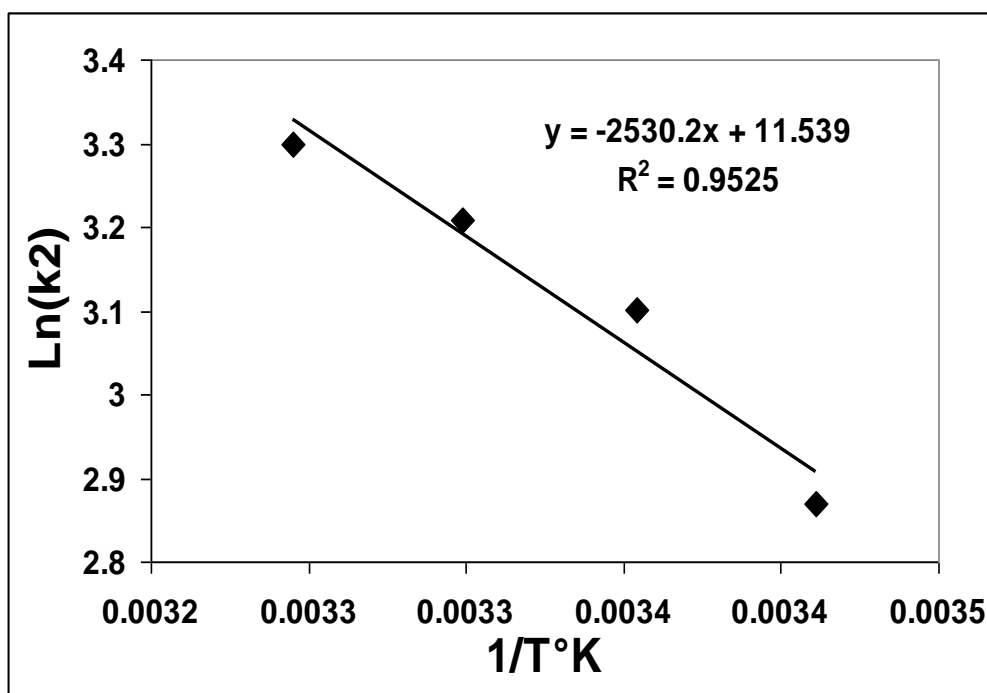


Figure IV.23 : Vérification de la théorie d'Arrhenius en étudiant la variation de $\text{Ln}(K_2)$ en fonction de $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$), k_2 en $\text{g}/(\text{mM}\cdot\text{min})$ représente la constante cinétique pseudo-second ordre de la réaction d'adsorption de $\text{Pb}(\text{II})$ sur la brique modifiée.

A partir de la pente et de l'intersection de la droite, les énergies d'activation (E_a) des réactions d'adsorption des différents métaux sur les grains de brique ont été étudiées. Nous avons évalué l'enthalpie (ΔH_a) et l'entropie (ΔS_a) des réactions d'activation en utilisant l'équation d'Eyring qui découle de la théorie des complexes activés:

$$\text{Ln}\left(\frac{k_2}{T}\right) = \text{Ln}\left(\frac{k_B}{h}\right) - \frac{\Delta H_a}{RT} + \frac{\Delta S_a}{R} \quad (51)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1.38063 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), h est la constante de Planck ($6.62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$). La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant $\text{Ln}(k_2/T)$ en fonction de $1/T$, ont été utilisées pour calculer les paramètres thermodynamiques ΔH_a et ΔS_a .

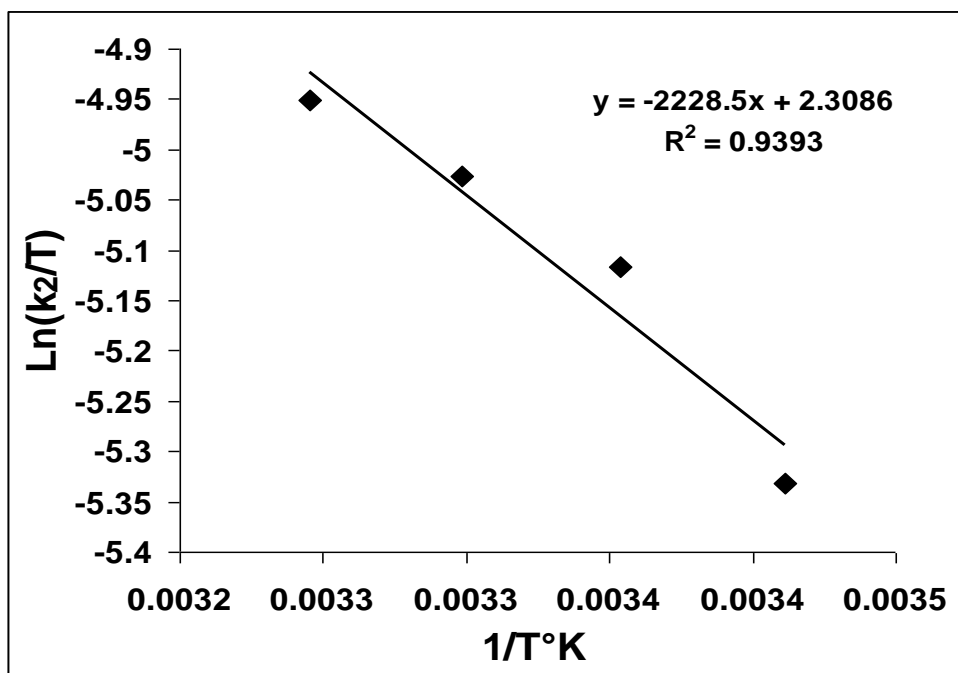


Figure IV.24: Vérification de l'équation d'Eyring en traçant $\ln(k_2/T)$ en fonction de $1/T$ (k_2 en $\text{g}/(\text{mM}\cdot\text{min})$ représente la constante cinétique pseudo-second ordre de la réaction d'adsorption de Pb(II) sur la brique modifiée.

L'énergie libre d'activation de Gibbs (ΔG_a) peut être exprimée en fonction de l'enthalpie et de l'entropie d'activation par l'équation suivante:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \quad (52)$$

Les paramètres thermodynamiques d'activation de la réaction d'adsorption de métaux à différentes températures sont regroupés dans le tableau IV.9.

	E_a	ΔH_a	ΔS_a	ΔG_a (293°K)	ΔG_a (298°K)	ΔG_a (303°K)	ΔG_a (308°K)
	kJ/mol	kJ/mol	$\text{J}(\text{mol}\cdot\text{K})$	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
Pb^{2+}	20.997	18.510	-178.40	70.781	71.673	72.565	73.457
Cu^{2+}	20.919	18.416	-168.53	67.795	68.638	69.480	70.323
Cd^{2+}	16.769	14.271	-184.11	68.214	69.135	70.056	70.976
Zn^{2+}	23.281	20.768	-155.83	66.426	67.205	67.984	68.763
Mg^{2+}	27.588	25.108	-153.46	70.072	70.839	71.606	72.373
Sr^{2+}	21.522	19.017	-160.45	66.029	66.831	67.633	68.436

Tableau IV.9 : Paramètres thermodynamiques obtenus lors des études des cinétiques d'adsorption des métaux sur la brique imprégnée de ferrihydrite.

Les valeurs positives de E_a suggèrent que l'augmentation de la température favorise le processus, ceci est aussi confirmé par les valeurs positives de ΔH_a (de 14 à 21 kJ/mol) qui montrent que la réaction de formation de complexes activés consomme de l'énergie et de ce fait est endothermique. L'entropie d'activation négative (allant de -153 à -178 ca J/(mol.K) montre que :

- (i) au début de la réaction, la cinétique d'adsorption des métaux est contrôlée principalement par des phénomènes d'attraction électrostatique avant tout changement chimique ou structural à la surface du solide induit par la fixation des métaux (Y. Li et al., 2088) ;

- (ii) les ions métalliques sont adsorbés sur la surface de la brique par l'intermédiaire de la formation de complexes activés (composés intermédiaires) selon un mécanisme associatif (M. Mohapatra et al., 2009 ; K.G. Scheckel et al., 2011 ; M. Dogan et al., 2003).

Il faut noter que l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a peut être obtenue à partir de la constante de la vitesse cinétique (k) par l'équation de la théorie des complexes activés (connue également sous le nom d'équation Eyring-Polanyi):

$$k = CT \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \quad (53)$$

Où C est une constante.

Les valeurs d'énergie libre ΔG_a ont été trouvées positives et varient de 60 à 71 kJ/mol à 298°K (voir Tableau IV.9). $\Delta G_a > 0$ suggèrent que les réactions de formation de complexes intermédiaires activés sont non spontanées. Des valeurs similaires de ΔG_a ont été trouvées pour les adsorptions de métaux (L. Largitte et al., 2014) ou transformations géochimiques (A. L. Petrou et al., 2012).

Des études récentes ont montré que des énergies d'activation à l'interface solide liquide variant entre ~ 5 à ~ 40 kJ/mol sont indicateurs de réactions d'adsorption de type physisorption, alors que celles variant de ~ 40 à ~ 800 kJ/mol sont attribuées aux réactions d'adsorption de type chimisorption (R.I. Unuabonah et al., 2007 ; A. Ozcan et al., 2007 ; H.K. Boparai et al., 2011). Toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) obtenues sont positives et inférieures à 40 kJ/mol. Ces valeurs montrent donc que les énergies des barrières de réactions (ou barrières de potentiels) sont faibles et

qu'il s'agit d'une adsorption du type physisorption (R.I. Unuabonah et al., 2007 ; A. Ozcan et al., 2007; Özcan, E.M et al., 2006). La physisorption nécessite peu d'énergie pour se réaliser, alors que la chimisorption a besoin d'énergie plus élevée. Ainsi l'énergie nécessaire à l'association entre ions dans l'eau et sites sur la brique est suffisante par physisorption comme réaction intermédiaire dans le processus d'adsorption, supplantant ainsi la chimisorption (Y. Li et al., 2008).

IV-2.4.3.b. Détermination des paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption

Lorsque l'état d'équilibre de la réaction d'adsorption est atteint, c'est-à-dire lorsque la teneur du soluté adsorbé sur la brique est en équilibre avec la teneur résiduelle dans la phase liquide, on peut définir un paramètre K_D comme étant le coefficient de distribution du soluté en équilibre entre la solution (phase liquide) et l'adsorbant (phase solide). A l'équilibre K_D est donné par le rapport :

$$K_D = \frac{C_{ads}}{C_{eq}} \quad (54)$$

C_{ads} représente la quantité de soluté adsorbée sur la brique à l'équilibre et C_{eq} la concentration de soluté en solution à l'équilibre (A. Özcan, et al., (2006) ; T.S. Anirudhan, et al., 2008 ; S. Liang et al., 2010 ; M.Mohapatra et al., 2007 ; M. Mohapatra et al., 2009).

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° , la variation de l'entropie standard ΔS° et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° de la réaction d'adsorption de chaque métal sur la brique sont liés au coefficient de distribution de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (55)$$

Les interceptions de la droite obtenue en traçant $\ln K_D$ en fonction de $1/T$, permettent de déterminer les enthalpies (ΔH°) et les entropies (ΔS°) des différentes réactions entre solutés étudiés et brique modifiée dans l'eau.

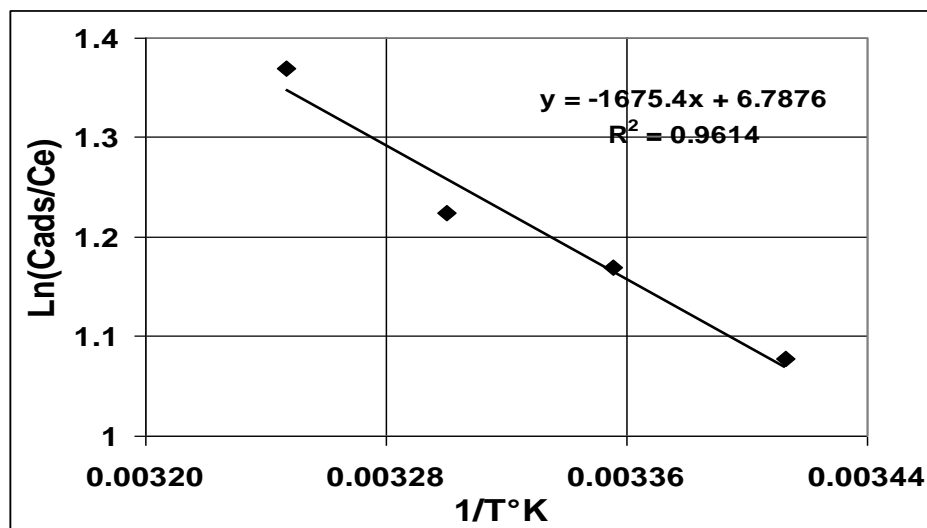


Figure IV.25: Ln (KD) en fonction de 1/T (°K), où KD représente le coefficient de distribution du plomb (II) entre la brique et la solution à l'état d'équilibre.

Pour chaque métal étudié, nous avons tracer $\text{Ln}K_D$ ou $\text{Ln}(C_{\text{ads.}}/C_{\text{eq.}})$ en fonction $1/T$, nous avons obtenu une ligne droite avec un coefficient de régression $R^2 > 0,90$ (figure IV.25), la droite obtenue dans le cas du plomb(II). A partir des intersections et de la pente de la droite, nous avons déterminé la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) ces deux paramètres permettent ensuite de calculer (à 298°K) l'énergie libre de Gibbs Helmholtz ΔG° à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (56)$$

Les paramètres thermodynamiques des différentes réactions entre les métaux (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} et Zn^{2+}) et la brique recouverte d'oxyhydroxydes de fer dans l'eau, ont été évalués et reportés dans le tableau IV.10.

METAUX	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J/(mol.K)	ΔG° 298K (kJ/mole)
Cd^{2+}	----	----	-5.940
Cu^{2+}	+8.838	+34.16	-1.342
Pb^{2+}	+13.929	+56.43	-2.887
Sr^{2+}	+46.553	+178.28	-6.574
Zn^{2+}	+17.295	+62.81	-1.422

Tableau IV.10: Paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption de métaux divalents sur les grains de briques modifié dans l'eau à 298 ° K.

Les données énergétiques obtenues dans le tableau IV.10 confirment la faisabilité de la réaction d'adsorption d'un point de vue thermodynamique. Notons que la variation d'énergie libre d'un système liquide-solide est estimée entre -20 et 0 kJ/mol dans le cas de la physisorption, tandis qu'elle varie de -80 à -400 kJ/mol dans le cas de la chimisorption (A. Özean et al., 2006 ; M.J. Jaycock et al., 1981). Dans cette étude l'énergie libre de Gibbs ΔG° des processus d'adsorption des métaux sur la brique varie de -1,4 à -5,31 kJ/mol (voir le tableau IV.10). Par conséquent, le mécanisme d'adsorption se fait plutôt par physisorption, en accord avec nos résultats décrits ci-avant. Ce mécanisme physique d'adsorption fait intervenir les forces électrostatiques entre les métaux (charge positive) et les sites actifs de la brique (charge négative). Nous avons également remarqué que la variation d'énergie libre diminue avec l'augmentation de la température, ce qui a pour effet d'augmenter la quantité de métal adsorbée.

En outre, les valeurs positives de la variation d'enthalpie confirment que le procédé d'adsorption des métaux est endothermique. La grandeur des ΔH° obtenus peut également donner une idée sur le type de sorption mis en jeu dans notre système. En effet, les forces de liaison de chimisorption sont généralement de l'ordre de 84 à 420 kJ/mol, alors que celles de physisorption sont < 84 kJ/mol (C.Y. Kuo et al., 2008 ; S. Chen et al., 2010). Nos valeurs de ΔH° obtenus varient de 13,9 à 52,9 kJ/mole, et confirment donc que les ions métalliques sont adsorbés sur la brique recouverte de ferrihydrite par un processus impliquant la physisorption.

Quant aux valeurs positives de ΔS° (voir Tableau IV.10), elles indiquent une augmentation de degré de liberté de l'adsorbat lors de son adsorption à l'interface solide-liquide suite à des modifications structurales. L'élévation d'entropie est supposée se produire lorsque les molécules d'eau des ions métalliques hydratés à la surface d'adsorbant ont été libérées au cours de la migration des solutés vers les sites de la brique. Ces réactions engendrent un changement structural et conduisent à la formation de complexes ou à la génération de solutions solides : $(Me^{2+})_x(Fe^{3+})_yOOH$.

IV-2.4.4 Interprétation du processus d'adsorption des métaux sur la brique recouverte de ferrihydrite

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que, l'adsorption des éléments métalliques étudiés suit l'isotherme de Langmuir et leur cinétique d'adsorption correspond à un pseudo-second ordre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° et ΔH° obtenues suggèrent que l'adsorption des métaux sur la brique nécessite de l'énergie et se fait plutôt par un processus de physisorption, par le biais des forces électrostatiques. Ces dernières interviennent grâce aux sites chargés à la surface négative. Cependant, les sites de la brique peuvent aussi être chargés négativement ou positivement par déprotonation ou protonation de groupements «-OH» à des proportions qui dépendent du pH du milieu et du PZC de la brique (voir chapitre V). Les groupes amphotères ($\equiv\text{S-OH}$) à la surface du support représentent des sites actifs pouvant être en équilibre chimique avec les métaux en solution au cours d'une adsorption partielle et spécifique sur les grains de briques selon les équations suivantes :

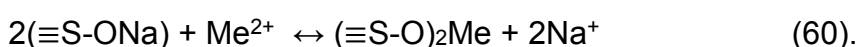
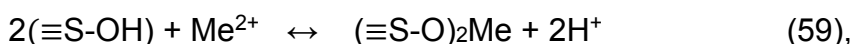


En outre, l'interaction des cations métalliques (Me^{2+}) avec les sites actifs de la brique avec dépôt de ferrihydrite ($\equiv\text{S-OH}$) entraîne la formation de complexes à sphère interne (O. Allahdin et al., 2014). Comme observé pour la kaolinite (X. Gu et al., 2004) qui contient également des groupes $\equiv\text{Si-OH}$ et $\equiv\text{Al-OH}$, les sites les plus probables avec lesquels les ions métalliques forment des complexes à sphères internes sont chargés négativement (sites de surface, $\equiv\text{SO}^-$). Les ions Me^{2+} éliminés de la solution par l'adsorbant entraîne une diminution de pH de la solution selon les réactions ci-dessous (O. Allahdin et al., 2013 ; 2014). Cependant, l'augmentation de la concentration en H^+ reste largement faible pour compenser la balance ionique et électrique de la réaction d'échange d'où le rôle primordial des ions Na^+ dans ce processus (O. Allahdin et al., 2013 ; 2014).

En effet, nous avons déjà montré que le traitement chimique de la brique (une activation des grains par HCl (protonation) suivi d'un dépôt de ferrihydrite par précipitation de Fer(III) avec NaOH (déprotonation)) conduit à :

- (i) un faible nombre de sites de type ($\equiv\text{S-OH}$) mise en interaction avec Me(II) .
- (ii) un nombre important de sites $\equiv\text{S-ONa}$ en interaction avec Me(II) à l'interface eau-support.

Donc les mécanismes réactionnels deviennent :



La réaction (60) est majoritaire :

- elle intervient au début de l'adsorption du métal, et est favorisée par le fait que les atomes de sodium présents dans les sites $\equiv\text{S-ONa}$ forment des sphères externes de complexation et sont donc très disponibles aux échanges ionique.

- la réaction (59) est minoritaire car la constante d'acidité des protons des dites $\equiv\text{S-OH}$ intervient et est peu favorable à la réaction d'échange avec le cation métallique. Ces réactions (59) et (60) confirment également qu'un cation divalent (Me^{2+}) est adsorbé sur deux sites de sorption (2A^-) à la surface de la brique suivant un processus cinétique pseudo-second ordre. Les constantes de complexation ($K_{(\equiv\text{SOMe})}$) de tous les métaux étudiés à la surface de la kaolinite et la constante de la première acidité (pK_A) donné par X. Gu et al., 2008 sont reportées dans le tableau IV.11.

CATIONS	Q_e ($\mu\text{mol/g}$)	pK_A	$\log[(K_{(\equiv\text{SOMe})})]$
Ca^{2+}	17.04	12.6	~ -5.75
Cd^{2+}	19.76	10.097	-3.28
Cu^{2+}	24.06	7.497	-1.96
Mg^{2+}	14.33	11.5	~ -4.67
Mn^{2+}	20.84	9.5	~ -3.07
Pb^{2+}	25.95	7.597	-0.85
Sr^{2+}	10.70	13.2	~ -6.03
Zn^{2+}	16.30	8.997	-3.01

Tableau IV.11: Constantes de première hydrolyse pK_A , des cations et leurs constantes de complexation de surface, $K_{(\equiv\text{SOMe})}$, sur des groupes hydroxyles

Nous avons remarqué que la constante cinétique de pseudo second ordre k_2 dépend des caractéristiques d'hydrolyse (PK_A) (voir équation 61) des cations divalents (voir figure IV.26) du pK_A de leur première acidité d'hydrolyse (X. Gu et al., 2008 ; G. Charlot et al., 1963):

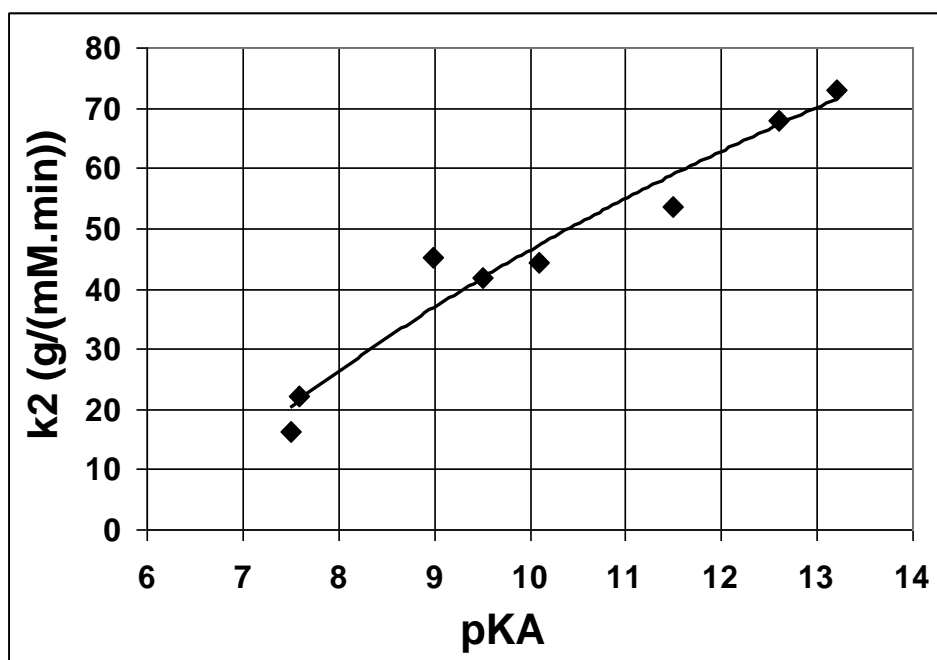
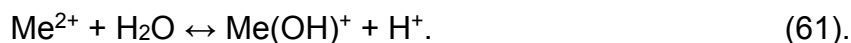


Figure IV.26: Dépendance de la constante cinétique de pseudo-second ordre (k_2) avec la constante PK_A

K_A représente la constante de la première hydrolyse de cation bivalent eq.52.

Ces observations indiquent clairement que la constante cinétique K_2 (73,0 pour Sr^{2+} à 22,2 g/(mm.min) pour Pb^{2+}) diminue avec l'acidité de l'ion métallique et donc avec la valeur de PK_A (de 13,4 pour le Sr^{2+} à 7.597 pour Pb^{2+}).

De même on observe une corrélation entre les constantes de complexation des métaux par des groupes hydroxyles à la surface de la kaolinite avec la capacité d'adsorption de la brique modifiée, (constituée en partie de métakaolinite voir figure IV.27).

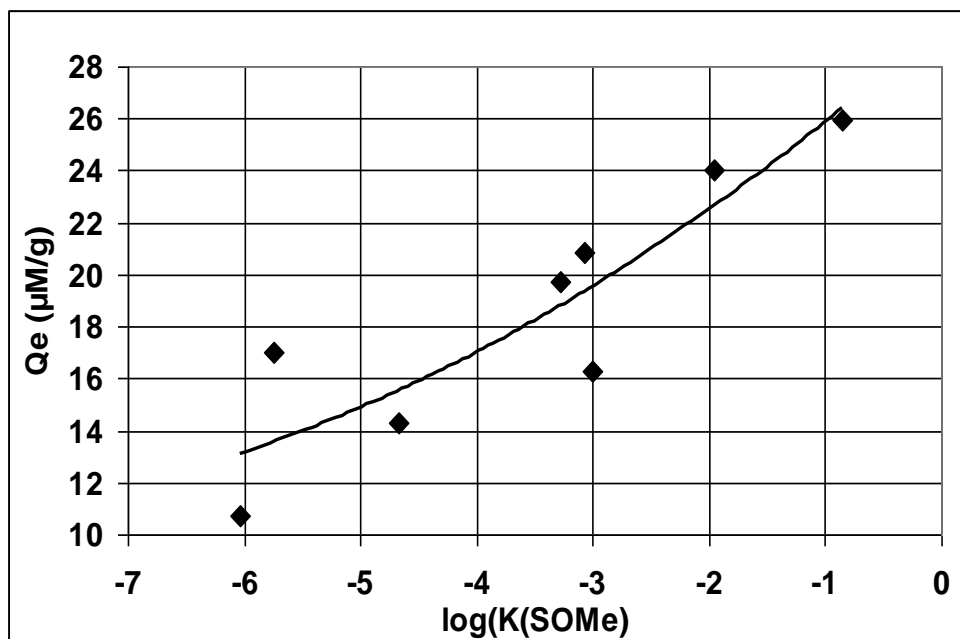


Figure IV.27: Corrélation entre les constantes de complexation de surface de métaux adsorbés sur des groupes hydroxyles de la kaolinite avec la quantité des métaux adsorbés (Q_e), à l'équilibre sur la brique modifiée.

Ces résultats permettent aussi d'affirmer que les groupes hydroxyles à la surface de la brique (métakaolinite) ont des caractéristiques chimiques assez similaires à celles observées à la surface de la kaolinite. La constante de complexation de Pb^{2+} est la plus élevée -0.85 et donc mieux fixé sur la brique alors que le Sr^{2+} est moins bien fixé avec une constante de complexation faible -6.03. En conséquence, la valeur de Q_e dépend de la réaction de complexation entre $(\equiv S-O^-)$ et Me^{2+} donc de la stabilité du complexe de sphère interne $((\equiv S-O)_2Me)$ formé.

Chapitre V

**Application du procédé à d'autres polluants et
régénération de la colonne**

Chapitre V

Application du procédé à d'autres polluants et régénération de la colonne

Pour apporter une solution efficace à la contamination de l'eau par le fer qui est à l'origine de l'abandon de l'utilisation de nombreux forages en RCA, nous avons proposé une technique d'élimination des polluants métalliques dans l'eau par adsorption sur la brique d'origine centrafricaine broyée et traitée en milieu acide puis recouverte avec de la ferrihydrite. Cette technique nous a permis d'avoir facilement un meilleur support peu coûteux et beaucoup plus performant que le sable.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que ce composite adsorbe très favorablement des contaminants métalliques comme : Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} dans l'eau. L'affinité d'adsorption des métaux sur cette brique modifiée est variable, car elle dépend des propriétés physico-chimiques qui interviennent au cours interactions électrostatiques entre le soluté et les sites actifs. Les réactions d'adsorption de ces éléments en surface du solide se fait par échange ionique impliquant les ions sodium, et à moindre degré les protons en tant qu'espèce chargée, et les molécules d'eau. Ces dernières contribuent à la formation des complexes de sphère externe ou interne entre le soluté et les sites actifs. Nous avons montré que la réaction d'adsorption de ces métaux est endothermique faisant intervenir la physisorption. Ces résultats nous ont permis de comprendre le mécanisme réactionnel d'adsorption des métaux sur la brique.

Dans la littérature, de nombreux travaux ont abordé l'étude de l'adsorption de contaminants sur des adsorbants naturels à partir des propriétés électrocinétiques (particulièrement le point de charge nulle PZC) du matériau, dans cette optique et afin de mieux comprendre le procédé d'élimination des polluants anioniques d'origine minérale ou organique voire même microbiale, nous avons examiné dans le paragraphe suivant les propriétés électrocinétiques de la brique en suspension dans l'eau.

V-1 Notion de PZC

Lorsqu'une particule et un liquide sont en mouvement l'un par rapport à l'autre, seule une fraction de la couche liquide contenant les contre ions est entraînée avec la particule. La limite entre les parties mobile et immobile est appelée **plan de cisaillement** (PC). Le plan de cisaillement découpe l'interface en deux zones. Dans chacune d'elles, l'électroneutralité n'est pas respectée (mais elle l'est sur l'ensemble de l'interface) du fait de l'accumulation des contre-ions pour compenser la charge à la surface du solide. Cette situation donne naissance, lors du déplacement des particules, à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution, appelée **potentiel zêta (ζ)**. Le potentiel Zeta permet de caractériser la charge électrique au voisinage de la surface de la particule en fonction de son environnement, et ainsi de rendre compte des interactions entre les particules et les espèces chargées présentes en solution. La charge électrique d'une particule dépend du pH, de la force ionique, de la composition de l'électrolyte et de la constance diélectrique de la solution. Lorsque la charge des particules est nulle, les interactions électrostatiques sont nulles et la charge ne doit plus dépendre de la force ionique. Le point isoélectrique (IEP) ou point de charge nulle ou PZC (Point of Zero Charge), est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique nul appelé pH_{PZC} . Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} , la surface est négative. Elle devient positive pour des valeurs inférieures au pH_{PZC} .

La méthode expérimentale permettant de déterminer le PZC des particules est la mesure du potentiel zéta à différents pH et d'en déduire le pH où le potentiel zéta est nul.

Nous avons vu que pour la valeur de $\text{pH} = \text{PZC}$, l'influence de la force ionique de la solution est nulle. La valeur de pH où PZC est nulle est appelée dans ce cas PZSE (*point of zero salt effect*). A partir de cette propriété, deux méthodes ont été développées : (i) la première méthode en localisant le point d'intersection commun à des courbes de titration de suspensions dans l'eau ayant différentes forces ioniques, (ii) la seconde en ajustant le pH de différentes suspensions à des valeurs encadrant la valeur de PZSE attendue, puis en mesurant le pH à l'équilibre de ces solutions à deux forces ioniques. La valeur de pH qui ne montre pas de changement aux deux forces ioniques est désignée comme le PZSE. Sposito (1984) a montré que si l'électrolyte utilisé pour modifier la force ionique est constitué par un sel dont le cation

et l'anion sont monovalents et ne forment que des complexes de sphère externe avec la surface des suspensions, on peut confondre PZC et PZSE. Dans la suite de ce paragraphe, nous n'utiliserons que le terme PZC.

Dans le cas du présent travail, nous avons utilisé deux méthodes :

- La mesure de pH de suspensions à différentes forces ioniques en ajustant la force ionique avec le nitrate de sodium. Ce sel a été choisi par ce que le nitrate est peu complexant et le sodium ne donne, comme nous l'avons vu précédemment, que des complexes de sphère externe ;
- la zétamétrie.

V-1.1 Détermination du PZC par mesure de pH à différentes forces ioniques

Pour la valeur de $\text{pH}=\text{PZC}$, la charge électrique ne dépend pas de la force ionique. A partir de cette propriété s'est développée une méthode (Uehara et Gillman 1981). Différents échantillons comportant 1g de brique recouverte de ferrihydrite sont placés dans 10 béchers de 80ml contenant 19,5 ml d'eau milli-Q. Le pH des suspensions est ajusté avec des solutions de HCl (10^{-2} M) ou de NaOH (10^{-2} M) à des valeurs encadrant le pH_{PZC} attendu. Puis, 0.5ml d'une solution d'électrolyte NaNO_3 à 0,1M est ajouté à ces suspensions comme électrolyte. La force ionique est alors de 0.0025 M. Tous ces mélanges sont mis à l'équilibre pendant une nuit, sous agitation à une vitesse constante de 120 tours par minute par utilisation d'un agitateur mécanique orbital (Modèle: IKA Labortechnik KS 250). Le pH mesuré alors à l'équilibre est appelé $\text{pH}_{0.0025\text{M}}$. Dans une seconde étape, on ajoute 0.5 ml d'une solution de NaNO_3 à 2M aux mélanges précédents. Les suspensions sont agitées pendant 4 heures. Le pH est alors désigné $\text{pH}_{0.052\text{M}}$ (0.052M est la concentration finale en NaNO_3 dans la suspension obtenue). Pour chaque mélange, la valeur $\Delta\text{pH}=\text{pH}_{0.052\text{M}}-\text{pH}_{0.0025\text{M}}$ est reportée en fonction de la valeur $\text{pH}_{0.0025\text{M}}$. La valeur où $\Delta\text{pH}=0$ est appelé le point de zéro Charge ou PZC.

La figure V.1 donne la représentation de ΔpH en fonction de $\text{pH}_{0.0025\text{M}}$.

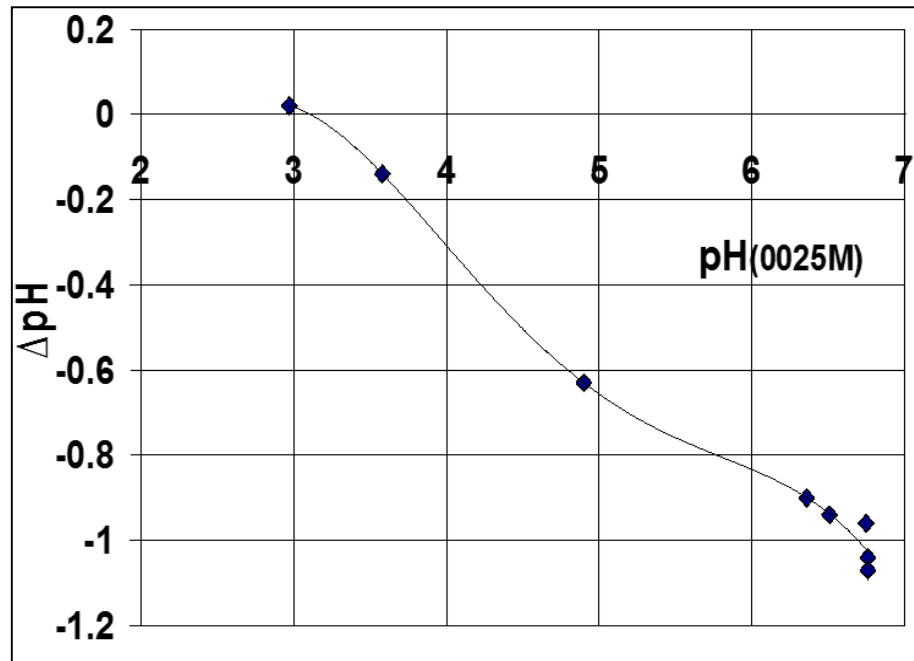


Figure V.1: Détermination de PZC de la brique recouverte de ferrihydrite par mesure de pH à différentes forces ioniques.

La courbe ci-dessus a permis d'obtenir le pH_{PZC} du support. Cette valeur a été trouvée autour de 3.1 ± 0.2 , c'est-à-dire le pH pour lequel la charge globale de la surface du support est nulle. Lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{PZC} du support, l'adsorption des anions a lieu favorablement et pour des pH supérieurs l'adsorption des cations est favorisée. Dans toutes les expériences effectuées précédemment le pH des solutions métalliques a été trouvé supérieur à 4. La surface de la brique est donc chargée négativement, ce qui favorise des attractions électrostatiques entre cations métalliques et sites actifs de la brique et permet la rétention du soluté.

La deuxième méthode utilisée pour déterminer le PZC et le potentiel de surface des solides est la zétamétrie.

V-1.2 Méthode par zétamétrie

La concentration en ions déterminants pour laquelle le potentiel zéta s'annule est appelée point de charge nulle. C'est également le point où le potentiel de surface s'annule. La surface du solide est alors globalement neutralisée au point isoélectrique où la somme des charges devient nulle. Les ions indifférents provenant d'un sel de fond ont la propriété de ne pas modifier le point de charge nulle du solide. Leur seule

influence sur le potentiel zéta est d'abaisser sa valeur absolue, par compression de la double couche, lorsque leurs concentrations en solution augmentent. En revanche, les ions spécifiquement adsorbés déplacent la valeur de la concentration en ions déterminant le potentiel pour laquelle le potentiel zéta s'annule. (H. Viallisterrisse (thèse doctorat Dijon 2000). Le point isoélectrique (IEP) qui est supposé égal au PZC, correspond au pH où la **mobilité électrophorétique** et le potentiel Zeta sont **nuls**.

Le potentiel zéta des échantillons de la brique a été déterminé par la mesure de mobilité électrophorétique effectuée à 298°K en utilisant un appareil modèle Zetameter Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments) équipé d'un laser He-Ne à 633 nm (4mW maxi) (principe de la zétamétrie voir Annexe).

L'appareil utilisé détermine automatiquement la mobilité électrophorétique des particules et l'a convertie en potentiel zéta (ξ) au moyen de la formule de *Smoluchowski*.

Pour éviter la contamination, la cellule d'électrophorèse a été soigneusement lavée avec de l'eau Milli-Q à plusieurs reprises avant l'analyse. Nous avons déterminé le potentiel zéta de la brique, de la brique activée par HCl 6M avant et après dépôt de ferrihydrite sur des particules inférieures à 63 μm . Les suspensions ont été préparées dans des tubes en mélangeant 500 mg des différents échantillons avec 100ml d'eau milli-Q. Les pH des mélanges ont été ajustés dans la plage de 2,0 à 8 avant chaque mesure par l'addition goutte à goutte d'une solution diluée de NaOH (10^{-2} M) ou HCl (10^{-2} M). Le pH mesuré après analyse de potentiel zéta a été enregistré comme le pH final.

Nous représentons sur la figure III. 2 l'évolution du potentiel zéta en fonction du pH pour les différents échantillons de brique.

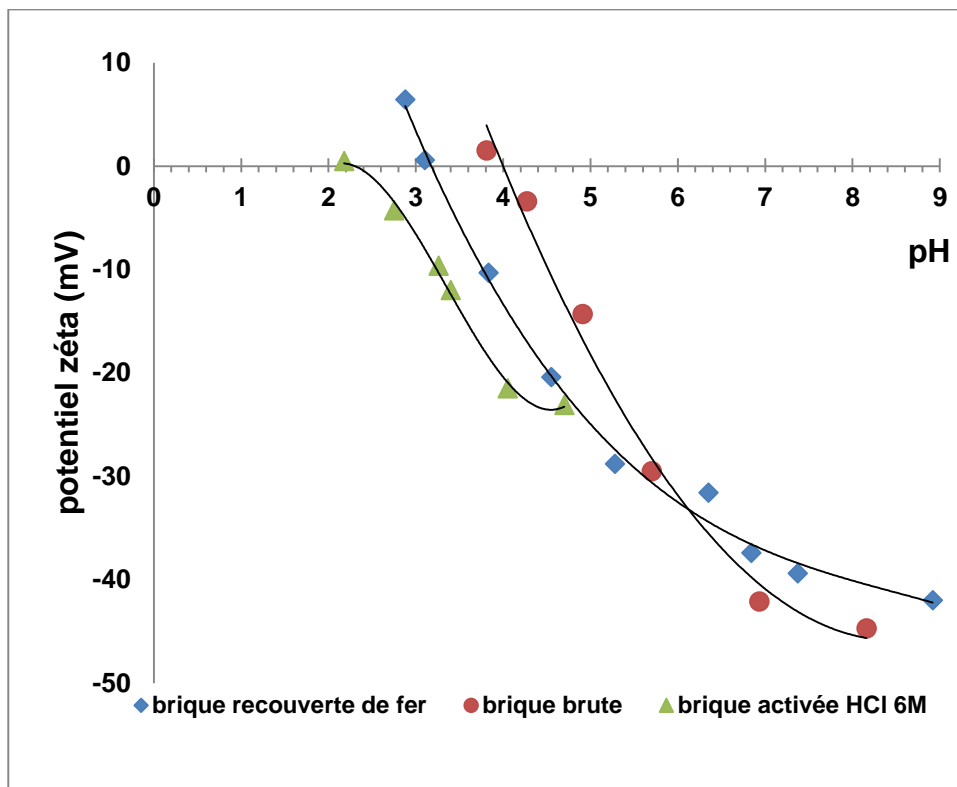


Figure V.2 : Détermination de PZC par zétamétrie de la brique brute, puis de celle activée avant et après dépôt de ferrihydrite.

Les PZC (potentiels zéta nuls) des différents échantillons sont :

Brique brute	PZC = 4.2 ± 0.2
Brique activée (3 heures en milieu HCl 6M à 90°)	PZC = 2.2 ± 0.2
Brique activée suivi d'un dépôt de ferrihydrite	PZC = 3.2 ± 0.2

Ces résultats montrent que le traitement acide diminue la valeur de PZC. Cette diminution résulte de l'élimination d'une partie de l'aluminium lors de l'attaque acide d'environ 50% selon Dehou (2011). En effet Tschapek (1974) a montré que le PZC de mélanges Al_2O_3 et SiO_2 augmente avec la teneur en Al_2O_3 . Il a de même montré que le PZC de la kaolinite compris entre 2.8 et 3 selon l'origine du Kaolin, augmente par chauffage à 500°C (température de sa transformation en métakaolinite) entre 4.2 et 4.5 et atteint 4.7 après chauffage à 1200° (température de transformation en mullite et silice). Cette dernière valeur est plus faible que la mullite pure (PZC=8) en raison de la présence de silice. Comme la brique étant constituée de silice et de métakaolinite, la valeur de PZC est attendue être voisine de celle donnée par Tschapek, et le traitement acide de la brique contribue à diminuer fortement le PZC par perte d' Al_2O_3 inversement, l'addition de ferrihydrite augmente le PZC. Ceci s'explique par le fait que

le PZC de la ferrihydrite pur est de 7.8 (Kosmulski, 2009 ; Ji Y, 2014). Il faut signaler que la quantité du dépôt de ferrihydrite est faible (5-6 mg/g), quoique nous n'ayons pas d'informations sur le pourcentage de surface recouverte.

Dans le cas de la brique activée avec dépôt de ferrihydrite, la valeur obtenue par Zétamétrie coïncide avec la mesure de PZSE comprise entre pH 3 et 3.3. Ce résultat confirme l'hypothèse de Sposito selon laquelle PZSE, IEP et PZC pouvaient être confondus si l'on utilisait pour la mesure un électrolyte 1.1 ne donnant que des complexes de sphère externe.

Les propriétés de surface des particules dépendent du PZC, et ce paramètre montre que la particule est positive pour des pH inférieurs à PZC et négative pour des pH supérieurs. La connaissance de ce paramètre permet de comprendre l'action de la brique vis-à-vis des ions anioniques ou cationiques dans l'eau. Ces aspects sont abordés dans le paragraphe suivant.

V-2 Application de la méthode à l'élimination de polluants minéraux (acide et basique) et organiques

Nous avons réalisé dans ce travail quelques essais d'élimination dans l'eau de contaminants tels que : des anions (les phosphates), des matières organiques (bleu de méthylène et l'orange-7) et d'un cation acide (uranyle, acide de $pK_A = 4.1$). Ces tests ont été effectués pour vérifier à partir des valeurs de PZC les hypothèses émises ci-avant.

V-2.1 Tests d'élimination des anions (cas de phosphate)

Plusieurs adsorbants ont été proposés dans la littérature pour l'élimination des ions phosphates (PO_4^{3-}) présents dans les eaux (Boujelben et al., 2008). Nous avons testé la brique activée comme matériau filtrant afin d'une part de piéger les phosphates et ainsi contrôler les phénomènes d'eutrophisation de l'eau et d'autre part d'éliminer les bactéries (gram négatif) dont leur membrane externe est constituée d'une double couche de phospholipides (Jianyong et al., 2013). Boujelben et al., (2008) ont montré que les capacités maximales d'adsorption des phosphates sur l'hématite sont obtenues à pH=5. Elles sont respectivement de 1,8 mg/g pour les oxyhydroxydes de fer, de 1,5 mg/g pour les oxyhydroxydes de fer déposés sur du sable et de 0,88 mg/g pour les oxyhydroxydes de fer naturellement déposés sur du sable.

Dans cette étude, les expériences d'adsorption des phosphates sur la brique activée et couverte de ferrihydrite se sont déroulées selon le protocole suivant. Nous avons utilisé cinq flacons de 100 mL, contenant chacun 1 g de grains de brique dans lesquels sont ajoutées 50 mL de solution de phosphate à 40 ppm en Phosphore soit 125 ppm en PO_4^{3-} préparée à partir de KH_2PO_4 (pour analyses). Le pH des mélanges est ajusté à des valeurs comprises entre 2.25 à 10.01 par addition goutte à goutte d'une solution de NaOH (10^{-2} M) ou HCl (10^{-2} M). Ces flacons sont placés sur un agitateur mécanique orbital (Modèle: IKA Labortechnik KS250 de base) et agités à une vitesse de 120 tr/minute durant une nuit à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Les suspensions sont ensuite filtrées et les solutions récupérées, analysées par spectrométrie ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique à plasma couplage inductif; Modèle: Varian vue axiale Pro) afin de déterminer les concentrations en phosphore de la solution en équilibre avec les grains de brique.

Il convient de noter que dans le contexte de cette d'étude, l'adsorption sur le support dépend de la spéciation des ions en solution et de leur charge respective. La répartition des espèces de phosphate en solution en fonction du pH a été déterminée à l'aide de logiciel MINTEQA afin d'identifier les différentes formes du phosphate présentes dans le liquide qui seront en interactions avec les sites actifs de la brique lors du processus d'adsorption.

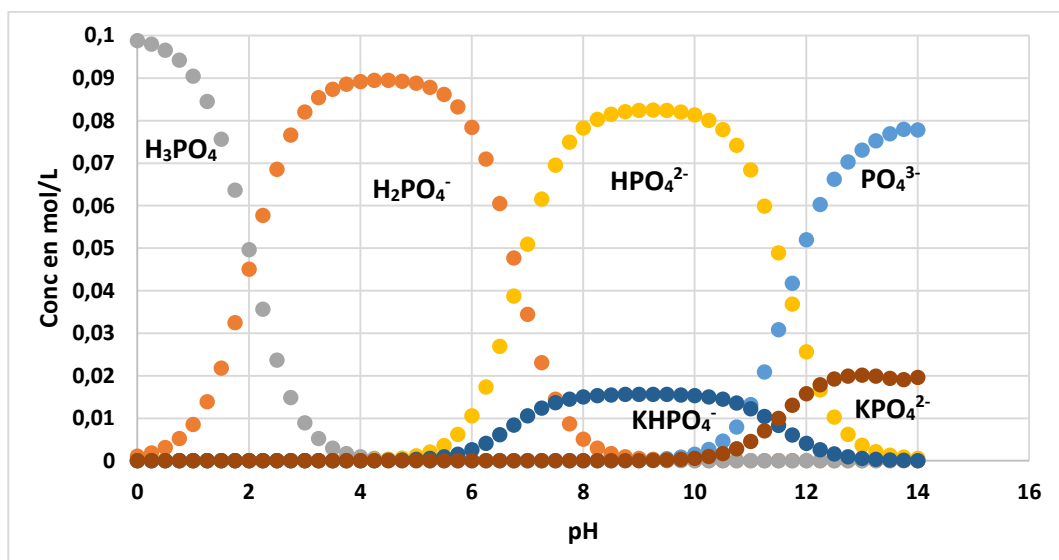


Figure V.3 : Distribution des espèces phosphate en fonction du pH en solution aqueuse.

