

N° d'ordre : .....

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE D'ENVIRONNEMENT

### *THEME*

**Adsorption des ions cadmium ( II) sur l'oxyde de titane**

*Présenté par :*      **NOM: KAHIA**                      **PRENOM: DALLEL**  
                                 **NOM: LACHEMOT**                      **PRENOM: LYDIA**

*Soutenu publiquement, le 22 / 09 / 2019, devant le Jury composé de :*

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mr SAHMOUNE Amar</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mme KLALECHE/MITICHE Lynda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promotrice</i>
<i>Mr KADOUCHE Slimane</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>

# ***REMERCIEMENTS***

*Ce travail a été réalisé au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de **Mme MITICHE/KLALECHE Lynda**, Maître de conférences classe A à l'UMMTO, que nous remercions pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et pour ses nombreux conseils, ainsi que pour son soutien et son suivi permanent.*

*Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à **Mr SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour ses conseils judicieux et pour toute l'aide qu'il nous a apportée pour la réalisation de ce travail et aussi de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi à **Mr KADOUCHE Slimane**, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.*

*Un grand merci à tous les membres de notre équipe de recherche pour leur aide et pour leur sympathie et en particulier **Mme MEZIANI Rabea** étudiante en Doctorat à l'UMMTO, pour son aide, sa gentillesse et son soutien moral.*

*Nous remercions également **Mr AIT KHALDOUN Ibrahim**, **MALKI Mohammed**, **Mhaned**, **TEZKRATT Amar**, **ABED Sawsane** pour leur aide.*

*Enfin, nous remercions nos familles et nos proches pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.*



*Dédicaces*

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie*

*j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je le dédie :*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,*

*et m'ont toujours soutenue*

*A Mon frère Amine*

*A Abdelhak*

*A Anna*

*Et à ma binôme LYDIA*

*A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de master*

*DALLEL*





*Dédicaces*

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie  
j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je le dédie :*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,  
et m'ont toujours soutenue*

*A Mes frères Rabah et Yanis*

*A mes sœurs Massissilia Dalia et Dihia*

*A Oussama*

*A Rahilm*

*A mes meilleures amie Lilia et Cylia*

*Et à ma binôme DALLEL*

*A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de master*

*LYDIA*





# **ANNEXES**

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure I .1.</b> Types des isothermes d'adsorption.....	6
<b>Figure I .2.</b> Structure cristalline du TiO <sub>2</sub> en phase : (a)rutile , (b)anatase , (c) brookite...14	14
<b>Figure II.1.</b> Schéma d'un agitateur.....	20
<b>Figure II.2.</b> Représentation schématique spectrophotomètre d'adsorption atomique.....	22
<b>Figure II.3.</b> Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB).....	23
<b>Figure II.4.</b> Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....	24
<b>Figure III.1.</b> Influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cd( II ).....	28
<b>Figure III.2.</b> Influence de la concentration initiale en Cd <sup>2+</sup> sur l'adsorption de Cd <sup>2+</sup> .....	29
<b>Figure III.3.</b> Influence du pH sur l'adsorption de Cd <sup>2+</sup> sur TiO <sub>2</sub> .....	30
<b>Figure III.4.</b> Influence de la masse de TiO <sub>2</sub> sur l'adsorption de Cd <sup>2+</sup> .....	31
<b>Figure III.5.</b> Influence du volume sur l'adsorption de Cd <sup>2+</sup> sur TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figure III.6.</b> Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption de Cd.....	33
<b>Figure III.7.</b> Modèle cinétique pseudo second ordre de l'adsorption de Cd par le TiO <sub>2</sub> ...34	34
<b>Figure III.8.</b> Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des ions Cd <sup>2+</sup> sur TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Figure III.9.</b> Isotherme de Freundlich relative à la rétention de Cd sur le support TiO <sub>2</sub> ....	36
<b>Figure III.10.</b> Microscope électronique à balayage MEB.....	38
<b>Figure III.11.</b> Image MEB de TiO <sub>2</sub> avant l'adsorption et après l'adsorption de Cd.....	39

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I .1.</b> Données cristallographique de $\text{TiO}_2$ à pression atmosphérique.....	14
<b>Tableau I .2.</b> Paramètres physique de différentes structures de $\text{TiO}_2$ .....	15
<b>Tableau II .1.</b> Liste des différents composés utilisés et leurs propriétés.....	18
<b>Tableau II .2.</b> Propriétés physico-chimiques du Cadmium et de l'argent.....	19
<b>Tableau II.3.</b> Propriétés physiques de $\text{TiO}_2$ .....	19
<b>Tableau III.1.</b> Paramètres cinétiques de sorption selon les deux modèles cinétiques.....	34
<b>Tableau III.2.</b> Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich.....	36
<b>Tableau III.3.</b> Valeurs des paramètres caractéristiques de la surface de $\text{TiO}_2$ .....	37



# **LISTE DES ABREVIATIONS**

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

**TiO<sub>2</sub>** : L'oxyde de titane

**IR** : Spectroscopie infrarouge

**UV** : Ultra Violet

**LS** : Liquide solide

**SL** : Solide liquide

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**BET** : Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller

**SAA** : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I.1. Généralités sur les métaux.....	3
I.2. Effet des métaux lourds sur l'environnement.....	3
I.2.1. Pollution des sols.....	3
I.2.2. Pollution de l'air.....	3
I.2.3. Pollution des eaux.....	3
I.3. Effet des métaux lourds sur la santé.....	4
I.4. Aspect théorique du cadmium.....	4
I.4.1. le Cadmium.....	4
I.5. Adsorption liquide-solide d'ions métalliques.....	4
I.5.1. Introduction.....	4
I.5.2. Définition.....	5
I.5.3. Caractérisation de l'adsorption.....	5
I.5.3.1. Adsorption chimique.....	5
I.5.3.2. Adsorption physique.....	5
I.5.4. Isothermes d'adsorption.....	5
I.5.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	8
I.5.5. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds.....	9
I.5.5.1. Influence de la température.....	9
I.5.5.2. pH initial.....	9
I.5.5.3. Temps de Contact.....	9
I.5.5.4. Concentration initiale en métal.....	10
I.5.5.5. Rapport solide / liquide.....	10
I.5.5.6. Polarité.....	10
I.5.6. Différents types d'adsorbants.....	10
I.5.6.1. Bioadsorbants.....	10
I.5.6.2. Adsorbants industriels.....	11
I.6. Dioxyde de titane.....	12
I.6.1. Introduction.....	12
I.6.2. Définition.....	12
I.6.3. Propriétés structurales et propriétés électroniques.....	13
I.7. Rappels bibliographiques sur l'adsorption des métaux par le TiO <sub>2</sub> .....	16

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Introduction.....	18
II.2. Produits chimiques.....	18
II.3. Propriétés physico-chimiques des deux métaux.....	19
II.4. Propriétés physiques de l'adsorbant.....	19
II.5. Matériels utilisé.....	20
II.6. Dispositif expérimental.....	20
II.7. Méthodes d'analyse et la caractérisation.....	20
II.7.1. Spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA) .....	21
II.7.2. Spectroscopie infrarouge (IR) .....	22
II.7.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	22
II.7.4. Isotherme B.E.T ( BRUNAUER, EMMETT et TELLER ) .....	24

## Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Résultats des expériences d'adsorption liquide-solide du Cd sur le dioxyde de titane.	27
III.1.1. Influence du temps de contact (temps d'équilibre).....	27
III.1.2. Influence de la concentration initiale en Cd( II).....	28
III.1.3. Influence du pH sur l'adsorption de Cd( II) .....	30
III.1.4. Influence de la masse de TiO <sub>2</sub> sur l'adsorption de Cd( II).....	31
III.1.5. Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de Cd( II) sur le TiO <sub>2</sub> ...	32
III.1.6. Etude cinétique de sorption des ions Cd( II).....	33
III.1.7. Isotherme de Langmuir.....	35
III.1.8. Isotherme de Freundlich.....	36
III.2. Analyse physicochimique.....	37
III.2.1. Surface spécifique et porosité de TiO <sub>2</sub> par la Méthode BET.....	37
III.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	38
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	41
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	43



# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

De nos jours, le problème des métaux lourds, présents dans des eaux et des sols contaminés, est devenu de plus en plus préoccupant. Les métaux lourds ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. Pour cela, la réglementation sur la protection de l'environnement impose de limiter leur présence dans l'air, le sol et l'eau à des teneurs de plus en plus faibles.

Différentes techniques de décontamination ont été développées afin d'éliminer ces métaux à l'état de traces. Parmi elles, l'échange d'ions, l'extraction par solvant, le charbon actif, la précipitation, la coprecipitation et les procédés membranaires sont les plus utilisés. Néanmoins, la plupart de ces techniques présente des coûts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en termes de rendement d'élimination des métaux à l'état de traces. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux par exemple est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement coûteux et, par conséquent, peu accessibles à grande échelle.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'adsorption du cadmium par l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Le cadmium fait partie de la triade de métaux (Pb, Hg et Cd) considérés comme étant extrêmement toxiques et est largement utilisé dans la fabrication des alliages, la peinture, les matières plastiques, verres, céramiques.

Le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre traite des rappels bibliographiques sur le cadmium et des généralités sur l'adsorption liquide-solide.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels exploités, ainsi qu'à la description des techniques d'analyse utilisée pour la réalisation de ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de l'adsorption liquide-solide du cadmium par le  $\text{TiO}_2$ .

Les principaux résultats sont récapitulés à la fin du manuscrit en conclusion.



**CHAPITRE I**

**ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.1. Généralités sur les métaux**

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à  $5\text{g/cm}^3$ . Ils sont présents naturellement dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie. Certains métaux sont toxiques tels que : le cadmium, le plomb, le mercure... d'autres sont nécessaires à la vie en faibles quantités telles que le zinc, le fer, le cuivre, le nickel...

### **I.2. Effet des métaux lourds sur l'environnement**

#### **I.2.1. Pollution des sols**

La pollution des sols par les métaux lourds se fait généralement sous forme de rejets directe à partir des sites producteurs, ou par de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques après leur dispersion dans l'atmosphère, ou d'actions anthropiques : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, boues de stations d'épuration [1].

#### **I.2.2. Pollution de l'air**

Parmi ces métaux lourds (Zn, Cd, Hg, Pb etc.) émis dans l'atmosphère par des sources diverses (industries, incinération d'ordures ménagères, automobile), le plomb est de loin le polluant le plus répandu dans l'air, il provient principalement des gaz d'échappement des automobiles.

#### **I.2.3. Pollution des eaux**

Les métaux lourds émis dans les eaux par diverses sources (naturelles ou industrielles).

La contamination de l'environnement par les métaux lourds se fait au niveau des différents cycles de l'eau, soit par entraînement sous forme dissoute ou particulaire par les eaux de pluies lors de leur contact avec l'atmosphère dans les zones polluées, c'est le cas par exemple, du plomb provenant des antidétonants utilisés pour les carburants d'automobile, de Zn et de Cd par dissolution à partir des conduites d'eaux pluviales des toitures.

Les métaux présents dans les boues d'eaux résiduaires urbaines peuvent être relargués dans l'environnement et contribuer à la pollution des eaux superficielles et souterraines.

### I.3. Effet des métaux lourds sur la santé

L'impact sur la santé des métaux lourds dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans les chaînes alimentaires. Certains éléments n'ont aucun rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme et sont directement toxiques, comme le mercure, le plomb ou le cadmium, d'autres sont indispensables (appelés oligo-éléments) comme le sélénium ou le fer. Enfin, certains sont neutres et considérés comme biocompatibles avec l'organisme et sont ainsi utilisés en médecine, comme le titane et l'or.

### I.4. Aspect théorique du cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd appartenant à la 5<sup>ème</sup> période et à la 12<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique. C'est un élément de transition du bloc d. Il est relativement rare. Il n'existe pas naturellement à l'état natif.

Ce métal était inconnu jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle, quand ses caractéristiques physico-chimiques ont été mises en évidence et utilisées [2].

- **Toxicité**

L'exposition au cadmium conduit à des maladies comme l'obstruction des poumons, des maladies rénales, l'anémie, la migraine et provoque la maladie d'Itaï-Itaï (fragilité des os). L'OMS recommande de ne pas dépasser un taux de 5 à 7 µg/kg par semaine. La valeur limite d'exposition aux fumées d'oxydes de cadmium est de 0.05 mg/m<sup>3</sup> [3].

### I.5. Adsorption liquide-solide d'ions métalliques

#### I.5.1. Introduction

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations.

L'adsorption est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique...) et dans des applications pharmaceutiques et environnementales.

### **I.5.2. Définition**

L'adsorption à l'interface adsorbat/adsorbant est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules, présentes dans des effluents liquide ou gazeux, se fixe à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elle soit ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores.

### **I.5.3. Caractérisation de l'adsorption**

#### **I.5.3.1. Adsorption chimique**

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de Liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est de l'ordre de 200 KJ/mole et 20 KJ/mole dans le cas de l'adsorption physique.

#### **I.5.3.2. Adsorption physique**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). La fixation de l'adsorbat sur la surface du solide se fait essentiellement par des forces électrostatiques de type dipôles, liaisons hydrogène ou Van Der Wall [4]. Elle est réversible et se produit sans modification significative des molécules adsorbées.

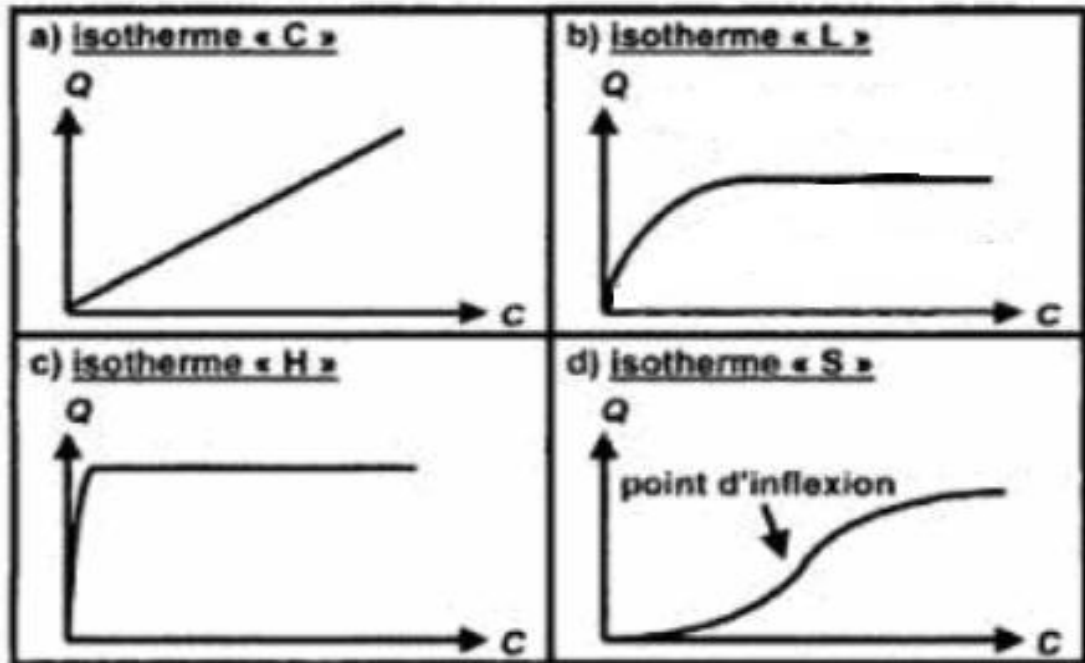
### **I.5.4. Isothermes d'adsorption**

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à équilibre de l'adsorbat ( $C_e$ ) et la quantité adsorbée sur la surface ( $q_e$ ) [5].

Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbat fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes

d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange [6].

Giles et al [7] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer. Elles sont nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure I.1. : Les différents Types des isothermes d'adsorption.**

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [7] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface est prise en considération, le cas, par exemple, où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### ➤ La classe S

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [7,8]. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité [9-10].

### ➤ La classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. [8]. Ces isothermes, dites « Langmuir », sont les plus fréquentes [10].

### ➤ La classe H

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [8].

### ➤ La classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [11].

#### I.5.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

- **Modèle de Langmuir**

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées.

L'isotherme est donnée par l'équation [12,13] :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

avec

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_{max}$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

$b$  : constante d'équilibre (L/mg).

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [14,15] :

$$q_e = K_f \cdot (C_e)^{1/n}$$

avec

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

$K_f$  : capacité d'adsorption ( $L \cdot g^{-1}$ ).

$n$  : intensité d'adsorption.

## **I.5.5. Facteurs influençant l'adsorption des métaux lourds**

### **I.5.5.1. Influence de la température**

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimie sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

### **I.5.5.2. pH initial**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption.

### **I.5.5.3. Temps de contact**

La durée du contact entre le métal et l'adsorbant détermine le taux d'élément adsorbé. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le métal et la surface de l'adsorbant. Le rendement d'adsorption maximal est toutefois généralement atteint après un temps de contact assez court [16,21]. En générale, la vitesse de sorption est rapide au début du processus et devient ensuite beaucoup plus lente.

#### **I.5.5.4. Concentration initiale en métal**

La concentration initiale de l'ion métallique est l'un des paramètres qui conditionne la capacité d'un métal à se fixer. L'augmentation de la concentration initiale en métal diminue le rendement d'adsorption.

#### **I.5.5.5. Rapport solide/liquide**

La masse de l'adsorbant est aussi une variable principale. La capacité d'adsorption est d'autant plus élevée que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante [17,19,21, 22]. Cela peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites de fixation avec la quantité d'adsorbant dans la solution.

#### **I.5.5.6. Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, ...).

### **I.5.6. Différents types d'adsorbants**

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques.

#### **I.5.6.1. Bioadsorbants**

L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. A ce titre, on peut citer : la pulpe d'olive traitée [23], la fougère des arbres [24], les fibres des palmiers [25], le Kudzu [26], le bois ou encore la sciure de bois [27,28].

## I.5.6.2. Adsorbants industriels

### a. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différent par la valeur de  $n$  et la structure cristallographique [29].

### b. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $Al_2O_3, 0,5H_2O$ , possédant une structure poreuse.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [30].

### c. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [31].

### d. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ce sont des matériaux uniques qui possèdent, de part leur porosité accessible développée, et leur fonctionnalité de surface, une grande capacité d'adsorption en phases gazeuse et liquide.

### e. Résines macromoléculaires

Elles ont des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750  $m^2.g^{-1}$  leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

## f. Gels de silice

Ils sont généralement utilisés, sous forme de granulés fins, pour le piégeage des produits polaires pour lesquels ils sont préférés au charbon. La désorption est effectuée avec l'eau ou un solvant polaire : méthanol, éthanol, etc. Ces gels sont plus délicats d'emploi du fait de leur caractère hydrophile.

## I.6. Dioxyde de titane

### I.6.1. Introduction

Il est produit à partir du titane, le cinquième élément le plus abondant sur la planète, le dioxyde de titane représente une production de 7 200 000 tonnes/an. Il est recherché pour ses propriétés d'indice de réfraction ainsi que sa stabilité biologique et chimique. Il est traditionnellement utilisé comme pigment dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers et de façon moins importante, dans les fibres, caoutchoucs, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, savons, médicaments et certains produits alimentaires, mais également comme support de catalyse [32].

Environ 0,7% de la production de  $\text{TiO}_2$  comprend la fabrication de nano- $\text{TiO}_2$ . Le nano- $\text{TiO}_2$  n'est pas inerte et atténue la radiation ultraviolette (UV). Il est utilisé comme filtre UV (crèmes solaires, cosmétiques, plastiques) et comme catalyseur (produits autonettoyants, filtration de l'air, assainissement de l'environnement).

### I.6.2. Définition

Le dioxyde de titane est un composé d'oxygène et de titane de formule  $\text{TiO}_2$  présent dans la nature sous la forme de rutil et fabriqué industriellement. C'est un minéral tétragonal, à groupe d'espace  $P4/mnm$  ayant pour paramètres de maille  $a = 4,5933 \text{ \AA}$  et  $c = 2,9592 \text{ \AA}$ . Il a une densité théorique de 4,250 mais la densité généralement mesurée est de 4,230.

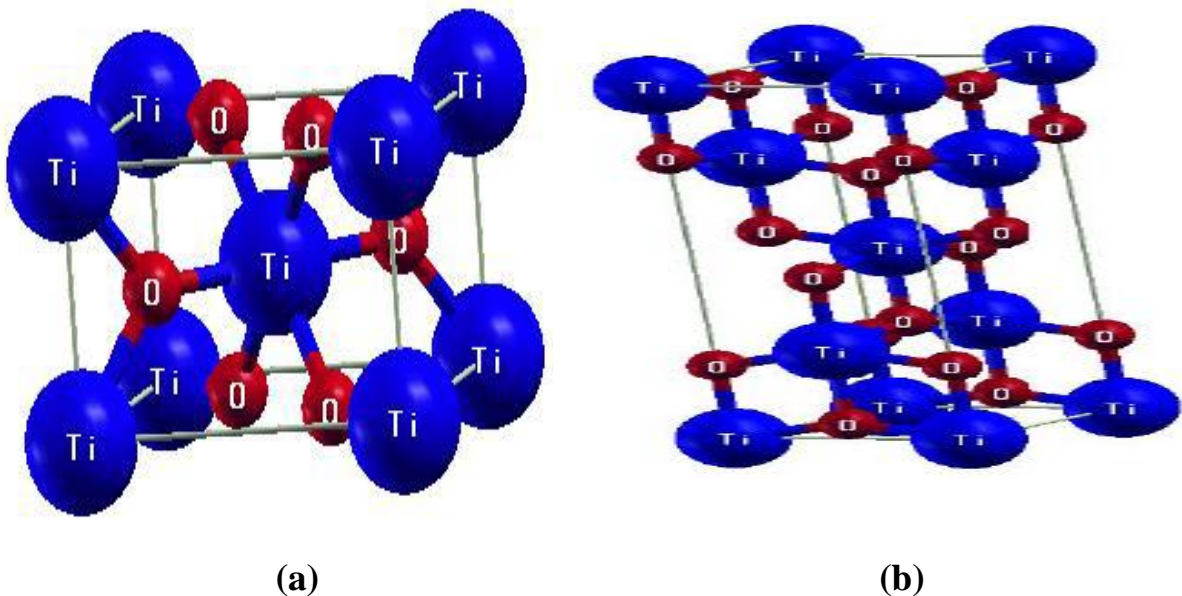
Le dioxyde de titane est un photocatalyseur de réactions chimiques utilisées dans la dépollution non toxique, il pourrait être nuisible aux organismes vivants sous sa forme nanoparticulaire.