Composés	% total de concentration	espèces en Solution pH=3
Cations (K ⁺)	90,93	K ⁺
	9,07	KH ₂ PO ₄ (aq)
Anions (PO ₄ ³⁻)	9,07	KH ₂ PO ₄ (aq)
	0,01	HPO ₄ ²⁻
	82,00	H ₂ PO ₄ ⁻
	8,91	H ₃ PO ₄

Tableau V.1 : Pourcentage en solution aqueuse des espèces d'ion phosphate à pH=3.
(Après simulation au moyen du logiciel MINTEQ).

Nous observons sur la figure V.3 et à partir des données reportées sur le tableau le tableau V.1 que la répartition des différentes espèces de phosphate en solution varie fortement avec le pH. L'adsorption sur la brique dépend de la charge de surface c'est-à-dire du pH de la solution. Dans nos interprétations, nous devons donc prendre en compte le pH_{PZC} du support. Toutes les espèces de phosphate présentes dans l'eau à différents pH, excepté l'acide phosphorique sont négatives. L'adsorption des phosphates aura lieu que si les particules sont de charges positives c'est-à-dire $pH < 3.2$, valeur du PZC de la brique recouverte de ferrihydrite. On observe qu'à partir de $pH < 3$ les ions phosphates sont majoritairement sous la forme anionique $H_2PO_4^-$ (plus de 80%) et faiblement neutre H_3PO_4 (moins de 10%). La Capacité d'adsorption des ions phosphates sur la brique activée et recouverte de ferrihydrite est présentée en fonction de pH sur la figure V.5.

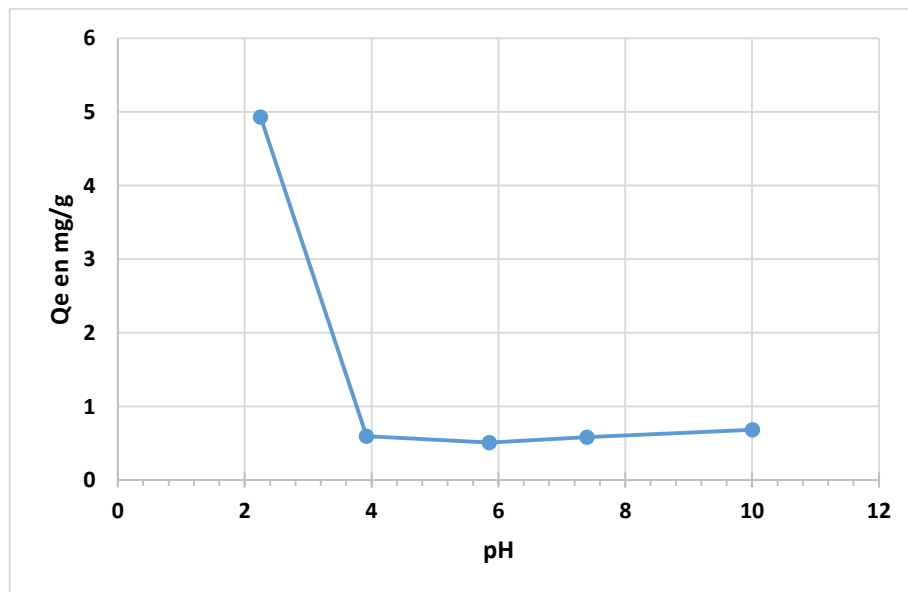


Figure V.5 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des phosphates sur la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à $pH=7.40$).

Il apparaît sur la figure V.5 que la capacité d'adsorption des phosphates sur la brique avec dépôt de ferrihydrite décroît significativement de 4.93 mg/g à pH=2.5 à 0.68 mg/g à pH=10.01. Ce résultat confirme que l'adsorption des phosphates sur le support est tributaire du pH_{PZC} de la brique. Il augmente très rapidement quand le pH du milieu est inférieur au pH_{PZC} , puis diminue significativement pour des $pH > PZC$. Cette décroissance s'explique par une déprotonation de la surface des particules de brique lorsque le pH augmente, dans de telles conditions, les forces électrostatiques s'exerçant entre phosphates et sites actifs de la brique diminuent d'intensité.

Les pourcentages d'élimination des phosphates en solution en fonction du pH sont donnés par la figure V.6.

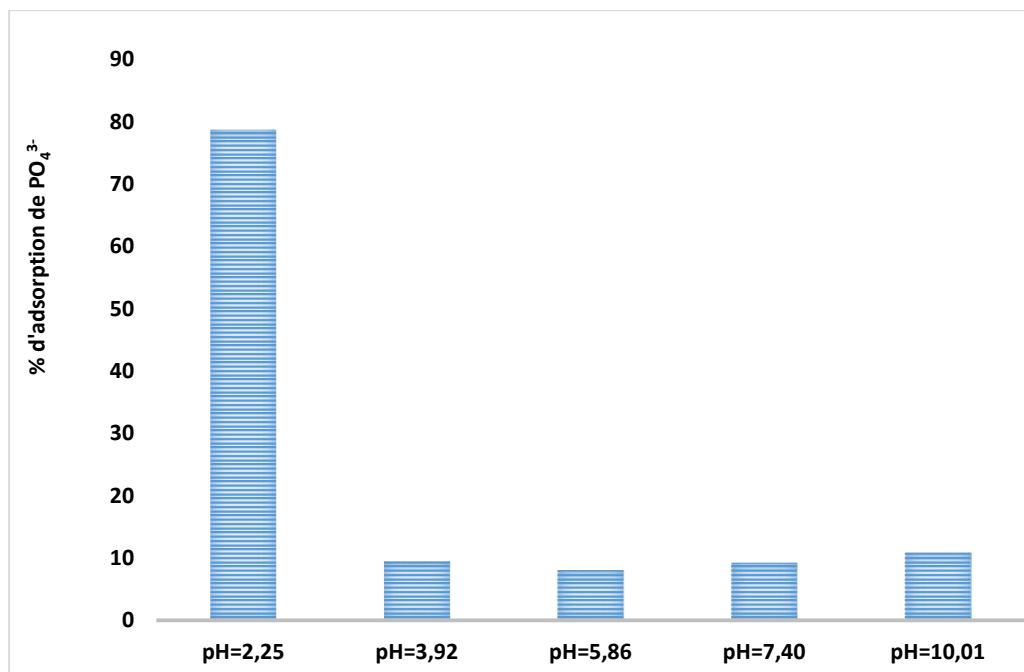


Figure V.6 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des phosphates sur la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à pH=7.40).

L'élimination des phosphates sur le support atteint environ 80% à pH=2.25 ($pH < pH_{PZC}$) pour tendre vers 10% à pH=3.92 ($pH > pH_{PZC}$). Ce résultat indique que la physisorption intervient par le biais d'une attraction électrostatique, et est une étape importante dans le processus d'adsorption des phosphates sur la brique. Cependant, on note une faible contribution de la chimisorption en raison des faibles pourcentages d'élimination des phosphates (entre 8.08 à 10.09%) pour $pH > 3.2$ en l'absence des forces électrostatiques.

Pour confirmer ces résultats, nous avons réalisé des analyses élémentaires de surface par la technique ESEM/EDS sur la brique recouverte de ferrihydrite après adsorption de phosphate à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$.

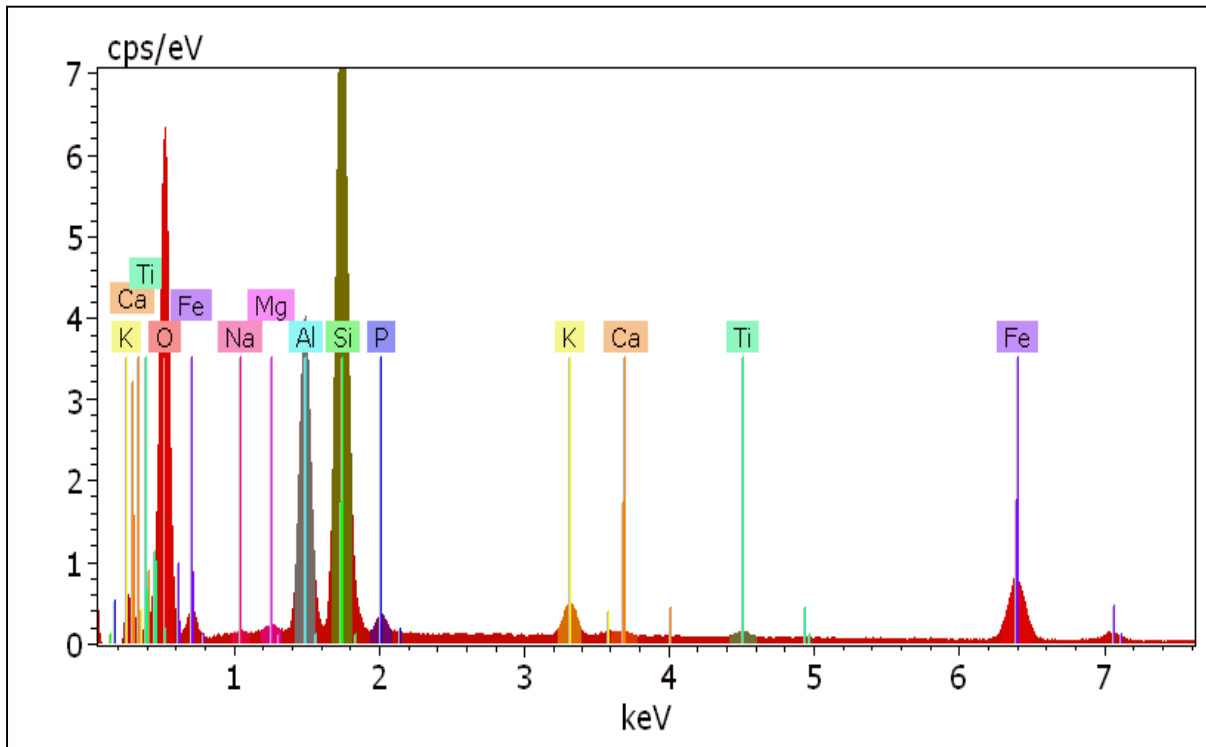


Figure V.7 : Analyse élémentaire sur la surface de la brique modifiée après adsorption du phosphate à $\text{pH}=3$.

Sur la figure V.7, comme le pH du mélange étant légèrement inférieur au pH_{PZC} , on observe la présence à la fois du potassium provenant du KH_2PO_4 et de phosphore adsorbés à la surface du solide, ainsi que les éléments majeurs constituant la brique : Si, Al, Fe. Cela signifie qu'à ce pH , la protonation de la surface de solide n'est pas totale, il existe en effet des charges positives et négatives en surface favorisant l'adsorption des anions et cations. Donc plus on s'éloigne du pH_{PZC} vers des pH plus faibles la protonation de la surface augmente, et l'adsorption des phosphates devient plus importante.

Pour localiser les sites actifs vis-à-vis des phosphates, nous avons entrepris des analyses élémentaires sur la brique recouverte de ferrihydrite après adsorption à $\text{pH}=3$ le long d'un profil sur une distance d'environ $160\mu\text{m}$.

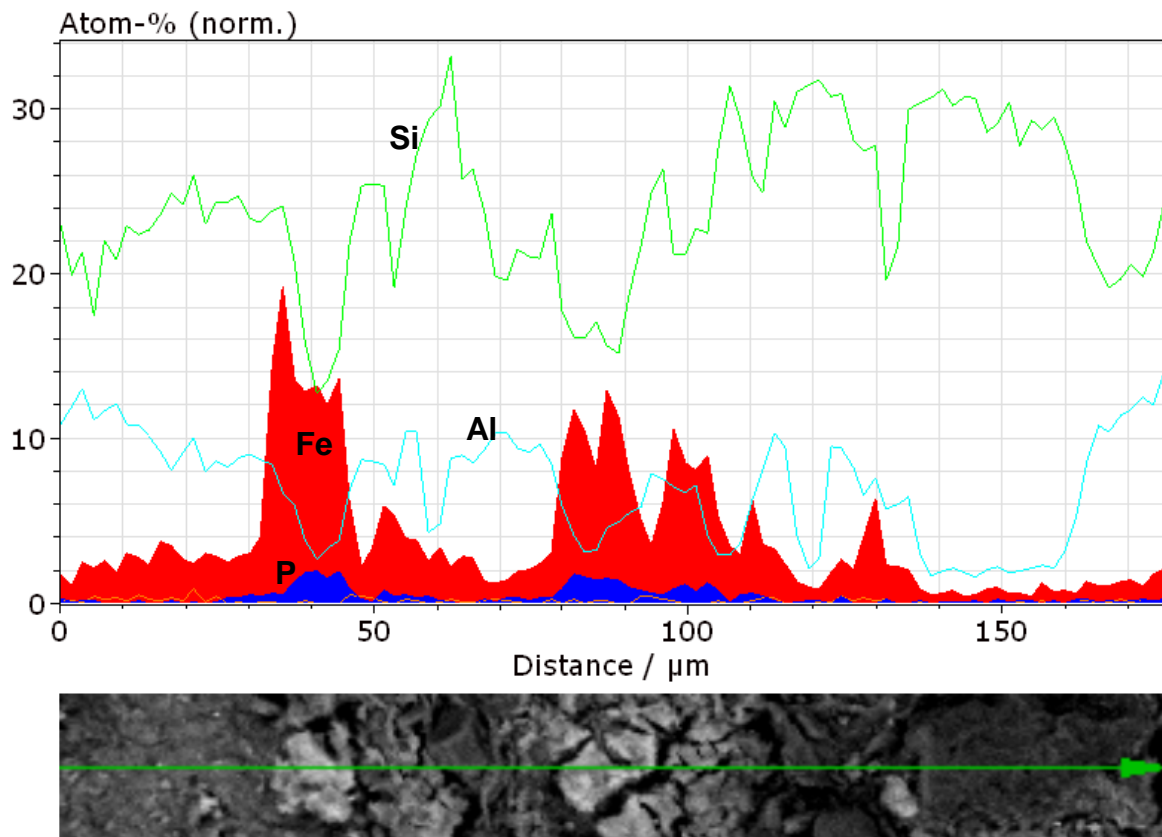


Figure V.8 : Micro-observation par ESEM/EDS le long d'un grain de brique imprégnée des oxyhydroxydes de fer après adsorption de phosphates à pH=3.

On observe sur la figure V.8 que : (i) le dépôt d'oxyhydroxydes de fer est très dispersé à la surface des grains comme nous avons déjà montré dans les chapitres précédents ; (ii) l'intensité du signal spectral du fer augmente au niveau des dépôts d'oxyhydroxydes fer et est en corrélation avec le signal EDS du phosphore. Ce résultat révèle que les ions phosphates sont adsorbés préférentiellement sur les oxyhydroxydes de fer déposés sur les grains de la brique. Comme les oxyhydroxydes de fer sont facilement protonés ils jouent un rôle important dans l'adsorption des anions sur le support. Cependant à des valeurs de pH trop faible, l'intensité du milieu peut entraîner la dissolution de ces dépôts en raison des propriétés amphotères du fer(III).

Toutes ces observations permettent d'espérer que l'adsorption des bactéries indicatrices de contamination fécales serait aussi possible compte tenu de la composition chimique de leur membrane externe voisine de celle des espèces phosphates.

Toutefois, cette étude mérite d'être approfondie pour évaluer :

- la stabilité des oxyhydroxydes de fer fixés sur le support à des pH faibles ;
- l'adsorption d'autres anions et des bactéries ;
- l'aspect mécanistique de l'adsorption des anions.

V-2.2 Tests d'élimination d'Uranium

La République Centrafricaine qui possède des minerais riches en uranium, sera dans l'avenir confrontée à une pollution par cet élément. Le problème de la contamination de l'eau par l'uranium est grave en raison des toxicités chimique et radioactive. En moyenne, la teneur en uranium dans l'eau douce de surface de certains pays peut varier de 0,01 ppb à 50 ppb et jusqu'à 2000 ppb dans les eaux souterraines (R. Villalobos, 2012). Cette quantité dépend de plusieurs facteurs, entre autre la présence des conditions oxydo-réductrices, du pH et de la disponibilité de complexants tels carbonates, phosphates, fluorures, sulfates et silicates (Gómez et al, 2006; Ivanovich et Harmon, 1992; Reyes-Cortes et al, 2007; Rossiter et al, 2010).

Les états d'oxydation d'uranium dans la nature varient de +2, +3, +4, +5 à +6. Les plus fréquentes espèces se présentent sous l'état d'oxydation +4 et +6. A l'état d'oxydation +4, l'Uranium est peu soluble dans l'eau et peut précipiter. A l'état d'oxydation +6, l'uranium forme des ions particulièrement solubles dans l'eau et donc peut se retrouver dans la chaîne alimentaire et peut être ingéré. De nombreuses études ont montré que l'uranium a des effets toxiques en particulier sur le système urinaire (Domingo, 2001; Kurttio et al, 2006; Rossiter et al, 2010.). Il est aussi une source de radioactivité qui peut causer le cancer (Bosshard et al., 1992;. Al Kurttio, 2006). L'EPA (EPA, 1974, 1986). La limite appropriée pour l'eau potable est fixée dans AEP (Approvisionnement en Eau Potable) à 30 µg/L soit une radioactivité alpha de 0.56 Bq/L.

La République Centrafricaine, possède un gisement d'uranium estimé à 32.000 tonnes a été acquis par la société AREVA dans la préfecture de MBEMOU au village Bakouma depuis 2006. En raison du faible coût de l'uranium depuis l'accident de Fukushima et de l'insécurité présente dans le pays depuis plusieurs mois, AREVA a décidé en septembre 2012 la suspension de l'exploitation minière de Bakouma. Cette exploitation pourrait engendrer une augmentation de la radioactivité de l'uranium dans les eaux de surface et souterraines si le gisement était ré-exploité. Ceci représente donc un risque pour la population riveraine. Par conséquent, un système efficace et peu coûteux pour l'élimination de l'uranium de l'eau sera nécessaire et à prévoir. Dans

cette perspective, nous avons étudié les propriétés adsorbantes de la brique recouverte d'oxyhydroxydes de fer vis-à-vis de l'uranium dans l'eau. Nous avons focalisé nos travaux sur les propriétés adsorbantes de la brique sur les espèces de l'uranium(VI), car à ce degré d'oxydation l'uranyle est soluble dans l'eau et donc plus toxique.

Les différentes formes de l'uranium (VI) en solution en fonction du pH déduites à partir du logiciel MINTEQA2, sont données sur la figure V.8

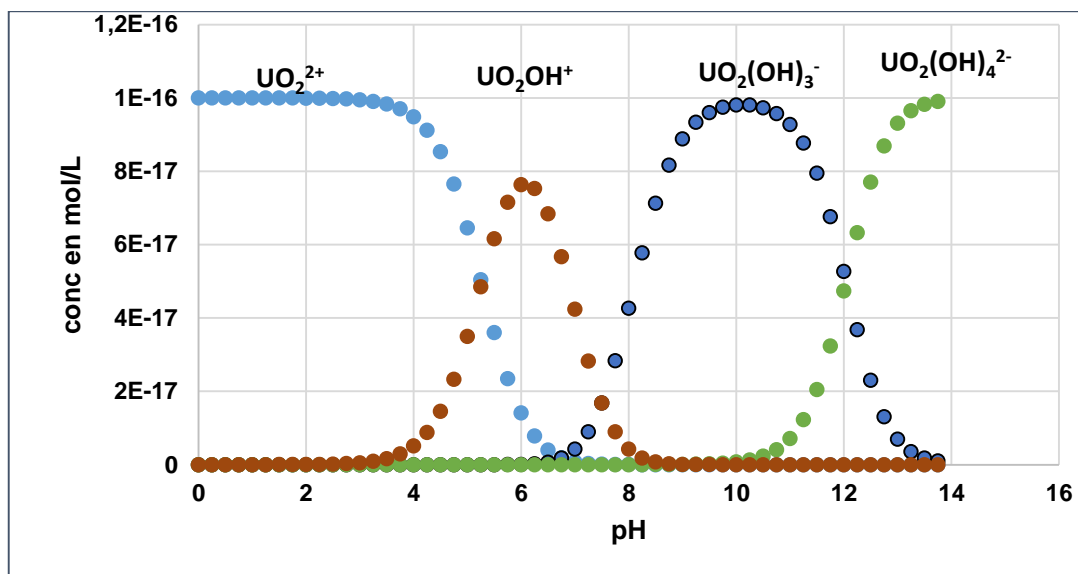


Figure V.9 : Distribution des espèces d'uranium (VI) en fonction du pH en solution aqueuse

La figure V.9 montre le caractère amphotère de l'uranium (VI) avec une forme ionique positive à $\text{pH} < 8$ et négative à des $\text{pH} > 8$. L'adsorption devrait donc être facilitée pour des valeurs de pH comprise entre 3.2 et 8.0 pour profiter des attractions électrostatiques maximales exercées entre formes cationiques du métal et charges négatives de la brique. Les études d'adsorption de l'uranium(VI) ont été réalisées sur deux supports préalablement activés par HCl 6M et recouverts de la ferrihydrite précipitée à $\text{pH} = 7.40$ et $\text{pH} = 9.15$. Nous avons évalué l'adsorption de l'uranium(VI) sur les deux supports dans les solutions d'uranyle ou le pH de départ est pH 4.5 (pH d'une solution de sel d'uranyle), 7 et 8.5, pour cela nous avons passé de l'eau milli-Q stabilisée aux pH fixés (à l'aide d'HCl dilué ou d'une solution d'ammoniac dilué) dans les deux colonnes avant filtration. La solution d'uranium(VI) a été préparée à partir d'un sel de chlorure d'uranyle (UO_2Cl_2 de qualité analytique). Le pH de la solution d'uranium(VI) de 55mg/l (soit $2.3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) initialement à 4.5 a été porté soit à $\text{pH} = 7$

soit à $\text{pH}=8.50$ en ajoutant une solution d'ammoniac diluée au 50^{ème}. Le débit de la filtration est fixé à 10 ml/min en utilisant le dispositif décrit dans le chapitre III. Les échantillons de la solution percolée sur la masse d'adsorbant sont prélevés à différents temps et analysés par spectrométrie ICP-AES.

Les premiers tests d'adsorption d'uranium sur ces deux supports ont été entrepris à $\text{pH}=4.5$ (pH initial de la solution d'uranyle à 0.23 mmol/L). L'évolution de la quantité et la concentration d'uranium(VI) adsorbée en fonction du volume filtré est représentée sur les figures V.10 ; V.11.

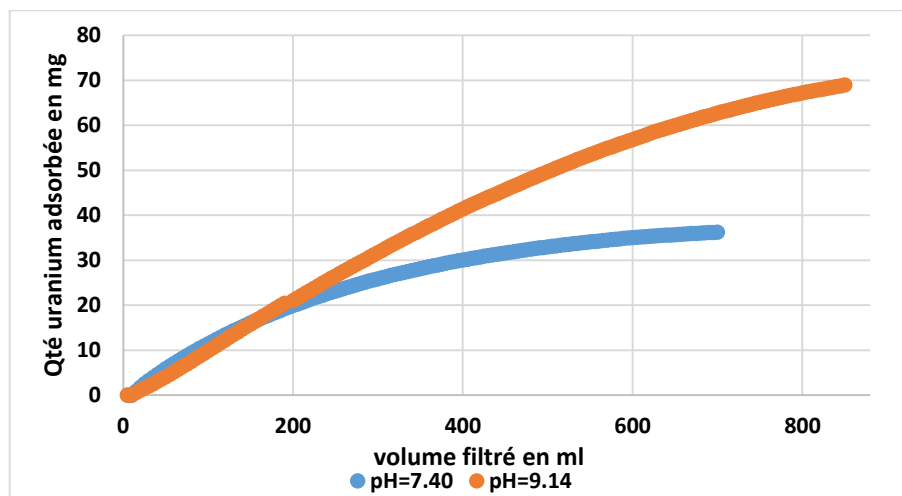


Figure V.10: Evolution de la quantité d'uranium(VI) fixée à $\text{pH}=4.5$ sur les deux types de brique recouverts de ferrihydrite précipitée à pH 7.40 et 9.14 en fonction de volume percolé.

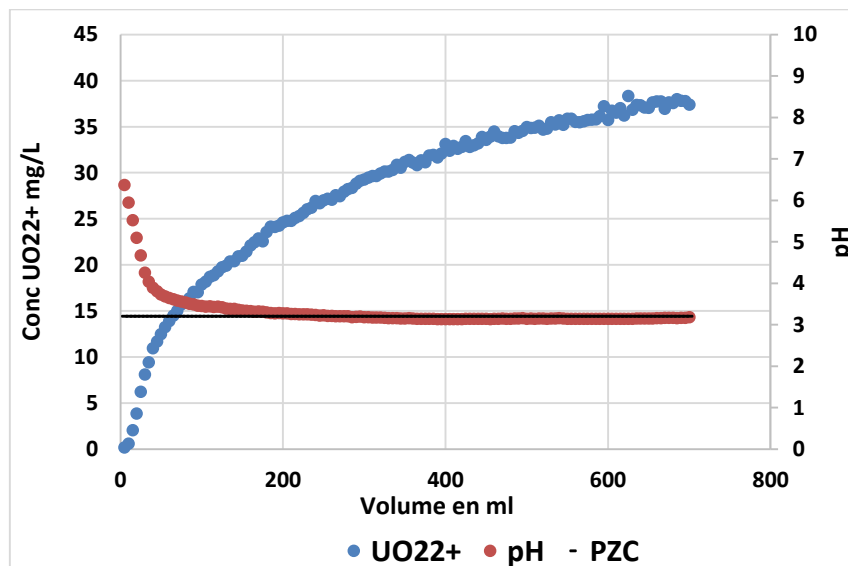


Figure V.11: Evolution de la concentration d'uranium(VI) en sortie de colonne sur la brique recouverte de ferrihydrite précipitée à pH 7.40 en fonction de volume percolé. ($\text{pH}_{\text{effluent}}=4.5$)

Les résultats obtenus sur la figure V.10 montrent que l'adsorption d'uranium sous la forme UO_2^{2+} à $\text{pH}=4.5$ est rapidement ralentie et tend progressivement vers une limite qui indique la saturation de la colonne. On observe que la quantité adsorbée à la limite de saturation avec dépôt de fer précipité à $\text{pH}=7.40$ (39.03 mg de UO_2^{2+} pour 10g d'adsorbant) est inférieure à celle adsorbée à la limite de saturation du support avec FeOOH précipité à $\text{pH}=9.14$ (69.01 mg de UO_2^{2+} pour 10g d'adsorbant). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans le chapitre IV qui montrent que l'augmentation de pH de précipitation des oxyhydroxydes de fer permet d'accroître le nombre de sites actifs $\equiv\text{S-O-Na}^+$ nécessaire à la fixation des cations en solution. La quantité des sites de fixation à la surface de la brique traitée à $\text{pH}=9.14$ est supérieure à celle à la surface de la brique traitée à $\text{pH}=7.40$. Cependant la figure V.11 montre que le pH de la solution d'uranyle filtrée baisse rapidement au cours de la filtration et se stabilise autour du pH_{PZC} . Cette baisse du pH serait liée à l'acidité de l'uranium(VI) et contribue à limiter l'adsorption d'ions UO_2^{2+} sur le support en raison d'une faible intensité d'attraction électrostatique.

L'influence du pH de la solution d'ions uranyle sur la capacité d'adsorption de la brique modifiée est représentée sur l'histogramme de la figure V.12.

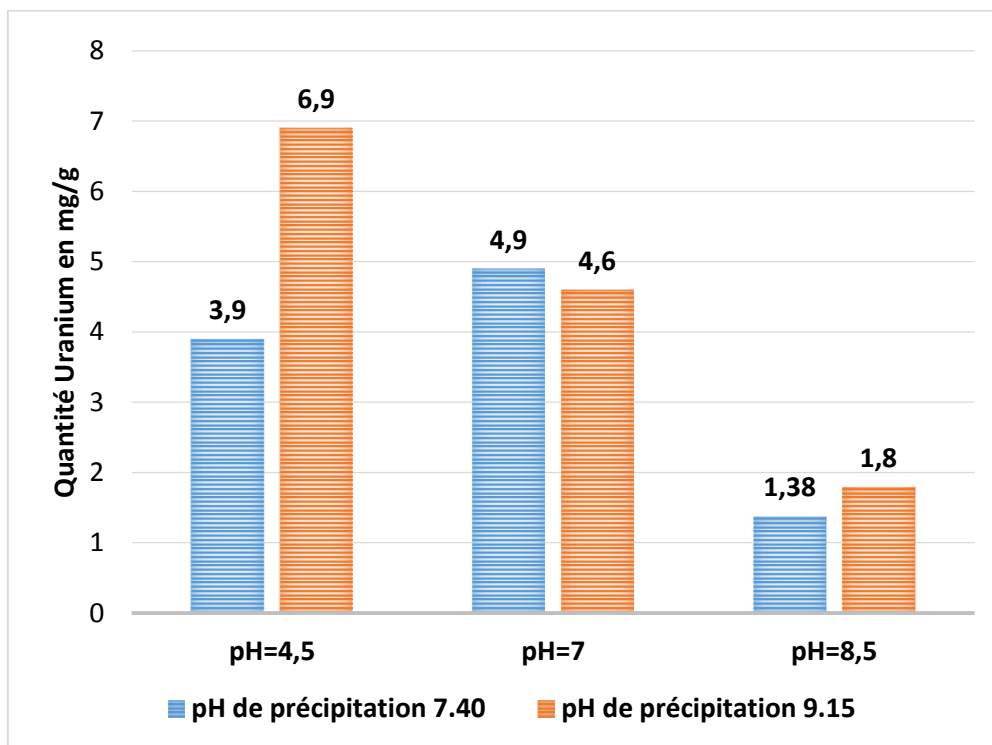


Figure V.12 : Evolution de la quantité d'uranium(VI) fixée à $\text{pH}=4.5$ sur deux types de brique recouverts de ferrihydrite précipitée à pH 7.40 et 9.14 en fonction de volume percolé.

Au vu des résultats présentés sur l'histogramme on peut affirmer que la brique modifiée présente de meilleures capacités d'adsorption aux valeurs de $\text{pH} \leq 7$ alors qu'à $\text{pH} > 7$ sa capacité de fixation d'ions uranyle dans l'eau est faible. Les pH de filtration 4.5 et 7 (voir figure V.II) sont compris dans l'intervalle $3.2 < \text{pH} < 8$ où les ions uranyles sont majoritairement sous les formes UO_2^{2+} , UO_2OH^+ (voir figure V.8) donc de charges positives alors que la surface de la brique est chargée négativement. De telles conditions chimiques sont favorables aux attractions électrostatiques à l'interface « brique-eau » inversement, une augmentation de pH du milieu réactionnel (par exemple à $\text{pH} = 8.5$; voir figure.V.11) contribue à la diminution de la quantité d'uranyle adsorbée sur la brique en raison de la répulsion électrostatique entre formes anioniques de l'uranium(VI) à $\text{pH} > 8$ et les sites négatifs de la brique (voir figure V.8).

Nos observations révèlent que le processus d'adsorption d'uranium(VI) sur la brique modifiée est principalement contrôlé par une attraction électrostatique (physisorption). Waite et al., (2009) ont montré que l'uranyle forme des complexes de sphère interne et stables avec le fer. La formation de liaisons chimiques par réaction de complexation peut aussi, comme dans le cas du phosphate, faire intervenir la chimisorption. Un tel processus expliquerait à priori la faible quantité d'uranyle adsorbée en milieu basique malgré la répulsion électrostatique entre les charges positives d'ions UO_2^{2+} et les charges négatives de la surface de brique recouverte de la ferrihydrite.

Au moyen de la technique ESEM/EDS nous avons réalisé une analyse élémentaire de la surface des grains de brique imprégnés de la ferrihydrite précipitée à $\text{pH} = 7.40$ et $\text{pH} = 9.14$ après que l'adsorption d'Uranyles sur ces matériaux soit effectuée dans l'eau à $\text{pH} = 4.5$ (voir figure V.13).

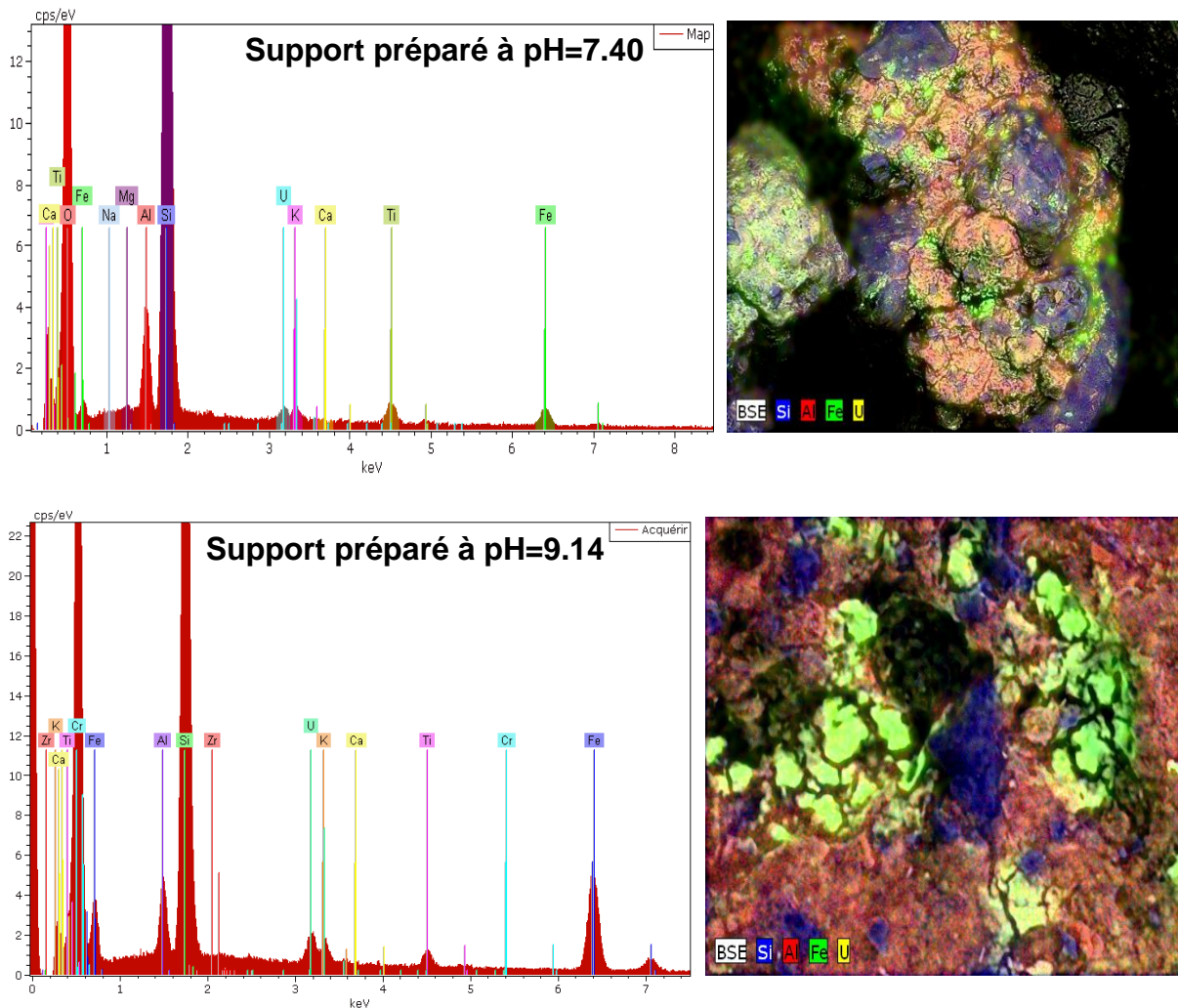


Figure V.13: Imageries MEB et Analyses élémentaires ESEM/EDS de la surface de brique imprégnée de ferrihydrite précipitée à pH=7.40 et à pH=9.15 après adsorption d'ions uranyles dans l'eau à pH=4.50

En comparant les spectres d'énergie des éléments dosés à la surface des grains de brique recouverte de ferrihydrite précipitée à pH=7.40 et pH=9.14 on peut remarquer que les pics d'uranium qui sont plus élevés sur pour l'échantillon à pH=9.14 ce qui est en accord avec la quantité adsorbée, trouvée par analyse ICP-AES. Les images montrent des dépôts d'oxyhydroxydes de fer plus importants sur le support à pH=9.14 avec ainsi une bonne corrélation entre la couleur jaune (correspondant à l'uranium) et la couleur verte (correspondant au fer), voir figure V.13. Cette corrélation confirme que l'adsorption de l'uranium(VI) survient préférentiellement sur la ferrihydrite.

Pour appuyer cette hypothèse nous avons réalisé à partir des 2 supports (brique modifiée à pH=7.40 et pH=9.15), un profil sur une distance d'environ 160µm après adsorption des ions uranyles dans l'eau à pH=4.5.

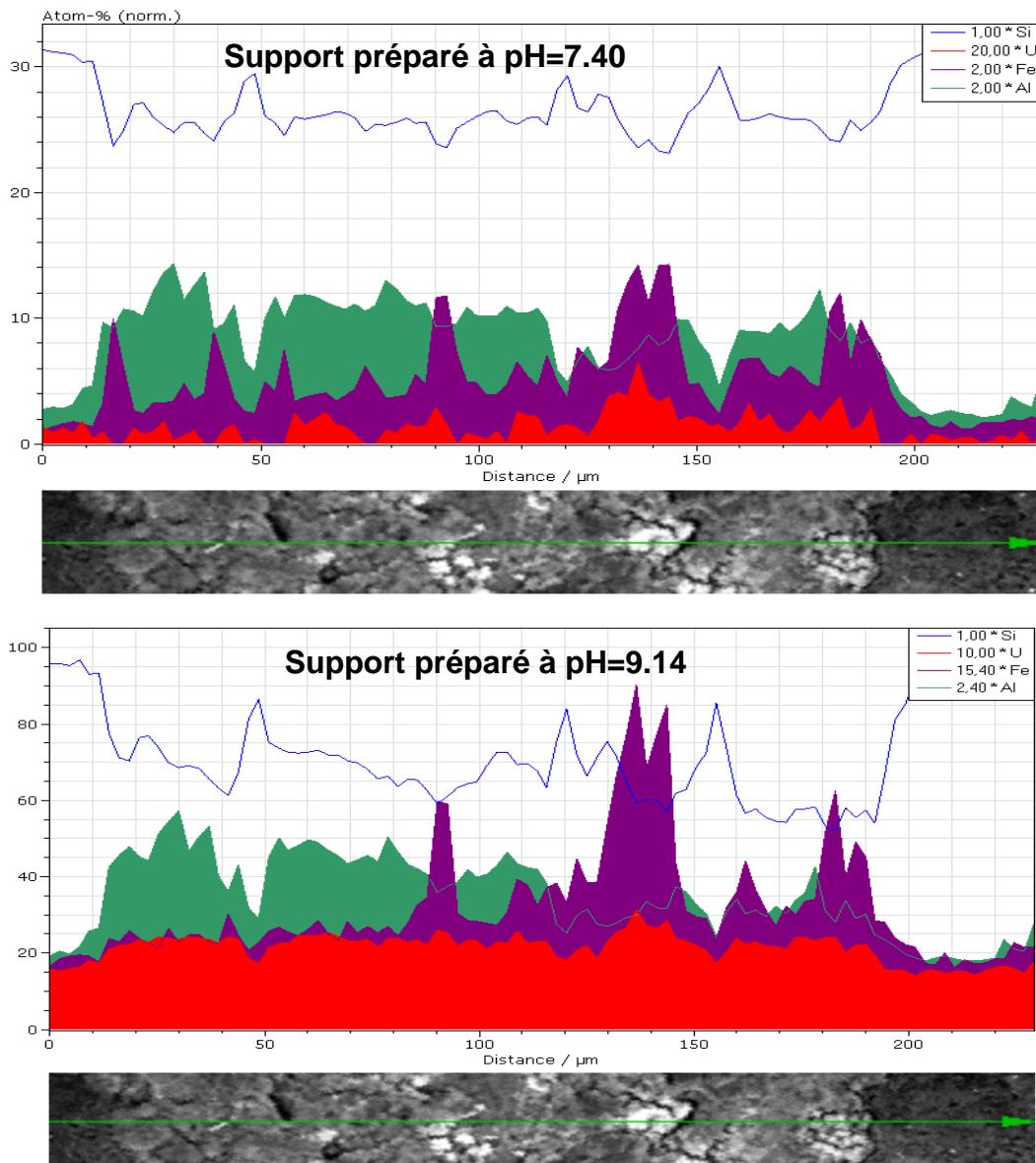


Figure V.14 : Analyse ESEM/EDS des éléments Si, Al, Fe et U le long d'un profil de grains de la brique recouverte de fer précipité à pH=7.10 et 9.15 après adsorption d'Uranium(VI) dans l'eau à pH=4.5.

Les figures V.14 montrent que :

-si la ferrihydrite est précipitée à pH voisin de 7 que l'intensité du signal spectral de l'uranium est en corrélation avec celui du fer déposé sur la brique préparé à pH=7.40. Cette observation confirme que l'uranium est adsorbé préférentiellement sur les sites ($FeOONa$) des oxyhydroxydes de fer et que la ferrihydrite déposée exalte les propriétés adsorbantes de la brique.

- si le support est préparé à pH=9.14 le signal d'uranium adsorbé est plus important et ceci sur toute la surface des grains analysée. Cette augmentation

d'adsorption peut être attribuée aux sites silanol ($Si-O\text{Na}$) et aluminol ($Al-O\text{Na}$) situés en dehors des zones de dépôt d'oxyhydroxydes de fer. Ces observations sont en accord avec les résultats sur la capacité d'adsorption meilleure de la brique lorsque cette dernière est recouverte avec de la ferrihydrite à $\text{pH}=9.14$. A ce pH , un plus grand nombre de sites actifs existent à la surface des grains de brique.

Selon le pH du milieu, la brique recouverte de ferrihydrite semble être un bon adsorbant des espèces ioniques de l'uranium(VI) dans l'eau ; Cette étude montre que le pH de filtration de la solution contaminée et le PZC de la brique modifiée sont des paramètres importants pour le contrôle de la rétention des ions uranyles dans l'eau sous leurs formes anioniques ou cationiques.

V-2.3 Tests d'élimination des matières organiques

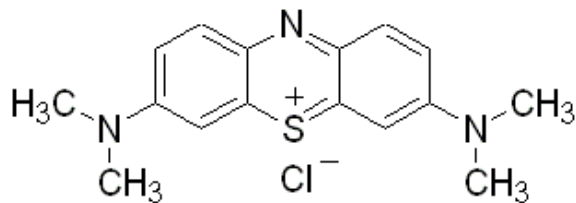
Après mis en évidence la capacité de la brique à éliminer les cations et les anions, nous avons testé ce composite à l'élimination de certaines espèces organiques.

On trouve dans l'eau de nombreuses molécules organiques qui peuvent être toxiques à l'homme. Certaines sont difficilement biodégradables par les microorganismes et sont capables de provoquer des irritations de la peau et des cancers. La combinaison de traitements biologiques et d'un traitement par adsorption est de plus en plus utilisée pour éliminer ces composés organiques de l'eau. Le charbon actif commercial est très utilisé pour décolorer les rejets d'industrie de textile ou de papier. Mais cette technique demeure onéreuse. Des travaux antérieurs, dont un récapitulatif a été effectué par Mohd et ses collaborateurs, (2010) utilisent différents adsorbants naturels pour éliminer le bleu de méthylène et ont déterminé les capacités d'adsorption de chacun de ces supports : charbon actif à 9,81 mg/g (V.V Basava et al., 2006) ; kaolin pure à 15,55 mg/g et kaolin calciné à 7,59 mg/g (D. Ghosh et al., 2002), argile à 6,3 mg/g (A. Gurses et al., 2004). Leurs résultats ont montré que des adsorbants moins coûteux peuvent être utilisés à la place de supports onéreux tels que (charbon actif ou le kaolin pur) pour éliminer de l'eau des substances organiques dangereuses.

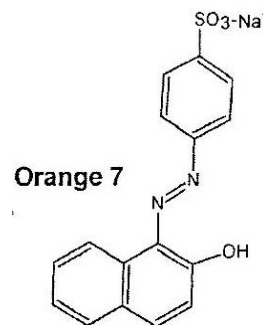
Notre méthode, encore exploratoire actuellement, présenterait une alternative peu coûteuse et plus accessible aux populations pauvres. Pour cela, nous avons décidé d'examiner les caractéristiques adsorbantes de la brique vis à vis des

composés organiques porteurs de charge positive et/ou négative en tenant compte des propriétés électrostatiques du support.

Nous avons utilisé deux colorants alimentaires : le bleu de méthylène et l'orange-7. Ils sont respectivement des composés organiques cationiques et anioniques dont les formules développées sont les suivantes :



Bleu de méthylène



Les composés organiques cationiques sont généralement des «bases». S'agissant d'un colorant basique, il possède un "auxochrome" chargé positivement (NH⁺ ou H⁺) qui lors d'une électrolyse se dirigera, vers l'anode. A l'inverse, les composés organique anioniques sont des «acides», et comportent une ou plusieurs fonctions acides (SO₃H et/ou COOH). Un colorant acide possède un "auxochrome" ayant une charge négative (SO₃⁻ ou COO⁻) qui se dirigera vers la cathode au cours d'une électrolyse.

Les expériences de l'adsorption de colorants sur la brique recouverte de ferrihydrite ont été effectuées en « batch » sans modification du pH de départ. On introduit 0,5 g d'adsorbant dans des flacons en verre contenant 100ml de la solution du colorant (Bleu de méthylène ou orange-7 de pureté>95% et de qualité analytique) à différentes concentrations variant de 1.10⁻³ à 1.10⁻⁵ mol/L. Les mélanges (solution de colorant+brique) ont été agités pendant une heure sur un agitateur (Modèle: IKA Labortechnik KS250 de base) à une vitesse de 120 tours/min, puis le surnageant est séparé de l'adsorbant par centrifugation à 2 600 rpm pendant 5 min. L'absorbance de chaque solution a été mesurée avant et après l'adsorption en utilisant un spectromètre UV-Vis le modèle <Cary 300> à la longueur d'onde correspondante à l'absorbance maximale de chaque colorant (c'est-à-dire 661nm pour le bleu de méthylène et 485nm pour l'orange-7). L'adsorption des deux colorants sur la brique modifiée a été évaluée à l'aide des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles vont nous

permettre de déterminer la capacité maximale d'adsorption de ces colorants sur la brique avec dépôt de ferrihydrite et de comparer ces valeurs avec celles obtenues sur la brique brute et le sable.