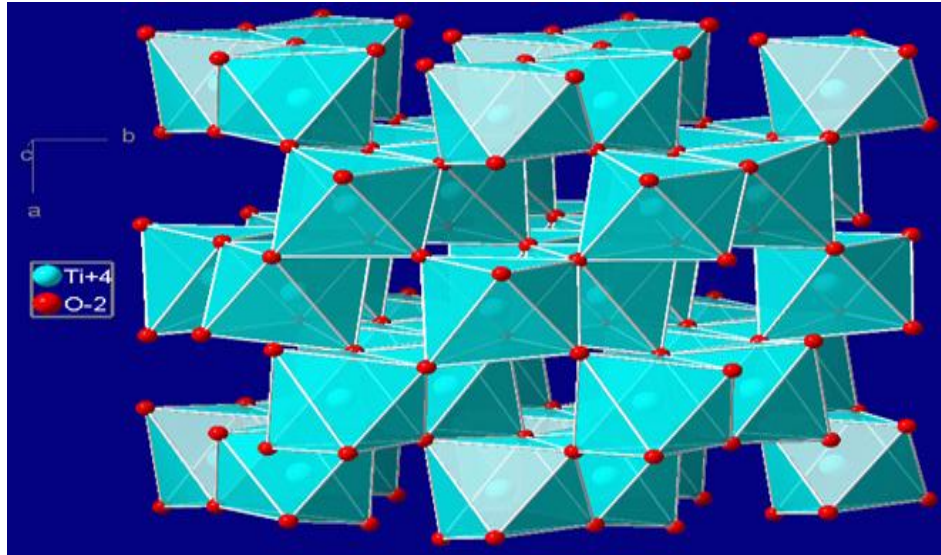
### I.6.3. Propriétés structurales et propriétés électroniques

La structure  $\text{TiO}_2$  rutile est quadratique, elle se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille, avec des paramètres structuraux présentés dans le tableau 1.2. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le  $\text{TiO}_2$  rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3eV.

La maille de l'anatase est quadratique avec un groupe spatial  $I41/amd$ , et contient quatre unités fondamentales  $\text{TiO}_2$  (en propre 4 cations  $\text{Ti}^{4+}$  et 4 anions  $\text{O}^{2-}$ , c'est donc une maille multiple d'ordre 4) (Fig. I. 2), avec des paramètres structuraux présentés dans le tableau I.2. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C.

La phase de la brookite est orthorhombique d'une structure plus complexe, cependant les distances Ti–O soient similaires aux celles des autres structures. La brookite montre une stabilité à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile. La brookite et le rutile montrent presque les mêmes propriétés, telles que : la couleur, la dureté et la densité ; jusqu'au l'année 2002, cette phase n'est pas largement étudiée [33].





(c)

Figure I.2 : Structure cristalline du  $\text{TiO}_2$  en phase : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite.

	Phase rutile	Phase anatase	Phase brookite
<b>Groupe spatial</b>	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
<b>Paramètre de maille <math>\text{Å}</math></b>	$a = b = 4,5937$ $c = 2,9581$	$a = 3,78$ $c = 9,51$	$a = 9.184$ $b = 5.447$ $C = 5.145$

Tableau I.1: Données cristallographiques de l'oxyde de Titane à pression atmosphérique.

Nous avons consigné quelques paramètres qui permettent de prévoir les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de titane.

### a) Propriétés chimiques

Le dioxyde de titane non « ultra-fin » est un produit très peu réactif. Il n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique ou nitrique, mais attaqué par l'acide sulfurique concentré chaud ainsi que par l'acide fluorhydrique avec lequel il forme l'acide fluotitanique.

Il peut également être attaqué par les bases concentrées. Le lithium, le magnésium et le zinc peuvent réduire le dioxyde de titane avec plus ou moins d'incandescence.

En raison de leur surface spécifique plus élevée, les nanoparticules de dioxyde de titane présentent des propriétés photocatalytiques améliorées par rapport aux particules de plus grande taille : elles sont susceptibles de générer des espèces réactives de l'oxygène (radicaux hydroxyles, oxygène singulet, radical super oxyde) après exposition aux rayons ultraviolets et réactions avec l'eau ou l'oxygène.

Des traitements de surface effectués sur les nanoparticules de dioxyde de titane, conduisant à un enrobage par des oxydes inertes (oxydes de silicium, d'aluminium ou de zirconium) ou encore des traitements de surface mettant en œuvre des substances organiques telles que le triméthylolpropane, le néopentylglycol, l'acide stéarique, la diméthicone et autres silicones, permettent d'améliorer la dispersibilité de ces nanoparticules dans les formulations et aussi de réduire leur photoréactivité.

#### b) Propriétés physiques

	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>	<b>Brookite</b>
<b>Etat physique</b>	Solide	Solide	Solide
<b>Masse molaire</b>	79,9	79,9	79,9
<b>Point de fusion</b>	1830 -1855°C (avec décomposition à 1860°C)	Se transforme en rutile à partir de 915°C	Se transforme en rutile à partir de 750°C
<b>Point d'ébullition</b>	à partir de 2500°C	à partir de 2500°C	à partir de 2500°C
<b>Densité</b>	4,13 - 4,24	3,8 - 3,9	4,13

**Tableau I.2 : Paramètres physiques de différentes structures de TiO<sub>2</sub>.**

## I.7. Rappels bibliographiques sur l'adsorption des métaux par l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Plusieurs études ont porté sur l'adsorption des métaux par l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>, on peut citer quelques travaux réalisés dans ce cadre.

Zhang et Sun [34] ont étudié l'adsorption de cadmium sur des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et des particules de sédiment naturel(SP) pour comparer les différentes capacités de transport. Les résultats montrent que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avaient une capacité d'adsorption du cadmium significativement supérieure à celle du SP.

Dans un autre travail, Karen et Siple [35] ont étudié l'adsorption de plomb sur des nanoparticules et particules en vrac de TiO<sub>2</sub>, lorsque les résultats étaient normalisés par masse, les nanoparticules adsorbaient plus que les particules en vrac, mais lorsque les résultats étaient normalisés en surface le contraire était observé.

La comparaison du coefficient de distribution  $K_d$  avec d'autres ouvrages a montré que les nanoparticules étaient de meilleurs sorbants que d'autres nanoparticules d'oxyde métallique et un charbon actif commercial.

Pei Liang et TaqingShi [36] ont utilisé une méthode sélective et sensible pour la détermination des traces de Zinc et de Cadmium. Ces derniers peuvent être retenus quantitativement sur du nanomètre TiO<sub>2</sub>. La détermination de Zn et de Cd dans des échantillons d'eau avec la méthode proposée montre une bonne reproductibilité et précision.

Skubal et Meshkov [37] ont examiné l'utilisation de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) pour éliminer le cadmium des eaux usées simulées. Les résultats des expériences aérobies ont montré une élimination minimale (environ 10%) du cadmium de la solution et aucune réduction du métal sur le colloïde modifié ou non modifié. Les résultats obtenus dans des conditions atmosphériques mixtes ont obtenu les meilleurs résultats et ont montré qu'en l'absence de lumière, environ 20% de la solution aqueuse de cadmium était absorbée par le colloïde modifié via un isotherme d'adsorption de Freundlich. Lors de l'élimination, plus de 90% du cadmium a été éliminé par les processus d'élimination et de réduction étaient de nature catalytique.



**CHAPITRE II**

**MATERIELS  
ET METHODES**

## II. MATERIELS ET METHODES

### II.1. Introduction

Cette partie du travail traite les essais d'adsorption du cadmium sur le dioxyde de titane et étudie l'influence des différents paramètres sur ce processus d'adsorption. Les isothermes d'adsorption de ce métal seront étudiées. Nous présenterons le matériel et dispositif expérimental ainsi que la méthode de dosage des solutions.

### II.2. Produits chimiques

Les solutions aqueuses des ions métalliques de  $\text{Cd}^{+2}$  sont préparées à partir des sels de nitrate. La phase solide est constituée d'un adsorbant qui est le  $\text{TiO}_2$ . L'acide utilisé est  $\text{HNO}_3$ .

Sur le tableau ci-dessous, seront présentés les différents produits chimiques utilisés pour la préparation des différentes solutions :

Produit	Etat physique	Masse molaire g/mol	Fournisseur
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cristaux	308,48	RIDEL-DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER
$\text{HNO}_3$	Liquide	63,01	CHEMINOVA
EDTA	Poudre blanche	372,24	Fluka
$\text{TiO}_2$	Solide	79,866	Sigm-Aldrich

**Tableau II. 1 : Liste des différents composés utilisés et leurs propriétés.**

### II.3. Propriétés physico-chimiques des deux métaux

Nous avons reporté les valeurs de quelques paramètres physicochimiques du cadmium.

<b>Symbole</b>	Cd
<b>Numéro atomique</b>	48
<b>Série chimique</b>	Métaux de transition
<b>Groupe,période,bloc</b>	12,5,d
<b>Rayon atomique</b>	155 pm (161 pm)
<b>Configuration électronique</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
<b>Etat d'oxydation</b>	2
<b>Point de fusion</b>	321,07 °C
<b>Point d'ébullition</b>	767 °C
<b>Electro négativité (Pauling)</b>	1.69
<b>Conductivité électrique</b>	13,8.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>
<b>Solubilité</b>	Soluble dans HCL
<b>Structure cristalline</b>	Hexagonale compacte
<b>Masse atomique</b>	112.4 g/mol
<b>Masse volumique</b>	8,69 g.cm <sup>-3</sup> (20 °C)
<b>Rayon ionique</b>	0,097(+2)
<b>Potentiel standard</b>	-0.402 V
<b>Energie de 1ère ionisation</b>	866KJ/mol
<b>Couleur</b>	Gris argenté métallique

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du cadmium.

### II.4. Propriétés physiques de l'adsorbant

<b>Température de fusion</b>	1 855 °C
<b>Température d'ébullition</b>	2 500 à 3 000°C
<b>Solubilité</b>	Peu soluble dans HF, HNO <sub>3</sub> concentré. Insoluble dans l'eau, dans HCl, HNO <sub>3</sub> dilué, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué
<b>Masse volumique</b>	3.9- 4.3 g.cm <sup>-3</sup>

Tableau II.3 : Propriétés physiques de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>.

## II.5. Matériels utilisés

Dans tous les cas nous avons utilisé le matériel suivant : Fioles, une pipette, une micropipette, un agitateur, une balance, un pH mètre, une étuve, et des tubes à essais.

Le matériel utilisé (fioles, pipettes, ...etc.) doit être lavé après chaque usage avec l'eau distillée et séché dans l'étuve.

La maintenance du matériel est une partie intégrante de l'analyse, considérant qu'une absence de soin à ce niveau peut avoir des répercussions sur le résultat final (erreurs due à une fiole endommagée, mal calibrée, contamination, etc.).