V-2.3.a Adsorption du Bleu de Méthylène

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la brique modifiée, la brique brute et le sable de Bangui sont présentés sur les figures V.14:

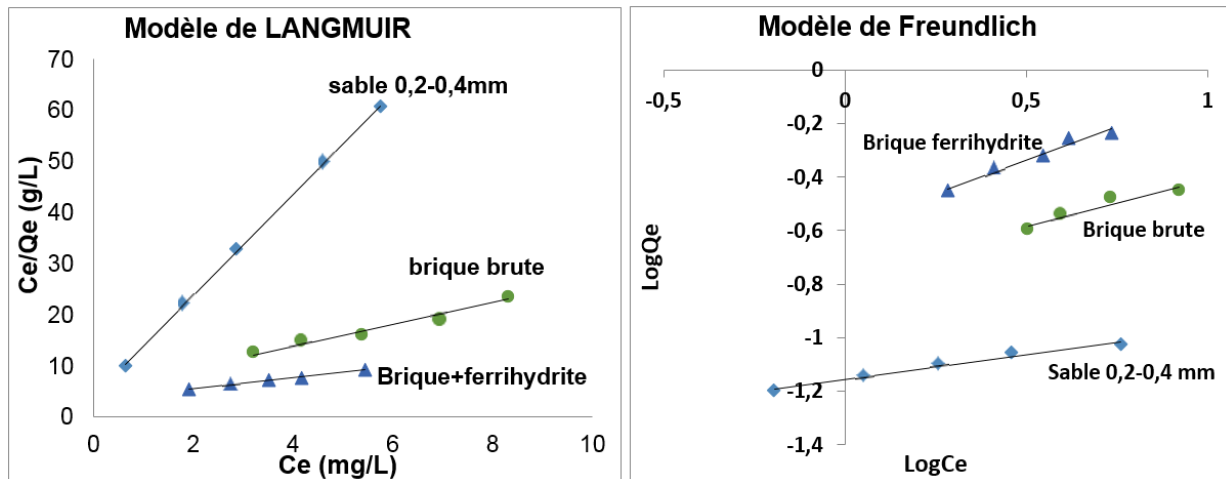


Figure V.15: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le sable, la brique brute et la brique imprégnée de ferrihydrite selon les modèles de Langmuir et de Freundlich à la température ambiante

Les valeurs des paramètres des deux isothermes sont reportées dans le tableau suivant. D'après la figure V.15 et le tableau V.2, les deux modèles d'isotherme utilisés sont représentatifs de la réaction d'adsorption du bleu de méthylène sur les supports. De bons coefficients de régression $R^2 > 0,98$ (voir tableau V.2) ont été obtenus pour les isothermes de Freundlich et Langmuir. Il est donc difficile de dire avec précision le modèle d'isotherme qui contrôle le mieux le processus d'adsorption du bleu de méthylène. Cela suppose que l'adsorption des matières organiques cationiques se ferait à la fois en monocouche et en multicouche à la surface des supports (voir chapitre IV).

Adsorbants	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	$Q_{\max}(mg/g)$	$b(L/mg)$	R^2	$K_F(mg/g)$	n	R^2
sable de rivière 0.2-0.4mm	0.101	2.454	0.9997	0.314	5.35	0.9864
brique brute 0.7-1mm	1.005	0.305	0.9934	0.539	1.68	0.9805
brique +ferrihydrite 0.7-1mm	7.018	0.622	0.9808	0.622	1.58	0.9856

Tableau V.2 : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'absorption du bleu de méthylène sur les supports à température ambiante.

Le paramètre d'équilibre de Langmuir R_L déterminé à partir de la constante b de Langmuir varie de 0.0013 à 0.010. Les valeurs de $R_L < 0$ montrent que le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les supports est favorable (Cf. Chap. IV). Cependant les valeurs de n indiquent que l'adsorption du bleu de méthylène sur la brique brute et brique couverte de la ferrihydrite survient de manière modérée selon la loi de Freundlich et faiblement sur le sable. Ce résultat montre à nouveau la difficulté de choisir parmi les deux modèles d'isothermes étudiés, celui qui contrôle le processus d'adsorption du bleu de méthylène. La quantité de bleu de méthylène adsorbée sur les trois supports étudiés est donnée sur la figure V.16.

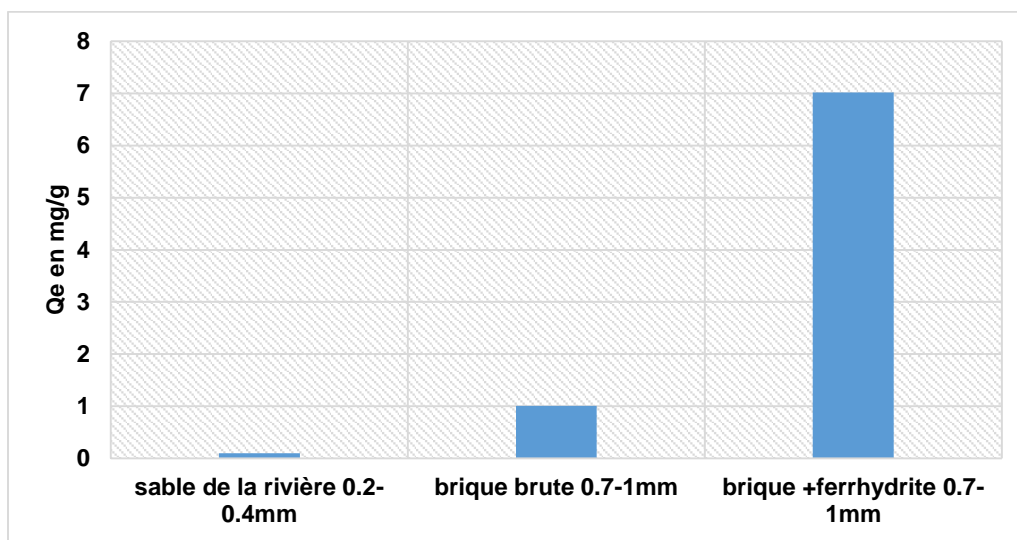


Figure V.16: Comparaison de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le sable, la brique brute, et la brique recouverte de ferrihydrite.

La capacité d'adsorption maximale du bleu de méthylène obtenue Q_{max} , est plus élevée sur la brique avec dépôts de ferrihydrite (7.01 mg/g) que celle sur la brique brute (1.00 mg/g) et le sable (0.10 mg/g). La constante de Freundlich K_F est supérieure avec la brique activée (Cf. tableau V.2). Ces résultats confirment l'importance du dépôt de ferrihydrite sur les grains de brique. Le pH des suspensions dans les solutions de bleu de méthylène varie entre 6.09 et 6.48 alors que les valeurs de PZC du sable, de la brique brute et de la brique recouverte de ferrihydrite sont respectivement 4.2 (B.Bagoua 2014), 4.3 et 3.2. A ces valeurs de pH inférieures au pH_{PZC} , la surface de ces adsorbants est chargée négativement ce qui favorise les attractions électrostatiques entre le bleu de méthylène de charge positive sites actifs des supports. Les capacités d'adsorption des différents supports vis-à-vis du bleu de

méthylène dépendent principalement du nombre de sites actifs, mais de l'aire spécifique (sable de rivière 15 m²/g ; brique 35m²/g ; brique avec ferrihydrite 75 m²/g).

V-2.3.a Adsorption de l'orange-7 sur différents supports

Les tests d'adsorption du colorant anionique Orange-7 ont été réalisés sur les trois supports brique traitée en milieu HCl 6M, brique brute et sable.

Les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opérationnelles que dans le cas du bleu de méthylène. Le pH des suspensions contenant l'orange-7 varie de 3.6 (en présence de brique traitée en milieu acide,) 4.4 (en présence de la brique brute) à 6.6 (en présence sable de Bangui). Contrairement au bleu de méthylène, l'adsorption sur les 3 supports de l'orange -7 est pratiquement négligeable.

Ce résultat peut se justifier par le fait que le pH des mélanges est supérieur au pHPZC dans tous les cas et que s'exercent entre particules et orange-7 des forces électrostatiques répulsives empêchant toute réaction d'adsorption.

On peut conclure que la brique avec dépôts de ferrihydrite est efficace pour éliminer certaines matières organiques cationiques ou colorantes présentes dans les eaux usées. Son faible coût et l'abondance de ce matériel dans la nature permet son utilisation dans les pays en voie de développement. Toutefois cette étude mérite d'être approfondie afin d'étudier l'effet d'une modification du pH des solutions de colorant avant percolation.

V-2.4 Elimination du calcium et magnésium (dureté) dans une eau de distribution par la brique activée

Les tests d'adoucissement de l'eau ont été réalisés sur l'eau de distribution de Villeneuve d'Ascq prélevée au laboratoire de Chimie Marine. Ces expériences ont été effectuées sur la brique activée et recouverte de ferrihydrite précipitée à pH=7.40 en utilisant une colonne de 14 mm de diamètre et 10 cm d'hauteur. Le pH de l'eau de robinet était de 8. Le débit de la filtration a été fixé à 10 ml/min en utilisant le dispositif décrit dans le chapitre III. Les échantillons d'eau percolée en passant à travers 16g de matière adsorbante ont été prélevés à différents temps puis analysés au moyen du spectromètre ICP-AES. Les concentrations des ions calcium, magnésium et sodium dans l'eau de robinet avant la filtration étaient respectivement 3.86, 1.15 et 1.76 mmol/L soient 93.8, 28 et 40.6 mg/L. L'évolution de la concentration du calcium, du

magnésium et du sodium dans l'effluent de sortie a été examinée en fonction du volume du liquide percolé. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.16.

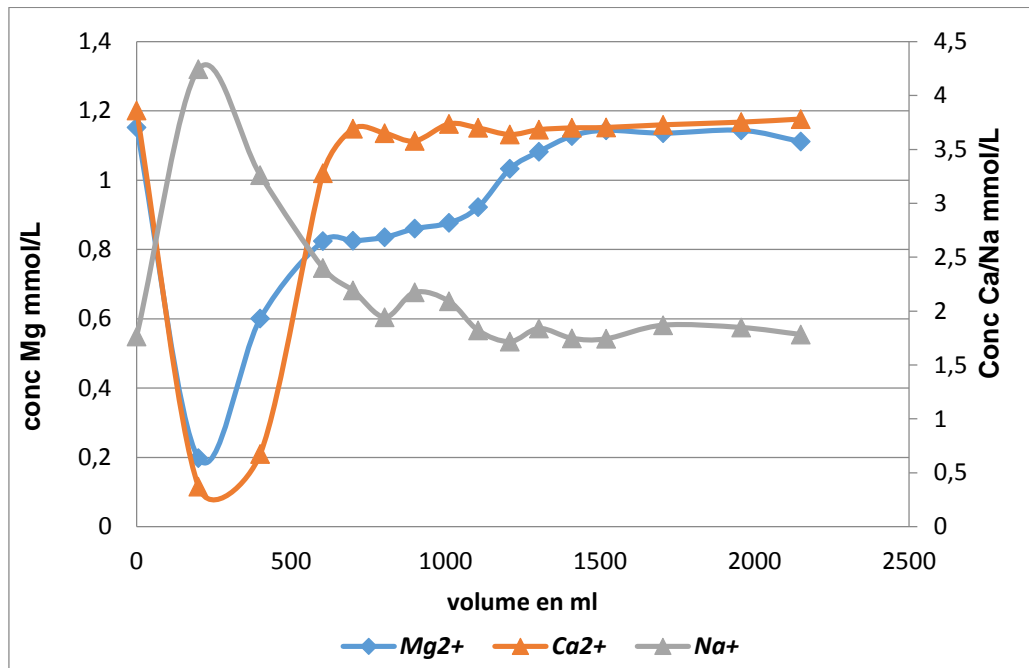


Figure V.17: Evolution de la concentration de Ca, Mg et Na en fonction de volume d'eau de robinet (de Villeneuve d'Ascq) percolé sur la brique imprégnée de ferrihydrite à pH=7.40.

Sur la figure V.17 nous avons remarqué: (i) qu'au début du processus de fixation, le calcium et le magnésium sont adsorbés sur le support tandis que les ions sodium sont libérés et s'ajoutent à ceux initialement présents dans l'eau; (ii) après passage d'un volume d'effluent d'environ 500 ml à travers la colonne, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} apparaissent progressivement dans l'effluent tandis que la concentration des ions Na^+ diminue progressivement et se stabilise à la teneur initiale de l'eau de distribution. Ces résultats montrent que les sites ($\equiv\text{S}-\text{ONa}$) en surface fixent le Ca et Mg tandis que le sodium qui intervient dans la réaction d'échange ionique n'est pas fixé. La colonne se comporte donc comme une résine échangeuse de cations. La permutation des ions Ca^{++} et Mg^{++} par les ions sodium sur le support permet de réduire la dureté de l'eau de robinet. L'évolution de la dureté est donnée sur la figure V.18.

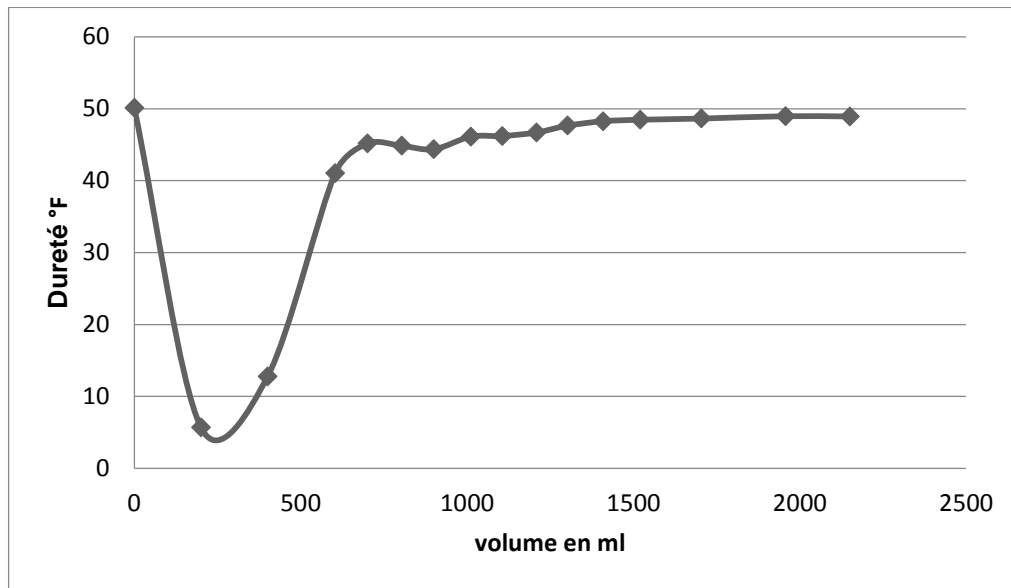


Figure V.18: Evolution de la dureté d'eau de robinet de Villeneuve d'Ascq en fonction de volume percolé sur la brique recouverte de ferrihydrite à pH=7.40.

Les eaux considérées comme douces ont généralement une dureté comprise entre 0 à 15°F et les eaux incrustantes ont une dureté supérieure à 30°F. La figure V.18 montre que la dureté de l'eau courante de Villeneuve d'Ascq égale à 50°F chute à des valeurs <10°F et devient donc douce. La brique recouverte de la ferrihydrite peut jouer le rôle d'adoucisseur d'eau. Il faut noter que la dureté de l'eau est sans conséquence sur la santé humaine, cependant une eau dure présente des conséquences d'ordre domestique en raison de la précipitation de calcaire.

Tous les travaux précédents ont montré que la brique activée pouvait être avantageusement utilisée pour purifier les eaux. Néanmoins pour un développement de cet adsorbant, il est nécessaire de pouvoir régénérer l'adsorbant après saturation, Nous avons donc développé dans le paragraphe suivant un processus de régénération par échange ionique.

V-3 Régénération de la colonne

L'élimination de substances toxiques sur des matériaux filtrants dans l'eau génère des résidus qui peuvent poser des problèmes environnementaux. De ce fait, la régénération de ces adsorbants dans un cycle d'adsorption-désorption permet une réutilisation de ce matériel et de réduire la prolifération de résidus toxiques dans la nature. Le processus de désorption au cours d'une régénération d'adsorbant est généralement réalisé au moyen d'acide, d'agents chélatants (EDTA) ou le biais de sels tels que : NaCl, NaNO₃, NaClO, CaCl₂ ... Un éluant efficace est celui qui conduit

à la désorption complète du soluté fixé sans détériorer le support adsorbant. Après élution, on obtient une solution concentrée à partir de laquelle les solutés désorbés peuvent être récupérés en utilisant des méthodes physique (évaporation), chimique (co-précipitation ou floculation) ou électrochimique (par électrolyse).

Dans la présente étude, nous avons utilisé l'eau de javel (NaClO) et un sel neutre (NaCl) pour effectuer l'étape de la régénération des grains de brique recouverts de ferrihydrite après filtration des métaux. Notre étude a d'abord porté sur la désorption du fer (II) ainsi que d'autres éléments métalliques choisis en fonction de leurs propriétés physico- chimiques.

V-3.1 Régénération de la colonne après filtration d'ions ferreux.

L'élution de Fe(II) après saturation d'une colonne de 10 cm de hauteur contenant 16.9 g du support a été effectuée à l'aide du dispositif de filtration décrit dans le chapitre(III) en utilisant soit une solution aqueuse d'eau de javel, soit NaCl toutes les deux à 0.35 mol/L en Na. Le débit de l'éluant est fixé à 1 ml/min et le volume total de la solution récupérée est de 150 ml. L'évolution de la concentration de Fe(II) élue au cours de cette expérience a été suivie par analyse ICP-AES (en utilisant des étalons préparés dans une matrice identique).

Sur la figure V.19, nous avons représenté l'évolution de la concentration de fer désorbée $C_{\text{dés}}$, en fonction du volume d'éluant : eau de javel ou NaCl .

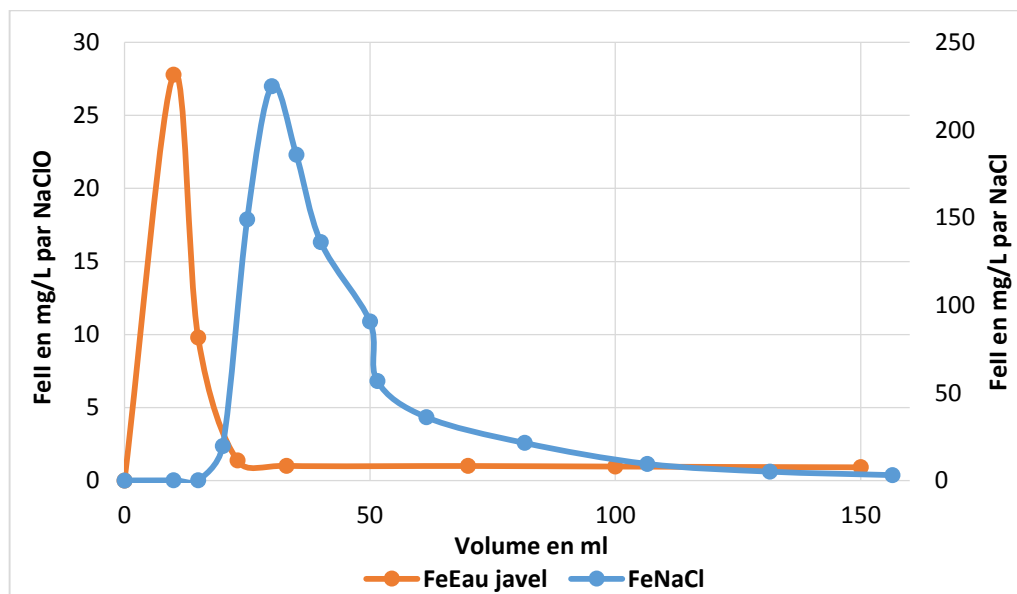


Figure V.19: Evolution de la concentration en fer désorbé en fonction du volume d'éluant : NaClO (0.35 mmol/L en Na) et NaCl (0.35 mmol/L en Na).

La comparaison des courbes d'élution du Fe(II) (voir figure V.18) montre en effet que l'utilisation d'une solution de NaCl est plus efficace que celle de NaClO : la concentration de fer éluée atteint 230 mg/L avec la solution de NaCl alors qu'elle n'atteint que 28.5 mg/L avec l'eau de javel. La désorption du Fe(II) fixé sur le support avec la solution de NaCl est donc meilleure que celle avec l'eau de javel. Toutefois, on remarque que le temps d'élution des ions ferreux est beaucoup plus rapide dans l'eau de javel qu'avec une solution de NaCl. Ces observations révèlent qu'une réaction d'échange ionique a lieu entre le fer (II) et le sodium de la brique selon l'équation :



La quantité du Fe(II) désorbée ou la capacité de désorption Q_{des} a été calculée à partir des aires sous les courbes de désorption (voir figure V.19) en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{des} = \frac{1}{1000} \int_{V=0}^{V_{final}} C_{des} dV \quad (63)$$

Où C_{des} est la concentration de Fe(II) désorbée, et V_{final} le volume total de l'éluant. A partir de la capacité d'adsorption et de désorption de Fe(II), nous pouvons évaluer les paramètres suivants :

- l'efficacité de la désorption donnée par l'équation :

$$R_{des}(\%) = \frac{Q_{des}}{Q_{ads}} \times 100 \quad (64)$$

Où Q_{ads} est la capacité d'adsorption du support avant la régénération de la colonne, et Q_{des} est la capacité de désorption du métal au cours de la régénération.

- l'efficacité de la régénération du lit filtrant par l'équation :

$$\text{Re}(\%) = \frac{Q_{reg}}{Q_{ads}} \times 100 \quad (65)$$

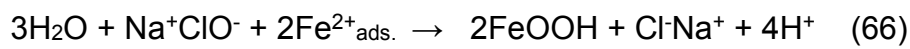
Où Q_{reg} représente la capacité de fixation du support après la régénération de la colonne.

Les valeurs obtenues pour ces différents paramètres sont reportés dans le tableau V.4.

Eluants	solution d'Eau javel	solution de NaCl
Q_{ads} en mg	25,76	23,53
Q_{des} en mg	0,26	6,18
Q_{reg} en mg	40,16	8,01
R_{des} (%)	1,01	26,26
Re_{reg} (%)	155,90	34,04

Tableau V.3: Capacités d'adsorption et de désorption, ainsi que les paramètres d'efficacité de désorption et régénération obtenus lors d'un cycle d'adsorption/désorption du fer(II) en utilisant comme éluant soit l'eau de javel ou une solution de NaCl.

Les données obtenues dans le tableau V.4 montrent que la régénération avec la solution de NaCl permet de désorber 26.26% du Fer(II), et seulement 1.01% avec l'eau de javel. Ces résultats confirment la bonne efficacité de la désorption par la solution de NaCl. La mauvaise régénération par l'eau de javel s'explique par l'oxydation du Fe(II) adsorbé par l'oxydant ClO^- suivant la réaction :



Donc, l'oxydation des ions ferreux fixés contribue à augmenter le dépôt d'oxyhydroxydes de fer dans la colonne. Ce phénomène chimique au cours de la régénération permet d'améliorer le pouvoir adsorbant de la brique activée (voir la figure V.20), nous avons comparé les courbes d'adsorption de fer(II) pendant un cycle d'adsorption/désorption puis adsorption en régénérant la colonne soit avec une solution de NaCl ou de l'eau de javel.

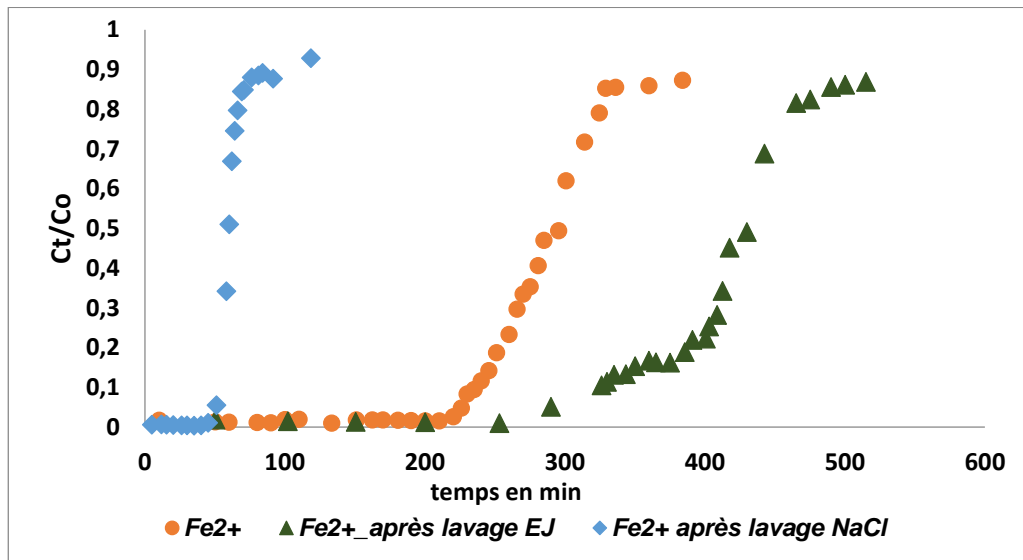


Figure V.20: Courbes d'adsorption de fer(II) sur de la brique modifiée obtenues pendant un cycle d'adsorption/désorption puis adsorption après régénération avec NaClO ou NaCl.

Après une première fixation, l'efficacité de la régénération de la colonne ($R_{e_{reg}}$) avec l'eau de javel atteint 155,90% (Tableau V.4). Quant à la capacité d'adsorption de la colonne elle a quasiment doublé après cette régénération. Inversement, avec NaCl l'efficacité de l'adsorption après régénération n'atteint que 34,04%. Ces résultats indiquent que la quantité fer fixée après la régénération avec l'eau de javel est plus importante que celle fixée avant et après la régénération avec la solution de NaCl. Cela est dû à l'enrichissement en fer suivant l'équation (66), qui confirme ainsi l'importance des oxyhydroxydes de fer dans la capacité d'adsorption de la brique vis-à-vis des cations. Nous avons donc retenu l'eau de javel comme éluant efficace pour la régénération de la colonne.

Lors de nos travaux, nous avons aussi mené des études d'adsorption de fer (II) et de régénération de la colonne en partant de la brique activée par HCl 6M sans dépôt de fer. Les expériences ont été réalisées dans une colonne à 25 cm de hauteur de lit filtrant contenant 40 g de brique 6M. Plusieurs cycles d'adsorption et de désorption de Fe(II) à 10 mg/L utilisant uniquement le NaClO comme éluant ont été réalisés. Après chaque lavage à l'eau de javel 1 litre d'eau milli-Q a été passé à travers la colonne pour enlever l'excès d'eau de javel et les fines précipités de fer. La concentration de fer dans les échantillons prélevés a été dosée par ICP-AES. La figure V.21 présente les courbes d'adsorption de fer(II) après différentes régénérations de la colonne avec de l'eau de javel.

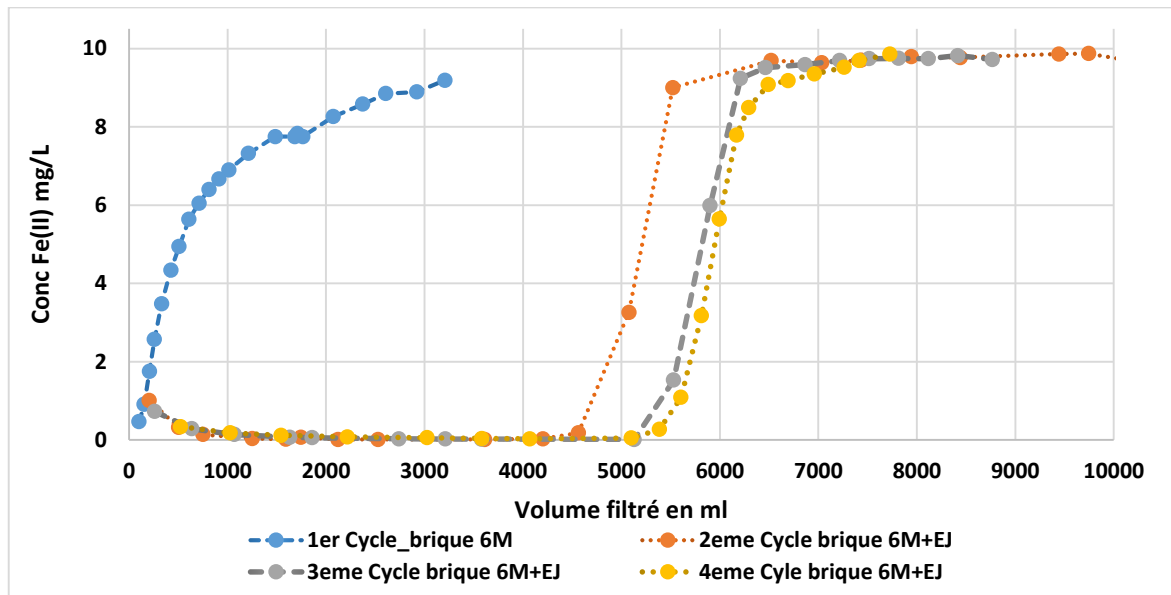


Figure V.21: Courbes d'adsorption de fer(II) sur de la brique activée par HCl 6M après différents cycles de régénération de la colonne par l'éluant NaClO.

Grâce à l'augmentation du dépôt de FeOOH par oxydation (équation 66) lors de la régénération, on remarque que la colonne devient plus active (voir figure V.21). La quantité de fer déposée sur la brique 6M atteint 4.04 mg/g au bout de 4 cycles de régénération. Toutefois, à partir du 4ème cycle on remarque que l'efficacité du support a tendance à se stabiliser. Cette observation suggère : (i) un recouvrement total de la surface du support par les oxyhydroxydes de fer (déposés entre le cycle (3) et (4)) qui empêche la formation de nouveaux sites actifs par la superposition de couches de recouvrement ; et/ou (ii) un épuisement des fonctions Aluminol et Silanol susceptibles d'être activés par l'eau de javel pour donner des sites Si-ONa et Al-ONa à la surface des grains de la brique pendant la régénération.

Il convient de noter que l'eau de javel utilisée qui est un mélange de NaClO et de NaCl a un pH voisin de 11. Les propriétés basiques de ce composé favorisent la neutralisation des sites silanol et aluminol à la surface des solides en plus de celui de FeOOH en FOONa.

Nous nous proposons de généraliser la désorption par l'eau de javel d'autres éléments métalliques ayant des propriétés physico-chimiques différentes de celles de Fe(II) en solution (en particulier non oxydables).

V-3.2 Régénération de la colonne après filtration d'ions métalliques

Le choix des ions métalliques pour cette étude est basé sur leurs propriétés physico-chimiques différentes de celles du Fe(II). C'est le cas du plomb (plus acide et mieux adsorbé sur le support) et du calcium et le magnésium (moins acide que le Fe(II)). Nous avons d'abord étudié la régénération du support après la filtration des trois éléments pris individuellement par une solution d'eau de javel (NaClO). Les courbes d'élution de Ca^{2+} et Mg^{2+} et Fe^{2+} sont comparées et présentées sur la figure V.21.

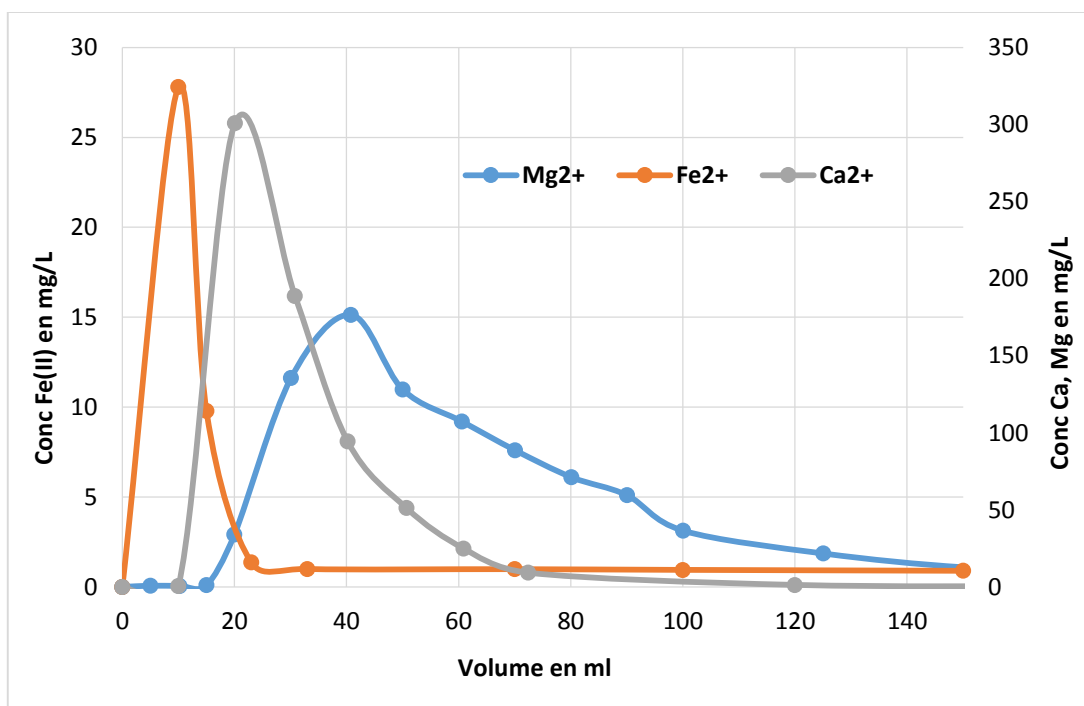


Figure V.22: Courbes d'élution de Fe(II) Mg(II) et Ca(II) adsorbés sur de la brique recouverte de ferrihydrite au cours de processus de régénération par NaClO.

Les courbes d'élution de ces métaux (voir figure V.22) montrent que le calcium est mieux désorbé (301 mg/L) que le magnésium avec une concentration maximale atteignant à peine 40.8 mg/L. Le cas de Fe(II) est particulier car il subit une oxydation en présence de l'eau de javel. Globalement, la désorption du Fe(II) est plus rapide, suivie de celle de Ca^{2+} puis celle du Mg^{2+} . Cet ordre d'élution peut s'expliquer par la stabilité des complexes formés entre les cations et les sites actifs. En effet, si l'on prend les constantes de complexation avec la kaolinite, celle du Mg^{2+} est la plus élevée (-4.67) donc ce cation est mieux fixé sur la brique que le Ca^{2+} qui a une constante de complexation de (-5.75) (Cf. Tableau IV.11).

Nous avons ensuite réalisé la filtration d'un mélange de Fe(II), Pb(II), Ca(II) et Mg(II) sur le support (brique activée dans HCl 6M recouverte de fer précipité à pH=7.20). Les capacités d'adsorption avant et après la régénération de la colonne sont représentées sur l'histogramme de la figure V.23.

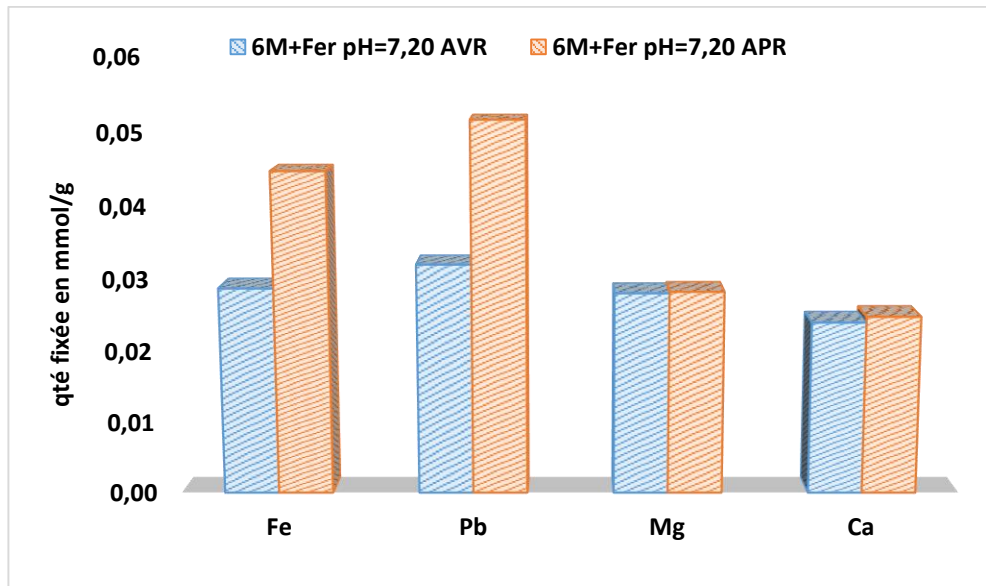


Figure V.23: Capacités d'adsorption d'un mélange Fe(II), Pb(II) Ca(II) et Mg(II) avant et après la régénération de la colonne contenant la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à pH=7.20).

Nous remarquons que la régénération de la colonne avec l'eau de javel permet d'augmenter la capacité de fixation du lit filtrant vis-à-vis du Fe(II) et du Pb(II) : les efficacités de la régénération sont respectivement 155.90% et 161.44%. Par contre, la capacité de fixation du support après la régénération avec NaClO reste quasi constante pour les ions Ca(II) et Mg(II) : les efficacités de la régénération sont respectivement 103.3% et 100.6%. Ces observations peuvent s'expliquer par : (i) une augmentation de la quantité d'hydroxydes de fer par recouvrement de la surface du support, dans le cas de l'élimination du Fe(II) (ii) un échange ionique plus facile entre les ions Na⁺ et les ions Fe²⁺ et Pb²⁺ par les sites Si-ONa et Al-ONa générés par l'eau de javel ; (iii) une constante de complexation plus grande du Plomb vis-à-vis des sites actifs produits lors de la régénération de la colonne (Cf. Tableau IV.11). Ces résultats montrent aussi que le Pb(II) est le mieux adsorbé avant et après la régénération de la colonne.

Pour bien comprendre les phénomènes d'activation des sites silanol et aluminol et leur implication dans l'échange ionique au cours de la régénération à l'eau de javel,

nous avons évalué la capacité de fixation de Plomb(II) après régénération sur les supports recouverts d'oxyhydroxydes de fer précipités à pH=7.20 et pH=10.41. Les résultats sont présentés par la figure V.24.

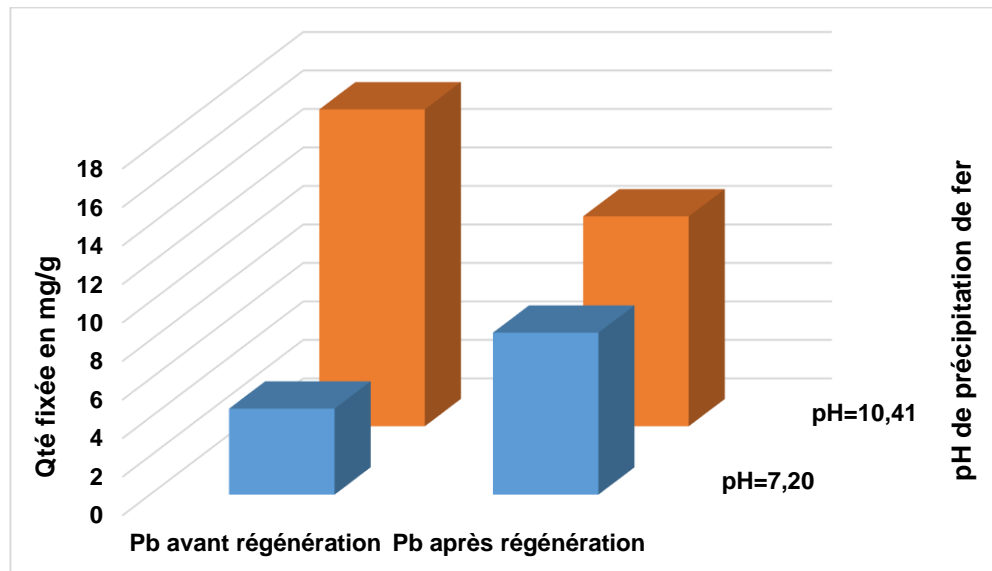


Figure V.24: Comparaison de l'efficacité de régénération de la brique recouverte de ferrihydrite (précipitée à pH 7.20 et 10.41) après lavage avec NaClO.

Nous avons montré dans les chapitres précédents que la précipitation des oxyhydroxydes de fer à pH=7 conduit majoritairement à la formation de sites FeOONa avec une quantité quasi identique de fer et sodium déposée à la surface du support (voir Chap. IV ; tableau IV.1). Cependant, lorsque les oxyhydroxydes de fer sont précipités à pH=10.41, la quantité de sodium dépasse largement celle du fer déposée, car en plus des sites FeOONa, apparaissent des sites silanol et aluminol activés (Si-ONa et Al-ONa). La formation de ces entités permet d'expliquer le caractère exalté de la fixation du Pb(II) ($Q_e=16.46$ mg/g) sur le support à pH=10.41 avant la régénération de la colonne. Le support à pH=7.20 fixe quatre fois moins le Pb(II) ($Q_e=4.45$ mg/g) par rapport au support à pH=10.41 avant la régénération (voir figure V.24). Après régénération, on remarque que la capacité de fixation du Pb(II) sur le support à pH=7.20 augmente de 4.45 à 8.40 mg/g soit une efficacité de régénération de 188.3% (équation 56) alors que celle du support à pH=10.41 diminue de 16.46 à 10.9 mg/g soit une diminution de la capacité d'adsorption de 33.7%.

Ces résultats montrent clairement que l'augmentation de capacité de fixation du support à pH=7.20 est attribuée à une activation des sites silanol et aluminol au cours de la régénération. Par contre la diminution de la capacité de fixation observée sur le

support à pH=10.41 indique un épuisement des sites silanol et aluminol susceptibles d'être activés au cours de la régénération. Dans ce dernier cas, le taux de diminution de la capacité de fixation représente la quantité de Plomb non désorbée.

Il faut noter qu'au cours de la régénération à pH élevé on observe des précipités des hydroxy-métalliques dans l'effluent. Ces précipités peuvent boucher les pores des grains et empêcher l'accessibilité aux sites actifs. Pour éviter cela, nous avons fait passer 1 litre d'eau Milli-Q à grande vitesse pour éliminer l'excès d'eau de javel et les fines particules dans les pores des grains.

Nous avons réalisé des tests d'adsorption-désorption à plusieurs cycles sur un élément ayant des propriétés physico-chimiques très différentes de celles du Plomb(II) et du fer(II). Le magnésium(II) est moins complexant que le plomb(II) et ne s'oxyde pas en présence de l'eau de javel, il pourrait nous aider comprendre le phénomène d'activation des sites silanol et aluminol mis en évidence au cours de la régénération de la colonne.

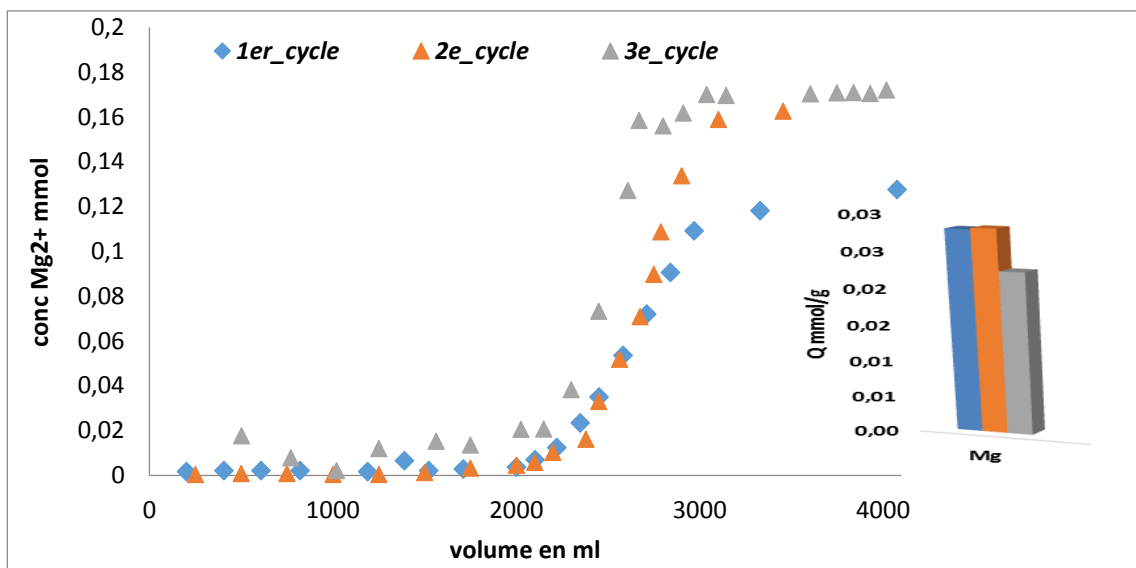


Figure V.25: Comparaison d'efficacité de régénération de la colonne après la filtration de Magnésium(II) sur la brique imprégnée de ferrihydrite précipitée à pH=7,20.

Comme le montre la figure V.25, l'efficacité de la colonne diminue à partir du 3^{ème} cycle de régénération à l'eau de javel. L'efficacité de régénération est égale à 100,6% entre le premier et le deuxième cycle diminue à 76,4% entre le deuxième et le troisième, soit une perte de capacité de fixation d'environ 30%. Ce résultat démontre que malgré la faible efficacité de désorption de magnésium, la régénération à l'eau de javel s'est révélée efficace pour le Mg en tant que cations métallique moins acide et ayant une

constante de complexation faible vis-à-vis du support. Au niveau du 3^{ème} cycle, on enregistre une perte de capacité d'environ 30% liée à l'épuisement en surface des sites actifs.

On peut donc conclure que la régénération à l'eau de javel est un moyen très efficace. L'activation des sites silanols et aluminols au cours de la régénération contribue à augmenter significativement le rendement de la colonne. Après épuisement des sites susceptibles d'être activés au cours de la régénération, on enregistre une perte d'environ 30% de la capacité d'adsorption de la colonne et ceci pour les métaux plus acides et moins acides, le cas du fer est particulier. Il serait nécessaire d'optimiser le procédé en étudiant l'effet de la concentration de l'eau de javel sur le pouvoir de régénération.