## II.6. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un erlenmeyer de 100ml déposé sur un agitateur. L'agitation permet d'avoir un meilleur contact entre adsorbât-adsorbant, en évitant toute décantation de l'adsorbant. La température est maintenue constante durant toute l'expérience (25°C), en raison de son effet sur le phénomène d'adsorption ainsi que la vitesse d'agitation (200 trs/min).



**Figure II.1 : Schéma d'un agitateur.**

Des mélanges réactionnels (solutions et l'adsorbant) contenus dans des erlenmeyers sont mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (24 heures). Lorsque l'équilibre est atteint, l'agitation est arrêtée. La filtration est réalisée juste après les

prélèvements. La concentration du métal en phase aqueuse est déterminée directement après une dilution adéquate au moyen d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique (SAA) après avoir effectué des dilutions adéquates.

Les expériences sont réalisées en utilisant des solutions aqueuses  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pour laquelle on fait varier à chaque nouvelle expérience les paramètres suivants :

- Le temps (pour l'étude de la cinétique les prélèvements sont effectués chaque 1 heure, 2 heures, 4 heures, jusqu'à atteindre un temps de 24 heures).
- Le pH de la solution aqueuse (pH= 2,4 et 6).
- la concentration du métal en phase aqueuse (5 ppm, 10 ppm, 15 ppm et 20 ppm).
- Le rapport liquide-solide :
  - La masse de l'adsorbant ( $m_1 = 0,2$  g,  $m_2 = 0,4$  g,  $m_3 = 0,6$  g et  $m_4 = 1$  g).
  - Le volume de la phase aqueuse ( $V_1 = 25$  ml et  $V_2 = 50$  ml).

Pour les expériences à l'équilibre, nous avons effectué une dernière expérience qui consiste à régénérer le dioxyde de titane que l'on sèche dans une étuve. L'adsorbant utilisé est introduit dans un erlenmeyer contenant un volume de 50 ml d'EDTA à  $10^{-2}$  M et déposé sur un agitateur pendant 24 heures. Après séchage, le  $\text{TiO}_2$  sera analysé par les différentes méthodes.

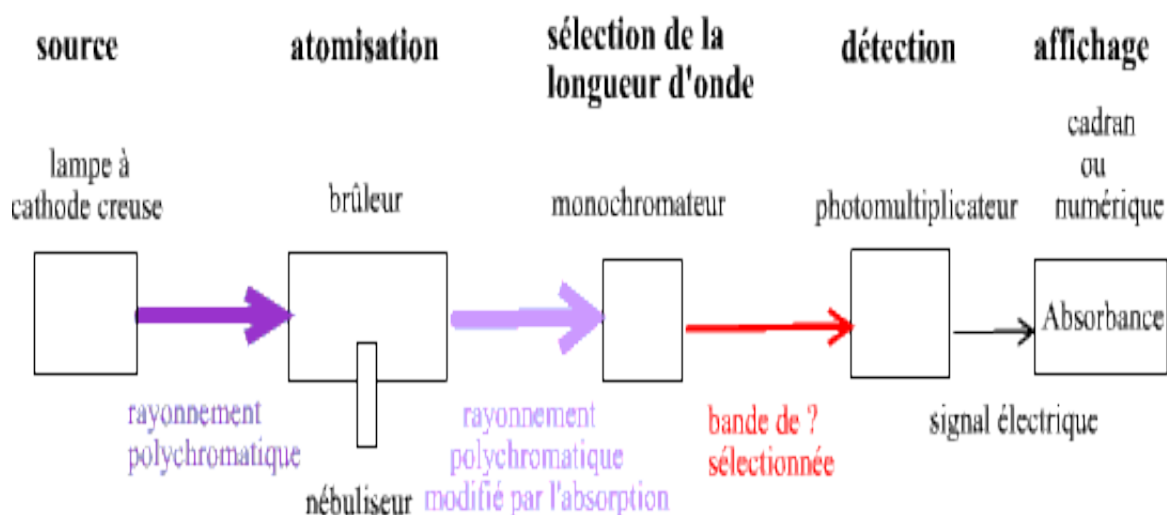
## II.7. Méthodes d'analyse et de caractérisation

### II.7.1. Spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA)

Le métal cadmium étudié a été analysé par la spectrophotométrie d'adsorption atomique à flamme air-acétylène à l'aide d'un appareil SHIMADZU AA-6800.

#### ➤ Principe

Les solutions contenant l'espèce métallique sont aspirées et nébulisées. Sous l'effet d'une flamme qui est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'échantillon est atomisé. Une lampe à cathode creuse émet une onde lumineuse de longueur d'onde typique de l'élément métallique à analyser. La quantité de radiation adsorbée dépend du nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau. La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite en valeur de concentration à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues de l'espèce métallique à doser (Fig. II.2)



**Figure II.2 : Représentation schématique spectrophotomètre d'adsorption atomique.**

Les conditions spectrales de dosage du Cadmium sont les suivantes : longueur d'onde  $\lambda$  est de 228.8 nm et la gamme d'étalonnage du dosage est de : 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,3 ppm, 0,4 ppm.

### II.7.2. Spectroscopie infrarouge(IR)

C'est une technique d'analyse qualitative ; elle est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles permettant d'identifier les groupements caractéristique d'une substance donnée.

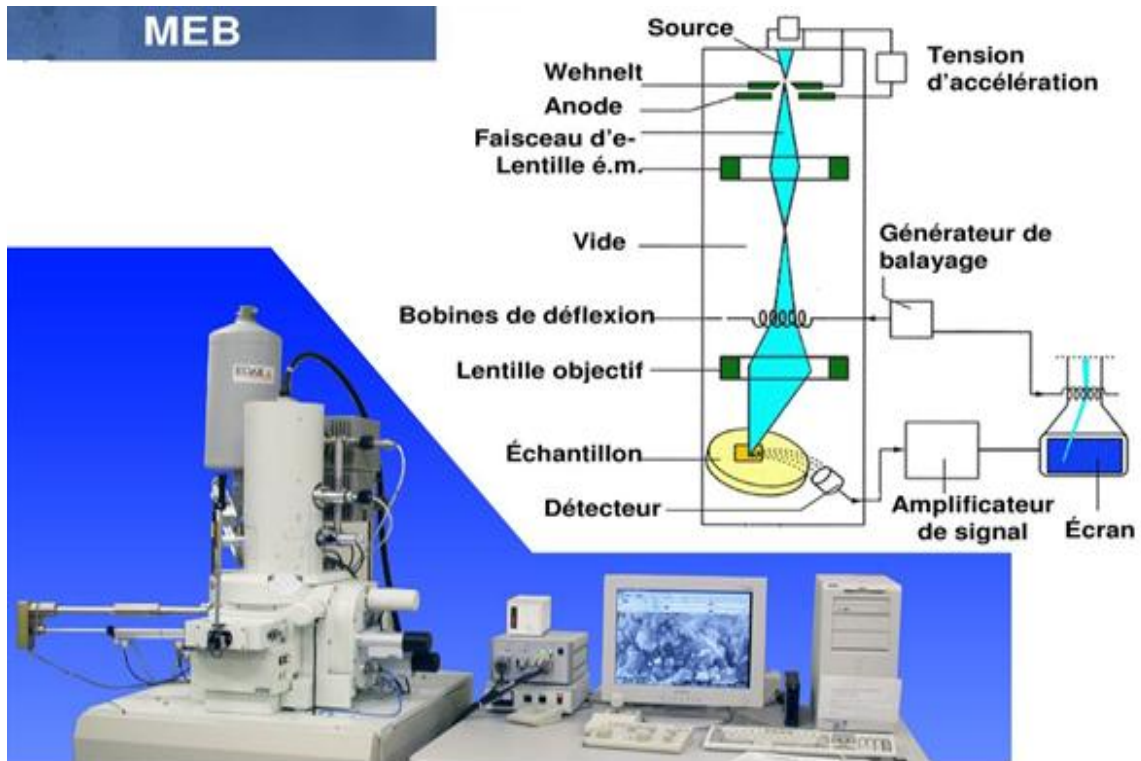
Le domaine infrarouge se subdivise en trois régions : l'infrarouge proche (IRP : 13333-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), l'infrarouge moyen (IRM : 4000-700  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain (IRL : 700-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

### II.7.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

#### ➤ Principe de la méthode

La Figure II.3 illustre le schéma de principe d'un MEB : Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque

point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.



**Figure II.3 : Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB).**

Le principe du balayage (construction de l'image point par point) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

#### II.7.4. Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMETT et TELLER)

L'hypothèse de B. E. T repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interraciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la figure II.4.

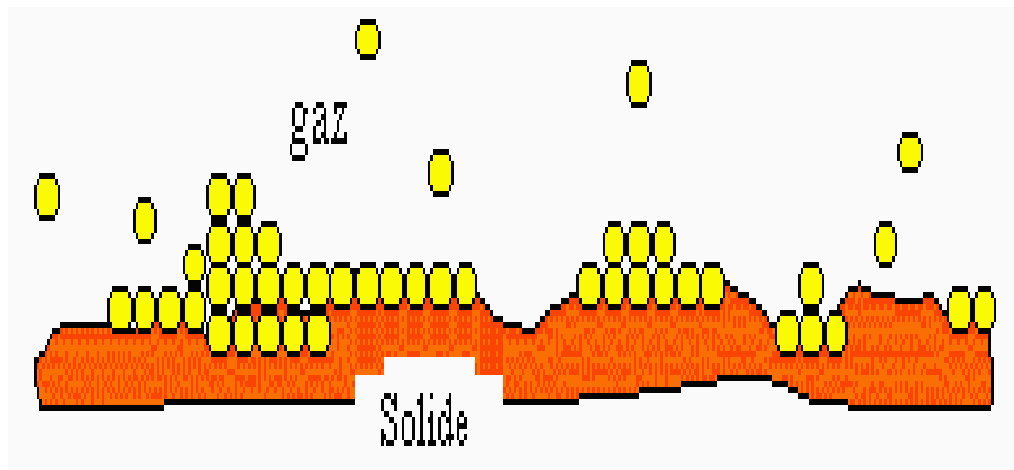


Figure II.4 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration  $C_s$  de saturation.

L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.

- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes. Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$\frac{C}{(C_s - C)\left(\frac{X}{m}\right)} = \frac{1}{AX_0} + \frac{A - 1}{AX_0\left(\frac{C}{C_s}\right)}$$

Où :

$C_s$ : concentration de saturation, en (mg/l);

$X_0$ : masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

$A$ : constante déterminée empiriquement.



**CHAPITRE III**

**RESULTATS  
ET DISCUSSIONS**

### III.RESULTATS ET DISCUSSIONS

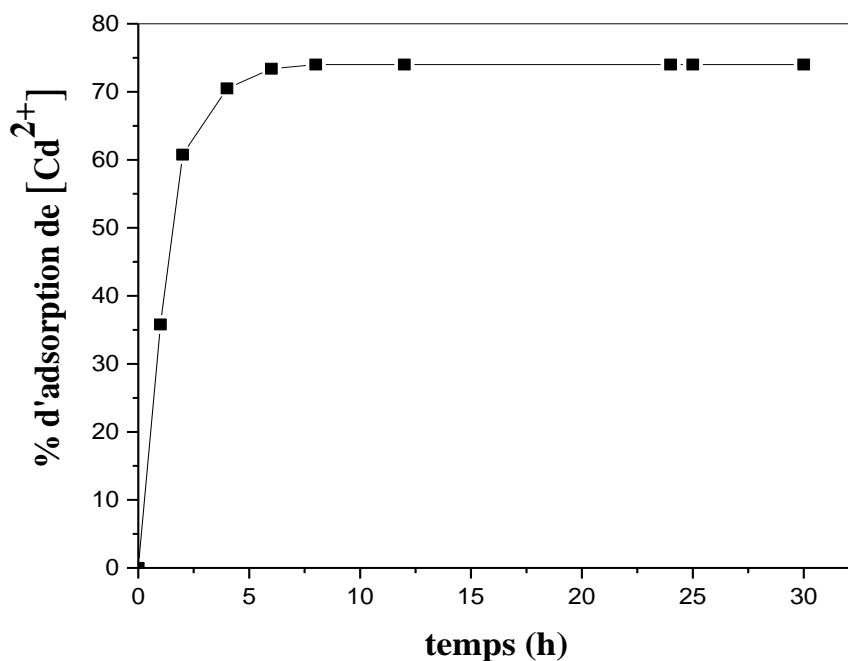
#### III.1. Résultats des expériences d'adsorption liquide-solide du Cd(II) sur le dioxyde de titane

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'adsorption des ions métalliques sur la surface de supports solides à base de biomatériaux tels que les broyats de végétaux ou bien d'oxydes tel que l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui fait l'objet de notre étude. Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur  $\text{TiO}_2$  en examinant les effets sur le processus d'adsorption des différents paramètres suivants : temps de contact, concentration initiale en Cd, pH, masse de  $\text{TiO}_2$  et volume de la phase aqueuse (valeur du rapport S/L). La température et la vitesse d'agitation considérées sont celles obtenues et optimisées dans des travaux antérieurs.

##### III.1.1. Influence du temps de contact (temps d'équilibre)

En préliminaire, nous avons effectué une étude cinétique en suivant l'adsorption de Cd(II) sur le support de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) au cours du temps afin de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption qui est le temps au bout duquel, l'adsorption de Cd (II) est maximale.

Le graphe représentant l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur le  $\text{TiO}_2$  pour un rapport S/L ( $m_{\text{TiO}_2} / V_{\text{aq}}$ ) égal à 4,07g/L et sous les autres conditions expérimentales données ci-dessous, est présenté sur la figure III.1. Comme le montre cette figure, la quantité exprimée en pourcentage de cadmium adsorbée augmente rapidement avec le temps pendant les trois premières heures pour atteindre un palier de saturation après 8h d'expérience. Ce palier traduit l'équilibre d'adsorption et montre que la quantité de cadmium adsorbée est de 74%. Durant les trois premières heures, l'adsorption est très rapide en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs libres de l'adsorbant  $\text{TiO}_2$ . A partir de la quatrième heure, l'adsorption augmente faiblement pour devenir constante après 8h d'adsorption. Dans ce cas, les ions  $\text{Cd}^{2+}$  s'adsorbent sur les sites actifs au cours du temps et ces derniers sont de plus en plus occupés jusqu'à leur saturation en ions  $\text{Cd}^{2+}$  au bout de laquelle le processus d'adsorption atteint l'état d'équilibre correspondant à la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant  $\text{TiO}_2$ .

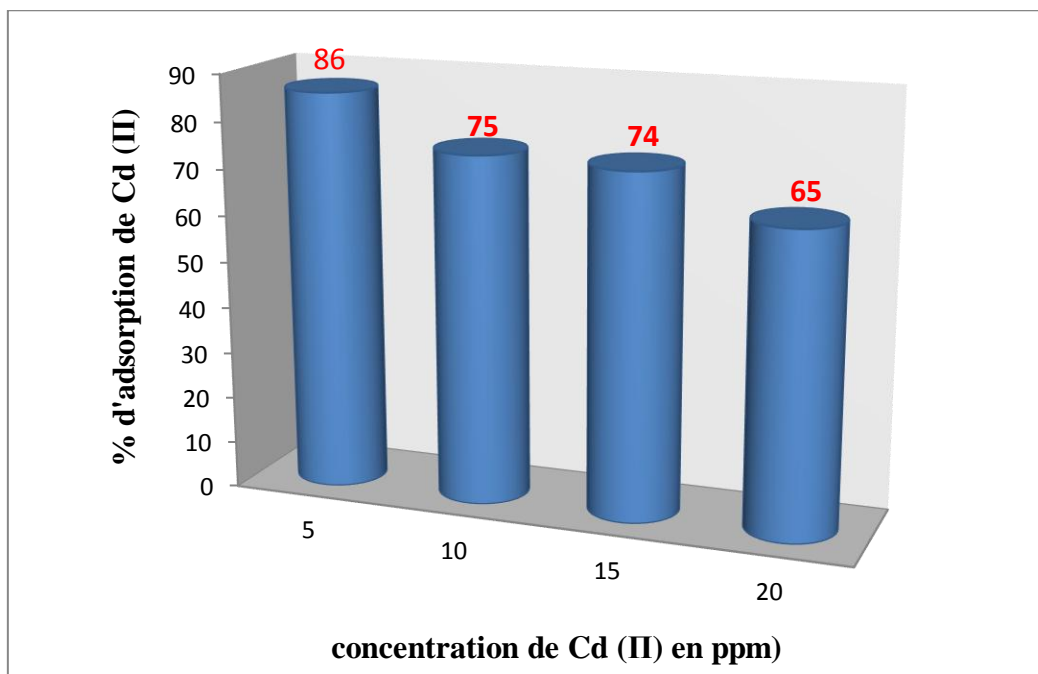


**Figure III.1 : Influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cd(II)**  
 $m_{\text{TiO}_2} = 0,2034\text{g}$  ;  $[\text{Cd}^{2+}] = 15\text{ ppm}$  ;  $V = 50\text{ml}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 4$  ;  
 Vitesse d'agitation = 200 trs/min.

### III.1.2. Influence de la concentration initiale en $\text{Cd}^{2+}$

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale en Cd(II) sur le taux d'adsorption, une quantité de 0,2034 g du support  $\text{TiO}_2$  est mise en contact avec des solutions aqueuses de  $\text{Cd}^{2+}$  de 50 ml de volumes avec un rapport  $L/S = 4,07\text{g/L}$ , à  $\text{pH} = 4$  et à différentes concentrations en  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Sur la figure III.2., les quantités de cadmium adsorbé pour des concentrations initiales en cadmium variant de 5 à 20ppm après 8h d'expérience sont représentées sous forme d'histogrammes. Les résultats montrent que pour une concentration initiale de 5ppm en Cd dans la phase aqueuse, le support  $\text{TiO}_2$  présente une capacité de rétention la plus élevée (86%). Cette capacité d'adsorption diminue lorsque la concentration initiale en Cd augmente. Pour des concentrations initiales en Cd égales à 15 et 20 ppm, les quantités respectives de Cd adsorbé sur  $\text{TiO}_2$  sont de 75 et 74 %, elles ont pratiquement la même valeur. Le rendement d'adsorption augmente avec la diminution de la concentration initiale du cadmium dans la phase aqueuse.



**Figure III.2 : Influence de la concentration initiale en  $\text{Cd}^{2+}$  sur l'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$ .  
[ $\text{Cd}^{2+}$ ] = 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm ; pH= 4 ;  $m_{\text{Tio}_2}$  = 0.2034 g ;  
V = 50ml, t=8h ; Vitesse d'agitation = 200 trs/min.**

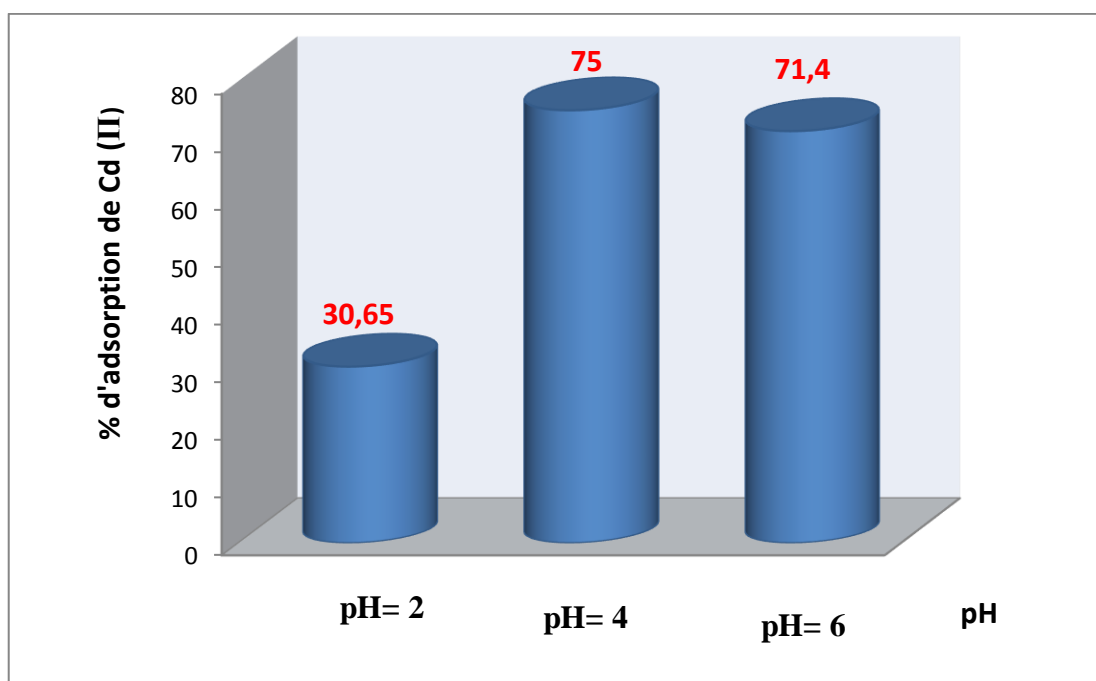
Nous constatons aussi que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de Cd(II) dans la solution. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de cadmium dans la solution est élevé, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et extraits totalement de la solution.

Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de cadmium adsorbé par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation du support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant ainsi un faible rendement.

### III.1.3. Influence du pH sur l'adsorption de Cd (II)

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence du pH (acidité de la phase aqueuse) sur la rétention des ions métalliques  $\text{Cd}^{2+}$  par la surface de  $\text{TiO}_2$ .

Sur la figure III.3., nous avons reporté les histogrammes illustrant le pourcentage de cadmium adsorbé à différentes valeurs du pH de la phase aqueuse et sous les conditions expérimentales déterminées précédemment.