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

Le présent travail a permis de mettre en évidence la possibilité de valoriser la brique fabriquée artisanalement dans la région de Bangui en République Centrafricaine pour la purification d'eaux contaminées. Comme nous l'avons détaillé dans ce mémoire, le traitement chimique par l'acide chlorhydrique de la brique suivi de son recouvrement de ferrihydrite précipitée à des valeurs de pH allant de 6 à 12, contribue à une exaltation des caractéristiques adsorbantes de ce matériau vis-à-vis de cations métalliques (Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et UO_2^{2+}) et d'anions (phosphates) dans l'eau selon le pH du milieu fixé. Les isothermes d'adsorption ont été appliquées, à savoir celui de Freundlich et de Langmuir. D'après nos résultats le modèle de Langmuir semble le plus représentatif du processus d'adsorption des métaux et suppose que l'adsorption se fait plutôt en monocouche sur la brique. L'étude cinétique d'adsorption a montré que : (i) la réaction hétérogène intervient selon une cinétique de pseudo-second ordre ; et le processus génère un complexe bidenté après fixation d'un cation divalent sur deux sites de la brique par intervention de sites actifs : FeOONa . Les analyses au microscope électronique à balayage équipé d'une sonde EDS ont révélé de fortes affinités des oxyhydroxydes de fer préalablement précipités à $\text{pH} \leq 7$ sur la brique. Les analyses MEB ont également permis de montrer une augmentation de la capacité d'adsorption sur les parties argileuses de la brique, lorsque celle-ci a été préalablement imprégnée de ferrihydrite précipitée à des $\text{pH} > 7$, jusqu'à atteindre 12. Cette performance croissante est due à l'intervention de nouveaux sites : $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ et $\text{Al-O}^-\text{Na}^+$, suite à la neutralisation des groupements silanol et aluminol présents dans la structure de la brique. Cette interprétation a été confortée par des dosages potentiométriques et conductimétriques, Les paramètres déterminés à partir d'une étude thermodynamique suggèrent que le processus d'adsorption sur la brique modifiée nécessite de l'énergie et se fait selon un processus de physisorption par le biais des forces électrostatiques entre espèces ioniques présents dans l'eau et la surface du matériau de charge opposée. Les mesures électrocinétiques ont montré l'existence de charges positives et/ou négatives à la surface du support selon le pH de l'eau grâce aux propriétés amphotères de sites hydroxyles : $\equiv\text{S-OH}$ de la brique. Le point de charge zéro (PZC) de la brique a été évalué et utilisé à bon escient pour optimiser les performances d'adsorption vis-à-vis soit de cations soit d'anion. Le processus d'adsorption a également été examiné sur colonne à lit fixe en vue

d'optimiser les conditions d'utilisation et d'élimination des polluants pour des applications futures sur le terrain. Les données expérimentales sur colonne montre l'existence d'échanges entre l'adsorbat dans l'eau et les ions Na^+ de la brique et à moindre degré, les ions H^+ présent à la surface de la brique. Les études RMN ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si et ^1H ont conforté nos hypothèses sur l'intervention d'un mécanisme d'échange d'ions et confirmé la formation par adsorption de complexe à sphère interne : $(\equiv\text{S-OH})_2\text{Me}$.

Enfin nous avons montré que la régénération par l'eau de Javel de la brique activée par l'attaque acide et le dépôt de ferrihydrite exaltait ses propriétés adsorbantes vis-à-vis de certains métaux, et qu'il était possible de réaliser le dépôt de ferrihydrite par percolation d'une eau polluée en fer (fréquent en zone tropicale), suivie d'une régénération avec l'eau de Javel. Ce travail montre que la brique activée est un adsorbant de choix, en raison de son coût peu onéreux, de sa disponibilité, de sa régénération par l'eau de Javel, produit facilement accessible, pour décontaminer les eaux polluées dans les pays en voie de développement.

Si ce travail a permis de progresser dans la compréhension des propriétés adsorbantes et des caractéristiques mécanistiques de processus d'élimination des polluants cationiques et anioniques sur la brique, un certain nombre de mise au point techniques restent encore à faire pour mettre à la disposition de la population un dispositif efficace de traitement d'eau et fiable dans le temps.

D'après les données obtenues sur la capacité de la colonne expérimentée au cours de cette étude, il convient à court terme, d'appliquer le procédé sur le terrain par la mise en œuvre d'un pilote de traitement d'eau. Ce dernier permettra de filtrer de l'eau naturelle issue de forages afin de suivre l'évolution des différents paramètres physico-chimiques et la qualité du produit résultant.

Une des perspectives de ce travail serait d'activer les grains de brique dans un milieu basique. La précipitation de la ferrihydrite à des $\text{pH} > 7$ a montré une augmentation de la teneur en sodium à la surface du support due à la présence de sites actifs en plus de ceux attribués à la ferrihydrite déposée sur la brique. Nous nous proposons dans

nos projets futurs d'utiliser cette propriété en vue d'améliorer les performances de notre matériel adsorbant.

Une étude géologique de sols dans la région de Bangui dans le cadre d'un Doctorat préparé par un collègue de l'Université de Bangui, a révélé la présence de sols plus riches en kaolinite que ceux que nous avons utilisés. A partir de ce matériel plus riche en kaolinite, nous pensons pouvoir élaborer des briques contenant plus de métakaolinite et augmenter le pouvoir adsorbant du support.

En ce qui concerne l'activation des grains de brique en milieu acide, nous avons jusqu'à ce jour utilisé que des acides minéraux forts. Nous envisageons dans le futur d'employer des acides organiques ayant des propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques et facilement accessibles dans les pays en voie de développement comme : l'acide citrique ou l'acide acétique (vinaigre). De tels traitements permettraient de conserver la robustesse des grains, d'augmenter leur capacité de complexation, de réduire le coût de préparation du support et finalement d'éviter la dangerosité de la manipulation d'acides forts.

Comme montré dans ce mémoire, une bonne élimination des anions et des bactéries de l'eau nécessite une augmentation de la valeur du PZC du support utilisé. Nous pensons qu'un simple recouvrement des grains de sable par un mélange d'argile et de chaux, serait suffisant pour augmenter le point de charge nulle du mélange sable-argile-chaux. Ayant obtenu une formation d'analystes en bactériologie de l'eau à l'Institut Pasteur de Lille au cours d'un stage de deux mois en 2009. J'envisage pour ma part d'étudier l'interaction entre les cellules négatives phospholipidiques des bactéries et les surfaces positives de solides modifiés à PZC élevé afin de mettre en évidence une fixation des bactéries par adsorption sur ces nouveaux adsorbants.

Nous envisageons également de poursuivre nos études sur l'élimination de l'uranium (VI) (ion très toxique) de l'eau par un contrôle plus efficace de pH (entre $3.2 < \text{pH} < 8.0$) lors du processus d'adsorption par la brique modifiée et ainsi d'améliorer les rendements de fixation de ce métal. En effet, nous avons observé au cours de nos recherches une forte diminution du pH des eaux filtrées jusqu'à atteindre la valeur du pH_{PZC} et donc des charges négatives à la surface de la brique. Ce phénomène

contribue à inhiber la réaction d'adsorption à l'interface « eau-support ». Il convient donc de trouver un milieu tampon adéquate non interférant avec les sites actifs pour stabiliser le pH à une valeur supérieur au PZC.

Certains objectifs non abordés dans cette thèse méritent d'être étudiés comme : (i) le mécanisme d'adsorption des anions (phosphates) et de matières organiques naturelles telles que (les acides humiques et fulviques), (ii) l'effet de la concentration de l'eau de javel sur le pouvoir de régénération.

Nous envisageons d'élaborer des dispositifs de filtration multicouches capables d'éliminer à la fois des polluants cationiques et anioniques par le biais de leur différence de PZC.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- AFNOR (2004). Norme française NF ISO 14869-2, Nov. 2002. In : Evaluation de la qualité des sols, volume 1 : Méthodes d'analyse chimique. AFNOR, Saint-Denis La Plaine (France), pp. 411-418.
- Allahdin, O., Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Trentesaux, M., Mabingui, J., Boughriet, A., 2013. Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water infixed bed column and mechanistic aspects. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 2732–2742. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.04.006>.
- Allahdin O, Wartel M, Recourt P, Revel B, Ouddane B, Billon G, Mabingui J, Boughriet A. Adsorption capacity of iron oxihydroxide-coated brick for cationic metals and nature of ion surface interactions, *Applied Clay Science*. 2014, in press Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.008>.
- Allred, A.L., 1961. Electronegativity values from thermochemical data. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (3–4), 215–221. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80142-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(61)80142-5).
- Alvarez, P., 1997. Morphologies karstiques et implications minières en République Centrafricaine. *Journal of African Earth Sciences*. 123-164.
- Anderson M.A., M.I. Tejedor-Tejedor et R.P. Stanforth (1986) Influence of Aggregation on the Uptake Kinetics of phosphate by Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 19(7): 632-637.
- Anirudhan T.S., Radhakrishnan P.G., Thermodynamic and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanges derived from tamarind fruit Shell, *J. Chem. Thermodynamics* 40 (2008) 702-709.
- Basava V.V., Rao Ram, S. Mohan Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 77–84.
- Benjamin M.M., Slatten R.S., Bailey R.P., Bennett T. (1996) Sorption and filtration of metals using iron oxide coated sand. *Wat. Res.* Vol. 30. No 11. 2609-2620.
- Benjamin M.M., Leckie J.O. (1981) Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on iron oxyhydroxide. *Journal Colloid Interface Sciences* 79(1), 209-221.
- Benjamin M.M. (1983) Adsorption and surface precipitation of metals on amorphous iron oxyhydroxydes. *Environ Sciences Technology* 17(11), 686-691.
- Billon G., Ouddane B., Recourt P. and Boughriet A. (2002b) Depth Variability and some Geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coast and shelf Science*; 55; 68-70; 167-180.
- Bohart, G.S., Adams, E.Q., 1920. Some aspect of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 42,523–544.
- Bosshard, E., Zimmerli, B., Schlatter, C., 1992. Uranium in the diet: risk assessment of its nephro- and radiotoxicity. *Chemosphere* 24 (3), 309–322.
- Boulvert, Y., 1976. Notice explicative de la carte pédologique de la République Centrafricaine, n°64, feuille de Bangui à 1/200 000. ORSTOM, Paris: 69-76.
- Boujelben N., Bouzid J., Elouear Z., Feki M., Jamoussif., Montiel A. (2008) Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents. *Journal of Hazardous Materials*; 151; 103-110.

- Boujelben N., Bouzid Z., Elouear Z. (2009) Adsorption of nickel onto natural iron-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials*; 163; 376-382.
- Boulvert, Y., 1996. Etude géomorphologique de la République Centrafricaine, Carte à 1/1 000 000. ORTOM Editions, Notice explicative 110, Paris: 12; 25.
- Bouzid J., Elouear Z., Ksibi M., Feki M., Montiel A. (2008) A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials*; 152; 838–845.
- Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 2011; 186:458-465.
- Brady, J.M., Tobin, J.M., 1995. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzym. Microb. Technol.* 17, 791–796.
- Callede, J., Arquisou, G., 1972. Données climatologiques recueillies à la station bioclimatologique de Bangui pendant la période 1963-1971. *Cah. ORTOM* : 123-135.
- Can, C., Jianlong, W., 2007. Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity using QSAR model. *Chemosphere* 69, 1610–1616.
- Carroll, D.L., Kemp, T.F., Bastow, T.J., Smith, M.E., 2005. Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid state Nuclear Magnetic Resonance* 28, 31-43.
- Casanovas, J., Illas, F., Pacchioni, G., 2000. Ab initio calculations of ²⁹Si solid state NMR chemical shifts of silane and silanol groups in silica. *Chem. Phys. Lett.* 326, 523–529.
- Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J.P., Blanchart. P., 2001. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International* 27, 517-522.
- Chakraborty, A.K., 2003. DTA study of the preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochimica Acta* 398, 203-209.
- Charlot, G., 1963. *L'Analyse Qualitative et les Réactions en Solution*, 5th edition. Masson & Cie, Paris 204.
- Chaturvedi, S., Dave, P.N., 2012. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination* 303, 1–11.
- Chen S., Yue Q., Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption Study of the adsorptive removal of using modified wheat residue, *J. Colloid Interface Sci.* 349 (2010) 256-264.
- Christophi, C.A., Axe, L., 2000. Competition of Cd, Cu, and Pb adsorption on goethite. *J. Environ. Eng.* 126, 66–74.
- Cornacchia, M., Giorgi, L., 1986. Les séries précambriennes d'origine sédimentaire et volcano- sédimentaire de la République Centrafricaine : 23-29.
- Davis J.A., Leckie J.O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal Colloid Interface Sci.* 67(1), 90-105.
- Dehou Saint Charles (2011) Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : «Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine». Thèse : 15, 17, 19 22-25.

- Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Revel, B., Mabingui, J., Montiel, A., Boughriet, A., 2012. Physicochemical, crystalline and morphological characteristics of bricks used for groundwaters purification in Bangui region (Central African Republic). *Appl. Clay Sci.* 59–60, 69–75.
- Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Revel, B., Boughriet, A., 2012a. Acid treatment of crushed brick (from Central African Republic) and its ability (after FeOOH coating) to adsorb ferrous ions from aqueous solutions. *Open Mater. Sci. J.* 6, 50–59.
- Dehou, S.C., Mabingui, J., Lesven, L., Wartel, M., Boughriet, A., 2012b. Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects. *J. Water Resour. Prot.* 4, 464–473.
- DGH ; 2007. Identification des zones favorables à l'installation des forages manuels ; rapport 10, 21-34, 40-48, 54.
- Dinesh M., Charles U., Pittman Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 1-53;142.
- Dogan M, Alkan M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere.* 2003; 50:517-528.
- Domingo, J.L., 2001. Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review. *Reprod. Toxicol.* 15 (6), 603–609.
- Doula MK. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Res.* 2009; 4:3659-3672.
- Doyemet, A., 2006. Le système aquifère de la région de Bangui (République Centrafricaine), conséquences des caractéristiques géologiques du socle sur la dynamique, les modalités de recharge et la qualité des eaux souterraines. PhD thesis, USTL University of Lille. 71 ; 105.
- Dyer, J.A., Trivedi, P., Scrivner, N.C., Sparks, D.L., 2004. Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.* 270, 56–65.
- El Azher, N., Gourich, B., Vial, C., Belhaj Soulami, M., Ziyad, M., 2008. Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor. *Chem. Eng. Process.* 47, 1877–1886.
- Eren E. Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms, *J. Hazard. Mater.* 2009; 165:63-70.
- Eren E, Gumus H. Characterization of the structural properties and Pb(II) adsorption behavior of iron oxide coated sepiolite, *Desalination.* 2011;273:276-284.
- Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 2010;156:2-10. and references therein.
- Freundlich HMF. Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 1906;57:385-471.
- GéoCarrefour., (2005). Gestion de la Qualité de l'Eau, Conflits et Risques dans la Ville de Bangui (République Centrafricaine). Nguimalet CR, Balikouzou-Hinna DA, Rasoanantoandro Gothard-Bassebe MC, Silla Semballa S. N°80, Vol.4.
- Gu, X., Evans, L.J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *J. Colloid Interface Sci.* 307, 317–325.
- Gu, X., Evans, L.J., 2008. Surface complexation modeling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 267–276.

- Gurses A. Dogar C. Karaca S. M. Acikyildiz, R. Bayrak, Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye, *J. Hazard. Mater.* B131 (2006) 254-259.
- Goldschmidt Zeev , Hugo E. Gottlieb, Drora Cohen. Reactions of coordinated cyclic polyolefins. A kinetic study of the pericyclic [3,3]-sigma haptotropic rearrangement Original Research Article *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 294, Issue 2, 15 October 1985, Pages 219-233
- Go´mez Escobar, V., Vera Tome´ , F., Lozano, J.C., Marti´n Sa´ nchez, ., 1998. Extractive procedure for uranium determination in water samples by liquid scintillation counting. *Appl. Radiat. Isot.* 49(7), 875–883.
- Go´mez, P., Garralo´ n, A., Buil, B., Turrero, M.J., Sa´ nchez, L., dela Cruz, B., 2006. Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine. *Sci. Total Environ.* 366(1), 295–309.
- Ghosh. D, Bhattacharyya K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 295–300.
- Hamdaoui Oualid , Emmanuel Naffrechoux Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters Original Research Article *Journal of Hazardous Materials*, Volume 147, Issues 1-2, 17 August 2007, Pages 401-411
- Handbook of Chemistry and Physics, (CRC) 1987th Edition, CRC Press, 5-78.
- Hanna, K., Lassabatere, L., Bechet, B., 2009. Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: experimental study and modeling. *J. Hazard. Mater.* 161, 1499–1505.
- Hiemstra T., Willem H., Riemsdijk V. (2009) A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ; 73 ; 4423–4436.
- Hu, X.I., Yu, J.C., Gong, J.M., 2007. Fast production self-assembled hierarchical-Fe₂O₃ nano architectures. *J. Phys. Chem. C* 111, 11180–11185.
- Huang YH, Hsueh CL, Huang CP, Su LC, Chen CY. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide, *Sep. Purif. Technol.* 2007;55:23-29.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., 1993. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition. HarperCollins College Publishers, New York 188–190.
- HUTCHINS R., 1973. New method simplifies design of activated carbon Systems. Water bed-depth service time analysis; *Chem. Eng.* August, £0,133-138.
- Hülya G.F., Peter S. Mikkelsen, Anna L. (2007) Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from storm water: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research* ; 45 ; 590-601.
- Holtzapffel, T., 1985. *Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination.* Société Géologique du Nord, publication n°12, 136.
- Ivanovich, M., Harmon, R.S., 1992. *Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences.* Clarendon Press.
- Jan F., Radek Z., Oldrich S., Josef Z., Miroslav C., Petr K., and Michal O. (2007) Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.*; 41 ; 4367-4374.
- Jakobsen, J.J., Nielsen, N.C., Lindgreen, H., 1995. Sequences of charged sheets in rectorite. *Am. Mineral.* 80, 247–252.

- Jaycock M.J., Parfitt G.D., Chemistry of Interfaces, Manchester, Ellis Horwood Ltd., 1981.
- Ji Y. Ions removal by iron nanoparticles: a study on solid-water interface with zeta potential. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2014; 444, 1-8.
- Jia Y., Xu L., Zhen F., and Demopoulos G.P. (2006) Observation of surface Precipitation of Arsenate on Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol*; 40 ; 3248-3253.
- Jianyong Liu , Chao Duan , Jizhi Zhou , Xiangling Li , Guangren Qian, Zhi Ping Xu., 2013 Adsorption of bacteria onto layered double hydroxide particles to form biogranule-like aggregates 39-45.
- Jimura, K., Hayashi, S., 2012. Proton diffusion in hybrid materials of CsHSO₄ and silica nanoparticles as studied by ¹H solid-state NMR. *Solid State Sci.* 14, 171–176.
- Khare V., Mullet M., Hanna K., Blumers M., Abdelmoula M., Klingelhöfer G., Ruby (2008) Comparative studies of ferric green rust and ferrihydrite coated sand : Role of synthesis routes *Solide State Science* ; 10 ; 1342-1351.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J., 1997. ²³Na and ¹³³Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (24), 5199–5208.
- Kuo C.Y., Wu C.H., Wu J.Y., Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes determination of equilibrium, Kinetic and thermodynamics parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 308-315.
- Kurtio, P., Salonen, L., Ilus, T., Pekkanen, J., Pukkala, E., Auvinen, A., 2006. Well water radioactivity and risk of cancers of the urinary organs. *Environ. Res.* 102 (3), 333–338.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W., Babel, S., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* 366, 409–426.
- Kosmulski, M., Dukhin, A.S., Priester, T., Rosenholm, J.B. Multilaboratory study of the shifts in the IEP of anatase at high ionic strengths *J. Colloid Interface Sci.* 2003; 263, 152-155.
- Lai C.H., Chen C.Y., (2000) Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. Ed: Department of Environmental Engineering and Sanitation, Fooyin Institute of Technology, 151 Ching-Hsueh Road, Ta-Liao Hsiang. 12; 23.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., Wei, S.H., 2002. Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. *Water Res.* 36, 4943–4950.
- Langmuir I. The construction and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1916;38(11):2221-2295.
- Largitte L, Lodewyckx P. Studying different methods to determine the thermo kinetic constants in the adsorption of Pb²⁺ on an activated carbon from Bois carré seeds, *J. Environ. Chem. Eng.* 2014; in press.
- Lee, S.M., Laldawngliana, C., Tiwari, D., 2012. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) contaminated waste waters. *Chem.Eng. J.* 195–196, 103–111.
- Lenarda M., Storato L., Talon A., Moretti E., Riello P.(2007) Solid acid catalysis from clays : Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* ; 311 ; 537-543

- Lenoble V. (2002) Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de doctorat, Université de Limoges, France. 13 ; 23 ; 45-67.
- Li Y, Yue Q, Gao B, Li Q, Li C. Adsorption thermodynamic and kinetics studies of dissolved chromium onto humic acids, Colloids and Surfaces B. Biointerfaces. 2008;65:25-29, and references therein.
- Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q., Isotherms, kinetics and thermodynamics studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ -type orange peel adsorbents, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 756-762.
- Liu, H., Cao, F., Li, P., Wei, Y., Hou, D., 2010. The formation of discoid hematite particles from Al-doped ferrihydrite: the effect of trace Fe(II) and the introduction procedures of Al(III). Chem. Eng. J. 157, 254–262.
- Majzlan J., Navrotsky A., and Schwertmann U. (2004) Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpie of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($(\sim\text{FeO}(\text{OH})^{3/4}(\text{SO}_4)^{1/8})$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 10-54.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2006. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: prediction of breakthrough curves. Y. Abali. Chem. Eng. J. 119, 61–68.
- Manju GN, Krishnan KA, Vinod VP, Anirudhan TS. An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide, J. Hazard. Mater. 2002;91:221-238.
- Mattigod, S.V., Parker, K., Fryxell, G.E., 2006. Correlation of heavy metal binding capacity of thiol-SAMMS using the Misono softness parameter. Inorg. Chem. Commun. 9, 96–98.
- Marchuk, A., Rengasamy, P., 2011. Clay behaviour in suspension is related to the iconicity of clay–cation bonds. Appl. Clay Sci. 53, 754–759.
- Marcus, Y., 1991. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (18), 2995–2999.
- Martell, A.E., Smith, R.M., 2004. Edit. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. Standard Reference Database 46 Version 8.0. NIST, Gaithersburg.
- Miller J., Orbock Millers. (2007), Sediment-Trace Metal Interactions. In: Contaminated Rivers: an overview, pp. 35-68.
- Misono, M., Ochiai, Saito, Y., Yoneda, Y., 1967. A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of the softness. J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2685–2691.
- Mohan, D., Chander, S., 2006. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—a low cost sorbent. J. Hazard. Mater. B137, 1545–1553.
- Mohapatra, M., Rout, K., Anand, S., 2009. Synthesis of Mg(II) doped goethite and its cation sorption behaviour. J. Hazard. Mater. 171, 417–423.
- Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashima, Anees Ahmad Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 70–80
- Nguimalet, C.R., 2004. Le cycle et la gestion de l'eau à Bangui (République Centrafricaine), approche hydromorphologique du site d'une capitale africaine. PhD thesis, University Lumière Lyon. 25.
- Niknam, M., Liang, J., Walia, J., Peemoeller, H., 2012. Chemical exchange and spectral coalescence in low-hydration MCM-41 studied by proton NMR. Microporous Mesoporous Mater. 162, 136–142.

- Ohtaki, H., Radnai, T., 1993. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.* 93, 1157–1204.
- Ozcan A, Ozcan AS, Gok O. Adsorption kinetics and isotherms of anionic dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto DTMA-sepiolite, in: A. A. Lewinsky (Ed.), *Hazardous Materials and Wastewater—Treatment, Removal and Analysis*. Nova Science Publishers, New York; 2007.
- Özcan A, Öncü EM, Özcan AS. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-Sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 2006;B129 : 244-252.
- Parfitt R.L., R.J. Atkinson et R. St. C. Smart (1976) The mechanism of Phosphate fixation by Iron Oxides. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 39: p. 837-841.
- Patrick Seyler, Françoise Elbaz-Poulichet. Biogeochemical control on the temporal variability of trace element concentrations in the Oubangui river (Central African Republic) *Journal of Hydrology* 180 (1996) 319-332.
- Petrou AL. The free energy of activation as the critical factor in geochemical processes, *Chem. Geology.* 2012;308-309:50-59.
- Phuengprasop T, Sittiwong J, Unob F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* 2011;186:502-507.
- PNUD, 2006. « Au-delà de la pénurie: pouvoir, pauvreté et crise mondiale de l'eau ». Rapport mondial sur le développement humain 2006.
- Randelović M, Purenović M, Zarubica A, Purenović J, Matović B, Momčilović M. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr) oxides coatings onto bentonite—A use for the removal of Pb(II) from water, *J. Hazard., Mater.* 2012;199-200:367-374.
- Reyes-Corte´s, M., Fuentes-Cobas, L., Torres-Moye, E., Esparza-Ponce, H., Montero-Cabrera, M., 2010. Uranium minerals from the San Marcos District, Chihuahua, Mexico. *MinPe*99(1), 121–132.
- RGPH/2003/BCR/Juin 2005. « Résultats de recensement général de la population et des habitats ».
- Rossiter, H.M.A., Graham, M.C., Schaffer, A.I., 2010. Impact of speciation on behaviour of uranium in a solar powered membrane system for treatment of brackish groundwater. *Sep. Purif. Technol.* 71(1), 89–96.
- Sahel, M., Ferrandon-Dusart, O., 1993. Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif: comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des Sciences de l'Eau/J. Water Sci.* 6 (1), 63–80, see also: [URI: http://id.erudit.org/iderudit/705166ar](http://id.erudit.org/iderudit/705166ar).
- Sarin, V., Singh, T.S., Pant, K.K., 2006. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Bioresour. Technol.* 97, 1986–1993.
- Selvaraju N., Pushpavanam S., (2009) Adsorption characteristics on sand and brick beds. *Chemical Engineering Journal*; 147 ; 130–138.
- Selvaraju N., S. Pushpavannam, *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 130-138.
- Philips B.L., Parise J.B. (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material *Science* Vol 316.
- Scheckel KG, Sparks DC. Temperature effect on nickel sorption kinetics of the mineral-water interface, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001;65:719-728.
- Schwertmann U. and Fischer W.R (1973) Natural “amorphous” ferric hydroxide *Geoderma*, 10 237-247.
- Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1989. *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. SSSA Book Series, No. 1. Soil Sci. America, WI, USA, pp. 379–427.

- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751–767.
- Sharma, D.C., Forster, C.E., 1996. A comparison of the sorptive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium. *Process. Biochem.* 31, 213–218.
- Sharma, S.K., Kappelhof, J., Groenendijk, M., Schippers, J.C., 2001. Comparison of physicochemical iron removal mechanisms. *J. Water Supply: Res. Technol – AQUA* 50 (4), 187–197.
- Spadini, L., Manceau A; Schindler P. ; Charlet L. (1995). *Journal Colloid Interface Science*; 184; 73-86.
- Sposito G. (2008) *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters* J. Wiley-Interscience Publication, New York 241–242.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions — a review. *Bioresour. Technol.* 99, 6017–6027.
- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–1666.
- Trivedi, P., Axe, L., Dyer, J., 2001. Adsorption of metal ions onto goethite: single adsorbate and competitive systems. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 191, 107–121.
- Tschapek M. Tcheichvili and Wasowski.C. The point of zero charge (PZC) of kaolinite and SiO₂+Al₂O₃ Mixtures. (1974) 10, 219.
- Uehara, G., Gillman, G.P. *The Mineralogy, Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays*. West View Press, Boulder, CO, 1981, p.145.
- Unob, F., Wongsiri, B., Phaeon, N., Puanggam, M., Shioatana, J., 2007. Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. *J. Hazard. Mater.* 142, 455–462.
- Unuabonah RI, Adebowale KO, Owolabi BI. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* 2007;144: 386-395.
- Vijayaraghavan K, Padmesh TVN, Palanivelu K, Velan M, Bisorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: application of two-parameter and three parameter isotherm models. *J. Hazard. Mater.* 2006; B133: 304-308.
- Walia, J., Crone, J., Liang, J., Niknam, M., Lemaire, C., Thompson, R.T., Peemoeller, H., 2013. Temperature and hydration dependence of proton MAS NMR spectra in MCM-41: model based on motion induced chemical shift averaging. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 49–50, 26–32.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., Xu, N., 1994. Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (24), 5465–5478.
- Waychunas, G.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 2002. Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I: X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1119–1137.
- Wolborska Anna, Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution Original Research Article *Water Research*, Volume 23, Issue 1, January 1989, Pages 85-91

- Wolterbeek, H.T., Verburg, T.G., 2001. Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects. *Sci.Total Environ.* 279, 87-115.
- Xue, X., Stebbins, J.F., 1993. ²³Na NMR chemical shifts and local sodium coordination environments in silicates crystals, melts, and glasses. *Phys. Chem. Mineral.* 20, 297–307.
- Yamashita, T., Hayes, P., 2008. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* 254, 2441–2449.
- Zamil, S.S., Ahmad, S., Choi, M.H., Joong Yang Park, J.Y., Sung Chul Yoon, S.C., 2009. Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity of *Staphylococcus saprophyticus* BMSZ711 using QICAR model. *Bioresour. Technol.* 100, 1895–1902.

Annexes

ANNEXE 1 : Les Publications

ANNEXE 2 : Principe de la zétamétrie

ANNEXE 3 : Principe ICP-AES

ANNEXE 4 : application de modèle Thomas

ANNEXE 5: application de modèle BDST

ANNEXE 6: Suivi de la conductivité au cours de la titration

ANNEXE 7: Cinétique d'adsorption de métaux

Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Chemical Engineering Research and Design

IChemE

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects

O. Allahdin^a, S.C. Dehou^a, M. Wartel^b, P. Recourt^c, M. Trentesaux^d,
J. Mabingui^a, A. Boughriet^{e,*}

^a Chaire Unesco «sur la gestion de l'eau», Laboratoire Hydrosociences Lavoisier, Université de Bangui, Faculté des Sciences, B.P. 908, République Centrafricaine

^b Université de Lille1, Laboratoire Géosystèmes Equipe Chimie Analytique et Marine, UMR CNRS 8217, BâtC8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^c Université de Lille1, Laboratoire Géosystèmes, UMR CNRS 8217, Bât. SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^d Université Lille1, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, Bâtiment C3, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^e Université Lille, Nord de France, I.U.T de Béthune Département de Chimie, Rue de l'Université, B.P. 819, 62408 Béthune Cedex, France

A B S T R A C T

A new composite adsorbent – HCl-activated brick coated with iron oxihydroxide – was employed for the removal of iron(II) from aqueous solution using fixed bed column. The effects of various experimental conditions such as: bed depth, flow rate and column diameter on Fe(II) adsorption were examined. Kinetic Thomas model was used in describing column performance and prediction of breakthrough curves. The bed depth service time (BDST) model was tested in an attempt to obtain a mathematical description of the Fe(II) adsorption on to the modified brick and to assess column capacity. The saturated column was regenerated by a bleach solution and the resulting material could be re-used efficiently for Fe(II) removal. A mechanistic interpretation of iron(II) adsorption on to this composite was also addressed in the present work by investigating the evolution of ions contents versus elution time in column effluents using ICP-AES, and by detecting chemical modifications at the brick surface during the course of the adsorption process by means of scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Our findings showed clearly that the sorption of iron(II) proceeded via an ions-exchange mechanism implicating the Na⁺ and H⁺ ions and two-line ferrihydrite (which was identified by X-ray diffraction) present at the brick surface and leading to the generation of a bi-dentate complex, (≡S)₂Fe, with the following stoichiometric balance: [Na⁺]_{released} + [H⁺]_{released} ≅ 2[Fe²⁺]_{adsorbed}. Adsorbed iron was further found to be preferentially associated with iron oxide hydroxide in relatively stable chemical forms which were assigned to solid phases: (Fe²⁺)_x(Fe³⁺)_yOOH.

© 2013 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Brick; Ferrihydrite; Ferrous solution; Calcium ion; Bleach; Fixed bed; Breakthrough; Adsorption; XPS; Mechanism

1. Introduction

Ground waters polluted by soluble iron are widely observed in all continents, and this contamination therefore constitutes a serious environmental issue although iron is not considered

as a toxic metal. In contact with air oxygen, Fe²⁺ ions in water are easily oxidized into colloidal ferric oxides/hydroxides, and as a consequence, water becomes yellow-ochre with time, making it inappropriate for consumption and for washing clothings. This precipitation further facilitates with time

* Corresponding author at: Université de Lille1, Laboratoire Géosystèmes Equipe Chimie Analytique et Marine, UMR CNRS 8217, BâtC8, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France. Fax: +33 03 20 43 48 22.

E-mail address: abdel.boughriet@univ-lille1.fr (A. Boughriet).

Received 28 November 2012; Received in revised form 13 March 2013; Accepted 5 April 2013

0263-8762/\$ – see front matter © 2013 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.04.006>

bacterial proliferations that cause bad tastes and odors. This explains why guidelines recommended for maximum iron content in drinking water are so low: 0.3 mg/L by World Health Organization (W.H.O.) and 0.2 mg/L by European Union. To improve the quality of iron-contaminated waters, numerous methods had been used in the past years in water – purification processes, e.g.: ion exchange on cationic exchange resins (Chaturvedi and Dave, 2012); oxidation–precipitation by aeration (El Azher et al., 2008; Chaturvedi and Dave, 2012); and adsorption (Mohan and Chander, 2006 and references therein). Among them, adsorption had often been preferred; and in addition, the use of low cost adsorbents for metal removals from waste waters had received particular attention over the last several years (Mohan and Chander, 2006) and particularly, in case the support material (e.g. sand, brick, polymer and sepiolite) was coated with iron oxide/hydroxide (Dehou et al., 2012; Lee et al., 2012; Katsoyiannis and Zouboulis, 2002; Eren and Gumus, 2011; Hua et al., 2012; Boujelben et al., 2009; Mohan and Pittman Jr., 2007). The sorption performances of these coated materials were found to be dependent upon the quantity of deposited iron oxide/hydroxide; These coatings were higher (than on sands) on brick surfaces because of much greater specific areas due to the presence clays (Boujelben et al., 2008; Dehou, 2011). This led to better ions-adsorption capacities when using brick.

Thus, it was recently shown that: (i) brick from Bangui region (in Central African Republic) possesses high sorption capacity for the removal of soluble iron from aqueous solutions; and (ii) freshly precipitated ferric oxihydroxides on to HCl-activated brick contributes to increase significantly Fe(II)-adsorption properties on this material (Dehou, 2011; Dehou et al., 2012a,b). Hence keeping this in view, the present study has been an extension of our previous studies in which FeOOH-brick composites were used successfully. In order to apply our water-treatment method in the field, we had undertaken complementary and systematic studies on this modified brick under dynamic conditions (i.e., in fixed-bed column) in the aim to optimize the different physical parameters involved. Also, some mechanistic aspects of the Fe(II)-removal process had been addressed in this work by carrying out both macroscopic analyses (ICP-AES; X-ray diffraction) and microscopic analyses (ESEM/EDS and XPS).

2. Materials and methods

The raw brick used in this study was obtained from Bangui region in Central African Republic. It was previously characterized by X-ray diffraction and chemical analysis (Dehou et al., 2012): ~61 wt% quartz; ~21 wt% metakaolinite; 3–4 wt% illite; ≤4 wt% iron oxides/hydroxides; and ≤2 wt% feldspar + mica + biotite. As described before (Dehou et al., 2012a,b), several physical/chemical treatments were carried out on the raw brick, briefly: (i) it was broken in grains and sieved with sizes ranging from 0.7 to 1.0 mm; (ii) these particles were afterwards leached with a 6 M HCl solution at 90 °C for 3 h; and (iii) finally a deposition of FeOOH on to HCl-treated brick was performed by precipitation of iron (III) with a NaOH solution.

All chemicals used for the study were analytical grades of ferric nitrate [Fe(NO₃)₃, H₂O], ferrous chloride [FeCl₂, 4H₂O], sodium hydroxide and hydrochloric acid supplied by DISLAB (France). The stock solutions of iron(III) (0.25 mol/L) and iron(II) (10 mg/L) were prepared by dissolving the corresponding

salts in Milli-Q water before performing experiments. It was worth noting that Fe²⁺ ions initially present in the prepared solution (10 mg/L) remained at oxidation state II under our physicochemical conditions (pH ≈ 4.5; Eh = 347 mV vs Ag/AgCl c(KCl) = 3 mol/L; [O₂] = 5.77 mg/L). The thermodynamic stability of ferrous ions in our solution was further confirmed theoretically by examining the pE–pH diagrams for the iron-water system (Stumm and Morgan, 1996).

The household bleach used in the present work contained initially 6–14 wt% of chlorine in water. This commonly cleaning product was afterwards diluted 10 times (to obtain 0.6–1.4 wt%-Cl₂ solution) before using it for column regeneration.

Microphotographies of representative brick specimens before and after iron(II) adsorption were recorded by using an environmental scanning electron microscope (ESEM, Quanta 200 FEI). Its elemental analysis was performed using ESEM/EDS (ESEM, model: QUANTA-200-FEI, equipped with an Energy Dispersive X-Ray Spectrometer EDS X flash 3001 and monitored by QUANTA-400 software elaborated by Bruker). EDS measurements were carried out at 20 kV at low vacuum (1.00 Torr) and the maximum pulse throughput was 20 kcps. Different surface areas ranging from 0.5 to 3.5 mm² were targeted on brick grains and examined by ESEM/EDS. Micro-observations along different cross-sections of FeOOH-coated brick samples were also performed by ESEM/EDS. Atomic quantifications and mathematical treatments were undertaken using QUANTA-400 software in order to determine the averaged elemental composition of the brick surface and to detect chemical changes in response to Fe(II) adsorption, particularly, regarding atomic Na/Fe, Al/Fe, Al/Si and Fe/Si ratios.

The powder X-ray diffraction (XRD) was performed by using a Bruker diffractometer (model: Endeavor D4) equipped with a PSD/LynxEye detector. The powder sample was scanned from 10° to 80° 2θ with increments of 0.01571° 2θ and a number of 4456 steps using a Ni-CuKα radiation (the recording time was ≈7.2 h). The Cu tube operated at 35 kV and 30 mA. To detect a relatively good XRD diffractogram of 2-line ferrihydrite associated with brick, the fraction of brick particles with sizes ≤63 μm was recovered and chemically treated according to the procedure described by Dehou et al. (2012a,b): a thinner powder was then used in this work to precipitate higher amounts of iron oxihydroxide on to material surfaces.

X-ray Photoelectron spectrometry (XPS) analyses were performed using the ESCALB 220 XL spectrometer. The Al-K(line (1486.6 eV) was used for excitation with a 300 W applied power. The spectrometer was operated in a constant pass energy mode (E_{pass} = 40 eV) for high-resolution spectra recording. Binding energies were referenced to the C1s core level at 285 eV. XPS spectra were obtained in a high vacuum (10⁻⁹ Torr). Experimental quantification and spectral simulation were obtained using Casa XPS software.

Continuous flow adsorption experiments were conducted in a fixed-bed glass column with an inner diameter of either 12 mm or 14 mm, a height of 25 cm, and a medium porosity sintered-pyrex disk at its bottom in order to prevent any loss of material. Four bed depths of 10 cm (16 g), 15 cm (23 g), 20 cm (30 g), and 25 cm (38 g) were investigated at a constant flow rate of 10 mL/min, and a constant bed depth of 15 cm was examined at variable rates (3, 5, 8, and 10 mL/min). Before being used in the experiments, about five bed volumes of Milli-Q water were passed through the column for three reasons: (i) to remove any unbound and thin particles/iron oxides/hydroxides; (ii) to check the absence of soluble iron at

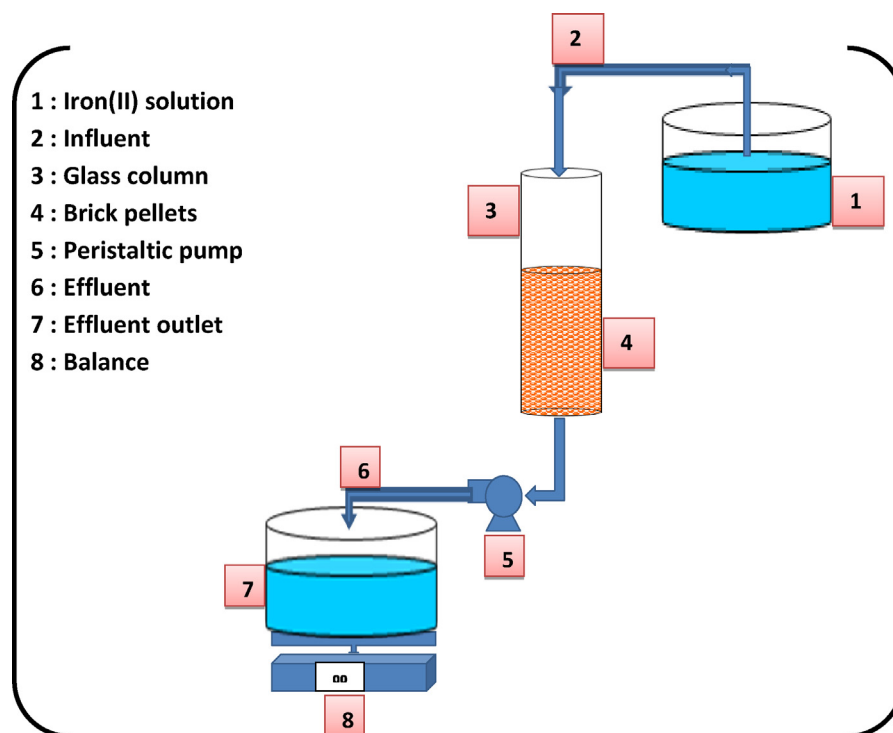


Fig. 1 – Schematic diagram of the fixed-bed column reactor used for Fe(II) adsorption on FeOOH - coated (pre-activated) brick in water.

the outlet; and (iii) to confirm the stability of the FeOOH coating on brick pellets. The initial iron(II) concentration of the influent was 10 mg/L. The schematic diagram of the fixed-bed column reactor used is shown in Fig. 1. Fe²⁺ ions solution was pumped through column at a desired flow rate by means of a peristaltic pump (Labo Moderne France Type KD1170) in a down-flow mode. Depending upon our various study column experiments, measured pH was found to be around 4.5 in the influent and to vary in the effluent from 6.6 at the beginning to 5.5 at the end. Effluent samples were collected from the exit of the bottom column at different time intervals and analyzed for soluble iron using ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy; model Varian Pro Axial View). The flow to the column was continued until the effluent Fe(II) concentration at time t (C_t) reached the influent Fe(II) concentration (C_0): $C_t/C_0 \approx 0.98$. The performance of packed bed was described in the present work through the concept of the breakthrough curve. The shapes of the breakthrough curves observed during column experiments were studied at variable flow rates and bed depths, and mathematical models were applied to our system.

3. Results and discussion

3.1. Effects of the variable bed depth, flow rate and column diameter on Fe(II) adsorption on to modified brick

To assess the influence of these parameters on the adsorptive behavior capacity of modified brick for Fe(II) adsorption, the loading characteristics of iron (II) to be removed from water in a fixed-bed column was commonly examined in terms of the concentration ratio $[(Fe^{2+})]_{\text{effluent}}/[(Fe^{2+})]_{\text{influent}}$ versus the eluate volume or experimental time for a given bed height and flow rate.

3.1.1. Effect of bed height

The breakthrough curves of iron(II) adsorption – which were obtained in a 14-mm diameter column at different bed heights with a constant flow rate of 10 mL/min – are given in Fig. 2. For this column (14-mm diameter), the bed height was about 10, 15, 20 and 25 cm, which corresponded to brick masses of 16, 23, 30, 38 g, respectively. To access the adsorption performance of this material, the breakthrough time (t_b) and the exhaustive time (t_e) were determined under given operational conditions: they were defined as the elapsed time values when the effluent Fe²⁺ concentration (C_t) attained 5% (t_b) and 90% (t_e) of the influent Fe²⁺ concentration (C_0). For a constant flow rate and at a given influent Fe²⁺ concentration, the total quantity of iron(II) retained in the column (Q_{total}) corresponded to the

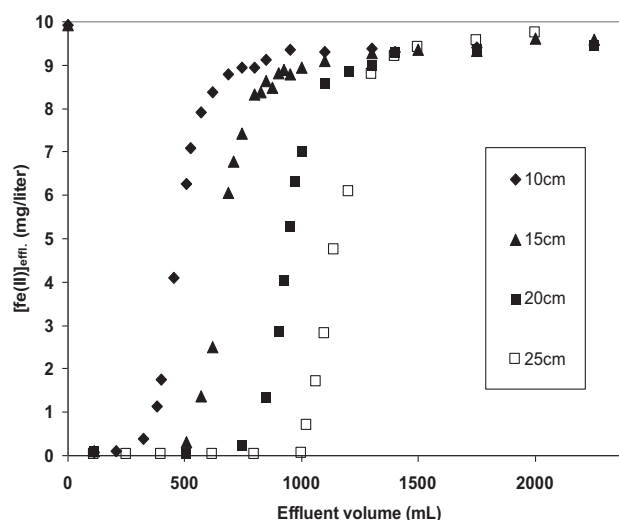


Fig. 2 – Effect of various bed depths on the breakthrough curve of Fe(II) adsorption on FeOOH - coated brick at a flow rate of 10 mL/min (column diameter: 14 mm).

area under the plot of the adsorbed Fe(II) content, C_{ads} (with $C_{ads} = C_0 - C_t$; in mg/L) versus time; it was obtained through a numerical integration:

$$Q_{total} = F \frac{A}{1000} = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_{ads} dt) \quad (1)$$

where F is the volumetric flow rate (mL/min); A represents the area under the breakthrough curve (C_t versus service time or effluent volume; see Fig. 2); and t_{total} corresponds to the total flow time (min) necessary to observe the breakthrough phenomenon. Q_{total} was determined for various flow rates and listed in Table 1. The adsorption capacity or equilibrium uptake corresponded to the weight of iron(II) adsorbed per unit dry weight of brick in the column (mg/g); it was calculated experimentally from the equation:

$$Q_{exp} = \frac{Q_{total}}{m_{brick}} \quad (2)$$

where m_{brick} represented the total dry weight of brick inside the column. As for the total amount of iron(II) passed through the column during the experiment, it was calculated from the equation:

$$m_{Fe^{2+}}^{total} = \frac{C_0 F t_{total}}{1000} \quad (3)$$

Total removal percents of iron (II) with respect to the bed height, defined as:

$$Y\% = \frac{Q_{total} 100}{m_{Fe^{2+}}^{total}} \quad (4)$$

are also given in Table 1. It was found that a higher bed height – or an increase in adsorbent weight inside the column – led to higher quantities of adsorbed Fe in the column because of the involvement of more adsorption brick sites in interaction with the effluent. Obviously, the total removal on a per mass basis changed barely when increasing the bed height (as reported in Table 1).

3.1.2. Effect of flow rate (at a constant bed height of 15 cm)

It can be seen in Fig. 3 the plots of comparative normalized iron(II) concentration, C_t/C_0 , against the effluent volume passed through a 14-mm diameter column of the modified brick at different flow rates. Also, from the plots in Fig. 3 sorption data were assessed, and particularly, total iron-sorbed amount, maximum iron uptake per gram of brick and total removal percent with respect to volumetric flow rate are listed in Table 1. As a whole, it was noticed mainly three

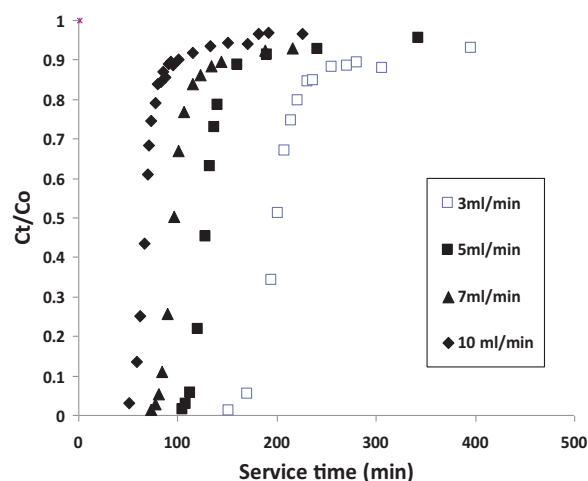


Fig. 3 – Effect of various flow rates on the breakthrough curve of Fe(II) adsorption on FeOOH - coated brick at a bed depth of 15 cm (column diameter: 14 mm).

features: (i) metal – uptake values remained relatively constant with flow rate (0.338 ± 0.010 mg/g for $F = 3\text{--}10$ mL/min); (ii) sharper breakthrough curves were obtained at higher flow rates (the $\Delta C/\Delta t$ ratio which is defined in Table 1, varied from 0.069 mg/L min for $F = 3$ mL/min to 0.174 mg/L min for $F = 10$ mL/min); and (iii) the breakpoint time (t_b) decreased with increasing flow rates and at a constant mass of brick inside the column: $m = 23.4 \pm 0.4$ g (from $t_b = 151$ min for $F = 3$ mL/min to $t_b = 50$ min for $F = 10$ mL/min). It should further be noted that the mass transfer zone ($\Delta t = t_e - t_b$) reached maximum levels at lowest flow rates, thus reflecting a better Fe(II) adsorption performance of the study brick due to higher residence times (see Table 1).

3.1.3. Effect of column diameter

Fe(II) adsorption on FeOOH-coated (pre-activated) brick was performed at two column diameters (12 and 14 mm) and at constant bed height and flow rate (15 cm and 10 mL/min, respectively). Brick masses inside these columns were 18 g and 23 g for the 12-mm and 14-mm column diameters, respectively. Column experiments were carried out with an initial concentration of a synthetic Fe(II) solution of 10 mg/L. As indicated in breakthrough curves, at a column diameter of 12 mm (Fig. 4), weaker uptake values ($t_b = 37.2$ min and $t_{50\%} = 50.9$ min; a $t_{50\%}$ time at which Fe(II) concentration in the effluent reached 50% of the influent) were observed for Fe(II) adsorption on the material than those found for 14-mm diameter column ($t_b = 50.4$ min and $t_{50\%} = 69.3$ min). This could be explained by an insufficient residence time of the solute passing through

Table 1 – Column data and parameters obtained for Fe²⁺ ions adsorption on FeOOH-coated brick in water. The $\Delta(C_t)/\Delta t$ ratio represented the slope of the breakthrough curve ($[Fe^{2+}]$ vs time) taken from the breakthrough point, t_b , and the exhaustive one, t_e , i.e.: $(C_e - C_b)/(t_e - t_b)$. The subscripts “b” and “e” corresponded to the words “breakthrough” and “exhaustive”.

Bed height Z (cm)	Brick mass m_{brick} (g)	Flow rate F (mL/min)	Total Fe (ads.) Q_{total} (mg)	Uptake Q_{exp} (mg/g)	t_b (min)	V_b (mL)	$t_{50\%}$ (min)	t_e (min)	V_e (mL)	Δt (min)	$\Delta(C_t)/\Delta t$ (mg/L/min)
10	16	10	5.5	0.344	33	326	46	80.7	792	48	0.180
15	23	10	7.5	0.328	50	504	66	100	1000	50	0.174
"	23.76	7	8	0.337	73	507	96	144	1007	71	0.132
"	23.05	5	7.6	0.329	105	522	129	241	1201	136	0.071
"	23.08	3	8	0.347	151	452	201	306	915	155	0.069
20	30	10	10	0.336	78	753	98	132	1278	54	0.162
25	38	10	13	0.334	110	1008	124	164	1502	54	0.174

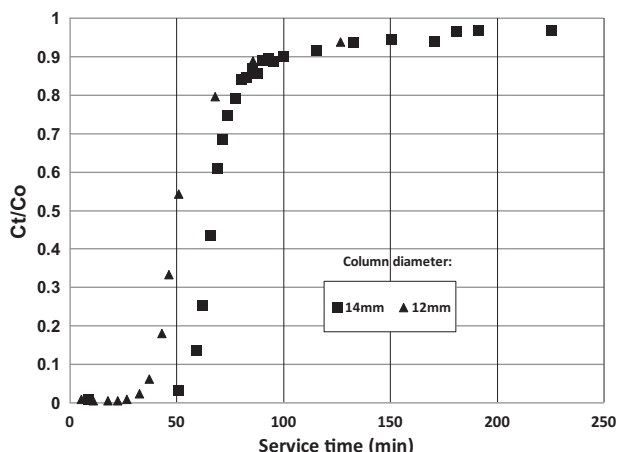


Fig. 4 – Effect of diameter column on the breakthrough curve of Fe(II) adsorption on FeOOH - coated brick at a flow rate of 10 mL/min and a bed height of 15 cm.

the 12-mm diameter column (as a result of a higher linear flow rate: $\nu = 8.40$ cm/min, instead of $\nu = 6.49$ cm/min when employing the 14-mm diameter column) that contributed to decrease the bonding capacity of Fe^{2+} ions on to the adsorbent.

To predict the adsorption performance of the brick column and its dynamic process, several mathematical models for metal removal with various adsorbents from water were successfully used in previous works (e.g., Han et al., 2006, 2009; Sankararamkrishnan et al., 2008; Suksabye et al., 2008; Zou et al., 2009; Unuabonah et al., 2012). In what follows, BDST and Thomas models were applied to our system.

3.2. Bed depth service time (BDST)

Some investigators attempted to simulate column performances by testing mathematical models from data collected during laboratory experiments in order to design pilot-scale columns (Sharma and Forster, 1996; Sarin et al., 2006; Malkoc and Nuhoglu, 2006) with mathematical models. Among them, differential Bohart-Adams equations (Bohart and Adams, 1920; Sahel and Ferrandon-Dusart, 1993 and references therein) were successfully applied to liquid–solid systems by accounting for the dynamics of the study adsorption process. Briefly, the decrease with time of the adsorption capacity, “No”, of the adsorbent was found to be proportional to the adsorption rate, K_{ads} , as follows:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = K_{\text{ads}} N_0 C \quad (5)$$

Hutchins (Vijayaraghavan and Prabu, 2006 and references therein) proposed a simplified equation based on the above surface-reaction-rate theory proposed by Bohart and Adams (1920): it was presented as a linear relationship between the column bed depth (Z (cm)) and the service time (t (min)):

$$t = \frac{N_0}{C_0 \nu} Z - \frac{1}{K_{\text{ads}} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (6)$$

where N_0 represented the dynamic bed capacity (mg/L); ν was the linear flow rate (cm/min) which was defined as the ratio of the volumetric flow rate F (cm^3/min) to the cross-sectional area of the bed, S (cm^2); K_{ads} was the adsorption rate constant ($\text{L}/(\text{mg min})$); and C_0 and C_t corresponded to the influent Fe^{2+} concentration and the effluent Fe^{2+} concentration at time t , respectively. Eq. (6) was applied to our system and the service time at breakthrough point, t_b , was chosen as that when the effluent Fe^{2+} content attained 5% of that of the influent and was plotted against bed height. At a given linear flow rate ν , the curve t_b vs Z was found to be linear: $t_b = aZ + b$ (see Fig. 5A), suggesting that BDST model applied to our system was valid (with $R^2 = 0.9936$). The slope of the BDST straight line (a) and its intercept (b) permitted us to reach N_0 and K_{ads} at a given linear flow rate ν (see Table 2). In all these experiments, the dynamic bed capacity, N_0 , was found to be constant in case the constant F value was 10 mL/min (we found: $N_0 = 314$ mg/L), while the adsorption rate constant, K_{ads} , was slightly increased from 0.0163 L/(mg min) to 0.0258 L/(mg min) with increasing the bed height at a constant flow rate of 10 mL/min. The reason for weak increases observed for K_{ads} might be due to physical column parameters like wall effects,...

The critical bed depth (Z_0) was also determined in this work; it corresponds to the bed depth required for preventing the outlet Fe(II) concentration exceeding 5% of the influent Fe^{2+} concentration at time $t = 0$: this theoretical depth of brick was then obtained by taking $C_{0.05} = 0.05 C_0$ and by substituting $t = 0$ in Eq. (6): $Z_0 = (\nu / (K_{\text{ads}} N_0)) \ln((C_0 / C_{0.05}) - 1)$, defined as Eq. (7). It can be seen in Table 2 that: (i) the critical bed depth, Z_0 , increased from 0.83 to 3.25 cm with increased flow rate from 3 to 10 mL/min at a given bed height of 15 cm; and (ii) Z_0 remained nearly constant at a given flow rate of 10 mL/min and at bed height varying from 10 to 25 cm. This meant that Fe(II) adsorption on to brick pellets ought to be efficient only if studied bed heights Z were $> Z_0$.

Table 2 – Parameters predicted from BDST model applied to Fe^{2+} ions adsorption on FeOOH-coated brick in water at various bed depths and flow rates and when drawing t_b vs $Z/(C_0 \nu)$ and $t_{50\%}$ vs $1/(C_0 \nu)$.

Bed height h (cm)	Brick mass m_{brick} (g)	Flow rate F (mL/min)	N_0 (mg/L)	K_{ads} (L/(mg min))	Z_0 (cm)	R^2
10	16	10	314*	0.0163	3.96	0.988
15	23	10	314*	0.0178	4.04	0.988
15	23	10	335**	0.0300	3.25	0.999
	23.8	7	335**	0.0341	1.70	0.999
	23.1	5	335**	0.0339	1.19	0.999
	23.1	3	335**	0.0315	0.83	0.999
20	30	10	314*	0.0192	3.92	0.988
25	38	10	314*	0.0258	3.88	0.988

* N_0 was evaluated from Eq. (6) by taking $t = t_b$.

** N_0 was evaluated from Eq. (8) with $t = t_{50\%}$.

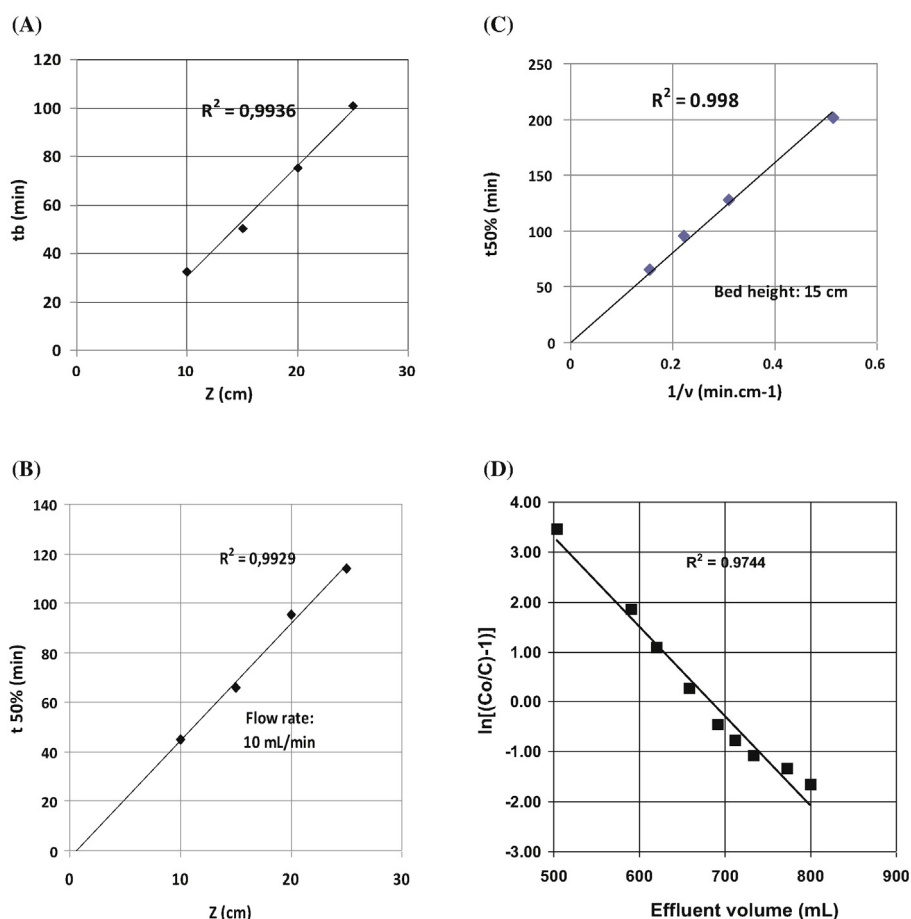


Fig. 5 – (A) Variation of the effluent Fe^{2+} concentration (t_b) at the breakthrough point versus the bed depth (Z) at a constant flow rate (10 mL/min); (B) Evolution of the $t_{50\%}$ time corresponding to 50% of breakthrough versus the bed depth (Z) at a constant flow rate of 10 mL/min; (C) Evolution of the $t_{50\%}$ time versus $1/v$ (where v was the linear flow rate) at a constant bed depth; (D) Variation of $\ln(C_0/C_t - 1)$ versus the effluent volume at a constant flow rate of 10 mL/min and a bed depth of 15 cm.

At a time ($t_{50\%}$) at which Fe(II) concentration in the effluent reached 50% of the influent Fe(II) concentration, BDST Eq. (6) can be simplified as:

$$t_{50\%} = \frac{N_0 Z}{C_0 v} \quad (8)$$

By plotting $t_{50\%}$ against Z at a constant flow rate of 10 mL/min and a constant influent Fe^{2+} concentration of 10 mg/L, the curve obtained was a straight line nearly passing through the origin (see Fig. 5B). Likewise, $t_{50\%}$ drawn against $1/v$ (where v was the linear flow rate in cm/min) led to a straight line passing through the origin (see Fig. 5C). On the other hand, to take into account the weak fluctuations of the initial Fe(II) concentration (C_0) used and the linear flow rate (v) applied to our column experiments, the t_b time was drawn as a function of the $Z/(C_0 v)$ by taking Eq. (6): the slope of the straight line permitted us to reach the various parameters reported in Table 2. Thus, for N_0 we found: 314 mg/L. In addition, by taking Eq. (8), by varying F from 3 to 10 mL/min and by maintaining constant the bed height at 15 cm, the $t_{50\%}$ time was drawn as a function of $1/(C_0 v)$ and the N_0 value was determined from the slope (ZN_0): we found $N_0 = 335$ mg/L (see also Table 2). This latter value differed slightly from that obtained with the slope of the t_b vs $Z/(C_0 v)$ curve, i.e.: 314 mg/L (see Table 2). This might result from a lack of accuracy on t_b measurements.

To summarize, all these findings suggested that adsorption data measured during fixed-bed column experiments

followed well BDST model (Zulfadhly et al., 2001; Netpradith et al., 2004; Suksabye et al., 2008). The detailed examination of the curves derived from Eqs. (6) and (8) enabled us to reach dynamic parameters for iron(II) – adsorption reaction in the water–brick system.

3.3. Thomas model

The mathematical expression for Thomas model (Thomas, 1944) had been widely used in column performance theory. The linearized form of this model is given as:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{k_{Th} Q_{eq} m}{F} - \frac{k_{Th} C_0 V_{eff}}{F} \quad (9)$$

where k_{Th} was the Thomas rate constant (mL/mg min); Q_{eq} represented the equilibrium iron (II) uptake per gram of the adsorbent (mg/g); m was the amount of adsorbent in the column; F was the volumetric flow rate (mL/min); and V_{eff} corresponded to the effluent volume passed through the column. At a given volumetric flow rate, 10 mL/min, the plot $\ln[(C/C_0) - 1]$ against V_{eff} was found to be a straight line (see Fig. 5D) and its slope and intercept permitted us to reach the kinetic coefficient, k_{Th} , and the adsorption capacity of the column, Q_{eq} (see Table 3). Thomas model parameters were further determined at different flow rates and listed in Table 3. As a whole, it was noticed several features: (i) the value of Q_{eq} estimated by Thomas model was close enough to Q_{exp} .

Table 3 – Parameters predicted from Thomas model when applied to Fe²⁺ ions adsorption on FeOOH-coated brick in water at different bed depths and flow rates.

Bed height Z (cm)	Brick mass m_{brick} (g)	Flow rate F (mL/min)	K_{Th} (L/(mg min))	Q_{eq} (mg/g)	$Q_{\text{exp.}}$ (mg/g)	Y (%)	R^2
10	16	10	18.51	0.307	0.297	62.6	0.983
15	23	10	20.54	0.299	0.291	69.3	0.997
	23.76	7	15.81	0.299	0.307	65.8	0.992
	23.05	5	14.92	0.306	0.296	70.8	0.997
	23.08	3	7.00	0.347	0.322	69.4	0.987
20	30	9.7	17.00	0.319	0.315	75.5	0.997
25	38	9.2	15.33	0.324	0.377	78.8	0.990

calculated from the experimental results by using Eqs. (1) and (2); (ii) at a constant bed height of 15 cm, increasing the flow rate from 3 to 10 mL/min decreased the maximum iron(II) adsorption capacity from 0.35 to 0.30 mg Fe(II) per gram of brick; (iii) an increase in bed height from 10 to 25 cm (at a constant flow rate of 10 mL/min) did not contribute to change significantly the brick adsorption capacity: indeed this latter varied barely from 0.30 to 0.35 mg Fe (II) per gram of adsorbent; and finally (iv) at a given bed height of 15 cm, increasing the flow rate from 3 to 10 mL/min resulted in an increase of the Thomas rate constant, k_{Th} , from 7.00 to 20.54 mL/(mg min).

3.4. Behavior of calcium(II) on breakthrough curves

Despite low hardnesses measured in Bangui ground waters, the effects of common ions like calcium(II) on breakthrough curves were also examined in the present work and compared to those observed for iron (II). As a whole, it can be seen in Fig. 6 that Ca²⁺ ions were adsorbed as well, however, at slightly lower amounts than those obtained when passing a Fe²⁺ solution through the same modified brick (i.e., containing the same quantity of ferrihydrite bound to the brick). This investigation showed clearly that this material could also act as a natural softener of ground water. However, the detailed studies on the water softening nature of Bangui brick are still under way in our laboratory.

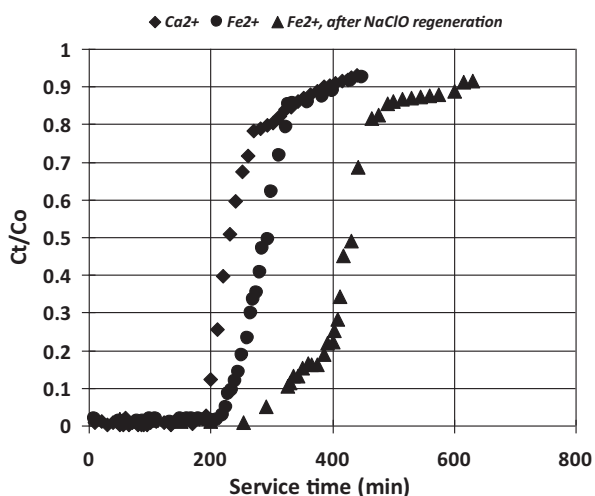


Fig. 6 – Breakthrough curve of Ca(II) adsorption on FeOOH-coated brick at a bed height of 10 cm and a flow rate of 10 mL/min (column diameter: 14 mm). This curve was compared with those of Fe(II) adsorption before and after column regeneration with a diluted solution of bleach.

3.5. Mechanistic aspects of Fe(II) adsorption on study modified brick

3.5.1. Proposed sorption process

Exhaustive studies on the interactions of Fe²⁺ ions with brick pellets were conducted in water under aerated conditions and at room temperature using fixed bed column. And particularly, changes in the concentration of the specific ions Fe²⁺, Na⁺, H⁺ present in the effluent were examined as a function of the reaction time. It can be seen in Fig. 7 that:

- as expected at the beginning of the process, iron(II) was found to be well adsorbed on to the brick adsorbent, while sodium ions were released at a nearly constant concentration;
- after passing an influent volume of about 400 mL through the column, Fe²⁺ ions content began to increase gradually in the effluent, while that of Na⁺ ions decreased progressively; and this phenomena proceeded until Fe(II) level became close to that of the influent;
- and also, an increase of H⁺ level was detected significantly when the effluent volume exceeded the breakthrough one, suggesting that brick sites occupied by H⁺ ions should intervene as well in the system and forcibly ought to compete with those containing sodium cations (however, because of the low content of H⁺ ions in the medium they were involved at a lesser extent in the study process; thus explaining the specific concentration scale used for [H⁺] in Fig. 7).

In addition to these results, it was further noticed that the sum of the released quantities of Na⁺ and H⁺ ions implicated

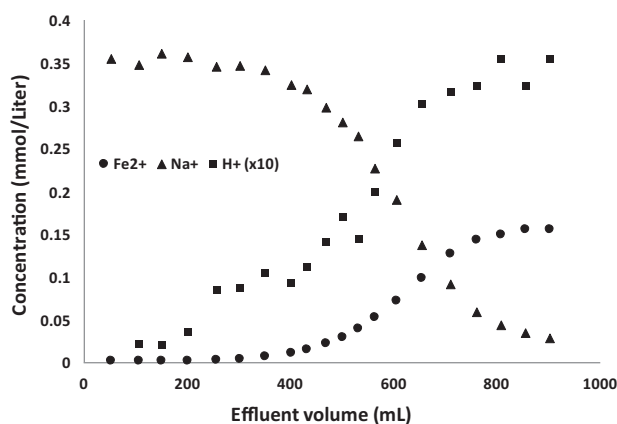
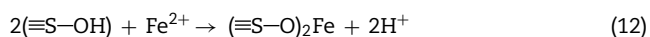
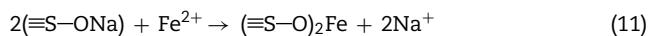


Fig. 7 – Changes in the effluent concentration of specific ions Fe²⁺, Na⁺, and H⁺ during a fixed bed column experiment by using FeOOH-coated brick as adsorbent.

during the course of the column experiment was equivalent to two-fold that obtained for sorbed iron(II), i.e.:

$$[\text{Na}^+]_{\text{released}} + [\text{H}^+]_{\text{released}} \cong 2[\text{Fe}^{2+}]_{\text{adsorbed}} \quad (10)$$

All these findings suggested that the Fe(II) adsorption on to this activated brick occurred as an ions-exchange process according to a simple scheme:



where “≡S” represented reactive brick sites possessing –OH functions.

To support this, we afterwards attempted to obtain more information about morphologies and microstructures of surface brick – as well as to detect chemical modifications and/or ions-exchanges during the course of iron(II) adsorption process – by performing ESEM/EDS microscopic analyses.

3.5.2. ESEM/EDS microscopic analyses

These studies were carried out on FeOOH-coated (pre-activated) brick before and after Fe^{2+} ions uptake. Direct ESEM analyses of modified brick samples revealed sporadic surface coverings of this material by iron oxides/hydroxides that were previously generated through the coating step process (see the experimental section); at a micro-scale, these micro-specimens were either found to be deposited on to cracks and/or preferentially associated with clays aggregates (alumino-silicates), see Fig. 8. In addition, micro-specimens hazardously chosen and targeted by ESEM/EDS allowed us to identify specific surface features mostly with the following characteristics:

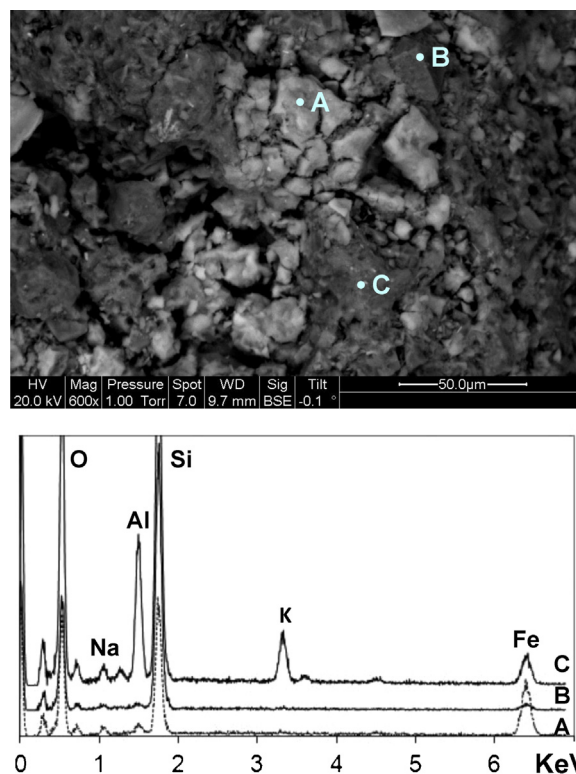


Fig. 8 – A typical ESEM micrograph of FeOOH-coated brick, and EDS analysis of specific micro-specimens.

- (i) Sodium was preferentially associated with Fe oxides/hydroxides with stoichiometric atom ratios, $[\text{Na}]_{\text{at}}/[\text{Fe}]_{\text{at}}$, reaching up to 2.6 (and with atomic % varying from 6.3 to 17.1 for sodium, from 6.6 to 10.1 for iron and <2 for Al);

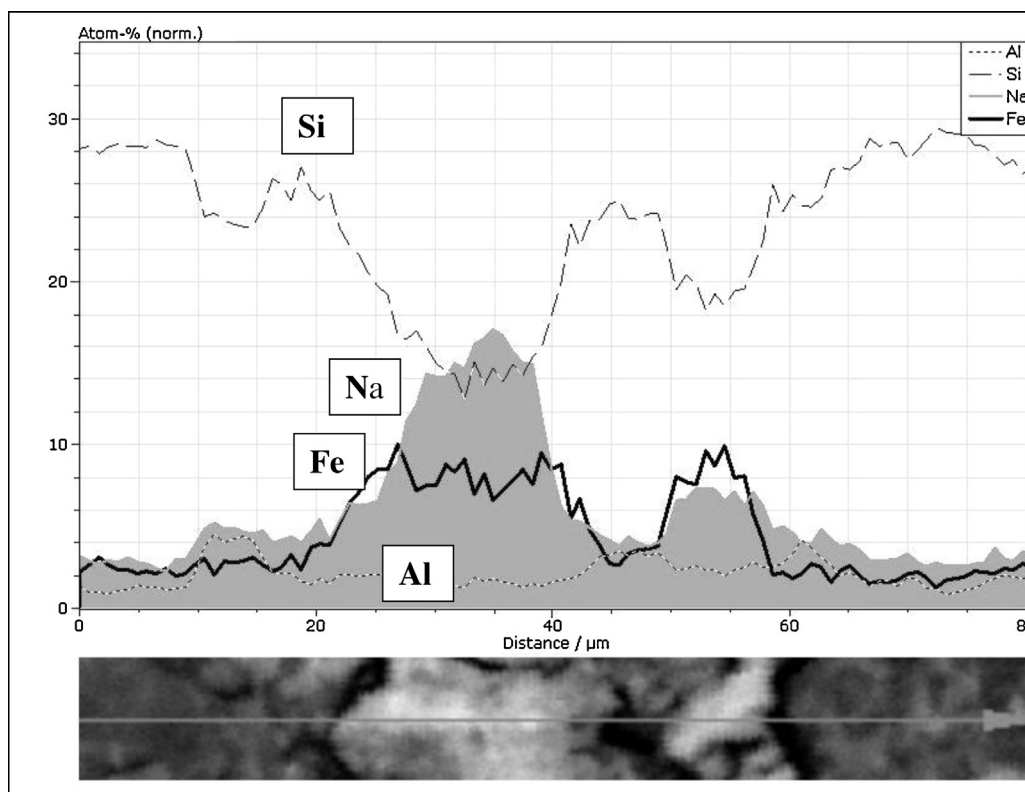


Fig. 9 – ESEM/EDS micro-observation with a cross section of a FeOOH-coated brick, showing the line scan for Al, Fe, Na and Si.

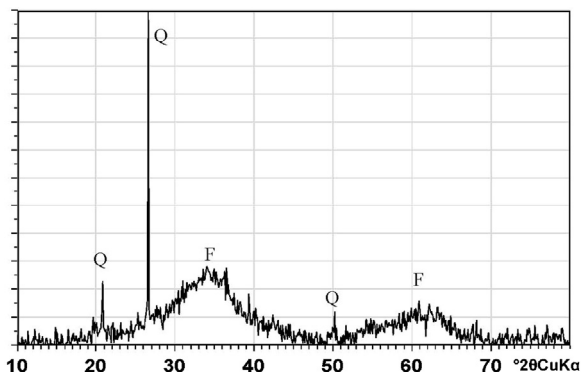


Fig. 10 – X-ray diffractogram for the 2-line ferrihydrite deposited on to HCl-activated brick. Q: quartz, F: ferrihydrite.

- (ii) Na atoms were also found to be well bound to clays-rich aggregates, although they contained traces of iron oxihydroxide as well: $[Na]_{at.}/[Al]_{at.}$ ratios ranging from 1.1 to 1.5 and $[Na]_{at.}/[Si]_{at.}$ from 0.18 to 0.21 (and with atomic % varying from 4.5 to 5.2 for sodium, from 4.0 to 4.6 for aluminum and from 2.0 to 3.1 for iron);
- (iii) and (iii) in contrast sodium was less abundant on Si-rich aggregates, with $[Na]_{at.}/[Si]_{at.}$ around 0.1 (and with atomic % varying from 2.8 to 4.8 for sodium, from 26.3 to 28.5 for silicon, <1.4 for aluminum and <2 for iron).

To sustain this finding, a detailed micro-observation within an across-section of a modified-brick sample was further undertaken using the ESEM/EDS technique: the line scanning for Al, Fe, Si and Na indicated clearly that the intensity of sodium increased significantly on the surface of Fe-rich specimens but decreased on Si-rich aggregates (Fig. 9). It is noteworthy that the particular affinity of iron oxihydroxide to clays is due to a covering of aluminosilicates aggregates with FeOOH molecules. This phenomenon was indeed confirmed by the significant attenuation of the intensity detected by EDS in the line scanning for (embedded) Al in comparison with that for Fe and Si. Accordingly, all these investigations suggested that the ions-exchange process schemed above [see reactions (11) and (12)] seemed undoubtedly to involve the even Fe oxides/hydroxides phase present at the brick surface as a key adsorbent.

In order to gain insight into the mineralogical and chemical state of iron at the brick surface, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy were further applied to our samples.

3.5.3. Mineralogical and chemical state of modified-brick iron

3.5.3.1. X-ray diffraction (XRD). XRD patterns of FeOOH-coated (pre-activated) brick were displayed in Fig. 10. It can be seen in the diffractogram two broad maxima at 34° and 61° 2θ corresponding to d-spacings of 1.52 Å and 2.63 Å, typical of two-line ferrihydrite (Jia et al., 2007; Majzlan et al., 2004; Cristina Cismasu et al., 2011, 2012). It should be noted that the stability of this mineral on the brick surface might be explained by the possibility of binding/clustering with surface atoms of brick aluminosilicates as suggested previously (Liu et al., 2010; Hansel et al., 2011; Cristina Cismasu et al., 2011, 2012). Note further that sharp peaks appearing in this diffractogram indicated the presence of quartz (see Fig. 10).

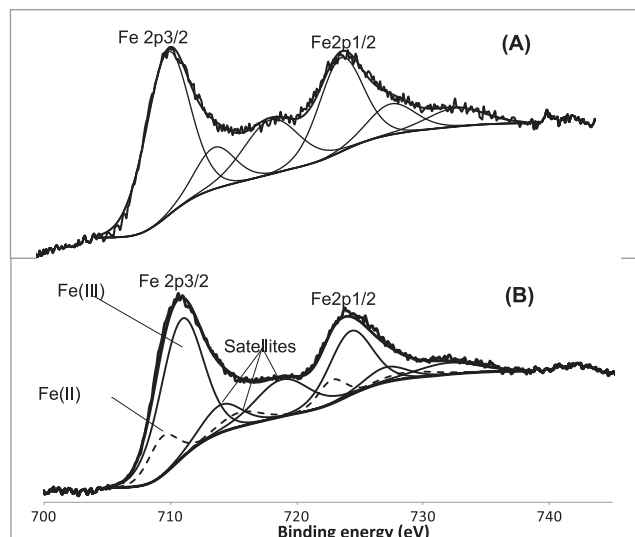


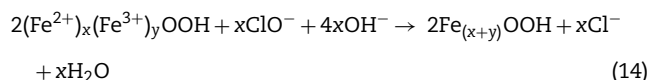
Fig. 11 – Fe2p core level photoemission (XPS) spectra of FeOOH-coated brick: (A) before; and (B) after Fe(II) adsorption on to brick-grains surfaces in water.

3.5.3.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). To assess the chemical state of brick iron on to brick surfaces, XPS studies were carried out on our filtrated samples which were previously in equilibrium with the effluent at pH around 5.5. Fig. 11 shows the Fe2p core level photoemission spectra of modified brick before and after Fe(II) adsorption onto grains surfaces. These XPS spectra exhibit two main contributions at about 711 eV and 725 eV corresponding, respectively, to Fe2p_{3/2} and Fe2p_{1/2} states in iron oxide materials (Yamashita and Hayes, 2008; Khare et al., 2008; Liu et al., 2010). The Fe2p peaks were deconvoluted and divided into Fe²⁺ peaks and Fe³⁺ peaks, see Fig. 11. The mean relative areas (A) of each constituent peak ascribed to Fe²⁺ and Fe³⁺ were assessed, and these values were used to determine the atomic ratio, Fe(II)/Fe(III), present at the surface of brick grains from the equation (Yan et al., 2010):

$$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{A(Fe^{2+}2P_{3/2}) + A(Fe^{2+}2P_{1/2}) + A(Fe^{2+}_{sat})}{A(Fe^{3+}2P_{3/2}) + A(Fe^{3+}2P_{1/2}) + A(Fe^{3+}_{sat})} \quad (13)$$

where $A(Fe^{2+}_{sat.})$ and $A(Fe^{3+}_{sat.})$ represented the integrated areas of the satellite peaks of Fe²⁺ and Fe³⁺. Before doping of Fe(II) on modified brick, XPS analysis revealed that the peak positions for 2p_{3/2} and 2p_{1/2} components were close to those usually observed for pure ferric oxides (Hu et al., 2007; Khare et al., 2008; Yan et al., 2010; Liu et al., 2010) with a Fe²⁺/Fe³⁺ ratio close to 0, although iron(II) existed in the starting material at low contents and originated from minor minerals (<2%; these minerals were previously identified as illite and biotite; Dehou et al., 2012). In contrast, after doping of Fe(II) on activated brick the atomic Fe²⁺/Fe³⁺ ratio was found to be 0.19, further showing a relative stability of Fe(II) adsorbed on the grains surfaces with time. The stability of sorbed iron(II) could also be proved by examining O₂ consumption inside the column. Indeed, oxygen concentration in the effluent was found not to decrease when compared to that in the influent: $[O_2] \approx 5.7\text{--}6.7$ mg/L, as expected if the Fe(II) adsorption on to the brick surface was immediately followed by an O₂ oxidation (according to oxygenation-adsorption mechanisms proposed by Sharma et al. (2001) for sand-water-oxygen systems).

It is worth noting that a simple leaching of the Fe²⁺ doped brick column with a diluted solution of domestic bleach (corresponding to a sodium hypochlorite solution with ≈1 wt% of chlorine in water) enabled easily the oxidation of adsorbed Fe(II) into ferric ion, and thereby contributed to the column regeneration (Dehou, 2011). Indeed, the resulting material which was preliminary well-washed with Mill-Q water was re-used efficiently for Fe(II) removal (see Fig. 4). Furthermore, its Fe(II)-adsorption performance was found to be significantly improved because of an increase of iron oxihydroxide on the brick surface as a result of the regeneration process by NaClO oxidation according to:



This finding did further confirm the importance of the quantity of iron oxihydroxide present at the brick surface in the increasing of the adsorption properties of the study material. This explained why it had been necessary in all our works to use a brick material weakly impregnated with FeOOH: first to better control heterogeneous kinetics processes involved in the water–brick pellets system, second to avoid too long breakthrough times during our column experiments.

4. Conclusion

In the present work, Fe(II) adsorption on modified brick was found to be dependent upon the flow rate and bed depth in fixed bed columns. The BDST model was used to evaluate the column capacity, and breakthrough data predictions revealed good agreement with experimental results. The mass transfer zone was found to increase with increasing adsorbent height. And finally, the Thomas model was successfully used to fit brick-column data at various flow rates, and the Thomas constants were then determined.

On the other hand, it was shown that Fe²⁺ ions sorbed on to brick grains were related to Na⁺ and H⁺ contents according to this mathematical expression: $2[\text{Fe}^{2+}]_{\text{adsorbed}} \cong [\text{Na}^+]_{\text{effluent}} + [\text{H}^+]_{\text{effluent}}$. This iron(II) sorption was then assumed to proceed via an ions-exchange mechanism implicating the three ions: Fe²⁺, Na⁺ and H⁺ and the ferrihydrite phase. To sustain this hypothesis, microscopic analyses (ESEM/EDS) and XPS were carried out on our samples and data permitted us to show the important role played by ferrihydrite bound to surface brick (and identified as two-line ferrihydrite by XRD) as the key adsorbent in a process initiated by Na atoms which were found to be mainly localized on FeOOH micro-specimens. Furthermore, XPS data on activated brick after doping of Fe²⁺ ions revealed a relative stability of iron(II) bound to grains surfaces, probably because of the formation of a solid phase, Fe(II)_xFe(III)_yOOH, in the ferrihydrite structure. The adsorption capacity of the modified brick was found to be strongly dependent upon the amount of iron oxihydroxide impregnating the brick in addition to its specific surface area. Our studies further revealed that these natural brick materials could also be used efficiently for calcium(II) removal and thereby as a possible softener of ground water. Finally, this brick could be easily re-used several times by a regeneration process involving a low cost reactive: a diluted solution of bleach. This chemical (and innocuous) procedure possessed the further advantage of increasing the amount of

iron-oxihydroxide deposits at the brick surface by simply performing adsorbed-Fe(II) oxidation with NaClO.

Acknowledgments

This work is partly funded by the “Agence de l’Eau Artois-Picardie”, the “Region Nord Pas-de-Calais”, and the “Conseil Général du Nord”. This study concerns a part of the thesis which is under way by Oscar Allahdin, and results from the cooperation between the University of Lille1 (France) and the University of Bangui (Central African Republic). This collaboration and the Grant-in Aid to Mr. O. Allahdin for his scientific research are financially supported by the Embassy of France to Bangui.

References

- Bohart, G.S., Adams, E.Q., 1920. Some aspect of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 42, 523–544.
- Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A., 2008. Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents. *J. Hazard. Mater.* 151, 103–110.
- Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., 2009. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *J. Hazard. Mater.* 163, 376–382.
- Chaturvedi, S., Dave, P.N., 2012. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination* 303, 1–11.
- Cristina Cismasu, A., Marc Michel, F., Patricia Teacinc, A., Tyliszczak, T., Brown Jr., G.E., 2011. Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. *Comptes Rendus Geosci.* 343, 210–218.
- Cristina Cismasu, A., Marc Michel, F., Stebbins, J.F., Levard, C., Brown Jr., G.E., 2012. Properties of impurity-bearing ferrihydrite I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 92, 275–291.
- Dehou, S.C., 2011. Etude des propriétés d’adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique): « application à l’élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine », Thesis, University of Lille1, France, pp. 157.
- Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Revel, B., Mabingui, J., Montiel, A., Boughriet, A., 2012. Physicochemical, crystalline and morphological characteristics of bricks used for ground waters purification in Bangui region (Central African Republic). *Appl. Clay Sci.* 59–60, 69–75.
- Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Revel, B., Boughriet, A., 2012a. Acid treatment of crushed brick (from Central African Republic) and its ability (after FeOOH coating) to adsorb ferrous ions from aqueous solutions. *Open Mater. Sci. J.* 6, 50–59.
- Dehou, S.C., Mabingui, J., Lesven, L., Wartel, M., Boughriet, A., 2012b. Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects. *J. Water Resour. Prot.* 4, 464–473.
- El Azher, N., Gourich, B., Vial, C., Belhaj Soulam, M., Ziyad, M., 2008. Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor. *Chem. Eng. Process.* 47, 1877–1886.
- Eren, E., Gumus, H., 2011. Characterization of the structural properties and Pb(II) adsorption behavior of iron oxide coated sepiolite. *Desalination* 273, 276–284.
- Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y., Shi, J., 2006. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *J. Hazard. Mater.* B137, 934–942.
- Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., Wang, Y., 2009. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite

- as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chem. Eng. J.* 149, 123–131.
- Hansel, C.M., Learman, D.R., Lentini, C.J., Ekstrom, E.B., 2011. Effect of adsorbed and substituted Al on Fe(II) – induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4653–4666.
- Hu, X.I., Yu, J.C., Gong, J.M., 2007. Fast production self-assembled hierarchical α -Fe₂O₃ nanoarchitectures. *J. Phys. Chem. C* 111, 11180–11185.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 317–331.
- Jia, Y., Xu, L., Wang, X., Demopoulos, G.P., 2007. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1643–1654.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., 2002. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Res.* 36, 5141–5155.
- Khare, V., Mullet, M., Hanna, K., Blumers, M., Abdelmoula, M., Klingelhöfer, G., Ruby, C., 2008. Comparative studies of ferric green rust and ferrihydrite coated sand: role of synthesis routes. *Solid State Sci.* 10, 1342–1351.
- Lee, S.M., Laldawngliana, C., Tiwari, D., 2012. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) contaminated waste waters. *Chem. Eng. J.* 195–196, 103–111.
- Liu, H., Cao, F., Li, P., Wei, Y., Hou, D., 2010. The formation of discoid hematite particles from Al-doped ferrihydrite: the effect of trace Fe(II) and the introduction procedures of Al(III). *Chem. Eng. J.* 157, 254–262.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (\sim Fe(OH)₃), Schwertmannite (\sim FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and ϵ -Fe₂O₃. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (5), 1049–1059.
- Mohan, D., Chander, S., 2006. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—a low cost sorbent. *J. Hazard. Mater.* B137, 1545–1553.
- Mohan, D., Pittman jr., C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *J. Hazard. Mater.* 142, 1–53.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2006. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: prediction of breakthrough curves. *Y. Abali. Chem. Eng. J.* 119, 61–68.
- Netpradith, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S., 2004. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system. *Water Res.* 38, 71–78.
- Sankararamkrishnan, N., Kumar, P., Chauhan, V.S., 2008. Modeling fixed bed column for cadmium removal from electroplating wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 63, 213–219.
- Sahel, M., Ferrandon-Dusart, O., 1993. Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif: comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des Sciences de l'Eau/J. Water Sci.* 6 (1), 63–80, see also: URI: <http://id.erudit.org/iderudit/705166ar>
- Sarin, V., Singh, T.S., Pant, K.K., 2006. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Bioresour. Technol.* 97, 1986–1993.
- Sharma, D.C., Forster, C.E., 1996. A comparison of the sorptive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium. *Process. Biochem.* 31, 213–218.
- Sharma, S.K., Kappelhof, J., Groenendijk, M., Schippers, J.C., 2001. Comparison of physicochemical iron removal mechanisms. *J. Water Supply: Res. Technol. – AQUA* 50 (4), 187–197.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third Edition. Environmental Science and Technology. John Wiley & Sons, INC, New York, p. 461.
- Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., 2008. Column study of chromium(VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. *J. Hazard. Mater.* 160, 56–62.
- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–1666.
- Unuabonah, E.I., El-Khaiary, M.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., 2012. Predicting the dynamics and performance of a polymer-clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead(II) ion. *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (8), 1105–1115.
- Vijayaraghavan, K., Prabu, D., 2006. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solution: application of different mathematic models to batch and continuous biosorption data. *J. Hazard. Mater.* B137, 558–564.
- Yamashita, T., Hayes, P., 2008. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* 254, 2441–2449.
- Yan, S., Ge, S., Qiao, W., Zuo, Y., 2010. Synthesis of ferromagnetic semiconductor 0.67 FeTiO₃–0.33 Fe₂O₃ powder by chemical co-precipitation. *J. Magnet. Magnet. Mater.* 322, 824–826.
- Zou, W., Zhao, L., Han, R., 2009. Removal of uranium (VI) by fixed bed ion-exchange column using natural zeolite coated with manganese oxide. *Chin. J. Chem. Eng.* 17 (4), 585–593.
- Zulfadhly, Z., Mashitan, M.D., Bhatia, S., 2001. Heavy metals removal in fixed column by macro fungus *Pycnoporus Sanguineus*. *Environ. Pollut.* 112, 463–470.