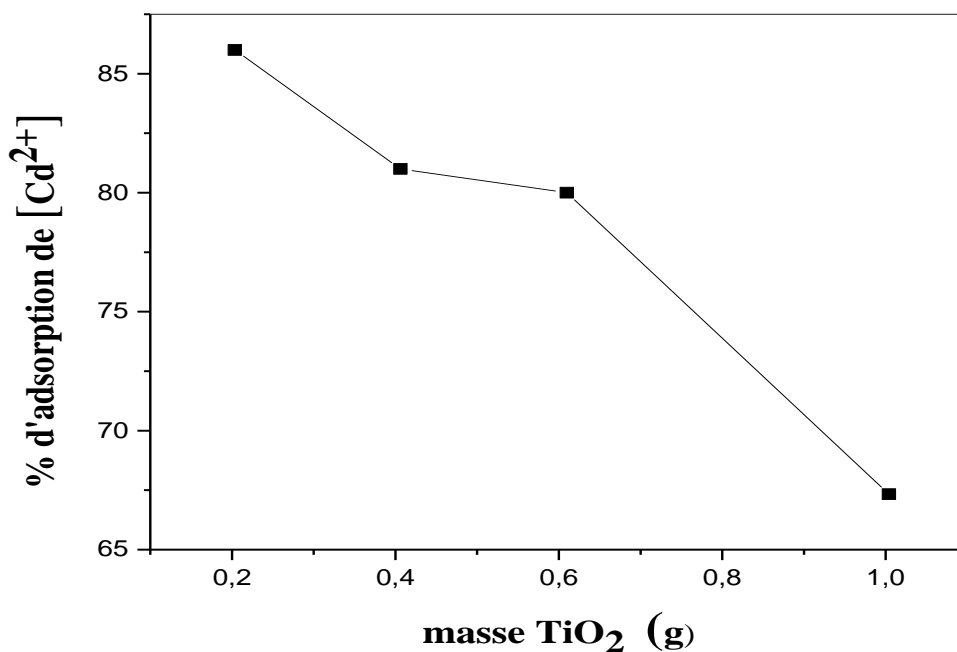


**Figure III.3 : Influence du pH sur l'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$  sur  $\text{TiO}_2$ .**  
 $m_{\text{TiO}_2} = 0.2034\text{g}$  ;  $[\text{Cd}^{2+}] = 10\text{ppm}$  ;  $V = 50\text{ml}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 4$  ;  
Vitesse d'agitation = 200 trs/min et  $t = 8\text{h}$ .

Les résultats montrent que le taux de rétention maximale est obtenu à  $\text{pH} = 4$  (75%), on observe une légère diminution à  $\text{pH} = 6$  (71.4%) et à  $\text{pH} = 2$ , le taux diminue jusqu'à la valeur de 30.65 %.

### III.1.4. Influence de la masse de $\text{TiO}_2$ sur l'adsorption de $\text{Cd}(\text{II})$

L'adsorption du cadmium sur le dioxyde de titane a été étudiée en variant la quantité du support  $m = 0.2034\text{g}$  ;  $0.4063\text{g}$  ;  $0.6098\text{g}$  ;  $1.004\text{g}$  pour une concentration de 5 ppm de cadmium. Le pH est ajusté à 4. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1.4.



**Figure III.4: Influence de la masse de  $\text{TiO}_2$  sur l'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$ .**  
 $m_{\text{TiO}_2}$  variable ;  $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \text{ ppm}$  ;  $V = 50\text{ml}$  ;  $\text{pH} = 4$  ;  
 $t = 8\text{h}$  ; Vitesse d'agitation = 200 trs /min.

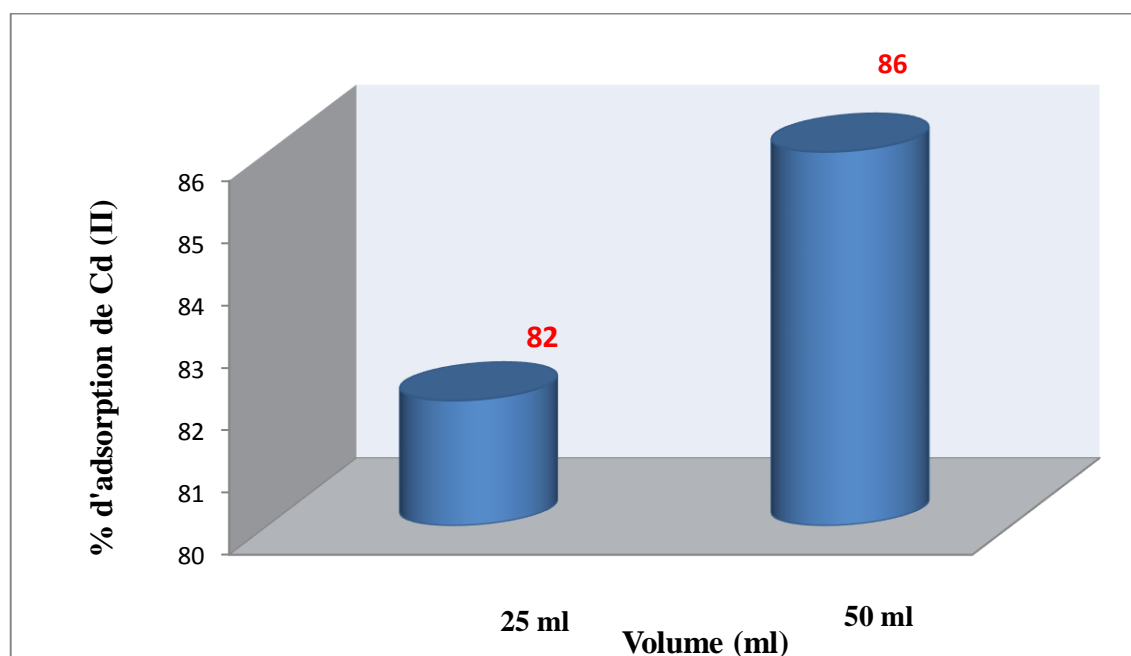
La figure III.4 montre que le taux maximum de  $\text{Cd}(\text{II})$  (86%) est adsorbé lorsque la masse de  $\text{TiO}_2$  est de  $0,2034\text{g}$ . Pour une masse de  $0.4063\text{g}$  en  $\text{TiO}_2$ , la quantité de cadmium adsorbé est de 80% et est pratiquement constante pour une masse  $0.6098\text{g}$  de 81%. Un taux d'adsorption relativement faible (67,33%) est obtenu lorsque la masse de  $\text{TiO}_2$  est de  $1.004\text{g}$ .

### III.1.5. Influence du volume de la phase aqueuse sur l'adsorption de $\text{Cd}^{2+}$ sur le $\text{TiO}_2$

L'influence du volume de la solution aqueuse sur l'adsorption du cadmium a été étudiée dans les conditions expérimentales suivantes :

Nous avons introduit un volume égal à 50 ml de la solution  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à 5 ppm dissous dans  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-4}$  (pH=4) et 0.2034g de  $\text{TiO}_2$ . La solution est agitée pendant 8 heures (temps correspondant au temps d'équilibre du composé), la vitesse d'agitation et la température sont fixées durant toutes les expériences (vitesse à 200 trs/min, la température à  $25^\circ\text{C}$ ).

Une deuxième expérience est effectuée suivant le même procédé d'adsorption mais avec un volume égal à 25ml de la solution initiale. La courbe exprimant le rendement de l'adsorption en fonction du volume est représentée sur la figure III.5.



**Figure III.5.: Influence du volume sur l'adsorption de  $\text{Cd}^{2+}$  sur  $\text{TiO}_2$ .  $t = 8\text{h}$ ,  $\text{pH} = 4$   
 $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] = 5\text{ppm}$ ,  $m = 0.2034\text{g}$ .**

Nous avons obtenus le rendement le plus élevé (86%) avec le volume de 50 ml de la solution aqueuse et un rendement d'adsorption de 50 % est obtenu lorsque le volume de la solution de cadmium est de 25 ml. On constate que le rendement augmente avec l'augmentation du volume de la phase aqueuse et la valeur maximale est de 50ml et la masse de  $\text{TiO}_2$  de 0,2034g c'est à dire pour un rapport liquide/solide de 4,07 g/L.

### III.1.6. Etude cinétique de sorption des ions Cd(II)

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption et le mécanisme responsable de l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ , nous avons utilisé les deux modèles cinétiques suivants : le modèle pseudo premier ordre et le modèle pseudo second ordre puis nous avons effectué une étude des isothermes d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur l'adsorbant  $\text{TiO}_2$ . Pour cela, les deux modèles cinétiques de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés par le tracé de la variation des quantités de Cd adsorbées en fonction de quantités restantes en phase aqueuse à l'équilibre, ce qui nous permet de montrer le type d'isotherme qui décrit le mieux la rétention des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur la surface de l'adsorbant  $\text{TiO}_2$ .

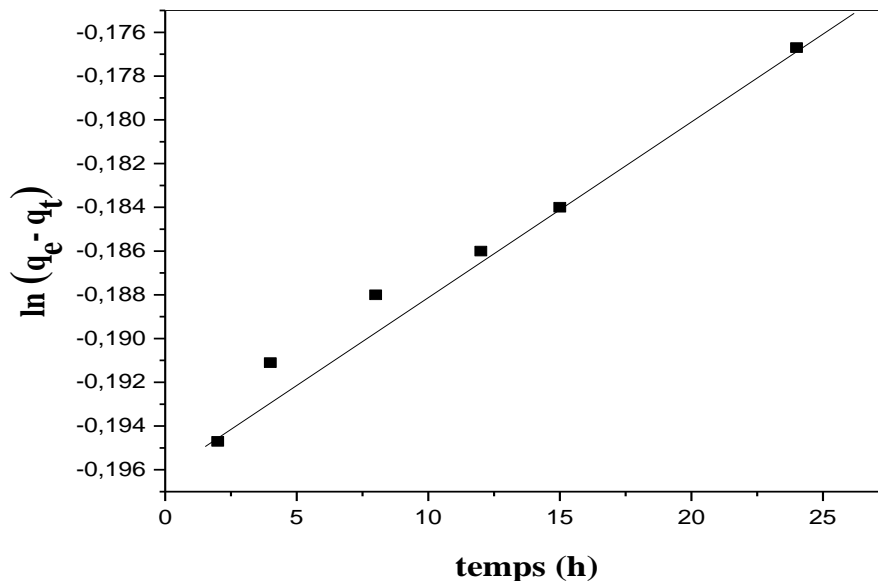
- **Modèle du pseudo premier ordre** : Ce modèle est défini par l'équation mathématique linéaire suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K \cdot t \quad (1)$$

K : la constante de vitesse de sorption.

$q_t$  : quantité d'adsorption à l'instant t et  $q_e$  : quantité d'adsorption à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1.6 ci-dessous :



**Figure III.6 : Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption de Cd (II) par le  $\text{TiO}_2$ .**

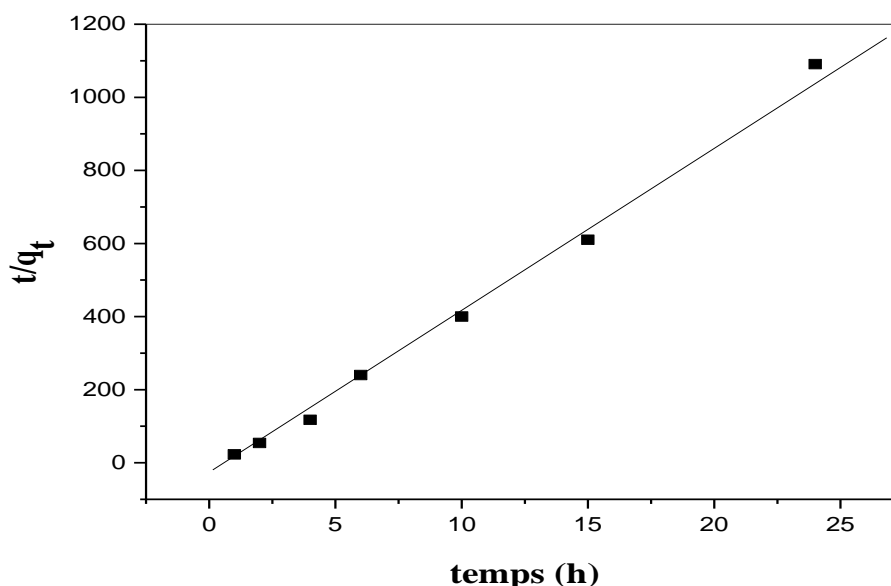
➤ **Modèle du pseudo second ordre** : Ce modèle est défini par l'équation mathématique suivante :

$$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{qe2K}\right) + \frac{t}{qe} \quad (2)$$

$q_e$  : quantité d'adsorption à l'équilibre. et  $q_t$  : quantité d'adsorption au temps t.