Research paper

Adsorption capacity of iron oxyhydroxide-coated brick for cationic metals and nature of ion–surface interactions



O. Allahdin^a, M. Wartel^b, P. Recourt^c, B. Revel^d, B. Ouddane^b, G. Billon^b, J. Mabingui^a, A. Boughriet^{b,e,*}

^a Chaire Unesco sur la Gestion de L'eau, Laboratoire Hydrosociences Lavoisier, Université de Bangui, Faculté des Sciences, B.P. 908, Central African Republic

^b Université de Lille 1, Laboratoire Géosystèmes, Equipe Chimie Analytique et Marine, UMR CNRS 8217, Bât. C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^c Université de Lille 1, Laboratoire Géosystèmes, UMR CNRS 8217, Bât. SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^d Service RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), Bld Langevin, Bât. C4, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^e Université Lille Nord de France, I.U.T. de Béthune Département de Chimie, Rue de L'Université, B.P. 819, 62408 Béthune Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 May 2013

Received in revised form 1 November 2013

Accepted 18 January 2014

Available online 13 February 2014

Keywords:

Brick

Ferrihydrite

Metals

Adsorption

NMR (²³Na and ¹H)

ESM/EDS

ABSTRACT

The adsorption of six metal ions (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) from an aqueous solution by a new composite – iron oxyhydroxide (ferrihydrite) deposited onto pre-activated brick grains – was investigated under dynamic experimental conditions. Breakthrough curves were obtained under specified fixed-bed-column conditions, and the determined adsorption capacity (molar basis), Q , followed the order of $Q_{\text{Pb(II)}} > Q_{\text{Cd(II)}} \approx Q_{\text{Zn(II)}} > Q_{\text{Fe(II)}} > Q_{\text{Ni(II)}} > Q_{\text{Cu(II)}}$. An attempt was made to correlate the ionic characteristics of these cationic metals with adsorption performance, and data revealed how strongly metal cations were attracted to negatively charged brick sites via electrostatic interactions. In addition to electrostatic attractions, a process implicating outer-sphere complexes, $\equiv\text{S}^-\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ and inner-sphere complexes, $(\equiv\text{S}^-)_2\text{Me}^{2+}$ (Me = metal), was suggested. ESEM/EDS analysis showed that cations were preferentially sorbed by ferrihydrite, rather than other hydroxyl groups in brick clays. A correlation also was found between the hydration free energy of Me^{2+} ions and hydrated radius, raising the possibility of water molecules being implicated in this adsorption mechanism. To confirm this hypothesis, ²³Na and ¹H MAS NMR were applied to our samples in order to examine the bonding states of sodium and water molecules and their dynamics at the material surface.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Important health-related infrastructure programs were generally launched in larger cities in developing countries by governments and international organizations. Unfortunately, most people in rural areas of developing countries did not enjoy the same access to drinking water and sanitation as the urban population. In part, this lack of access to drinking water had been a steady threat to the development of the rural economy and the living standard therein. This also had been a problem in the Central African Republic and prompted us to investigate the removal of metal contaminants from drinking water and the development of safe water supplies to rural areas at reasonable costs.

Adsorption techniques are now widely employed to remove diverse types of inorganic and organic pollutants from contaminated waters. However, use of commercial adsorbents is often restricted in developing countries because of their high cost, which is especially true in rural regions. Fortunately, there are many low-cost natural adsorbents that

can be used as a replacement for current costly methods (e.g., Ahmaruzzama, 2008; Ali et al., 2012; Bhatnagar and Sillanpaa, 2010; Demirbas, 2008; Kurniawan et al., 2006; Lin and Juang, 2009; Rafatullah et al., 2010). Among them, natural sand impregnated with iron oxide was found to be suitable for the uptake of certain toxic metal ions (Bailey et al., 1992; Lai et al., 2000, 2002; Lee et al., 2012; Mostafa et al., 2011; Xu and Axe, 2005). Similarly, the removal capacity of brick (a common natural material composed mostly of sand, 55–65%, and in part metakaolinite, 20–30%) for trace metals in aqueous solution deserves some attention.

Recent studies have enabled us to demonstrate that brick from the Central African Republic can be used as a low-cost adsorbent for the removal of ferrous ions from groundwater (Allahdin et al., 2013; Dehou et al., 2012a,b,c). Impregnation of brick with iron oxyhydroxide enhanced its removal efficiency, especially if a primary step of acid activation was carried out on the raw brick. Indeed, pre-treating this brick with hydrochloric acid at 90 °C led to an increase in porosity and surface area of the material as well as the elimination of some mineral compounds. In addition, without dramatically modifying the original clay structure upon acid attack (Suraj et al., 1998), the octahedral Al^{3+} ions were preferentially released from amorphous metakaolinite, which was identified as the dominant clay mineral in the brick used in this study at levels up to 30 wt.% (Dehou et al., 2012a). This resulted in the generation of additional Al–OH and Si–OH bonds. Such an acid

* Corresponding author at: Université de Lille 1 Laboratoire Géosystèmes Equipe Chimie Analytique et Marine, UMR CNRS 8217, Bât. C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Fax: +33 3 20 43 48 22.

E-mail address: abdel.boughriet@univ-lille1.fr (A. Boughriet).

activation was further found to increase and favor deposition of FeOOH via precipitation of Fe^{3+} ions with NaOH up to a pH of approximately 7.

In this report the ability of the composite, ferrihydrite-coated (pre-activated) brick to adsorb divalent metals (namely, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) was investigated under dynamic experimental conditions, i.e., in a fixed-bed column. Data on the physical characteristics of these cations and their hydration free energy were compiled from the peer-reviewed literature and correlated to adsorption capacity in order to assess their relative tendency to be bound to reactive brick sites. Microscopic ESEM/EDS analyses were carried out on modified brick before and after metal adsorption: first to determine the partitioning of the adsorbent on the targeted brick specimens, and second to find binding correlations between the study metal and the major elements constituting the different brick minerals. ^{23}Na and ^1H NMR were also used in this study to better understand how sodium ions and water molecules intervened in the adsorption process. From these investigations, a mechanism for chemical phenomena involved at the brick–water interface is proposed.

2. Materials and methods

The raw brick used in this study was obtained from the Bangui region in the Central African Republic. It was previously characterized by X-ray diffraction and chemical analysis (Dehou et al., 2012a): ~61 wt.% quartz; ~21 wt.% metakaolinite; 3–4 wt.% illite; ≤ 4 wt.% iron oxides/hydroxides; and ≤ 2 wt.% feldspar + mica + biotite. As described before by Dehou et al. (2012a,b), several physical/chemical treatments were carried out on the raw brick. Briefly: (i) it was broken into grains and sieved with sizes ranging from 0.7 to 1.0 mm; (ii) the resulting particles were leached with a 6 M HCl solution at 90 °C for 3 h; and (iii) finally a deposition of FeOOH onto HCl-treated brick was performed by precipitation of iron (III) with a NaOH solution. Previously, it was noticed that HCl concentration, reaction temperature and time had a significant influence on the final meso-structure of the material (Dehou et al., 2012b). Therefore, following the acid leaching procedure described above, the surface area (S.A.) and pore volume (V_{pore}) were found to increase notably from S.A. = $31.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{pore}} = 0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in the raw brick to S.A. = $75.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $V_{\text{pore}} = 0.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in 6 M HCl-treated solids at 90 °C for 3 h. However, after deposition of ferrihydrite, a slight decrease in the surface area (S.A. = $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) was observed.

All chemicals used in the study were analytical grades. Sodium hydroxide and hydrochloric acid were supplied by DISLAB (France). The following salts $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ were purchased from Prolabo, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was obtained from Scharlau, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was obtained from Merck and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was obtained from Fluka. Divalent-metal salts were diluted in Milli-Q water to obtain 1.79×10^{-3} mol/L solutions (in the case of iron, this concentration corresponded to 100 mg per liter). Before column experiments, the stock solutions of cationic metals were diluted ten-fold to obtain an influent concentration of 1.79×10^{-4} mol/L. This influent concentration was chosen in this work because it generally represents a maximum level of soluble iron (≈ 10 mg/L) found in groundwater from the Bangui region. The influent pH ranged from 5.5 to 6.5. It is worth noting that Fe^{2+} ions initially present in the prepared influent solution (≈ 10 mg/L) remained at oxidation state II under the physicochemical conditions of this study (pH ≈ 4.4 ; Eh = +347 mV vs. Ag/AgCl/[KCl] = 3 mol/L; $[\text{O}_2] = 5.77$ mg/L). The thermodynamic stability of ferrous ions in solution was further confirmed theoretically by examining the $p\text{E}$ –pH diagrams for the iron–water system (Stumm and Morgan, 1996). Spectrophotometric analysis by phenanthroline reagent confirmed experimentally the stability of such a diluted iron(II) solution during the course of our experiments.

Microphotographies of representative brick specimens before and after metal adsorption were recorded by using an environmental scanning electron microscope (ESEM, Quanta 200 FEI). Elemental analysis

was performed using ESEM/EDS (ESEM, model: QUANTA-200-FEI, equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer EDS X flash 3001 and monitored by a QUANTA-400 software elaborated by Bruker). EDS measurements were carried out at 20 kV at low vacuum (1.00 Torr) and the maximum pulse throughput was 20 kcps. Surface areas ranging from 0.5 to 3.5 mm^2 were targeted on brick grains and examined by ESEM/EDS. Micro-observations along cross-sections of FeOOH-coated brick samples were also performed by ESEM/EDS. Atomic quantifications and mathematical treatments were undertaken using a QUANTA-400 software in order to determine the averaged elemental composition of the brick surface and to detect chemical changes in response to metal adsorption.

Solid-state magic angle spinning NMR spectra were recorded at 800.13 MHz on a Bruker Avance 800 (18.8 T) multinuclear spectrometer equipped with a Bruker 3.2 mm CP-MAS probe. The spinning rate of the 3.2-mm zirconia rotor was 20 kHz. For ^1H MAS NMR analysis, depth-pulse sequences were applied with a pulse time of 3.25 μs ($\pi/2$ flip angle), 64 scans, and a recycle delay of 5 s. All the ^1H chemical shifts were referenced to TMS. As for ^{23}Na ($I = 3/2$) MAS NMR analysis, the pulse program provided by Bruker was used for data acquisition. Sequences with direct detection were applied to our samples with a pulse time of 1 μs ($\sim\pi/5$ flip angle), 1024 scans, and a recycle delay of 2 s. All the ^{23}Na chemical shifts were referenced to a saturated NaCl solution. Overall, the good resolution of MAS-NMR spectra confirmed that the paramagnetic effects of brick iron are negligible due to low amounts of Fe in our samples ($< 1\%$). Also, when comparing NMR spectra of HCl-activated brick before and after deposition of Fe oxyhydroxide, no spectral modifications (which would appear as NMR signal dispersion/dilution towards rotation bands) were observed.

Continuous flow adsorption experiments were conducted in a fixed-bed glass column with an inner diameter of 12.5 mm, a height of 25 cm, and a medium porosity sintered-Pyrex disk at its bottom in order to prevent any loss of material. A bed depth of 8.5 cm (10.0–10.5 g) was investigated at a constant flow rate of 10 mL/min. Before being used in the experiments, about five bed volumes of Milli-Q water were passed through the column for three reasons: (i) to remove any unbound and thin particles/iron oxides/hydroxides; (ii) to check the absence of soluble iron at the outlet; and (iii) to confirm the stability of the FeOOH coating on brick pellets. The initial metal concentration of the influent was 1.79×10^{-4} mol per liter. The schematic diagram of the fixed-bed column reactor used is shown in Fig. 1. The metallic cation solution was pumped through the column at a desired flow rate by means of a peristaltic pump (Labo Moderne, France, type KD1170) in a down-flow mode. Effluent samples exiting the bottom of the column were collected at different time intervals and analyzed for metal contents using ICP-AES (inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy; model Varian Pro Axial View). Flow to the column continued until the effluent metal concentration at time t (C_t) reached the influent metal concentration (C_0): $C_t/C_0 \approx 0.98$. Performance of the packed bed is described in the present work using the concept of the breakthrough curve.

3. Results and discussion

3.1. Metal-adsorption performances of modified brick

The effectiveness of FeOOH-coated (HCl-activated) brick in the removal of the metals Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) (each studied individually) was assessed under dynamic conditions using a fixed-bed column (as stated in the experimental section). The divalent-metal content in the column influent was fixed at 1.79×10^{-4} mol/L; this concentration corresponds to 20.1 ppm Cd, 11.4 ppm Cu, 10.0 ppm Fe, 10.5 ppm Ni, 37.1 ppm Pb, and 11.7 ppm Zn. Results are presented graphically in Fig. 2. The breakthrough point was defined as the time, t , when the effluent concentration, C_t , attains $0.05 \times C_0$. The corresponding effluent volume at breakthrough was 389, 350, 300, 301, 407 and 401 mL

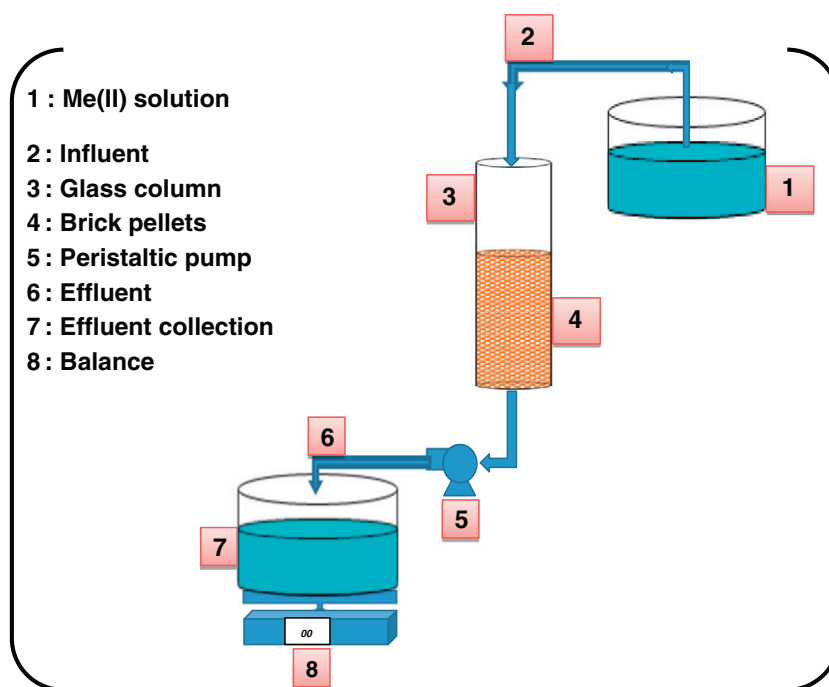


Fig. 1. Schematic diagram of the fixed-bed column reactor used for Fe(II) adsorption on FeOOH-coated (pre-activated) brick in water.

for Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II), respectively. Under the dynamic conditions employed in this study, the experimental data suggest that the modified brick possesses a substantial removal capacity for divalent metal ions and is a potentially promising sorbent material.

For a constant flow rate and at a given influent metal concentration, the total quantity of metallic cation [$\text{Me}^{2+} = \text{Cd(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Pb(II)}, \text{or Zn(II)}$] retained in the column (Q_{total} in μmol) was obtained graphically: first by numerically integrating the area under the curve $(C_0 - C_t) / C_0$ vs. service time (as shown in Fig. 2); and second by using the following equation:

$$Q_{\text{total}} = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} (C_{\text{ads}}) dt = \frac{FC_0}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) dt \quad (1)$$

where F is the volumetric flow rate (mL/min); (C_{ads}) represents the adsorbed Me^{2+} content with $C_{\text{ads}} = C_0 - C_t$ and C_0 is the influent metal concentration in $\mu\text{mol/L}$; and t_{total} is the total flow time (min) when the effluent metal concentration reaches the value: $C_t \approx 0.98 \times C_0$. The highest Q_{total} value obtained was for the adsorption of

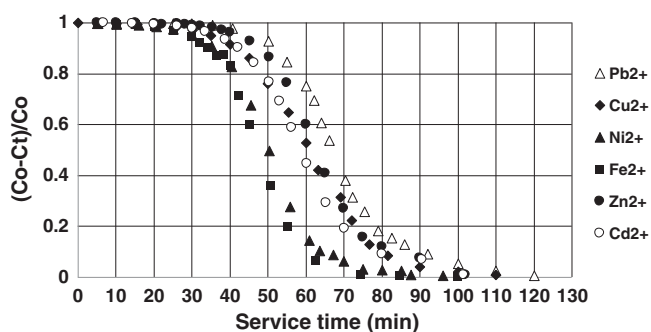


Fig. 2. Specific breakthrough curves for Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) at a flow rate of 10 mL/min and for a bed height of 8.5 cm (with an inside column diameter of 12.5 mm) and an influent concentration of 1.79×10^{-4} mol per liter.

120 μmol lead onto a brick surface contained in a column 8.5-cm in height \times 12.5-mm in diameter (corresponding to the weight of a brick of ca 10 g). It should be noted that Pb^{2+} ions have exhibited the highest adsorption capacity in many other adsorption experiments with different adsorbents, including iron oxide nano-particle-immobilized-sand materials (Lee et al., 2012), waste silica coated with iron oxide (Unob et al., 2007), and biomass (Brady and Tobin, 1995; Can and Jianlong, 2007; Sud et al., 2008; Zamil et al., 2009). In our studies, metal-adsorption capacity was found to decrease in the following order: $Q_{\text{Pb}^{2+}} (120 \pm 4 \mu\text{mol}) > Q_{\text{Cd}^{2+}} (97 \pm 3 \mu\text{mol}) \approx Q_{\text{Zn}^{2+}} (97 \pm 2 \mu\text{mol}) > Q_{\text{Fe}^{2+}} (88 \pm 4 \mu\text{mol}) > Q_{\text{Ni}^{2+}} (87 \pm 2 \mu\text{mol}) > Q_{\text{Cu}^{2+}} (84 \pm 4 \mu\text{mol})$. This sequence of metal affinity differs from those reported previously when using the following support materials: (i) pure iron oxyhydroxide with an adsorption order established by Schwertmann and Taylor (1989) as $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ or by Christophi and Axe (2000) as $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$; (ii) modified goethite with an adsorption order established by Mohapatra et al. (2009) as $\text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)}$; and (iii) iron oxide-coated media like waste silica impregnated with iron oxide, with an adsorption order proposed by Unob et al. (2007) as $\text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} \approx \text{Cd(II)}$. These differences can be attributed to variations in surface characteristics of the adsorbents considered. In addition, the composite prepared in the present work – which is composed of an acid-activated brick (with the main minerals: sand, 55–60 wt.% and metakaolinite, 20–28 wt.%) impregnated with ferrihydrite – exhibits different surface properties in water and at a known pH when compared to the pure phases: silica, clays and iron oxyhydroxide/oxide.

3.2. Correlating metal ionic characteristics with adsorption capacity

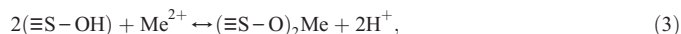
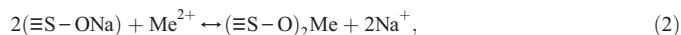
Some authors have established relationships between metal ionic properties and the sorptive capacity of the studied material which can be used to gain information about the nature of interactions involved at the water–solid interface (e.g., Brady and Tobin, 1995; Can and Jianlong, 2007; Mattigod et al., 2006; Trivedi et al., 2001; Zamil et al., 2009). In our studies, we used six divalent metal ions in an attempt to correlate their ionic properties with adsorption capacity and also to

explore the possibility of covalent or ionic bonding. Selected parameters that reflect the physicochemical characteristics of the metal ions were: first hydrolysis constant, $\log(K_{\text{MOH}})$ (as: $\text{Me}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})^+$); polarizing power, Z^2/IR and Z/IR also called ionic potential, IP (where Z and IR are the ion charge and Pauling ionic radius, respectively); other forms of cation polarizing power, Z/AR^2 and Z/AR by substituting AR for IR (where AR is the atomic radius), as suggested previously (Wolterbeek and Verburg, 2001); covalent index, $X_m^2/(\text{IR})_{\text{S.P.}}$ [where X_m represents the cation electronegativity and $(\text{IR})_{\text{S.P.}}$ is the Shannon–Prewitt effective ionic radius measured for a coordination number of 6]; Misono hardness and softness parameters, X and Y , from Misono et al. (1967); and covalency index, CI , and ionicity index, II (for more details, consult the Ref.: Marchuk and Rengasamy, 2011). Values for ionic properties of metallic cations are listed in Tables 1 and 2. Based on our investigations, we propose that differences in metal ion adsorption capacity observed under similar experimental conditions resulted both from the nature of active sites present on the brick surface as well as from the relative importance of covalent and ionic bonding in the adsorption mechanism at the material surface. Of the parameters tested, three showed significant correlations with Q_{total} : polarizing power, Z^2/IR and Z/IR , ionicity index, II , and covalency index, CI (see Fig. 3). Corresponding linear regression analyses led to correlation coefficients $R^2 \geq 0.78$ (Fig. 3). As a whole, it was found that adsorption capacity increased with an increase in the ionicity index (II), whereas Q_{total} decreased with an increase in the polarizing power (Z^2/IR and Z/IR) and covalency index (CI). Polarizing power (Z^2/IR and Z/IR) was correlated with the adsorption capacity of these metals, indicating how strongly a metal cation can be electro-statistically attracted to negatively charged sites at the brick surface. Note however that the ionicity index showed the best fit when lead was excluded from the model ($R^2 = 0.9026$). And obviously, as seen in Fig. 3 the tendency to covalency decreases in the following order: $(\text{Pb}) > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni}$.

3.3. Importance of Na^+ ions in the adsorption process

Before the breakthrough phenomenon, the effluent pH ($\text{pH} > 7$) was always found to be greater than the influent pH (pH ranging from 5.5 to 6.5), and above all, it was $> \text{pH}_{\text{PZC}}$ ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 3.2 \pm 0.2$; unpublished works). Therefore, the surface of the composite studied was covered predominantly with negative charges. This raises the possibility of electrostatic attractions between metallic ions and active brick sites. Indeed, owing to the existence of electrostatic attraction, it is postulated in recent work for enhanced uptake of metal cations such as $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ in iron oxide nano-particle-immobilized-sand material in the treatment of waste waters (Lee et al., 2012). However, previous studies of divalent-metal adsorption on hydrous ferric oxide (HFO) suggest that cationic metals such as $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ bind via chemical forces with HFO to form inner-sphere, bidentate complexes (Trivedi et al., 2004; Waychunas et al., 2002; Xu et al., 2006, 2007). In addition to

electrostatic attraction, the possibility of various ion-exchange reactions at ferrihydrite surfaces was then raised in the literature (Dyer et al., 2004), and especially about the involvement of the following chemical equilibria:



where “ Me ” was the selected metal considered in this study; and “ $\equiv\text{S}$ ” represented reactive brick sites possessing $-\text{OH}$ functions, namely: aluminol, silanol and/or iron oxyhydroxide.

To test this hypothesis, studies on the interactions of cadmium(II) with modified brick pellets were conducted in water under aerated conditions and at room temperature using a fixed bed column. Changes in the concentration of the specific ions Cd^{2+} and Na^+ present in the effluent were examined as a function of the reaction time (see Fig. 4). It can be seen in Fig. 4 (when based only on the Na^+ and Cd^{2+} concentrations) that the released quantity of Na^+ ions implicated during the course of the column experiment, was roughly two-fold than that obtained for sorbed cadmium(II), i.e.:

$$[\text{Na}^+]_{\text{released}} \cong 2[\text{Cd}^{2+}]_{\text{adsorbed}}. \quad (4)$$

It is interesting to note that the decrease in pH observed during the fixed-bed experiments clearly indicates the release of H^+ ions as well (according to Eq. (3); see Fig. 4). However, this reaction is much less when compared to the release of Na^+ ions via Eq. (2). In addition, effluent pH dropped from 8 to 6.5 during the total adsorption of cadmium, followed by a significant decrease in pH resulting from the aqueous hydrolysis of Cd^{2+} , a Lewis acid with $\text{pK} = 8.5$ (Charlot, 1963).

The same process and reaction stoichiometry were observed for the other divalent metals included in this study (not shown here).

To further support this hypothesis, a series of microscopic surface analyses using ESEM/EDS were recently carried out on the FeOOH -coated brick material (Allahdin et al., 2013). Resulting data show clearly that Na atoms are mainly localized on brick surfaces coated with FeOOH . Furthermore, stoichiometric atom ratios, $[\text{Na}]_{\text{at}}/[\text{Fe}]_{\text{at}}$, reached values up to 2.6, whereas sodium was found to be less associated with clay-rich aggregates ($[\text{Na}]_{\text{at}}/[\text{Fe}]_{\text{at}} \leq 1$) and even less with quartz-rich aggregates ($[\text{Na}]_{\text{at}}/[\text{Fe}]_{\text{at}} \leq 0.2$).

For instance, after adding a $\text{Cd}(\text{II})$ solution to a dispersion of modified brick, a detailed ESEM/EDS micro-observation within a cross-section of a brick sample indicated clearly that the intensity of cadmium increased significantly on the surface of Fe -rich specimens but decreased on Si -rich aggregates (Fig. 5). This increase in Cd atoms was accompanied with a disappearance of Na atoms. This is particularly evident when targeting FeOOH -rich micro-particles (see Fig. 6),

Table 1
Values of physical characteristics of some cationic metals used in correlations.

Metals	AR (nm) ^a	IR (nm) ^b	HR (nm) ^b	X_m^{a}	IP = Z/IR (nm^{-1})	Z^2/IR (nm^{-1})	$Z/(\text{AR})^2$ (nm^{-2})	$Z/(\text{AR})$ (nm^{-1})
Cd^{2+}	1.48	0.095	0.275	1.69	21.1	42.1	0.91	1.35
Cu^{2+}	1.35	0.073	0.297	2	27.4	54.79	1.1	1.48
Fe^{2+}	1.24	0.078	0.291	1.83	25.6	51.28	1.3	1.61
Ni^{2+}	1.25	0.069	0.302	1.91	29	57.97	1.28	1.6
Pb^{2+}	1.54	0.119	0.261	1.87; 2.33 ^a	16.8	33.61	0.84	1.29
Zn^{2+}	1.31	0.074	0.295	1.65	27	54.05	1.17	1.53

AR: atomic radius; IR: ionic radius; HR = $\text{IR} + \Delta r$: hydrated ionic radius (where Δr is the width of hydration shell according to Marcus, 1991); X_m : electronegativity; and Z : valence of the cation.

^a Can and Jianlong (2007) and Wolterbeek and Verburg (2001) and references therein.

^b Marcus (1991).

^c Allred (1961) and Huheey et al. (1993).

Table 2
Ionic and covalent properties of some cationic metals.

Metals	Xm^2/IR (in Å)	Misono softness, Y (in Å) ^a	Misono hardness, X (in Å) ^a	Covalency index (CI) ^{b, c}	Ionicity index (II) ^{b, c}	$-\log(\text{MeOH})^d$
Cd ²⁺	2.71	3.04	4.6	0.641	0.359	3.9
Cu ²⁺	2.92	2.89	5.14	0.792	0.208	6.5
Fe ²⁺	2.61	2.9	5.20	0.742	0.258	4.5
Ni ²⁺	2.52	2.82	4.75	0.818	0.182	4.1
Pb ²⁺	4.16	3.58	4.15	0.601	0.399	6.4
Zn ²⁺	2.01	2.34	4.64	0.632	0.368	5

^a Misono et al. (1967), see also the Refs.: Gu and Evans (2007, 2008), Mattigod et al. (2006) and Shannon (1976).

^b See for instance: Marchuk and Rengasamy (2011) and references therein.

^c The covalency index (CI) of a cation is defined as: $CI = (IP)/10$, where IP represents its ionic potential. The ionicity index (II) is then defined as: $II = 1 - CI$. (In these formulae, IP and Y are expressed in nm^{-1} and nm, respectively).

^d Martell and Smith (2004), see also the Refs.: Gu and Evans (2007), and Stumm and Morgan (1981).

suggesting that elimination of sodium atoms from the brick surface did occur (as shown in Fig. 6A and B). These observations are consistent with the above proposed mechanism defined by Eqs. (2)–(3). Similar ESEM/EDS results were observed for Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) when interacting with modified brick in water (not shown here).

Overall, before the adsorption reaction Na^+ ions were found to be mainly localized on brick ferrihydrite by ESEM/EDS. After addition of metallic cations, ESEM/EDS analyses permitted us to localize sorbed metals mainly at the same sites. This proved the importance of iron-oxhydroxide sites on this ion-exchange process with acidic characteristics being apparently slightly higher than those of silanol and/or aluminol groups in clays, in agreement with previous works (Hanna et al., 2009).

3.4. Importance of M^{2+} -ion hydration in adsorption capacity

To explain the metal affinity order observed in this study, a mechanistic approach based on the concept of hydrated ionic radius of metallic cations at the water–brick interface was used in this work. Metal hydrated radius was indeed found to correlate well with adsorption capacity (see Fig. 7A). It can then be assumed that M^{2+} -brick electrostatic interactions should certainly be dependent upon the distance between the cationic center of the charge and the active sites of the brick (or upon the number of water molecules forming the hydration shell around the metal ion). In addition, a relationship was found between the hydration free energy and hydrated radius of the six metal cations (Fig. 7B). This correlation appears to show that M^{2+} -brick

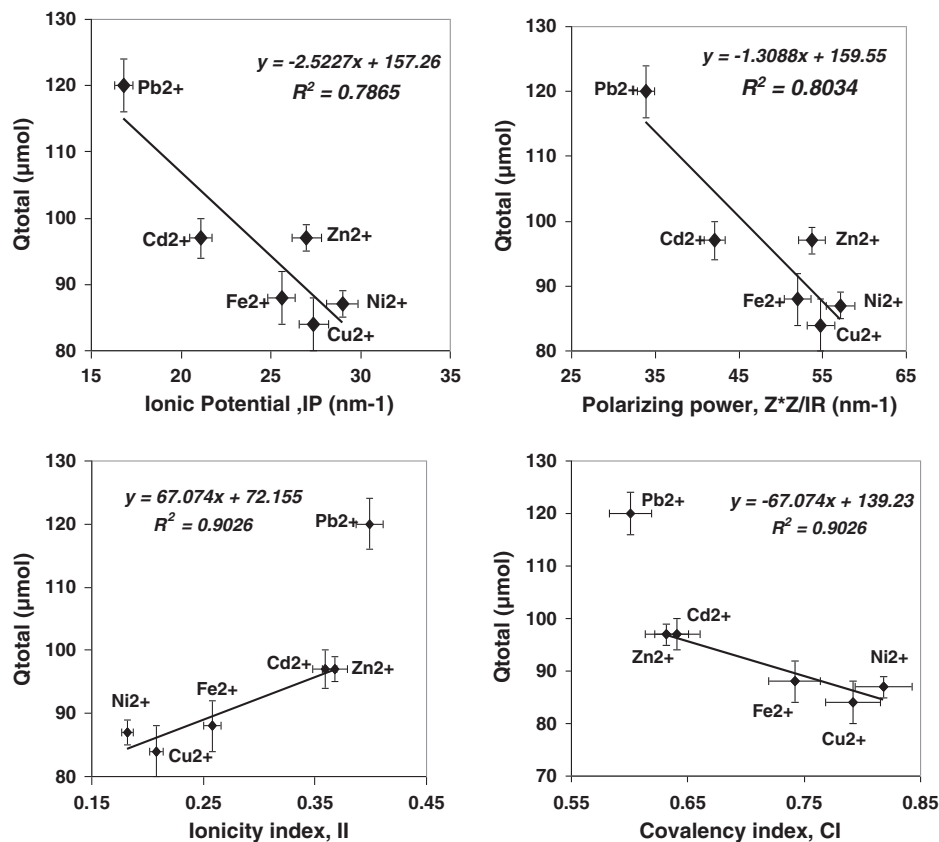


Fig. 3. Evolution of the adsorption capacity of ferrihydrite-coated (pre-activated) brick for metallic cations (Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II)) in water plotted against: ionic potential (IP), polarizing power (Z^2/IR), ionicity index (II), and covalency index (CI). Absolute uncertainties determined experimentally for Q_{total} values: $\pm 3 \mu\text{mol}$ for Cd^{2+} ; $\pm 4 \mu\text{mol}$ for Cu^{2+} ; $\pm 4 \mu\text{mol}$ for Fe^{2+} ; $\pm 2 \mu\text{mol}$ for Ni^{2+} ; $\pm 4 \mu\text{mol}$ for Pb^{2+} ; and $\pm 2 \mu\text{mol}$ for Zn^{2+} . Relative uncertainties evaluated for ionic parameters from literature data: $\Delta(IP)/(IP) = \Delta(Z^2/IR)/(Z^2/IR) = \Delta(IR)/(IR) \leq 3\%$; $\Delta(II)/(II) = \Delta(IR)/(IR)$ (assuming that $\Delta Y/Y = 0$, with Y Misono softness; Misono et al., 1967) and $\Delta(CI)/(CI) = \Delta(II)/(1-II)$.

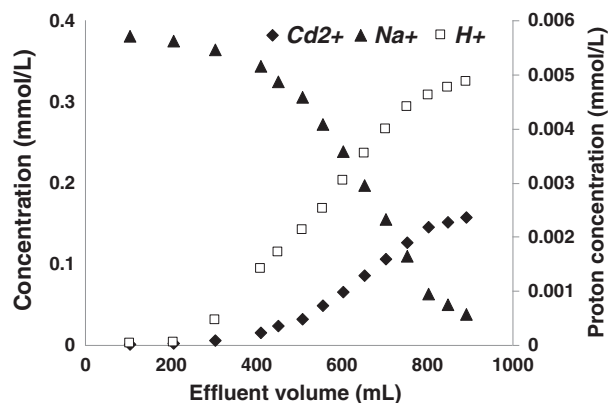


Fig. 4. Changes in the effluent concentration of specific ions Fe^{2+} , H^+ and Na^+ during a fixed bed column experiment by using ferrihydrite-coated (pre-activated) brick as adsorbent.

bonding will be facilitated by a lower dehydration free energy of the M^{2+} ion to reduce the number of water molecules in its hydration shell. Therefore, the adsorption capacity of lead was the highest among the six metals, because the thickness of its hydration shell ($\Delta r_{\text{pb}2+} = 0.148$ nm; Marcus, 1991) and the number of water molecules in its shell ($n = 6.1$; Marcus, 1991) are less than those for Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} ($0.180 \leq \Delta r \leq 0.233$ nm and $7.6 \leq n \leq 10.4$; Marcus, 1991). However, in the mechanistic approach outlined in this paper, it should nevertheless be necessary to take into

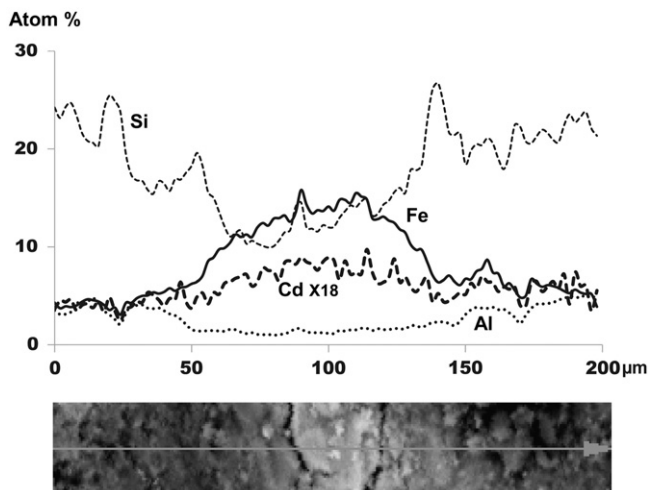
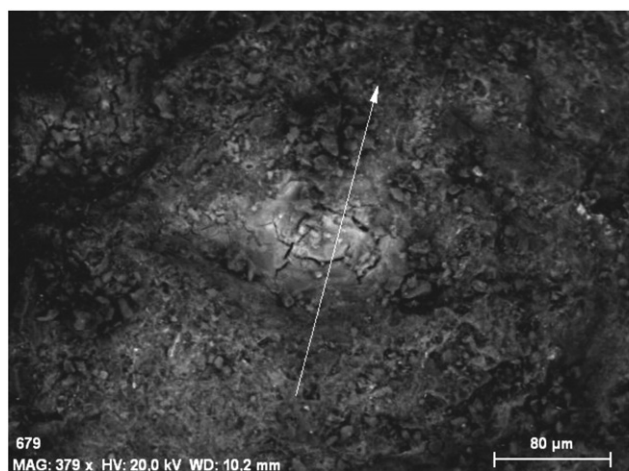


Fig. 5. ESEM/EDS micro-observation with a cross section of a FeOOH -coated brick, showing the line scanings for Al, Cd, Fe, and Si.

account the Lewis-acid characteristics of the metal cation in relation to the negatively charged surface sites of the adsorbent with the aim to better understand the adsorption phenomena involved at the brick surface. In other words, the thermodynamics of surface complexation reactions involving $\text{Fe}-\text{OH}$, $\text{Al}-\text{OH}$ and $\text{Si}-\text{OH}$ sites and metallic cations ought to be examined. These thermodynamic aspects were not addressed in the present work.

3.5. NMR studies on the nature of cation–brick interactions

Fig. 8a displays the ^{23}Na MAS NMR spectrum of the starting material: ferrihydrite-coated brick. There is only one sharp peak for surface-adsorbed sodium with a chemical shift close to 0 ppm ($\delta_{23\text{Na}} = -3.5$ ppm). Its narrowness is indicative of dynamic exchanges occurring at the brick surface. This chemical shift is found to be close to that observed for Na^+ ions in solution (Jakobsen et al., 1995; Kim and Kirkpatrick, 1997; Ohtaki and Radnai, 1993; Xue and Stebbins, 1993). This finding reveals that sorbed Na^+ ions were indeed fully hydrated, as $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$, to form outer-sphere complexes with the active brick sites (Kim and Kirkpatrick, 1997). Although the dehydration free energy for the $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ complex is much lower ($-\Delta G_{\text{HYD}} = +365$ kJ/mol; Marcus, 1991) than those for the six hydrated metal cations studied here ($-\Delta G_{\text{HYD}} \geq +1425$ kJ/mol; Marcus, 1991), Na^+ ions were not found to be in direct contact with the oxygen atoms of the brick. This is mainly explained by the weak Lewis-acid properties of this element in water ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}^+$; $\text{pK} = 14.6$; Charlot, 1963), which prevents any direct brick-surface bonding from taking place after a partial or total removal of water molecules from the hydration shell of the $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ complex.

In what follows the occurrence of outer-sphere complexes implicating hydrated sodium ions, $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$, water molecules and active brick sites ($\equiv\text{S}-\text{OH}$ representing: iron oxyhydroxide, silanol and/or aluminol), was confirmed by means of magic-angle-spinning (MAS) NMR spectroscopy. Indeed, ^1H MAS NMR was applied to our samples in order to examine interactions between water molecules (which were present in the outer-sphere complex) and hydroxyl groups on the brick surface. A typical ^1H MAS NMR spectrum of the composite (as starting material) is shown in Fig. 9a. Only a broad line shape was observed in this spectrum, centered at a chemical shift: $\delta_{1\text{H}} = +4.8$ ppm. This broadness was caused by dipole-dipole interactions between brick protons. From the ^1H MAS NMR signal assignments reported in the literature (Casanovas et al., 2000; Jimura and Hayashi, 2012; Kao et al., 2008; Niknam et al., 2012; Walia et al., 2013), it can be suggested that: (i) under the effects of motion, water molecules diffused on the brick surface and visited the various types of hydroxyl groups ($\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Al}-\text{OH}$, and $\text{FeO}-\text{OH}$), thus allowing for the generation as well as breaking of hydrogen bonds; and (ii) the apparent single peak thus observed corresponds to an averaged ^1H NMR resonance resulting from rapid exchanges between surface-brick protons and water protons. From hydration studies of mesoporous materials using ^1H MAS NMR (Walia et al., 2013), it has been demonstrated that when more water protons are involved in hydrogen bonding, the effective chemical shift is closer to that for physisorbed water, as was seemingly observed in this study for ferrihydrite-coated brick.

When a Me^{2+} -ion solution is added to a dispersion of modified brick in water, the greater the number of $(\equiv\text{S})_2\text{Me}$ entities formed in the medium, the more likely the ^{23}Na NMR resonance of $\equiv\text{S}^-\text{Na}^+$ is expected to disappear. This is clearly seen in Fig. 8b. As for the ^1H MAS NMR spectra of the resulting combinations, Me^{2+} -brick (where $\text{Me}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$), the spectra exhibit several resonances which can be ascribed to protons of silanols and aluminols present on the brick surface (Fig. 9b). As a whole, the shape and broadness of the ^1H MAS NMR spectra observed for Cd^{2+} -brick (Fig. 9b) are comparable to those observed for HCl -treated brick (see Fig. 9c), which is known to contain additional

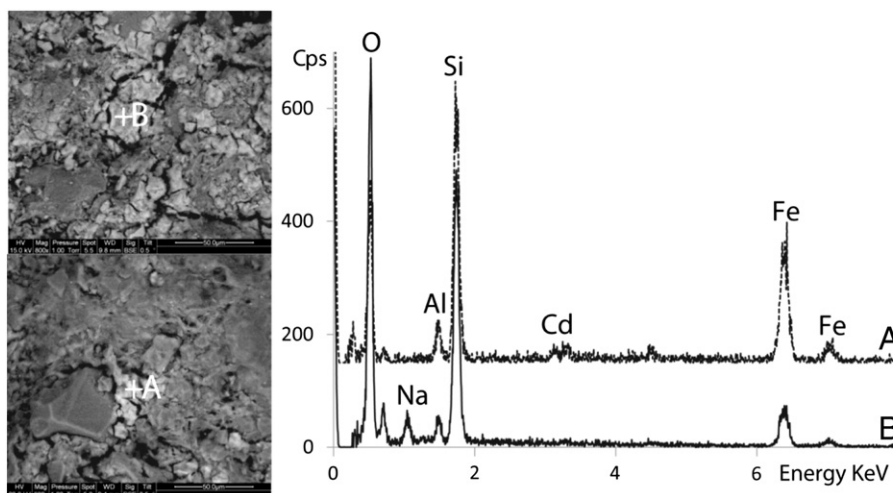


Fig. 6. EDS spectra of FeOOH-rich micro-specimen targeting: before (B) and after Cd^{2+} -ion uptake on the brick surface (A).

hydroxyl groups when compared to raw brick (Dehou et al., 2012b). On the other hand, the presence of a peak at $\delta_{1\text{H}} \approx +5$ ppm in Fig. 9c seems to suggest the occurrence of free (and/or physisorbed) water molecules in the HCl-leached material. Similar ^1H MAS NMR spectra were obtained for Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} (not shown here). In Fig. 9b, the absence of an averaged ^1H NMR signal centered at $\delta_{1\text{H}} \approx +4.8$ ppm, which was attributed to water protons interacting with the different brick sites, $\equiv\text{S}-\text{H}$, as shown in Fig. 9a, does confirm the release of

water molecules from the shell of the cationic metal and the formation of an inner-sphere complex. In other words, after replacing Na^+ ions, the divalent metals are assumed to be in direct contact with reactive sites at the brick surface.

4. Conclusion

From fixed-bed column experiments, it was found that the ferrihydrite-brick composite exhibited favorable adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in solution. The adsorption affinity for these metals on a molar basis followed the order: $\text{Pb}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Fe}(\text{II}) \approx \text{Ni}(\text{II}) \approx \text{Cu}(\text{II})$. Metal cations interacted favorably with active ($\equiv\text{S}-\text{O}^-\text{Na}^+$) sites leading to a release of Na^+ ions according to a mechanism involving surface complexation and ion-exchange reactions. From microscopic ESEM/EDS analyses, it was found that metal cations were preferentially bound to ferrihydrite sites and not to aluminol and silanol groups localized on brick clays. Correlations were found between adsorption capacity and ionicity index and polarizing power (Z^2/IR and Z/IR), suggesting ionic bonding with the metal cation being electrostatically attracted to negatively charged surface sites.

The different adsorption behavior observed for these metal cations was also readily understood in terms of differences in their hydration free energies. To better understand the bonding mechanism, ^{23}Na and ^1H NMR were utilized to show the importance of Na^+ ions and H_2O in the adsorption process with two main features: (i) chemical shift averaging in the starting material resulted from the motion of water

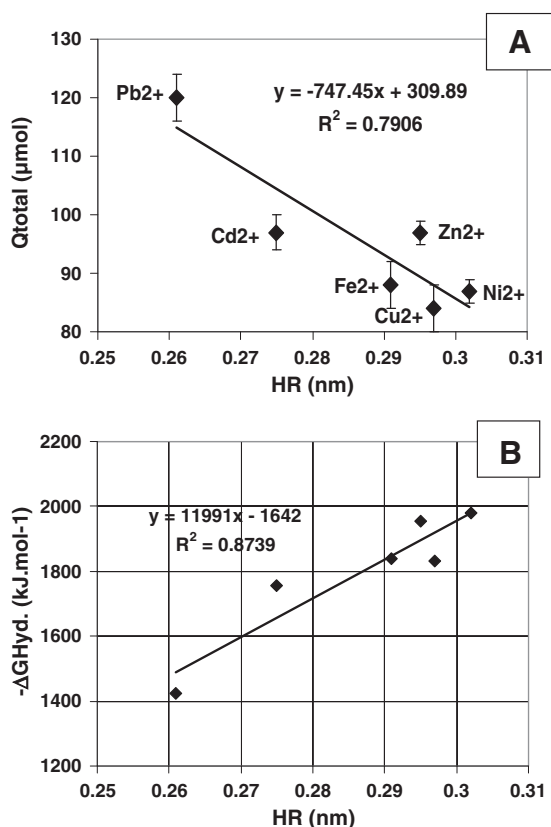


Fig. 7. (A) Variation of the adsorption capacity, Q_{total} , of ferrihydrite-coated (pre-activated) brick for cationic metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) with hydrated ionic radius, HR. (B) Variation of the hydration free energy, ΔG_{Hyd} , of these ions with their hydrated ionic radius. Absolute uncertainties determined experimentally for Q_{total} values: ± 3 μmol for Cd^{2+} ; ± 4 μmol for Cu^{2+} ; ± 4 μmol for Fe^{2+} ; ± 2 μmol for Ni^{2+} ; ± 4 μmol for Pb^{2+} ; and ± 2 μmol for Zn^{2+} . HR and ΔG_{Hyd} were taken from the works of Marcus (1991) (we assumed no uncertainties).

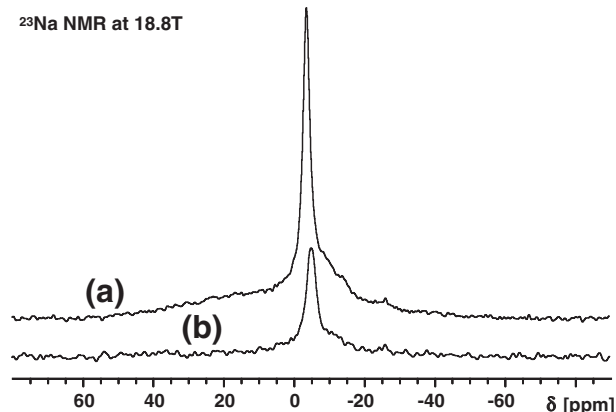


Fig. 8. ^{23}Na MAS NMR spectrum of ferrihydrite-coated (pre-activated) brick before any treatment (a), and after addition of a Me^{2+} ion solution to the dispersion (b).

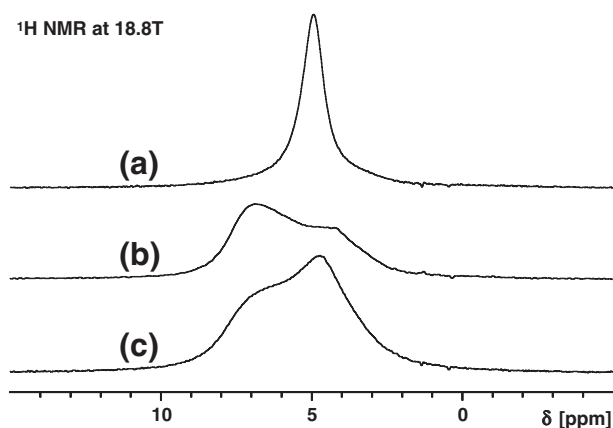


Fig. 9. ^1H MAS NMR spectrum of ferrihydrite-coated (pre-activated) brick before any treatment (a), and after addition of a Me^{2+} ion solution to the dispersion, with $\text{Me}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$ (b). ^1H MAS NMR spectrum of a brick sample treated with a 6 M HCl solution at 90 °C for 3 h (c).

molecules involving hydrated sodium ions in outer-sphere complexes; and (ii) when in contact with an aqueous brick dispersion, Me^{2+} ions first displace $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ complexes and then water molecules from their hydration shells, coordinating directly with reactive brick sites, $\equiv\text{S}-\text{O}^-$, to form inner-sphere complexes, $(\equiv\text{S}-\text{O})_2\text{Me}$.

Acknowledgments

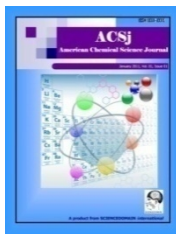
This work is partly funded by the “Agence de L’Eau Artois-Picardie”, the “Region Nord Pas-de-Calais”, and the “Conseil Général du Nord”. The study is part of Oscar Allahdin’s thesis which is currently underway, and results from the cooperation between the University of Lille 1 (France) and the University of Bangui (Central African Republic). This collaboration and the Grant-in-Aid to Mr. O. Allahdin for his scientific research are financially supported by the Embassy of France to Bangui.

References

- Ahmaruzzama, Md, 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 143, 48–67.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T.A., 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manag.* 113, 170–183.
- Allahdin, O., Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Trentesaux, M., Mabingui, J., Boughriet, A., 2013. Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 2732–2742. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.04.006>.
- Allred, A.L., 1961. Electronegativity values from thermochemical data. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (3–4), 215–221. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80142-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(61)80142-5).
- Bailey, R.P., Benett, T., Benjamin, M.M., 1992. Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-coated sand. *Water Sci. Technol.* 26, 1239–1244.
- Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review. *Chem. Eng. J.* 157, 277–296.
- Brady, J.M., Tobin, J.M., 1995. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzym. Microb. Technol.* 17, 791–796.
- Can, C., Jianlong, W., 2007. Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity using QSAR model. *Chemosphere* 69, 1610–1616.
- Casanovas, J., Illas, F., Pacchioni, G., 2000. Ab initio calculations of ^{29}Si solid state NMR chemical shifts of silane and silanol groups in silica. *Chem. Phys. Lett.* 326, 523–529.
- Charlot, G., 1963. *L’Analyse Qualitative et les Réactions en Solution*, 5th edition. Masson & Cie, Paris 204.
- Christophi, C.A., Axe, L., 2000. Competition of Cd, Cu, and Pb adsorption on goethite. *J. Environ. Eng.* 126, 66–74.
- Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Revel, B., Mabingui, J., Montiel, A., Boughriet, A., 2012a. Physicochemical, crystalline and morphological characteristics of bricks used for ground waters purification in Bangui region (Central African Republic). *Appl. Clay Sci.* 59–60, 69–75.
- Dehou, S.C., Wartel, M., Recourt, P., Revel, B., Boughriet, A., 2012b. Acid treatment of crushed brick (from Central African Republic) and its ability (after FeOOH coating) to adsorb ferrous ions from aqueous solutions. *Open Mater. Sci. J.* 6, 50–59.
- Dehou, S.C., Mabingui, J., Lesven, L., Wartel, M., Boughriet, A., 2012c. Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects. *J. Water Resour. Prot.* 4, 464–473.

- Demirbas, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J. Hazard. Mater.* 157, 220–229.
- Dyer, J.A., Trivedi, P., Scrivner, N.C., Sparks, D.L., 2004. Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.* 270, 56–65.
- Gu, X., Evans, L.J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *J. Colloid Interface Sci.* 307, 317–325.
- Gu, X., Evans, L.J., 2008. Surface complexation modeling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 267–276.
- Hanna, K., Lassabatere, L., Bechet, B., 2009. Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: experimental study and modeling. *J. Hazard. Mater.* 161, 1499–1505.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., 1993. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition. HarperCollins College Publishers, New York 188–190.
- Jakobsen, J.J., Nielsen, N.C., Lindgreen, H., 1995. Sequences of charged sheets in rectorite. *Am. Mineral.* 80, 247–252.
- Jimura, K., Hayashi, S., 2012. Proton diffusion in hybrid materials of $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ and silica nanoparticles as studied by ^1H solid-state NMR. *Solid State Sci.* 14, 171–176.
- Kao, H.-M., Chang, P.-C., Liao, Y.-W., Lee, L.-P., Chien, C.-H., 2008. Solid-state NMR characterization of the acid sites in cubic mesoporous Al-MCM-48 materials using trimethylphosphine oxide as a ^{31}P NMR probe. *Microporous Mesoporous Mater.* 114, 352–364.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J., 1997. ^{23}Na and ^{133}Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (24), 5199–5208.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W., Babel, S., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* 366, 409–426.
- Lai, C.H., Lo, H.L., Chiang, H.L., 2000. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses. *Chemosphere* 41, 1249–1255.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., Wei, S.H., 2002. Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. *Water Res.* 36, 4943–4950.
- Lee, S.M., Laldawngliana, C., Tiwari, D., 2012. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters. *Chem. Eng. J.* 195–196, 103–111.
- Lin, S.H., Juang, R.S., 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *J. Environ. Manag.* 90, 1336–1349.
- Marchuk, A., Rengasamy, P., 2011. Clay behaviour in suspension is related to the ionicity of clay–cation bonds. *Appl. Clay Sci.* 53, 754–759.
- Marcus, Y., 1991. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87* (18), 2995–2999.
- Martell, A.E., Smith, R.M., 2004. *Edit. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. Standard Reference Database 46 Version 8.0.* NIST, Gaithersburg.
- Mattigod, S.V., Parker, K., Fryxell, G.E., 2006. Correlation of heavy metal binding capacity of thiol-SAMMS using the Misono softness parameter. *Inorg. Chem. Commun.* 9, 96–98.
- Misono, M., Ochiai, Saito, Y., Yoneda, Y., 1967. A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of the softness. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2685–2691.
- Mohapatra, M., Rout, K., Anand, S., 2009. Synthesis of Mg(II) doped goethite and its cation sorption behaviour. *J. Hazard. Mater.* 171, 417–423.
- Mostafa, M.G., Chen, Y.H., Jean, J.S., Liu, Y.C., 2011. Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron-coated perlite. *J. Hazard. Mater.* 187, 89–95.
- Niknam, M., Liang, J., Walia, J., Peemoeller, H., 2012. Chemical exchange and spectral coalescence in low-hydration MCM-41 studied by proton NMR. *Microporous Mesoporous Mater.* 162, 136–142.
- Ohtaki, H., Radnai, T., 1993. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.* 93, 1157–1204.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80.
- Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1989. *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. SSSA Book Series, No. 1. Soil Sci. America, WI, USA, pp. 379–427.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751–767.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley-Interscience Publication, New York 241–242.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Environmental Science and Technology/Third edition. John Wiley & Sons, Inc., New York 461.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. *Bioresour. Technol.* 99, 6017–6027.
- Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M., 1998. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Appl. Clay Sci.* 13, 293–306.
- Trivedi, P., Axe, L., Dyer, J., 2001. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 191, 107–121.
- Trivedi, P., Dyer, J.A., Sparks, D.L., Pandya, K., 2004. Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.* 270, 77–85.
- Unob, F., Wongsiri, B., Phaenon, N., Puangnam, M., Shiwatana, J., 2007. Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. *J. Hazard. Mater.* 142, 455–462.

- Walia, J., Crone, J., Liang, J., Niknam, M., Lemaire, C., Thompson, R.T., Peemoeller, H., 2013. Temperature and hydration dependence of proton MAS NMR spectra in MCM-41: model based on motion induced chemical shift averaging. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 49–50, 26–32.
- Waychunas, G.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 2002. Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I: X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1119–1137.
- Wolterbeek, H.T., Verburg, T.G., 2001. Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects. *Sci. Total Environ.* 279, 87–115.
- Xu, Y., Axe, L., 2005. Synthesis and characterization of iron-coated silica and its effect on metal adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 282, 11–19.
- Xu, Y., Boonfueng, T., Axe, L., Maeng, S., Tyson, T., 2006. Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: spectroscopic and time studies. *J. Colloid Interface Sci.* 299, 28–40.
- Xu, Y., Axe, L., Boonfueng, T., Tyson, T.A., Trivedi, P., Pandya, K., 2007. Ni(II) complexation to amorphous hydrous ferric oxide: an X-ray absorption spectroscopy study. *J. Colloid Interface Sci.* 314, 10–17.
- Xue, X., Stebbins, J.F., 1993. ^{23}Na NMR chemical shifts and local sodium coordination environments in silicates crystals, melts, and glasses. *Phys. Chem. Mineral.* 20, 297–307.
- Zamil, S.S., Ahmad, S., Choi, M.H., Joong Yang Park, J.Y., Sung Chul Yoon, S.C., 2009. Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity of *Staphylococcus saprophyticus* BMSZ711 using QICAR model. *Bioresour. Technol.* 100, 1895–1902.



Kinetics of Divalent Metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) Adsorption onto a Modified Brick

O. Allahdin¹, M. Wartel², J. Mabingui¹ and A. Boughriet^{2,3*}

¹UNESCO Chair "On Water Management," Lavoisier Hydrosociences Laboratory, University of Bangui, Faculty of Science, PO Box 908, Central African Republic.

²University of Lille 1, Geosystems Laboratory, Analytical Chemistry and Marine Team, UMR CNRS8217, BâtC8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

³University Lille Nord de France, IUT Bethune Department of Chemistry, University Street, BP819, 62408BethuneCedex, France.

Authors' contributions

This work was carried out in collaboration between all authors. This experimental work was performed by author OA as part of his thesis. Authors MW and AB supervised the work.

Author AB collected experimental data and wrote the manuscript. Author JM was at the origin of this research project and helped to gain financial supports as government principal private secretary (State Minister) in Central African Republic. All authors read and approved the final manuscript.

Original Research Article

Received 31st January 2014

Accepted 23rd March 2014

Published 15th May 2014

ABSTRACT

Brick which originated from Bangui Region (in Central African Republic), was pre-activated with HCl at 90°C and coated with ferrihydrite. This material was used in the present work as an adsorbent mainly for the removal of metallic cations ($\text{Me}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$; Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Zn^{2+}) from aqueous solutions due to their bad effect on the environment. Experimental results were compared to those obtained for other divalent cations (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+}). Freundlich and Langmuir models were applied to describe adsorptions isotherms, and Langmuir model was found to provide the best fitting. Langmuir adsorption capacities (Q_{max}) of these ions onto ferrihydrite-coated brick increased in the following order: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ca} > \text{Cd} > \text{Mg}$. Kinetic studies revealed that experimental data were better fitted by the pseudo second-order rate equation than the pseudo first-order rate one. Thermodynamic analyses indicated that the adsorption kinetics process was endothermic. Because of acid/hydrolysis characteristics of metallic

*Corresponding author: Email: abdel.boughriet@univ-lille1.fr;

cations, the kinetic constant, k_2 , was found to be affected by H^+ and OH^- (i.e., solution pH) as potential-determining ions by regulating proportions of negative and positive charges at the brick surface. The adsorption capacity (Q_e) was determined from kinetic data and the adsorption affinity of the studied eight elements onto $\equiv S-OH$ sites in modified brick had the following order: $Pb > Cu > Cd \approx Mn \approx Zn > Mg > Ca > Sr$. These Q_e values were found to be instead related to the surface binding constant, $K_{(\equiv S-O)Me}$, relative to the equilibrium: $(\equiv S-OH) + Me^{2+} \leftrightarrow (\equiv S-O)Me^+ + H^+$, suggesting the implication of hydroxyl groups from brick metakaolinite in addition to $-OH$ and/or $-ONa$ functions mainly present in ferrihydrite deposits.

Keywords: Brick; ferrihydrite; metakaolinite; divalent cation; adsorption; isotherm; kinetics; complexation.

1. INTRODUCTION

Aqueous metal ions are known to be toxic, even at very low concentrations, and their presence in wastewaters, ground waters for instance, the maximum acceptable concentration of Cd^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} and Pb^{++} recommended by the World Health Organization (WHO) for drinking water is : $3\mu g/L$, $10\mu g/L$, $3\mu g/L$ and $2\mu g/L$, respectively . High levels of these metals pose risks to human health, mainly : *Cadmium*, because of its carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects, and as endocrine disruptor and it causes chronic anemia and renal failure; *Copper*, it causes brain and kidney damages, chronic anemia, liver cirrhosis, and stomach/intestinal irritations; *Zinc*, it can cause dizziness and fatigue; and *Lead*, because of its harmful effects on the development, intelligence and memory of children, and it is also known to increase the risks of renal failure and cardiovascular disease [1]. This explains why the removal of metal ions from aqueous solutions is nowadays considered as one of the great problems on water treatments worldwide. To remove heavy metals from contaminated waters, numerous purification-treatment technologies have been developed over the last decades [2-8]. Among them, adsorption has gained importance for this task, and some natural materials (such as: chitosan, fly ash, coal, zeolite, clays, agricultural waste materials) have been used successfully as low-cost adsorbents [9-12]. To enhance the sorption of these natural adsorbents towards heavy metals, chemical modifications of their surfaces with metal oxide(s) /hydroxide(s) have often been made [13]. For instance, the impregnation of zeolite with iron (or manganese) oxides resulted in high removal efficiency of copper(II) and lead(II) from aqueous solutions [14-16].

On this view, we have recently proposed brick as a low cost, no toxicity, easily available, effective and reusable adsorbents for the removal of metal cations from aqueous environment [17-21]. Thus, water treatments based on using modified brick is now tested in rural areas of Central African Republic where this material (which is commonly made by local craftsmen) can be obtained by African population in large quantities and cheap. This brick is mainly composed of sand and metakaolinite, and to a lesser extent, of iron oxides [17]. Moreover, iron oxide / hydroxide used alone as a separate phase is commonly referred as an adsorbent to remove metal cations from wastewaters. However, its direct use in a separation / filtration system is very difficult mainly because of its fine particle size. But the coating with a thin layer of iron hydroxide (as ferrihydrite) onto HCl-activated brick pellets has proved to enhance significantly adsorption capacity for divalent metals when compared to raw brick [20-21]. It is well known that the complexity of naturally occurring ferrihydrite is due to the presence of inorganic impurities including: silicon and aluminum that can affect its

composition, crystallinity, solubility and even its thermodynamic stability. Micro-analyses permitted us to detect the presence of Al and Si in brick ferrihydrite (Allahdin et al. unpublished works), suggesting structural incorporation to surface complexation and/or surface precipitation as, e.g.: strong-binding ligands from brick clays being suspected to be associated with the surface of ferrihydrite particles.

In this work, modified brick was used as a cations adsorbent in deionized water and the common metallic pollutants Cd^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} and Pb^{++} were selected as adsorbates because of their bad effect on aquatic media. Adsorption properties of other cations were also examined in the present work only for data comparison: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} . It should be noted that: (i) the adsorption process was examined here only in single-metal system (and not in multi-metals system); and (ii) data on desorption isotherms and desorption rate were not reported here (although numerous works are under way in our lab in the role of added inert electrolytes on the kinetic rate, the importance of bleach in the regeneration process of brick, and the implication of electrostatic forces induced by H^+ and/or OH^- ions as potential determining ions on the adsorption capacity of brick). Langmuir and Freundlich isotherms were used to assess the equilibrium data. The adsorption kinetics was studied at varying temperatures based on the pseudo-first and pseudo-second-order kinetics models. The implication of acidic (hydrolysis) properties of divalent cations in water on the adsorption process was studied.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Adsorbent Preparation and General Characteristics

The raw brick used in this study was obtained from Bangui region in the Central African Republic. Previously, X-ray diffraction and chemical analysis were performed on this material: ~ 61 wt % quartz; ~ 21 wt % metakaolinite; 3-4 wt % illite; ≤ 4 wt % iron oxides / hydroxides; and ≤ 2 wt % feldspar + mica + biotite [17]. Before use, several physical / chemical treatments were carried out on the raw brick [17,18]. Briefly: (i) it was broken into grains and sieved with sizes ranging from 0.7 to 1.0 mm; (ii) the resulting particles were leached with a 6M HCl solution at 90°C for 3 hours; and (iii) finally a deposition of FeOOH onto HCl - treated brick was made by precipitation of iron(III) with a NaOH solution up to attain pH ~ 7. After these chemical treatments, resulting particles were sized again with 0.7-1.0 sizes, and some of their physical characteristics were assessed: surface area, 70 m²/g; pore volume, 0.21 cm³/g; and density 0.845 ± 0.027 g/dm³.

Chemical and spectroscopic analyses were previously performed on brick samples [18, 21]. Briefly, it was found that: (i) after acid leaching of raw brick at 90°C, Al content decreased in the porous material and FT-IR spectroscopy permitted us to detect Brönsted (protonic) and Lewis (aprotonic) acid sites at the surfaces of grains [18]; and (ii) after FeOOH deposition ²³Na MAS NMR revealed the involvement of sorbed Na⁺ ions to form outer-sphere complexes with the active brick sites, and ¹H MAS NMR further showed only a broad line shape which was caused by dipole-dipole interactions between brick protons (when water molecules diffused on the brick surface and visited the various types of hydroxyl groups: Si-OH, Al-OH, and Fe-OH) [21]. It is worth noting that the interaction of Me²⁺ ions with brick led to a chemical combination "Me²⁺--brick" with several 1H MAS NMR resonances which were ascribed to protons of silanols and aluminols in the brick [21].

2.2 Chemicals

All chemicals used in the study were analytical grades. Sodium hydroxide and hydrochloric acid were supplied by DISLAB (France). The following salts: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ were purchased from Prolabo. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was obtained from Scharlau, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were purchased from Merck, and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from Fluka. For kinetics experiments, divalent - metal salts were first diluted in Milli-Q water to obtain a 7.16×10^{-3} mole-per-liter solution (in the case of iron, this concentration corresponded to 400 mg per liter); The stock solutions of cationic metals were second diluted ten-fold to obtain an experimental-solution concentration of 7.16×10^{-4} mol-per-liter.

2.3 Isotherm Studies

To study the adsorption behavior of the metal ions on modified brick, the experiments for adsorption isotherms were performed at room temperature and under constant stirring condition. Isotherm studies on divalent cations (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) adsorption onto Bangui brick were carried out on brick grains with 0.7 -1.0 mm sizes. These experiments were performed in ten 100mL-flasks –each one containing 1g of brick pellets— in which were added 50 mL of a divalent-cation solution with a concentration ranging from 1.15×10^{-4} to 7.80×10^{-4} mol/L. These flasks were placed on a mechanical (orbital) shaker (Model: IKA Labortechnik KS 250 basic) and gently shaken at a speed of 120 rpm. Adsorption-isotherm experiments lasted one night although a reaction time of 4 hours at a temperature of $17^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ was sufficient for the system to attain thermodynamic equilibrium. Afterwards, suspensions were filtered and the recovered solution was analyzed to determine cation concentrations using an ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy; Model: Varian Pro axial view) spectrometer. The quantity of solute adsorbed onto brick pellets, noted Q_e (in mg/g), was assessed from the difference between the initial and the equilibrium contents of cationic ions in the liquid phase. It should be noted that all these experiments were at least triplicated and data were averaged.

2.4 Kinetic Studies

For each kinetic experiment, 1 g of modified brick pellets (with average diameters varying from 0.7 to 1.0 mm) was added to 100 mL of the diluted metal solution (7.16×10^{-4} mol/L) at a fixed temperature. This suspension was continuously and gingerly mixed with a propeller stirring and pH was measured during the process. 1 mL of the supernatant (which was filtered through a $0.45 \mu\text{m}$ pore diameter cellulose nitrate filter) was collected at various time intervals from 0 to 60 minutes and analyzed for the determination of metal level by ICP-AES. The reproducibility of concentration measurements was ensured by repeating three times the same experiments under identical experiment conditions. This procedure permitted us to determine average values of metal content in the reaction solution, and standard deviations of these analyses were evaluated to be within $\pm 3\%$. The $\text{Me}(\text{II})$ adsorption capacity of brick was calculated by using the following equation: $Q_e = (\text{Co} - \text{Ce})V/m$, where Q_e represents the adsorption capacity of divalent metal on FeOOH -coated brick (in mg/g); Co is the initial content of Me^{2+} ions in the cell (in mg/L); Ce represents the equilibrium solute concentration (in mg/L); and m and V correspond to the mass of brick used (g) and the volume of $\text{Me}(\text{II})$ solution used (L), respectively. At this metal concentration (7.16×10^{-4} mol/L), Fe^{2+} ions remained at oxidation state II under our physicochemical (O_2 , natural potential E_h and pH) conditions, according $p_e - \text{pH}$ diagrams for iron-water system [22].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Adsorption Isotherms

In order to relate the adsorbate concentration in the bulk solution with the adsorbed content present at the adsorbent surface, several adsorption equations were proposed in the literature [23-33]. Two of them were selected for this work: Langmuir and Freundlich ones [23,25,33]. The Langmuir –isotherm model was *first* applied to our systems by assuming that the observed adsorption occurred onto homogeneous brick surfaces with a specific number of equivalent sites. For fitting of the experimental data, a linear form of Langmuir model was used [25,33]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{bQ_{\max}C_e} \quad (1)$$

where C_e is the concentration of metal ions at equilibrium in the solution (mg/L); Q_e represents the amount of divalent metals adsorbed at brick surfaces (mg/g); Q_{\max} corresponds to the amount of metal ions at complete monolayer coverage (mg/g), and b is Langmuir constant which depends upon the adsorption energy. The parameters, b and Q_{\max} , were calculated from the intercepts and slopes of the Langmuir plots of $1/Q_e$ against $1/C_e$ that were drawn for the different studied cations (see Fig. 1 and Table 1).

The Freundlich-isotherm model was *second* applied to our systems by assuming, in this case, the existence of several types of adsorption sites on heterogeneous brick surfaces. This model could be described by the following equation [23,33]:

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \left(\frac{1}{n}\right)\text{Log}C_e \quad (2)$$

Where K_F is the sorption capacity constant (mg/g); and n is the sorption intensity constant K_F and n were calculated from the intercepts and slopes of the Freundlich plots of $\text{Log}Q_e$ against $\text{Log}C_e$ (see Fig. 1 and Table 1).

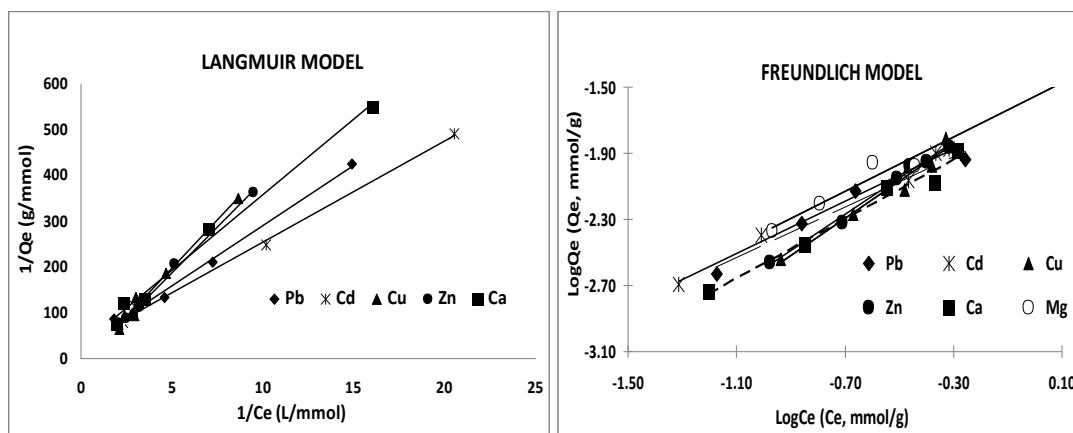


Fig. 1. Adsorption isotherms of some divalent cations on modified brick fitted using Langmuir and Freundlich models at room temperature.

Table 1. Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of some divalent cations by modified brick in water at room temperature.

	Q_{max} $\mu\text{mol/g}$	b L/mg	K_F mg/g	n	R_L
Cu^{2+}	100.5	0.0029	0.1781	0.8994	0.86-0.94
Zn^{2+}	79.5	0.0063	0.1879	0.9158	0.83-0.95
Pb^{2+}	37.0	0.0050	0.3198	1.3098	0.55-0.89
Ca^{2+}	27.1	0.0286	0.2229	1.1173	0.60-0.92
Cd^{2+}	24.0	0.0815	0.5521	1.6804	0.41-0.85
Mg^{2+}	22.1	0.0935	0.2707	1.2143	0.45-0.75

Overall, our findings revealed that our experimental data fitted Langmuir isotherm better than Freundlich one, with a regression coefficient $R^2 > 0.997$. Therefore, this adsorption process acted more as a monolayer adsorption on the surface of modified brick under our applied experimental conditions. The maximum adsorption capacity, Q_{max} , from the Langmuir isotherm was found to decrease in the following order: $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Mg(II)}$. Comparable adsorption-capacity values were previously found for iron(II): 12-28.6 $\mu\text{mol/g}$ [18,19]. Variable physico-chemical phenomena were involved in these systems because of different hydrolysis characteristics of these cations, and thereby these complicated any interpretation of this order.

To further predict whether or not the study adsorption was favorable, a dimensionless separation factor — which was associated with the Langmuir isotherm and called equilibrium parameter (R_L)— was calculated from the following equation [34]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

where C_0 represents the initial concentration of divalent cations in the medium (in mg/L). The value of R_L permitted us to show whether the adsorption process was: irreversible ($R_L = 0$); favorable ($R_L < 1$); linear ($R_L = 1$); or unfavorable ($R_L > 1$) [34]. Indeed, the fact that all the R_L values obtained in this work for the adsorption of cationic entities on modified brick were in the range of 0.41 – 0.95 (see Table 1), implied that this adsorption process was favorable. In addition, the n values for the different cations were found to be higher than 1, indicating a (moderately) favorable adsorption mechanism. A comparison of the maximum capacities of these cations on ferrihydrite - coated (pre-activated) brick with those on other iron-bearing minerals —which were reported as promising metals adsorbents in the literature— was made in the present work (see Table 2). It should however be noted that because of variation in parameters and experimental conditions applied, direct comparison with other published data ought to be considered as tentative. It could nevertheless be noticed that the material used in this work possessed adsorption characteristics somewhat close enough to those observed for different iron-bearing adsorbents cited in the literature (see Table 2). Moreover, in our investigations the Q_{max} values were found to be strongly dependent upon the content of ferrihydrite coating the brick surface. This, when calculating the adsorption capacity by referring directly to the amount of ferrihydrite deposited onto brick pellets, Q_{max} could theoretically reach values up to 100 times higher than those obtained in this work. This implied that, if pre-activated brick was sufficiently impregnated with ferrihydrite, the resulting material should possess an additional potential for practical application in heavy-metal removals from wastewaters.

Table 2. Comparison of adsorption performance of ferrihydrite-coated brick for divalent-cations removals with those observed for other iron oxide-bearing materials

Coating	Support material	Adsorbed divalent metals	Removal performance mmol/g	Refs.
Ironoxide	Alumina	Pb	Pb (0.14)	[35]
	Bentonite	Pb	Pb (0.107)	[36]
	Sand	Cu ; Pb	Cu (0.004) ; Pb(0.006)	[37]
	Sand (ferruginous)	Cu	Cu (0.032)	[38]
	Sewage sludge	Cu ; Cd ; Pb	Cu (0.27); Cd (0.13); Pb (0.21)	[39]
	Waste silica gel	Cu ; Cd ; Pb	Cu (0.053); Cd (0.038); Pb (0.039)	[40]
	Sepiolite	Pb	Pb (0.366)	[41]
Goethite	Sand	Cd; Pb	Cd (0.006); Pb (<0.001)	[42]
	Sand (quartz)	Cd	Cd (0.002)	[43]
	Clinoptilolite	Cu; Pb	Cu (0.004); Pb (0.006)	[44]
		Cu; Zn	Cu (0.5); Zn (0.2)	[45]
Hydrated ferric oxide	Polyacrylamide	Cd; Pb	Cd (1.309); Pb (1.020)	[46]
Fe, Mg hydr(oxides)	Bentonite	Pb	Pb (0.463)	[47]
Ferrihydrite	(Pre-activated) brick (*)	Fe(II) in Bangui ground waters (§)	Fe (0.015)	[20]
	(Pre-activated) brick (*)	Ca; Cd; Cu; Mg; Pb; Zn	Ca (0.037); Cd (0.024); Cu (0.100); Mg (0.022); Pb (0.037); Zn (0.079)	This work

(*) Raw brick made in Bangui region (Central African Republic) was first pre-activated with a 6M-HCl solution at 90°C for 3 hours (and, second impregnated with ferrihydrite by Fe(III) precipitation with NaOH to pH 7).

(§) Modified brick was tested in soluble iron(II) removals from Bangui ground waters.

3.2 Adsorption Kinetics

Adsorption-kinetics studies were useful in assessing the metal - ions uptake rate and in gaining information about the study mechanism [47]. To investigate the kinetics of the heterogeneous reaction between cationic entity and brick, it was preliminarily important to monitor how fast the reaction took place under our experimental conditions.

Concentration removal of metal ions from solution at different temperatures and under constant stirring condition was determined by ICP-AES. For instance, Fig. 2 shows how the concentration of Pb(II) varied with time during several experiments performed at temperatures ranging from 20 - 35°C.

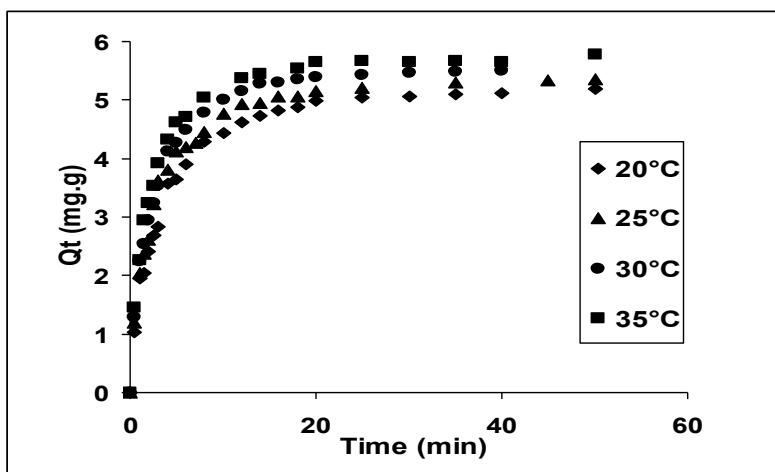


Fig. 2. Effect of temperature on the adsorption kinetics of Pb²⁺ ions by modified brick grains.

Brick = 4g, [Cation] = 7.16 × 10⁻⁴ mol/L, Volume = 100 mL.

Overall, it was found that: (i) the adsorption process was quite rapid in the first 20 min and about 1 hour was necessary to reach an equilibrium state (Fig. 2); and (ii) an increase in the temperature resulted in increasing Pb(II) adsorption rate (Fig. 2), thus revealing the process to be endothermic. This will be confirmed and detailed in section 3.3. Similar trends were found for the removal of the other cations studied here (*i.e.*, Cd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, and Zn²⁺) from water by modified brick in a similar temperature range. Two kinetics models—namely pseudo-first-order and pseudo-second-order—were used in this work. For these kinetics studies, we had taken in account James and Healy's suggestions [10], *i.e.*: adsorption cannot depend upon the appearance of a specific ionic species such as the first or other hydrolysis product and even specific polynuclear complexes. In this assumption, the pseudo-first-order kinetic rate expression (Lagergren equation) could be given as [48, 49]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (4)$$

where Q_e and Q_t (mg/g) represent the amounts of divalent cation (Cd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺ and Zn²⁺) adsorbed per unit weight of brick at equilibrium and time t (min), respectively; and k_1 (1/min) is the rate constant of pseudo-first-order sorption. The pseudo-second-order kinetics rate expression (Ho equation) could be given as [48,50]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

Where k_2 (g/(mg.min)) is the rate constant of pseudo-second-order adsorption. The plots of $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t and t/Q_t versus t gave straight lines (see Fig. 3). The values of k_1 , k_2 , and Q_e were obtained from the intercepts and slopes of these straight lines.

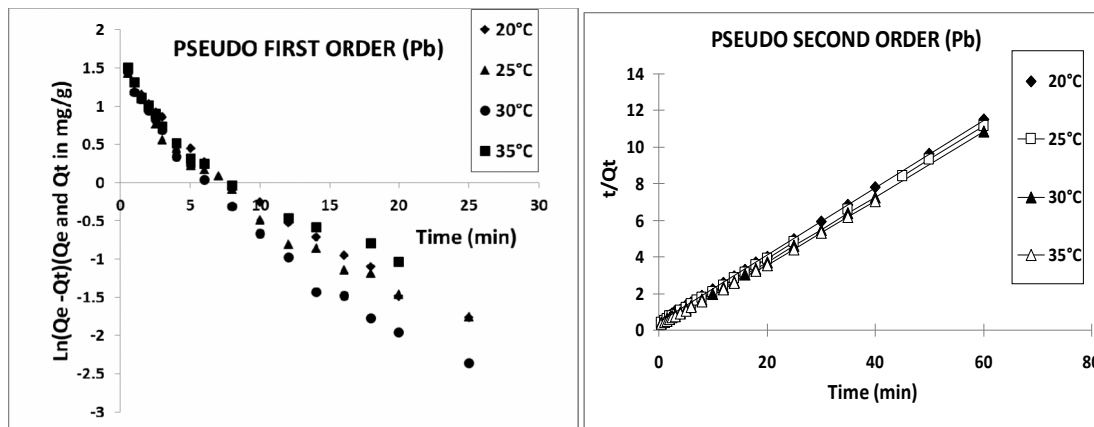


Fig. 3. Pseudo-first order and pseudo-second order kinetic plots, $\ln(Q_e - Q_t)$ vs t and t/Q_t vs t , for the adsorption of divalent cations onto modified brick grains at 298°K.
 Q_e and Q_t (mg/g) are the amounts of adsorbed cations at equilibrium and time t (min), respectively.

Kinetics parameters calculated from linear plots of both models and correlation coefficient values are given in Table 3. It was noticed that the adsorption kinetics data fitted both models very well ($R^2 > 0.9$). However, good linearity of the Lagergren pseudo-first-order plot observed for these divalent cations was no assurance that the process would follow first-order kinetics. Indeed, adsorption data were found to fit better the pseudo-second-order model judging by higher R^2 values ($R^2 > 0.998$; see Table 3). Furthermore, as reported in Table 3 experimental and theoretical Q_e values of the second-order model revealed better consistencies, when compared to the first-order model. Therefore, these findings implied that the adsorption process adhered more to the pseudo-second-order kinetics. Such a model then assumed that one divalent cation (Me^{2+}) was adsorbed onto two sorption sites (noted 2A) on the brick surface according to [19]:

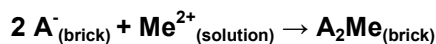


Table 3. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics parameters measured at different temperatures for the adsorption of some divalent cations onto modified brick in Milli-Q water. pH_i is the ‘initial’ pH value measured at the beginning of the reaction

	T°K	pH_i	Pseudo-first order kinetics				Pseudo-second order kinetics			
			$Q_e \text{ exp.}$ ($\mu\text{mol/g}$)	$Q_e \text{ cal.}$ ($\mu\text{mol/g}$)	k_1 (1/min)	R^2	$Q_e \text{ cal.}$ ($\mu\text{mol/g}$)	k_2 (g/(mg.min))	k_2 (g/(mM. min))	R^2
Pb^{2+}	293	5.3	25.17	12.71	0.097	0.9507	26.1	0.085	17.637	0.9998
Cu^{2+}	294.2	5.51	21.72	16.43	0.19	0.9624	22.53	0.361	22.947	0.9992
Cd^{2+}	293.2	6.9	20.88	14.02	0.204	0.9926	21.46	0.255	28.608	0.9996
Zn^{2+}	295.1	6.49	17.27	10.26	0.16	0.9549	17.4	0.529	34.593	0.9993
Mg^{2+}	293.2	8.09	14.59	7.37	0.172	0.9437	14.97	2.073	50.379	0.9996
Sr^{2+}	294.8	8.69	9.91	9.5	0.3	0.9841	10.38	0.645	56.489	0.9976
Pb^{2+}	298	5.31	25.95	11.39	0.099	0.9532	26.65	0.107	22.233	0.9998
Cu^{2+}	298.2	5.47	24.07	15.65	0.136	0.9776	25.3	0.255	16.204	0.9993
Cd^{2+}	298.2	6.87	19.76	11.09	0.2	0.9612	20.14	0.286	32.111	0.9997
Zn^{2+}	298.5	6.5	16.3	12.86	0.174	0.9966	16.94	0.689	45.066	0.9993
Mg^{2+}	298.2	7.94	14.33	8.49	0.239	0.9084	14.84	2.211	53.743	0.9985

Table 3 Continue.....

Sr ²⁺	300	8.58	10.7	7.22	0.262	0.9683	11.05	0.833	73.023	0.9989
Pb ²⁺	303	5.67	26.68	12.23	0.127	0.9483	27.41	0.119	24.719	0.9997
Cu ²⁺	303.2	5.42	22.23	15.76	0.218	0.9349	22.55	0.5	31.741	0.9991
Cd ²⁺	303.2	6.81	21.23	12.65	0.171	0.9694	21.26	0.319	35.904	0.9994
Zn ²⁺	303.3	6.53	16.81	11.99	0.197	0.9754	17.27	0.731	47.767	0.9996
Mg ²⁺	303.2	7.92	13.78	5.67	0.113	0.9052	13.71	3.006	73.056	0.999
Sr ²⁺	303.2	8.55	9.56	9.98	0.332	0.9891	11.25	0.759	66.539	0.9981
Pb ²⁺	308	5.71	27.33	15.86	0.122	0.9341	28.63	0.131	27.102	0.999
Cu ²⁺	308.2	5.39	21.52	11.33	0.11	0.8997	20.96	0.438	27.808	0.9974
Cd ²⁺	308.2	6.78	21.53	11.75	0.201	0.9669	22.11	0.356	39.996	0.9997
Zn ²⁺	308.2	6.57	18.21	8.74	0.205	0.959	18.64	0.826	53.997	0.9997
Mg ²⁺	308.2	7.87	13.67	11.01	0.688	0.8798	13.67	3.442	83.648	0.9996
Sr ²⁺	308.3	8.47	9.85	9.64	0.381	0.9992	10.15	1.001	87.734	0.9987

3.3 Adsorption Activation Energy Kinetics

In the above section, the pseudo second-order model was identified as the best kinetic model for mathematical treatment of our experimental data. In the present section the rate constant, k_2 , of the pseudo-second order model was used to evaluate the activation energy of the adsorption process by using Arrhenius equation:

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

where A and E_a are the Arrhenius factor and the activation energy, respectively; and R and T are the ideal gas constant (8.314J/(mol.K)) and the absolute temperature ($^{\circ}$ K), respectively. By plotting $\ln(k_2)$ versus $1/T$ (for instance for Pb(II); see Fig. 4) and from the slopes and intercepts, E_a values for the different divalent-cations adsorption reactions could be attained. The positive values of E_a suggested that increase in temperature favored the adsorption process. Consequently, the study mechanism was an endothermic one in nature. To know whether the adsorption process was mainly physical or chemical one, it was previously suggested that activation energies should range from ~ 5 to ~ 40 kJ/mol for physisorption reactions and from ~ 40 to ~ 800 kJ/mol for chemisorption ones [51-53]. All the E_a values obtained in this study were found to be < 40 kJ/mol (see Table 4), indicating that studied Me^{2+} -ions adsorption reactions possessed low potential barriers and were dominantly assigned to a physisorption phenomenon [51,52,54].

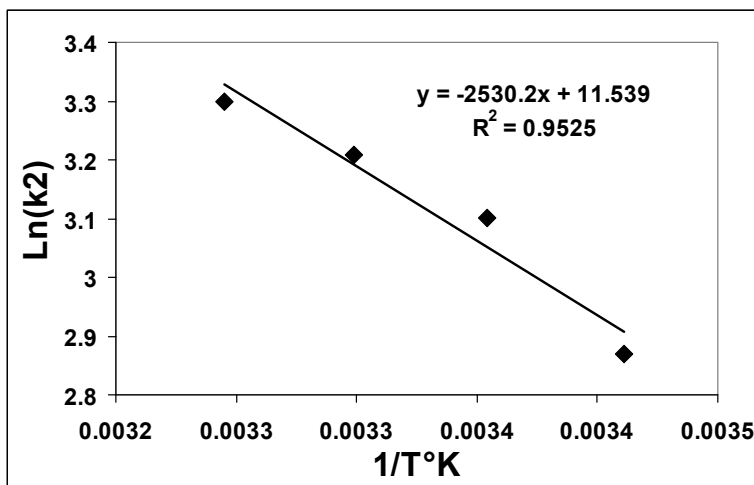


Fig. 4. Arrhenius plot, $\text{Ln}(k_2)$ vs $1/T$, for the adsorption of Pb^{2+} ions on modified brick grains at 298°K . k_2 is expressed in $\text{g}/(\text{mM}\cdot\text{min})$.

Physisorption needs little energy to perform, whereas chemisorption demands much higher energies. Moreover, brick was negatively charged at the medium pH and thereby should attract positive ions at its surface [55]. Therefore, owing to the implications of electrostatic forces, physisorption should be predominant in this adsorption process, as pointed out by Li and his coworkers [55]. To know whether the adsorption process involved activated (intermediate) complexes, the enthalpy (ΔH_a) and the entropy (ΔS_a) of activation were assessed using Eyring equation:

$$\text{Ln} \left(\frac{k_2}{T} \right) = \text{Ln} \left(\frac{k_B}{h} \right) - \frac{\Delta H_a}{RT} + \frac{\Delta S_a}{R} \quad (7)$$

Table 4. Thermodynamic parameters for the adsorption kinetics of divalent cations onto modified brick

Ea	Thermodynamic parameters of pseudo-second order kinetics						
	ΔH_a	ΔS_a	ΔG_a (293°K)	ΔG_a (298°K)	ΔG_a (303°K)	ΔG_a (308°K)	
<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>J(mol.K)</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	
<i>Pb</i>	20.997	18.510	-178.40	70.781	71.673	72.565	73.457
<i>Cu</i>	20.919	18.416	-168.53	67.795	68.638	69.480	70.323
<i>Cd</i>	16.769	14.271	-184.11	68.214	69.135	70.056	70.976
<i>Zn</i>	23.281	20.768	-155.83	66.426	67.205	67.984	68.763
<i>Mg</i>	27.588	25.108	-153.46	70.072	70.839	71.606	72.373
<i>Sr</i>	21.522	19.017	-160.45	66.029	66.831	67.633	68.436

Where k_B is Boltzmann constant; h is Planck constant; and the other parameters are already defined above. The plots of $\text{Ln}(k_2/T)$ versus $1/T$ were found to be straight lines (for instance for Pb: see Fig. 5), and their slopes and intercepts were used to calculate ΔH_a and ΔS_a (see Table 4). Furthermore, the Gibbs free energy of activation, ΔG_a , could be expressed in terms of enthalpy and entropy of activation as follows:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a \quad (8)$$

The ΔG_a values obtained for the different adsorption reactions between divalent cations and brick grains varied from ca +60 to +71 kJ/mol at 298°K (see Table 4). Note that the free energy of activation can be obtained from the rate constant, (k) through the Activated Complex Theory equation (also known as Eyring-Polanyi equation): $k = C \exp(-\Delta G_a/RT)$, where C is a constant. And like this work, positive ΔG_a values were found either for metal adsorptions [56] or geochemical transformations [57].

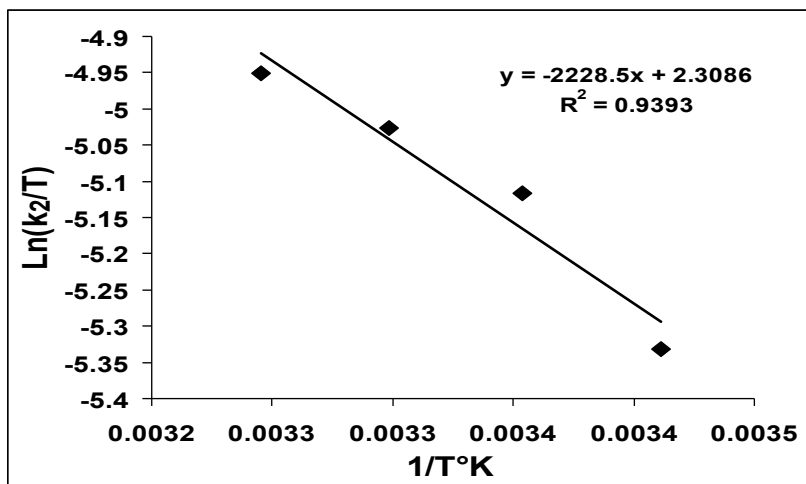


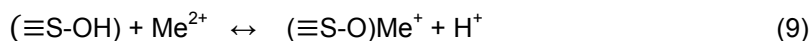
Fig. 5. Eyring plot, $\text{Ln}(k_2/T)$ vs $1/T$, for the adsorption of Pb^{2+} ions on modified brick grains at 298°K.

k_2 is expressed in the International System.

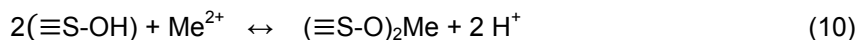
The positive values of ΔH_a (ranging from ca. +14 to +21 kJ/mol; see Table 4) showed that this process consumed energy and thereby was endothermic. As for activation entropy, their negative values (ranging from ca. -153 to -178 J/(mol.K); see Table 4) suggested two features: (i) partial orders occurred at the beginning of the kinetic step due to electrostatic attraction phenomena [55], before any structural (chemical) changes at the adsorbent /ferrihydrite surface; and (ii) schematically metal ion was adsorbed onto brick surface through the formation of an activated (intermediate) complex according to an associative mechanism [58,59,60]. It is worth noting that these thermodynamic (activation) parameters revealing the relevance in the energetics of the kinetic heterogeneous process studied, are in the range of those reported in the literature concerning kinetics of metal adsorption on adsorbents like activated carbon [56] and even of various geochemical transformations [57].