$K$ : constante de vitesse.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.1.



**Figure III.7: Modèle cinétique pseudo second ordre de l'adsorption de Cd (II) par le TiO<sub>2</sub>.**

Les résultats reportés dans le tableau III.1 montrent que le modèle le plus adéquat est le modèle pseudo-premier ordre car les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale et théorique sont très proches avec un coefficient de corrélation R=0.988 proche de l'unité.

	$q_e$ (exp), mg.g <sup>-1</sup>	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
<b>Le Cadmium</b>	86.3	R = 0.988 $q_e = 82.2$ mg.g <sup>-1</sup> $k_1 = 0.08$	R = 0.996 $q_e = 21.61$ mg.g <sup>-1</sup> $K_2 = 0.02$

**Tableau III.1.: Paramètres cinétiques de l'adsorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>.**

### III.1.7. Isotherme de Langmuir

**a. Isotherme de Langmuir** : l'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}$$

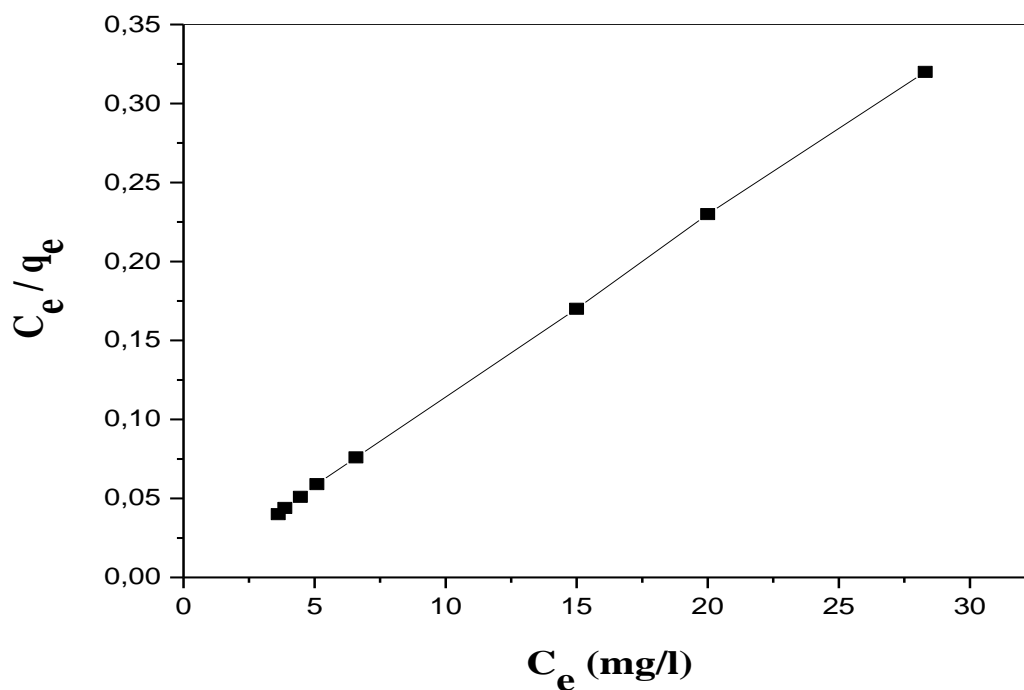
$C_e$  : Concentration de l'adsorbé à l'équilibre

$q_e$  : quantité de substance adsorbé à l'équilibre

$q_m$  : quantité maximum de substance adsorbée

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir

L'application de l'équation aux résultats obtenus a permis d'obtenir la figure III.8 :



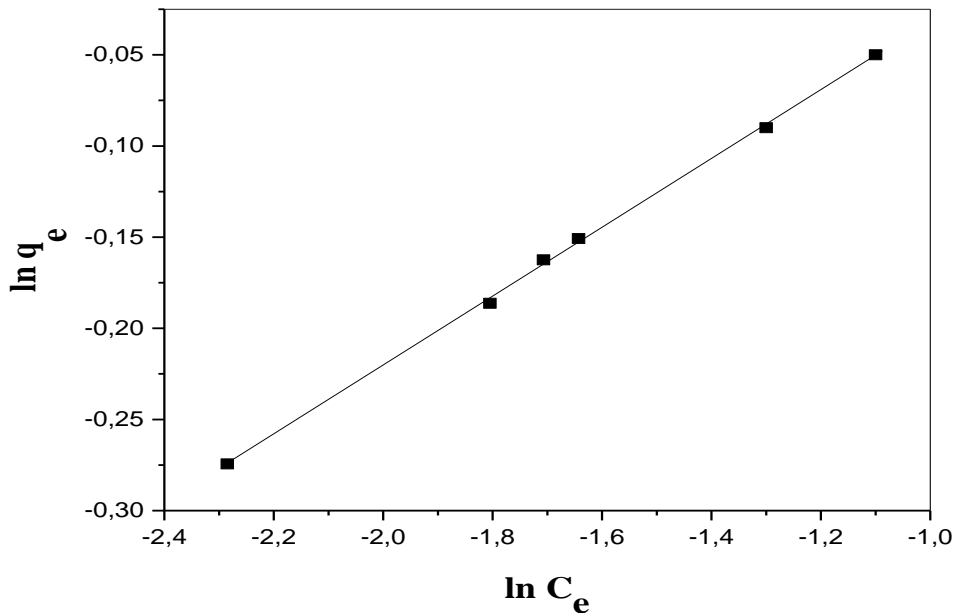
**Figure III.8:** Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  sur  $TiO_2$ .

**III.1.8. Isotherme de Freundlich**

**b. Isotherme de Freundlich :** l'équation de Freundlich est donnée sous sa forme logarithmique suivante :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (2)$$

$K_F$  est la constante d'équilibre de Freundlich.



**Figure III.9.: Isotherme de Freundlich relative à la rétention des ions  $Cd^{2+}$  sur le support  $TiO_2$ .**

	<b>Isotherme Langmuir</b>	<b>Isotherme Freundlich</b>
<b>Cadmium</b>	$R = 0.999$ $q_m = 88.49 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_l = 22.6$	$R = 0.992$ $K_F = 1.177$ $n = 0.1911$

**Tableau III.2 : Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich.**

D'après les figures III.8 et III.9 ainsi que le résultat des valeurs de la quantité maximale de cadmium adsorbé et du coefficient de corrélation donné dans le tableau III.2, on constate que la rétention des ions  $\text{Cd}^{2+}$  peut être décrite par les deux modèles de Langmuir et de Freundlich. Cependant, le coefficient de corrélation proche de 1 montre que le modèle de Langmuir, décrit mieux l'adsorption du cadmium par l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . Ce modèle considère qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées. La corrélation avec le formalisme de Freundlich suggère l'existence de plusieurs sites d'adsorption différents à savoir l'adsorption à l'intérieur des pores et formation de multicouches. D'autre part, la pente positive des isothermes et la bonne corrélation de l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  avec les deux modèles indiquent que les interactions mises en jeu à la surface de  $\text{TiO}_2$  sont répulsives et faibles en même temps.

## III.2. Analyse physicochimique

### III.2.1. Surface spécifique et porosité de $\text{TiO}_2$

La surface spécifique et la dimension des pores (volume et la taille des pores) de l'adsorbant  $\text{TiO}_2$  avant et après adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  ont été déterminées par la méthode BET à partir des isothermes d'adsorption et désorption de l'azote ( $\text{N}_2$ ). Les résultats sont consignés dans le tableau III.3.

Adsorbant $\text{TiO}_2$	Surface ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Volume des pores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	Diamètre des pores ( $\text{Å}$ )BJH adsorption
Avant adsorption de $\text{Cd}^{2+}$	319,436	0,961	30,294
Après adsorption de $\text{Cd}^{2+}$	250	0,023	30,242

**Tableau III.3: Valeurs des paramètres caractéristiques de la surface de  $\text{TiO}_2$ .**

Les résultats de la détermination de la surface spécifique du volume et du diamètre des pores de  $\text{TiO}_2$  ont été obtenus par la méthode Brunauer Emmett Teller (BET) (tableau III.3). Le  $\text{TiO}_2$  présente une surface relativement élevée et un diamètre des pores d'environ 30 Å beaucoup plus grand que celui des ions  $\text{Cd}^{2+}$  (1,98 Å), ce qui rend l'adsorption de ces derniers par le  $\text{TiO}_2$  possible.

Nous remarquons qu'après l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ , la surface spécifique passe de  $319,436 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  correspondant à la surface maximale de  $\text{TiO}_2$  occupée par les ions  $\text{Cd}^{2+}$ . La surface de  $\text{TiO}_2$  occupée est de 78,36%, ceci est probablement dû à la grande différence du diamètre des pores et celui des ions  $\text{Cd}^{2+}$ , donc très peu d'ions de cadmium sont adsorbés à l'intérieur des pores et une grande quantité des ions sont adsorbés en multicouches, ceci est en accord avec la bonne description de l'adsorption par les deux formalismes de Freundlich et de Langmuir.