3.4 Interpretation of the Adsorption Process

Negatively and positively charged sites could appear at the brick surface through deprotonation and protonation of -OH groups at proportions that were dependent upon the medium pH. The amphoteric edge hydroxyl groups (denoted here: $\equiv\text{S-OH}$) then accounted for possible chemical equilibria showing partial and specific adsorptions of metallic cation onto modified brick grains as follows:



and/or



Moreover, the interaction of metallic cations with ferrihydrite - coated brick resulted more in inner-sphere complexes [21]. Furthermore, as observed for kaolinite [61] (which also contains $\equiv\text{Si-OH}$ and $\equiv\text{Al-OH}$ groups), the most probable sites for the forming of inner-sphere complexes with Me^{2+} ions were negatively charged edge sites, $\equiv\text{SO}^-$. The Me^{2+} -ions removal from the solution by modified brick resulted in a decrease of solution pH [20,21], however, this increasing of H^+ concentration was largely insufficient to achieve molecular and electric balances and Na^+ ions ought to be taken into account in the process [20,21]. On the other hand, as shown in Fig. 6 the pseudo-second-order kinetics rate, k_2 , was dependent on the hydrolysis characteristics of divalent cations as [61-62]:

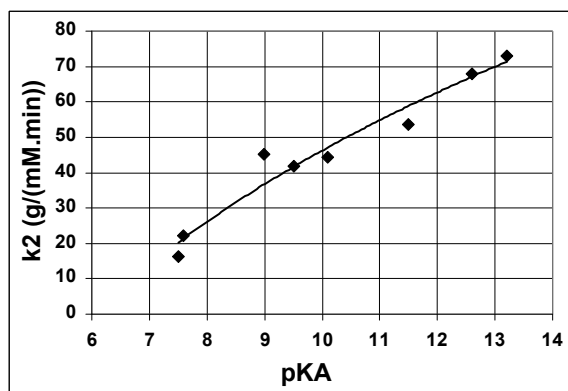
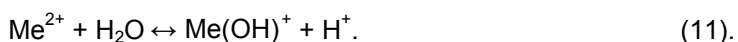
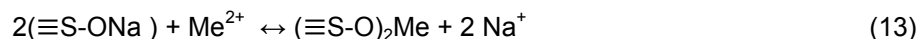
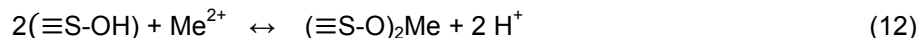


Fig. 6. pK_A-dependence of the pseudo-second order kinetic rate (k₂).
K_A represents the first hydrolysis (acidity) constant of divalent cation [61-63].

All these observations indicated clearly that more the difference between solution pH and pH_{PZC} (the pH value at the point of zero charge, PZC: 3.2) was high and more electrostatic forces increased and facilitated the process in due course. This explained the decrease observed for k_2 values: from 73.0 for Sr^{2+} to 22.2 g/(mM.min) for Pb^{2+} (see Table 3). Deprotonated functional groups (which were previously generated during the preparation / activation of modified brick through Fe(III) precipitation with NaOH), were found to be more beneficial for the adsorption process. Indeed, this chemical treatment led to: (i) few H^+ competing with Me(II) for the adsorption sites of brick; and (ii) more Na^+ ions exchanging predominantly with Me(II) at the water-brick interface.. A general mechanism was then proposed:



The metal binding constants, $K_{(\equiv\text{SOMe})}$ relative to equation 9, which were reported previously for kaolinite [61] (see Table 5), were used in the present work because brick hydroxylation generated hydroxyl groups at the brick-metakaolinite surface with chemical characteristics

similar to those observed at the kaolinite surface. The surface binding constant, $\log[(K_{(=SOMe)})]$, was plotted against the adsorption capacity, Q_e (Fig. 7).

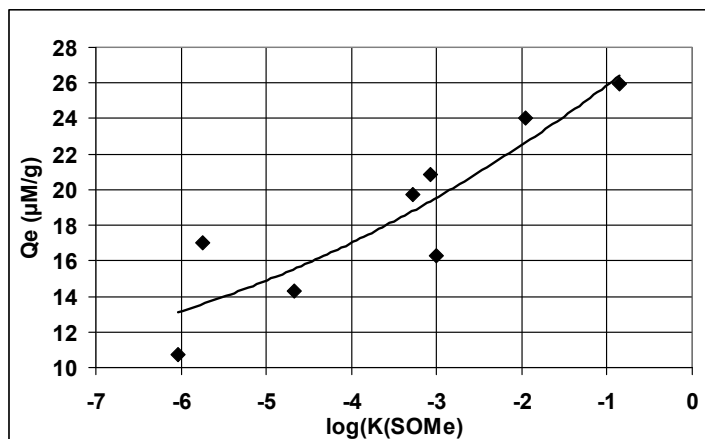


Fig. 7. Correlation of surface complexation constants, $K_{(=SOMe)}$ ^{*}, of eight cations adsorbed onto hydroxyl groups from brick metakaolinite (after its modification) with the amount of adsorbed cation, Q_e , at equilibrium.

(*) Constants for complexation between metals and kaolinite [61].

A relationship was found between this binding constant and Q_e , revealing an implication of hydroxyl groups of metakaolinite in addition to the $-OH$ and/or $-O^-Na^+$ functions of brick ferrihydrite. As a whole, the adsorption affinity of the studied eight elements onto $\equiv S-OH$ sites in modified brick had the following order: $Pb > Cu > Cd \approx Mn \approx Zn > Mg > Ca > Sr$.

To summarize, the magnitude of Q_e was dependent upon complexing interactions between $\equiv S-O^-$ and Me^{2+} , while the kinetic constant was related to electrostatic attractions between charged sites on the brick and ions in water. Therefore, Q_e varied with the stability constant of the generated complex, and k_2 was influenced by H^+ and OH^- (i.e., the pH of the studied suspension) as potential-determining ions by regulating proportions of negative and positive charges at the brick surface.

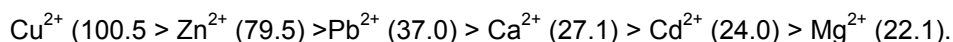
Table 5. First hydrolysis constants, pK_A, of divalent cations and their surface complexation constants, $K_{(=SOMe)}$, when adsorbed onto hydroxyl groups from brick metakaolinite (Q_e represents the amount of adsorbed cations on the equilibrium state)

Cations	Q_e ($\mu mol/g$)	pK _A ([*])	$\log[(K_{(=SOMe)})]^{(S)}$
Ca ²⁺	17.04	12.6	~-5.75
Cd ²⁺	19.76	10.097	-3.28
Cu ²⁺	24.06	7.497	-1.96
Mg ²⁺	14.33	11.5	~-4.67
Mn ²⁺	20.84	9.5	~-3.07
Pb ²⁺	25.95	7.597	-0.85
Sr ²⁺	10.70	13.2	~-6.03
Zn ²⁺	16.30	8.997	-3.01

(^{*}) First hydrolysis constants from refs [61-63]. (^S) Constants for complexation between metals and kaolinite [61].

4. CONCLUSION

In this study, a successful ferrihydrite-coated (pre-activated) brick filter was developed for the removal metallic cations from water. This adsorption process was found to be better fitted by Langmuir model. The amount of divalent cations at complete monolayer coverage, Q_{\max} was assessed by Langmuir isotherms and followed a descending sequence (in $\mu\text{mol/g}$):



As for the kinetic aspects of the adsorption reaction, experimental data were described better by the pseudo-second order adsorption kinetic rate model. The corresponding rate constant for this adsorption was found to decrease in the following order (k_2 at $\sim 298^\circ\text{K}$ expressed in $\text{g}/(\text{mM}\cdot\text{min})$): Sr (73.02); Zn (45.06); Fe (44.39); Cd (33.7); Pb (22.23); Cu (16.20). The activation parameters of the kinetics process enabled us to predict how the adsorption of divalent cations varied with temperature changes: (i) the Gibbs free energy of activation and the activation enthalpy revealed an endothermic performance for the adsorption of Me^{2+} ions onto modified brick; and (ii) the activation entropy reflected the decrease of randomness at the solid-solute interface mainly as a consequence of electrostatic attraction followed by an intermediate hydroxyl complexation in the ferrihydrite phase: such a combination was thought to form with time inner-sphere complexes on negatively charged sites of the brick.

The differences observed in kinetic rate constants towards the sorbent surface were related mostly to the acidic (hydrolysis) properties of these divalent cations in water (pK_A) and the pH-dependence of the brick-surface charges. This suggested that H^+ and OH^- are potential -determining ions in the electrokinetic behavior of ions adsorption onto solids by generating electrostatic forces at the brick-water interface, as already suggested by Wiese and his coworkers [64]. Moreover, the amount of adsorbed cations at the equilibrium state (Q_e) – which was evaluated from kinetic studies— followed the decreasing order: $\text{Pb} > \text{Cu} \sim \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg}$. This order resulted in the extent of complexation between active brick sites and cations in aqueous solution. This hypothesis was sustained by a relationship between Q_e and the surface binding constant, $K_{(\text{SOMe})}$ in kaolinite.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is partly funded by the “Agence de l’Eau Artois-Picardie,” the “Region Nord Pas-de-Calais,” and the “Conseil Général du Nord,” The study is part of Oscar Allahdin’s thesis which is currently underway, and results from the cooperation between the University of Lille1 (France) and the University of Bangui (Central African Republic). This collaboration and the Grant-in Aid to Mr. O. Allahdin for his scientific research are financially supported by the Embassy of France to Bangui.

COMPETING INTERESTS

Authors have declared that no competing interests exist.

REFERENCES

1. Ali H, Khan E, Sajad A. Phytoremediation of heavy metals -Concepts and applications: A review, *Chemosphere*. 2013;91:869-881. And references therein.
2. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage*. 2011;92:407-418.
3. Pérez-González A, Urtiaga AM, Ibáñez R, Ortiz I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Res*. 2012;46:267-283.
4. Kurniawan TA, Chan GYS, Lo WH, Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J*. 2006;118:83-98.
5. Loo SL, Fane AG, Krantz WB, Lim TT. Emergency water supply: A review of potential technologies and selection criteria. 2012;46:3125-3151.
6. Al Abdugader H, Kochkodan V, Hilal N. Hybrid ion exchange— Pressure driven membrane processes in water treatment: A review, *Sep. Purif. Technol*. 2013;116:253-264.
7. Norton-Brandão D, Scherrenberg SM, van Lier JB. Reclamation of used urban waters for irrigation purposes— A review of treatment technologies. *J. Environ. Manage*. 2013;122:85-98.
8. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res*. 2010;44:2997-3027.
9. Babel S, Kurniawan TA. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review, *J. Hazard. Mater*. 2003;B97:219-243.
10. Bathnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment— A review. *Chem. Eng. J*. 2010;157:277-296.
11. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions— A review. *Bioresource Technology*. 2008;99:6017-6027.
12. Kurniawan TA, Chan GYS, Lo WH, Babel S. Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewater laden with heavy metals, *Sci. total Environ*. 2006;366:409-426.
13. Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *J. Hazard. Mater*. 2012;211-212:317-331 and references therein.
14. Han R, Zou W, Li H, Li Y, Shi J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite, *J. Hazard. Mater*. 2006;B137: 934-942.
15. Zou W, Han R, Chen Z, Jinghua Z, Shi J. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006;279:238-246.
16. Han R, Zou L, Zhao X, Xu Y, Xu F, Li Y, Wang Y. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column, *Chem. Eng. J*. 2009;149:123-131.
17. Dehou SC, Wartel M, Recourt P, Revel B, Mabingui J, Montiel A, Boughriet A. Physicochemical, crystalline and morphological characteristics of bricks used for ground waters purification in Bangui region (Central African Republic). *Applied Clay Science*. 2012a;59-60:69-75.
18. Dehou SC, Wartel M, Recourt P, Revel B, Boughriet A. Acid treatment of crushed brick (from Central African Republic) and its ability (after FeOOH coating) to adsorb ferrous ions from aqueous solutions. *The open Materials Science Journal*. 2012b;6:50-59.

19. Dehou SC, Mabingui J, Lesven L, Wartel M, Boughriet A. Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects, Journal of Water Resource and Protection. 2012c;4:464-473.
20. Allahdin O, Dehou SC, Wartel M, Recourt P, Trentesaux M, Mabingui J, Boughriet A. Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects, Chem. Eng. Res. Design. 2013;91:2732-3742.
21. Allahdin O, Wartel M, Recourt P, Revel B, Ouddane B, Billon G, Mabingui J, Boughriet A. Adsorption capacity of iron oxihydroxide-coated brick for cationic metals and nature of ion surface interactions, Applied Clay Science. 2014, in press
Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.008>.
22. Stumm W, Morgan JJ. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Third Edition. Environmental Science and Technology. John Wiley & Sons, INC., New York. 1996;461.
23. Freundlich HMF. Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. 1906;57:385-471.
24. Langmuir I. The construction and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 1916;38(11):2221-2295.
25. Hill AV. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves. J. Physiol. (London). 1910;40:4-7.
26. Tempkin MI, Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis in promoted iron catalyst. Acta Phys. Chim. USSR. 1940;12:327-356.
27. Sips R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, J. Chem. Phys. 1948;16:490-495.
28. Dubinin MM, Radushkevich LV. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. 1947;55:331-337.
29. Redlich O, Peterson DL. A useful adsorption isotherm. J. Phys. Chem. 1959;63:1024-1026.
30. Toth J. State equations of the solid gas interface layer, Acta Chem. Acad. Hung. 1971;69:311-317.
31. Horsfall M, Spiff AI. Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag²⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass. Acta Chim. Slov. 2005;52:174-181.
32. Vijayaraghavan K, Padmesh TVN, Palanivelu K, Velan M, Bisorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. J. Hazard. Mater. 2006; B133: 304-308.
33. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J. 2010;156:2-10. and references therein.
34. Bulut E, Ozacar M, Sengil IA. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design, Micropor. Mesopor. Mater. 2008;115:234-246.
35. Huang YH, Hsueh CL, Huang CP, Su LC, Chen CY. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide, Sep. Purif. Technol. 2007;55:23-29.
36. Eren E. Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms, J. Hazard. Mater. 2009;165:63-70.
37. Lai CH, Chen CY. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media, Chemosphere. 2001;44:1177-1184.
38. Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z. Adsorption of nickel and copper onto natural iron-oxide-coated sand from aqueous solutions: study in single and binary systems. J. Hazard. Mater. 2009;163:376-382.
39. Phuengprasop T, Sittiwong J, Unob F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge, J. Hazard. Mater. 2011;186:502-507.

40. Unob F, Wongsiri B, Phaeon N, Puanngam M, Shiowatana J. Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. *J. Hazard. Mater.* 2007;142:455-462.
41. Eren E, Gumus H. Characterization of the structural properties and Pb(II) adsorption behavior of iron oxide coated sepiolite, *Desalination.* 2011;273:276-284.
42. Lai CH, Chen CY, Wei BL, Lee CW. Adsorptive characteristics of cadmium and lead on the goethite-coated sand surface, *J. Environ. Sci. Health.* 2001;A36:741-763.
43. Lai CH, Chen CY, Wei BL, Yeh SH. Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid, *Water Res.* 2002;36:4943-4950.
44. Lai CH, Chen CY. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media, *Chemosphere.* 2001;44:1177-1184.
45. Doula MK. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Res.* 2009;43:3659-3672.
46. Manju GN, Krishnan KA, Vinod VP, Anirudhan TS. An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide, *J. Hazard. Mater.* 2002;91:221-238.
47. Randelović M, Purenović M, Zarubica A, Purenović J, Matović B, Momčilović M. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite—A use for the removal of Pb(II) from water, *J. Hazard., Mater.* 2012;199-200:367-374.
48. Gupta SS, Bhattacharyya KG. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science.* 2011;162:39-59.
49. Lagergren S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. *Kung-liga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 1898;24(4):1-39.
50. Ho YS, McKay G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, *J. Environ. Sci. Health.* 1999;A34(5):1179-1204.
51. Unuabonah RI, Adebawale KO, Owolabi BI. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* 2007;144:386-395.
52. Ozcan A, Ozcan AS, Gok O. Adsorption kinetics and isotherms of anionic dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto DTMA-sepiolite, in: A. A. Lewinsky (Ed.), *Hazardous Materials and Wastewater—Treatment, Removal and Analysis.* Nova Science Publishers, New York; 2007.
53. Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 2011;186:458-465.
54. Özcan A, Öncü EM, Özcan AS. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-Sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 2006;B129:244-252.
55. Li Y, Yue Q, Gao B, Li Q, Li C. Adsorption thermodynamic and kinetics studies of dissolved chromium onto humic acids, *Colloids and Surfaces B. Biointerfaces.* 2008;65:25-29, and references therein.
56. Largitte L, Lodewyckx P. Studying different methods to determine the thermo kinetic constants in the adsorption of Pb^{2+} on an activated carbon from Bois carré seeds, *J. Environ. Chem. Eng.* 2014; in press.
Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.001> and references therein.
57. Petrou AL. The free energy of activation as the critical factor in geochemical processes, *Chem. Geology.* 2012;308-309:50-59.
58. Mohapatra M, Khatun S, Anand S. Kinetics and Thermodynamics of lead(II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin, *Chem. Eng. J.* 2009;155:184-190.
59. Scheckel KG, Sparks DC. Temperature effect on nickel sorption kinetics of the mineral-water interface, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001;65:719-728.

60. Dogan M, Alkan M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, Chemosphere. 2003;50:517-528.
61. Gu X, Les J. Evans, Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite, Geochim. Cosmochim. Acta. 2008;72:267-276.
62. Charlot G. L'Analyse Qualitative et les Réactions en Solution, Masson & Cie, Paris. 1963;442.
63. Martell AE, Smith RM. NIST standard reference database 46 version 7.0. NIST, Gaithersburg, US; 2004.
64. Wiese GR, James RO, HEALY TW. Discreteness of charge and solvation effects in cation adsorption at the oxide/water interface, Discuss. Faraday Soc. 1971;52:302-311.

© 2014 Allahdin et al.; This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Peer-review history:

The peer review history for this paper can be accessed here:
<http://www.sciencedomain.org/review-history.php?iid=475&id=16&aid=4574>

ANNEXE 2 : Principe de la zétamétrie

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Le potentiel zêta est calculé en mesurant la mobilité électrophorétique des particules, c'est-à-dire la vitesse de ces dernières soumises à l'action d'un champ électrique. Ce déplacement est proportionnel à la charge portée par la particule.

La mobilité électrophorétique (Morgane Baralle 2006 Thèse Paris 6) est entachée d'une erreur due à la mobilité électroosmotique qui correspond au déplacement du liquide dans un capillaire sous l'action d'un champ électrique. Les parois du capillaire possèdent des groupes fonctionnels capables de s'ioniser. Afin de conserver l'électroneutralité, cette charge provoque l'accumulation de contre-ions près des parois pour former « une couche ». Il se crée ainsi un gradient de concentration en contre-ions entre la surface et le cœur de la solution. Sous l'effet d'un champ électrique, cette couche se déplace entraînant le liquide avec elle. La vitesse de ce dernier est appelée mobilité électroosmotique et elle s'additionne ou se soustrait (selon le signe de la charge des parois du capillaire) à la mobilité électrophorétique. Il existe une zone où la mobilité électrophorétique est nulle, appelée plan stationnaire. C'est dans cette zone que la mobilité électrophorétique est mesurée au moyen d'un laser par vélocimétrie Doppler laser. Afin d'éliminer la mobilité électroosmotique et pouvoir mesurer la mobilité électrophorétique au centre du capillaire, Malvern utilise la technique brevetée sous le nom de M3-PALS (M3 se rapporte au type de champ électrique appliqué et PALS (*Phase Analysis Light Scattering*) se rapporte à la mesure de la vitesse par effet Doppler). Par contre, cette mesure est entachée d'une erreur due à la mobilité électroosmotique. La façon la plus courante de mesurer la vitesse des particules est d'analyser le décalage en fréquence d'un faisceau laser causé par le mouvement des particules (effet Doppler). Cette technique permet de s'affranchir de la mobilité électroosmotique. Elle consiste à effectuer deux types de mesure :

- une mesure de vitesse de particules en appliquant un champ électrique alternatif à faible fréquence (Slow Field Reversal) pour s'affranchir des effets de polarisation des électrodes. La mesure sous champ électrique de faible fréquence permet d'obtenir une distribution de la vitesse des particules puisqu'elle est faite sur un grand nombre de particules.

- une mesure de vitesse en appliquant un champ électrique à haute fréquence (Fast Field Reversal) pour s'affranchir de la mobilité électroosmotique. En effet, à haute fréquence, le fluide reste immobile alors que les particules se déplacent.

La mobilité électrophorétique résultante de ces deux opérations est obtenue par différence entre les mesures effectuées à faible fréquence et à plus haute fréquence. Cette opération permet d'obtenir une très bonne précision sur la distribution de vitesse des particules.

La technique PALS utilise également l'effet Doppler mais analyse le décalage de phase entre un faisceau laser de référence et un faisceau diffusé, par les particules, d'un angle de 17° par rapport au trajet du faisceau incident. Ce décalage est proportionnel à la vitesse de la particule.

ANNEXE 3 : Principe de l'ICP-AES

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif. L'ICP-AES repose sur l'observation de photons émis par un élément. Pour avoir une émission, il faut d'abord exciter l'élément avec une source d'énergie.

Le plasma d'Argon est un gaz ionisé électriquement neutre. Son rôle est d'exciter les particules des échantillons à analyser, de casser les liaisons moléculaires, et de produire des ions et atomes libres à une température extrêmement élevée (généralement autour de 8000°C). Une fois l'élément est excité, un photon, caractéristique d'un seul élément, sera émis lors de sa désexcitation.

L'analyse par ICP-AES est rapide, multi élémentaire et simultanée, néanmoins, il existe aussi des effets de matrice et interférences Cette technique permet de déterminer des concentrations des éléments à l'état de traces dans des échantillons et repose donc sur la mesure de cette énergie émise sous forme d'un rayon lumineux à une longueur d'onde spécifique, par un atome qui passe d'un état excité à un état moindre. L'excitation de l'élément est due à son atomisation, c'est-à-dire à sa dissociation en atome (M) ou en ion libre. On considère que l'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Description

Le spectromètre à émission atomique utilisé est un plasma ICP-AES de type VARIAN VISTA-PRO.



Figure : Le spectrophotomètre d'émission à source plasma ICP-AES de type VARIAN VISTA-PRO dans notre laboratoire

L'échantillon est amené au nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. Ce nébuliseur permet à l'échantillon de passer de l'état liquide en aérosol. Une injection d'argon à ce niveau permet à l'aérosol d'atteindre la chambre de nébulisation.

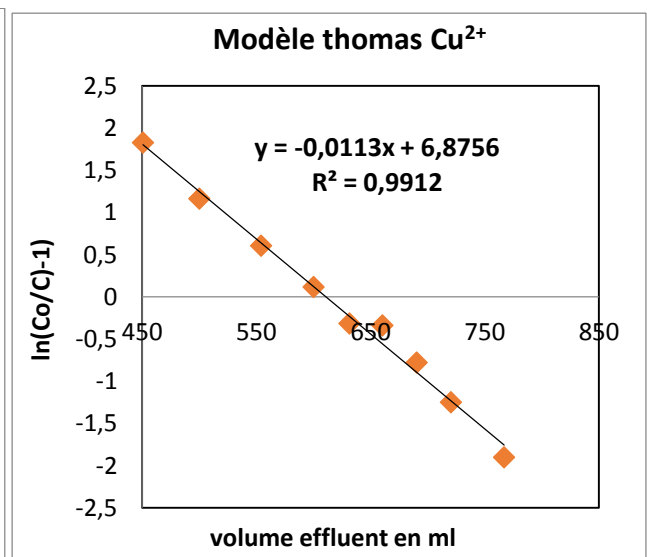
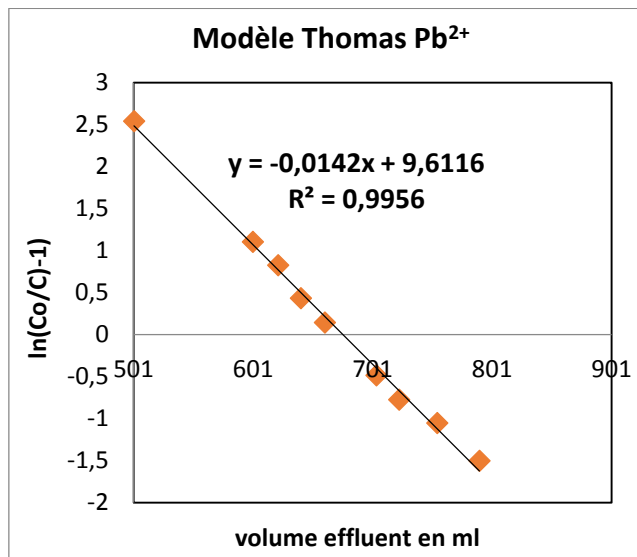
Les grosses gouttelettes y sont éliminées par gravité. Seules les gouttelettes d'une taille inférieure à $10\mu\text{m}$ sont véhiculées vers la torche, grâce à ce gaz vecteur.

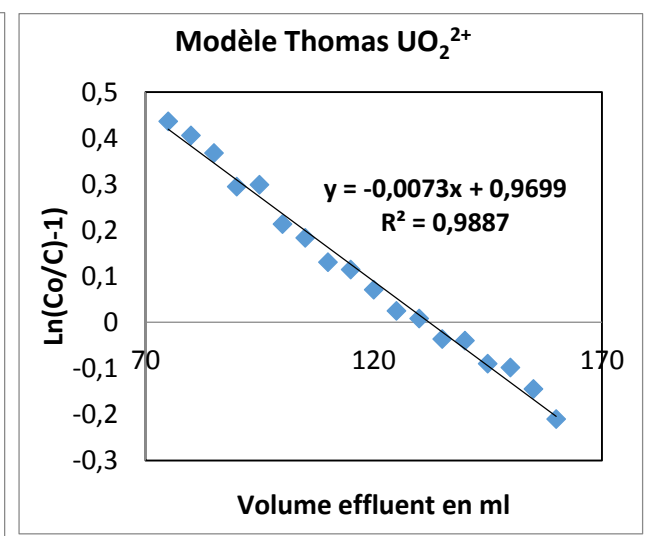
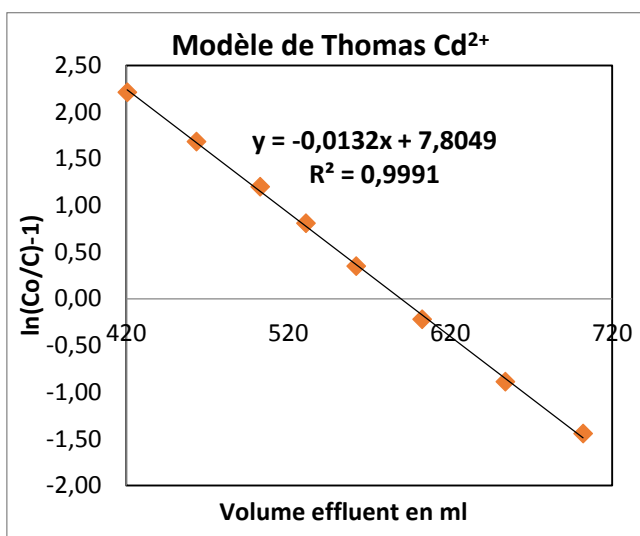
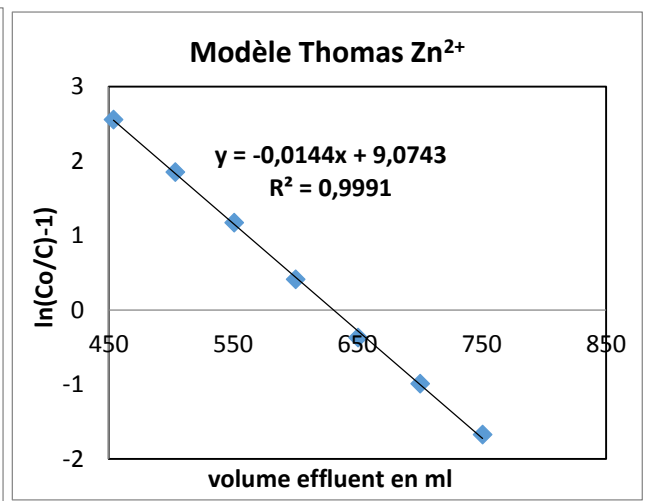
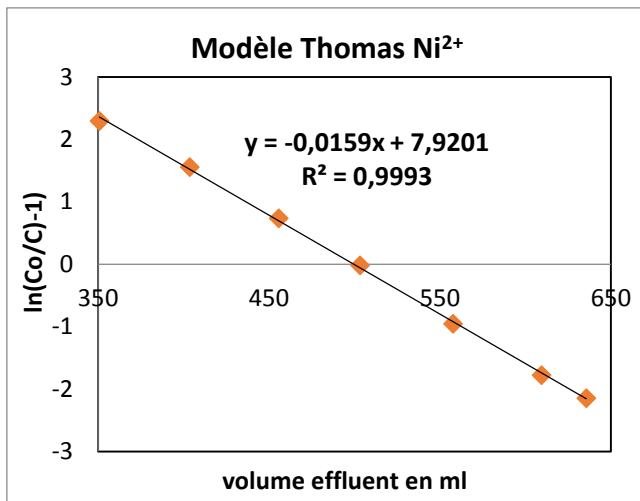
Le plasma est un gaz ionisé. Un générateur haute fréquence a pour fonction de fournir l'énergie nécessaire à la ionisation du gaz et à l'obtention du plasma. Le gaz arrive de la torche où il est confiné dans un tube de quartz.

L'aérosol excité par le plasma émet des raies spectrales ou faisceaux lumineux. L'intensité de ce faisceau détecté est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Deux lentilles forment l'image optique du plasma sur la fente d'entrée du monochromateur. Leur fonction est d'amener la lumière émise par le plasma vers l'entrée du monochromateur.

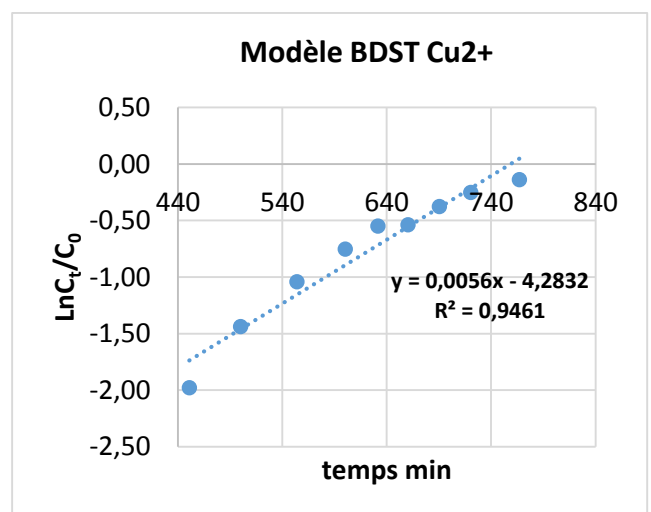
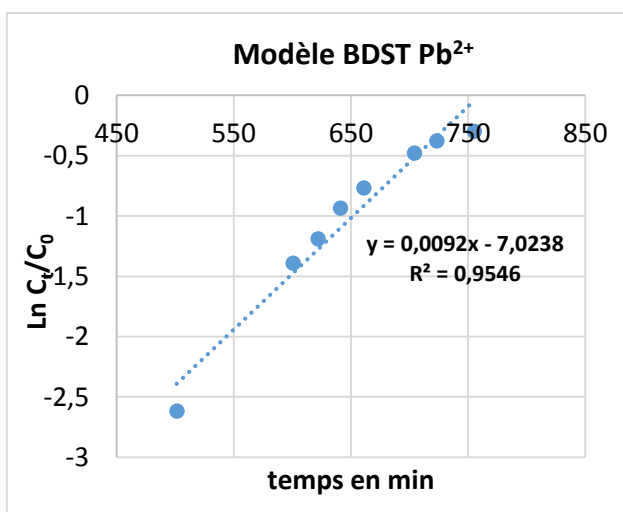
Le monochromateur : il envoie la lumière en fonction de la longueur d'onde au Réseau, par le biais de fentes, d'un miroir et d'un réseau. Le Réseau : son rôle est de réfracter la lumière comme un prisme, il décompose la lumière blanche en un ensemble de raie de longueurs d'ondes différentes. La lumière diffractée est convertie en courant par un photomultiplicateur. Il fonctionne sur le principe de détection de photons.

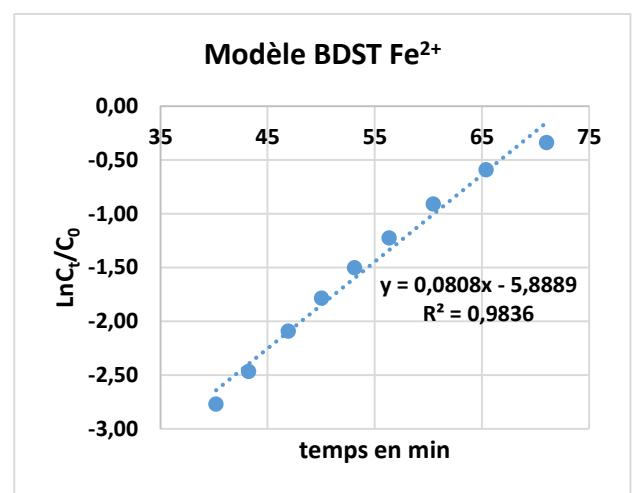
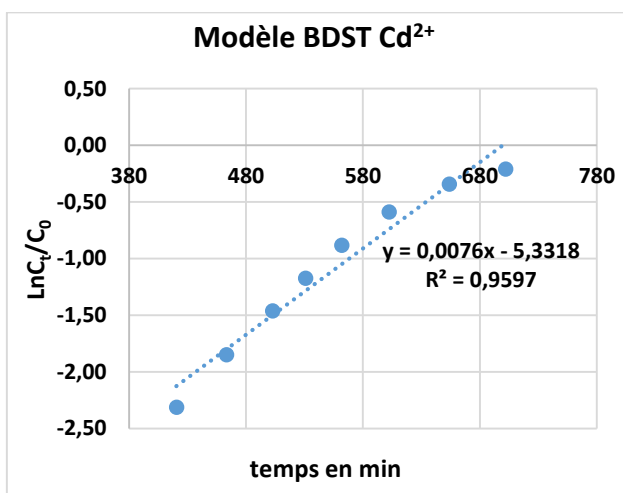
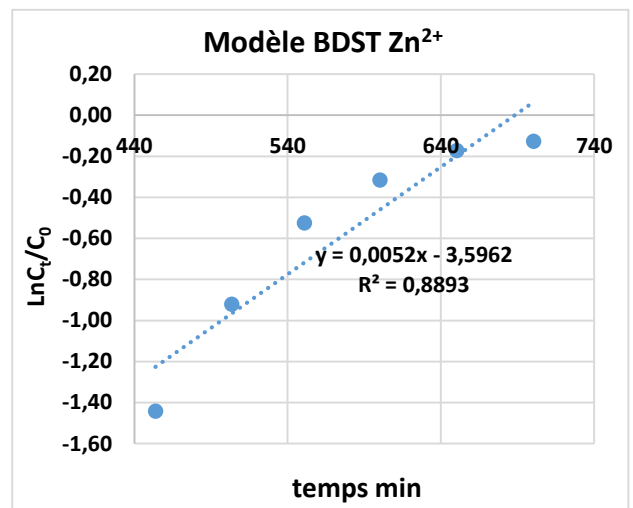
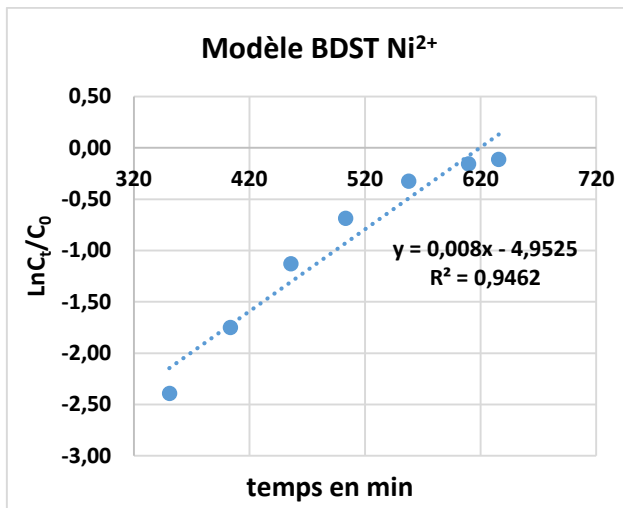
ANNEXE 4 : application de modèle Thomas





ANNEXE 5 : application de modèle BDST





ANNEXE 6 : Suivi de la conductivité au cours de la titration

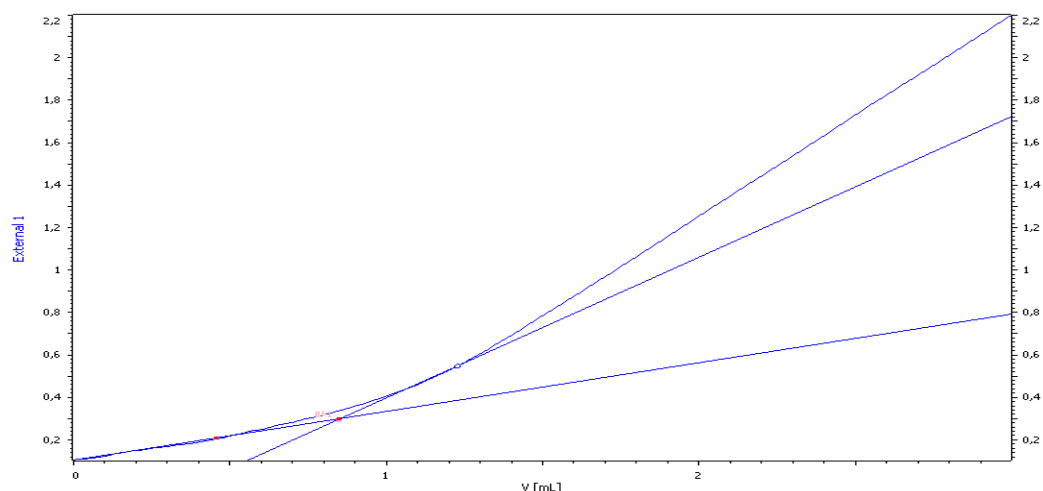


Figure : Suivi de la conductivité (en mS/cm) au cours de la titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=7.35.

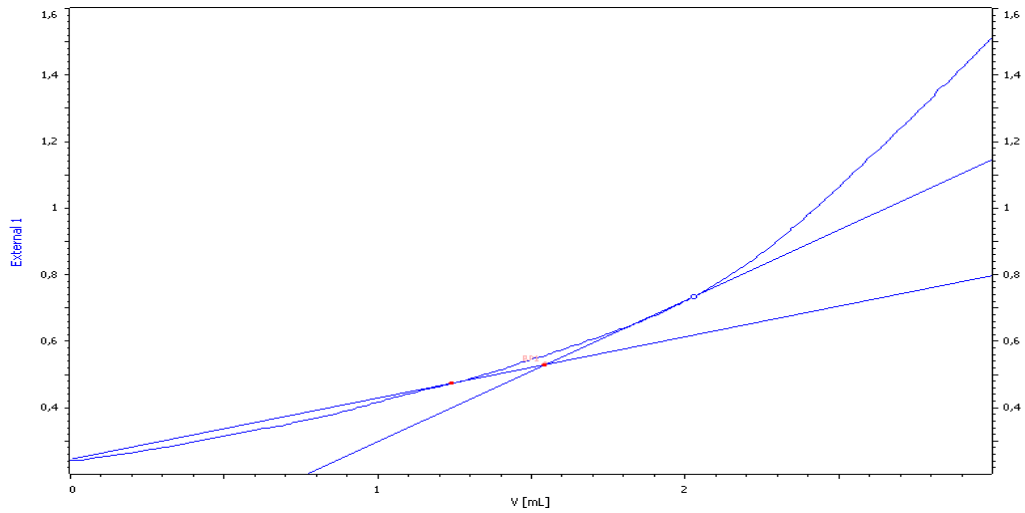


Figure : Suivi de la conductivité (en mS/cm) au cours de la titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=8.32.

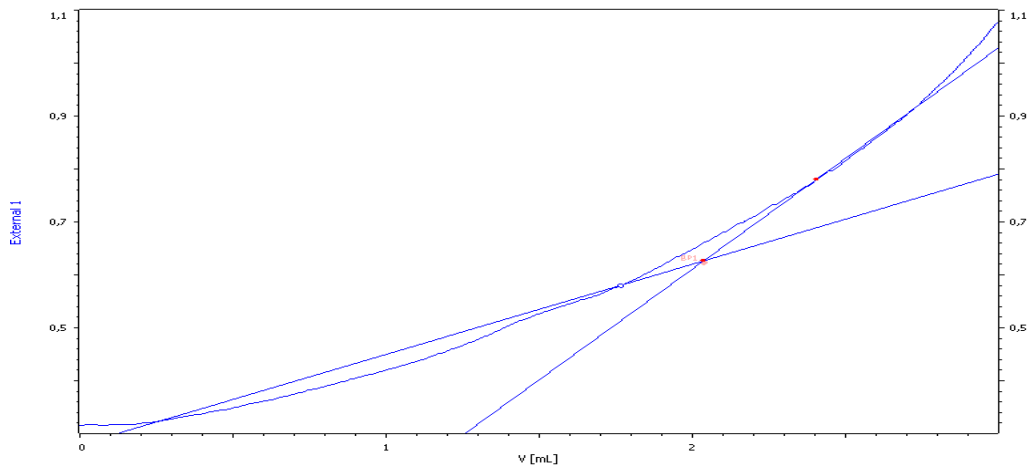
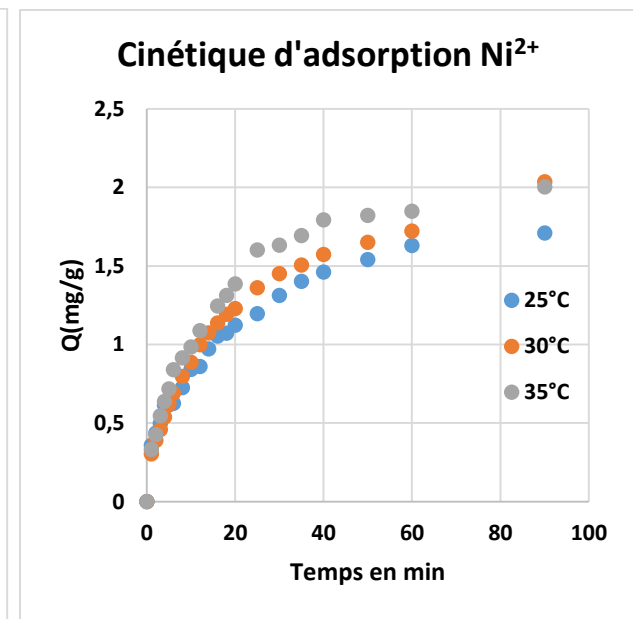
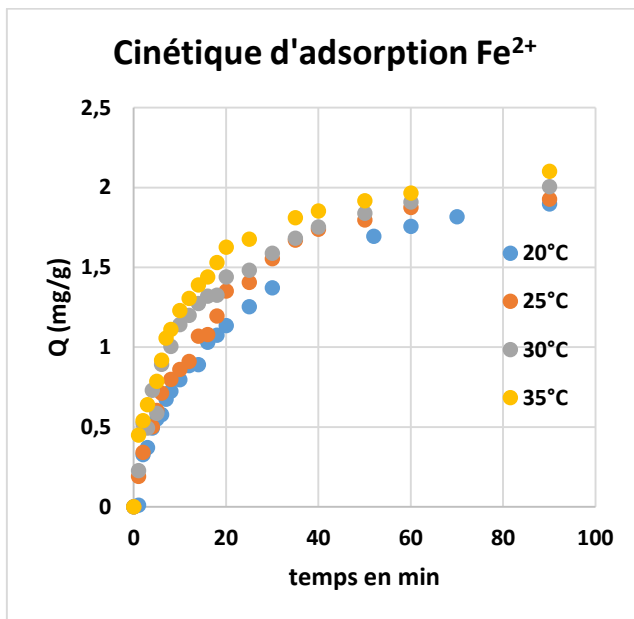
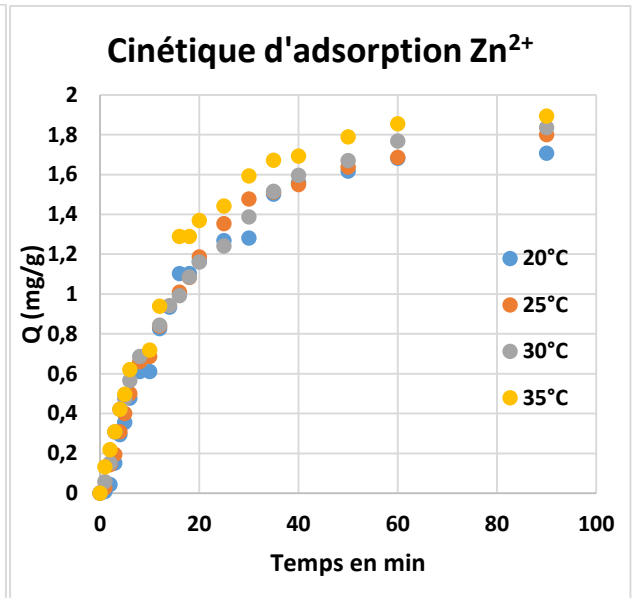
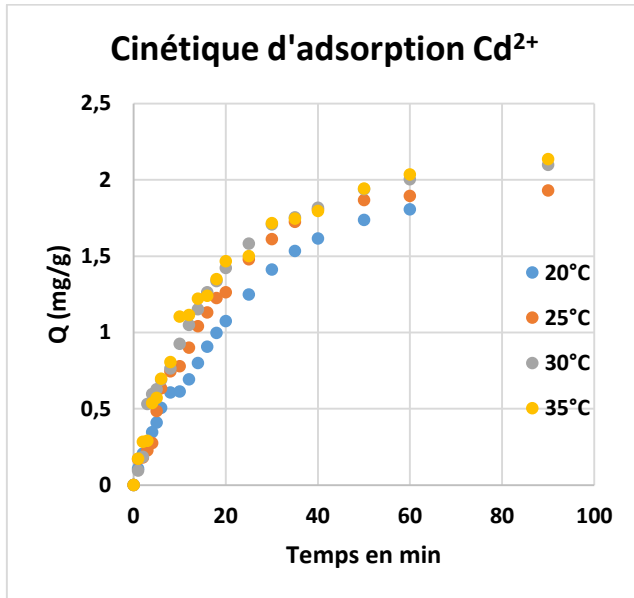


Figure : Suivi de la conductivité (en mS/cm) au cours de la titration de grains de brique (0.7-1mm) recouverts de ferrihydrite précipitée à pH=9.15.

ANNEXE 7 : Cinétique d'adsorption de métaux





Université
de Bangui



UNI
TWIN



Université
de Bangui

Chaire UNESCO
« Sur la gestion de l'eau »
République Centrafricaine

LABORATOIRE D'HYDROSCIENCES

LAVOISIER



BP 908 Bangui, Tél : (236)61.50.08, Fax : (236)61.78.90
E.mail : laboratoire_eau@yahoo.fr