### III.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

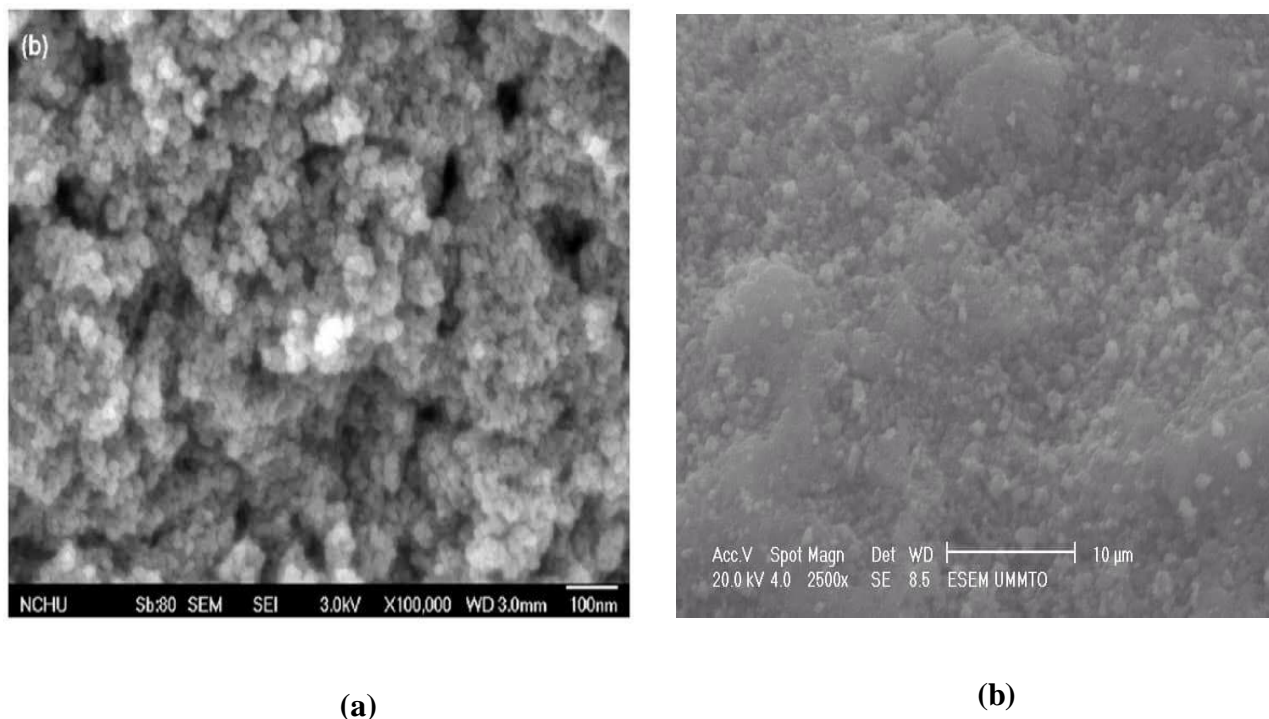
Les analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène couplé à un système complet de la microanalyse X.



**Figure III. 10 : Microscope électronique à balayage MEB.**

Les deux figures III.11(a) et (b) représentent les images obtenues par microscopie électronique à balayage sur les surfaces de  $\text{TiO}_2$  étudiés.

❖ Image du microscope électronique du dioxyde de titane avant et après adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par mise en contact avec une solution en  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à 5 ppm dissout dans  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-4} \text{ M}$  +  $\text{TiO}_2$  pendant 24 heures.



**Figure III.11 : Image MEB de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) avant l'adsorption (a) et après adsorption (b) des ions Cd<sup>2+</sup>.**

Les images MEB de la surface de TiO<sub>2</sub> sont représentées sur la figure III.11.. Les micrographies montrent que la surface de TiO<sub>2</sub> avant adsorption est recouverte de particules libres non poreuses avec des tailles presque homogènes de la valeur voisine de 30 angströms déterminée par l'analyse BET, ce qui implique une grande surface spécifique conformément aussi au résultat de la surface qui est de 319,5 m<sup>2</sup>/g déterminée par l'analyse BET.

Après adsorption, en raison de l'hydrophilie de TiO<sub>2</sub>, des particules ultrafines se sont déplacées de manière aléatoire dans la phase aqueuse, diffusée et spontanément agglomérée pour produire une agglomération de particules secondaires. Ainsi, un système dispersé de l'échelle du micron et du nanomètre de TiO<sub>2</sub> coexiste dans la solution, entre le système colloïdal et le système dispersé. La surface spécifique de TiO<sub>2</sub> après adsorption de Cd(II) est de 250 m<sup>2</sup>/g.



# **CONCLUSION GENERALE**

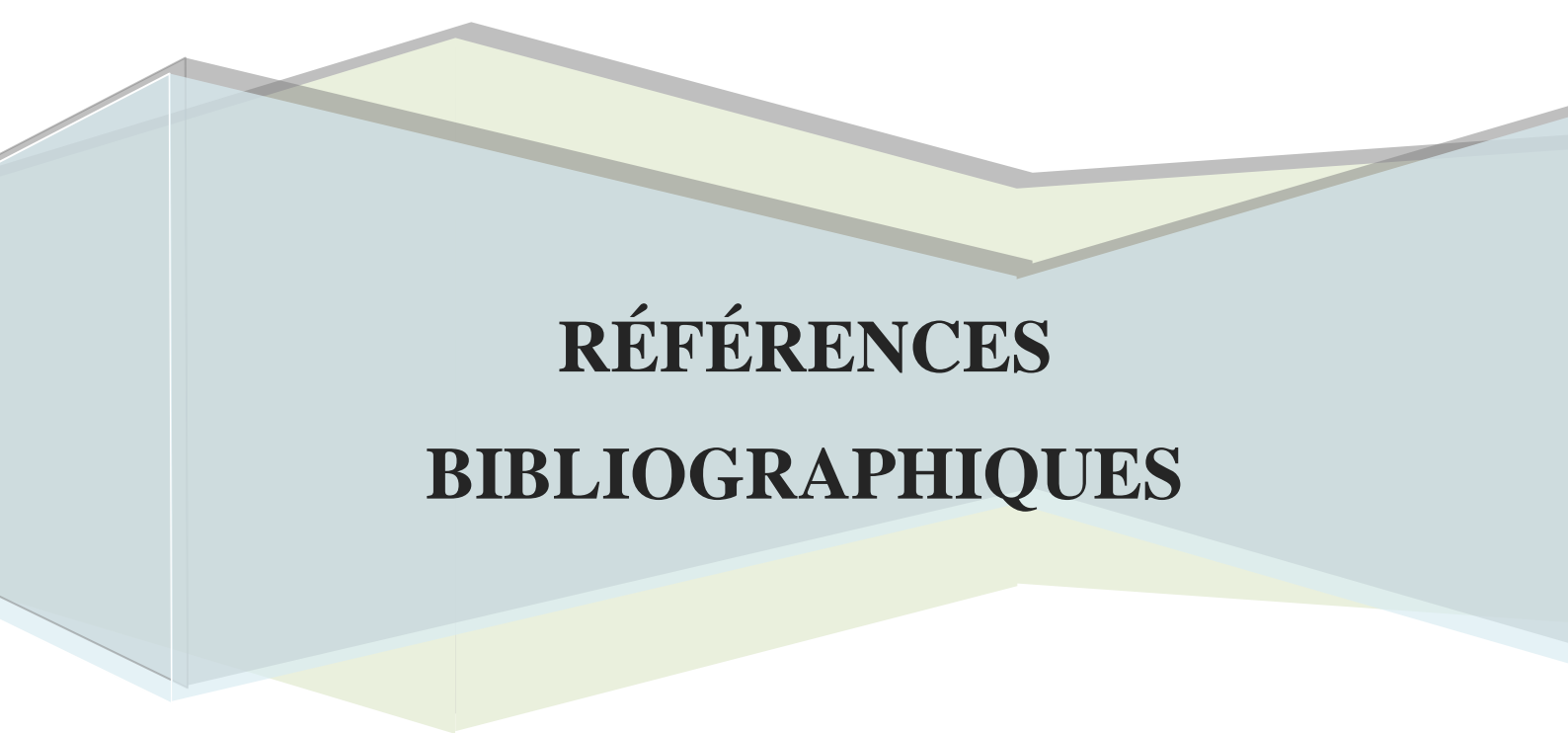
## CONCLUSION GENERALE

Le travail effectué dans ce mémoire de master porte sur l'adsorption des ions Cd(II) par l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) en régime statique.

Nous avons étudié l'influence de certains paramètres régissant le processus de l'adsorption, tels que la concentration de l'adsorbant, la concentration initiale en Cd(II) de la solution aqueuse, le temps de contact, le rapport liquide-solide et le pH. La cinétique d'adsorption a été étudiée par les modèles cinétiques de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption des ions Cd(II) sur l'adsorbant TiO<sub>2</sub> ont été examinées en appliquant les modèles cinétiques de Langmuir et de Freundlich. Nous avons également déterminé la surface spécifique de l'oxyde de titane par la méthode Brunauer Emmett et Teller (BET) et caractérisé cette dernière par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les expériences d'adsorption ont montré que
- L'adsorption maximale des ions Cd(II) est de 86 % aux conditions expérimentales optimales suivante : concentration initiale en Cd(II) dans la phase aqueuse égale à 5 ppm, le volume de la solution aqueuse est de 50 ml, lorsque la masse de TiO<sub>2</sub> est de 0,2034 g et le pH = 4
- Le modèle cinétique décrivant l'adsorption est le modèle de pseudo-premier ordre avec un coefficient de corrélation le plus élevé R = 0.988.
- L'adsorption des ions Cd(II) sur le TiO<sub>2</sub> peut être décrite par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Cependant, la plus grande valeur du coefficient de corrélation R= 0.999 de Langmuir indique que ce modèle décrit mieux l'adsorption du cadmium par l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>.
- Le support présente une surface spécifique égale à 319.436 m<sup>2</sup>/g avant adsorption et une surface égale à 250 m<sup>2</sup>/g après adsorption avec un diamètre des pores de 30 angströms.
- Les images MEB de la surface de TiO<sub>2</sub> ont confirmé les résultats des analyses de la surface par la méthode BET.



**RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] M.G. Hickey et J.A. Kittrick, « Residual effects of sewage sludge on soybean: I. Accumulation of heavy metals », *Environ. Qual.*, 13 (3), 327-376, (1984).
- [2] Maud Achard-Joris, « Etudes biochimiques et génétiques de la réponse adaptative de mollusques face aux contaminations métalliques et au stress oxydant », Thèse de doctorat, l'université de Bordeaux 1, page 7, le 7 octobre (2005).
- [3] Société française de chimie, « Cadmium the national center for business and sustainability », *Hazardous chemicals*, (2001).
- [4] Khan S.U, « Fundamental aspects of pollution control and environmental science ». Elsevier, New York, (1980).
- [5] H.M. Albishri, H.M. Marwani, M.G. Batterjee et E.M. Soliman « Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples », *Arabian Journal of Chemistry*, (2013).
- [6] C. Astier, « Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique », thèse de doctorat, université de Limoges, (2010).
- [7] C.H Giles et D. Smith, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm », *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, N° 3, (1974).
- [8] N.NAIT MERZOUG, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques », mémoire de magister, université de Souk-Ahras, (2014).
- [9] A. Reffas, « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », thèse de doctorat, université de Constantine, (2010).
- [10] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées », *Presses Univ. Franche-Comté*, p122, (2007).
- [11] E.GUECHI, « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût », thèse de doctorat, université d'Annaba, (2013).

- [12] Langmuir I. « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum », J. Am. Chem. Soc, 40, 1361-1430, (1918).
- [13] Langmuir I, « The constitution and Fundamental properties of solides and liquids », Journal of the American Chemical Society, 38, 2221-2295, (1916).
- [14] Freundlich H.M.F. « Colloid and Capillary Chemistry », Methuen, London, UK, (1926).
- [15] Freundlich H.M.F. « Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry ,57, 385-470, (1906).
- [16] Barka N., Abdennouri M., Boussaoud A. and EL Makhfouk M. « Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto Scolymus hispanicus L. as low-cost natural biosorbent ». Desalination, 258, 66-71, (2010).
- [17] Ertugay N., and Bayhan Y.K, « Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of Agaricus bisporus ».Journal of Hazardous Materials, 154, 432-439, (2008).
- [18] Doyurum S. and Çelik A, « Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake » Journal of Hazardous Materials, B138, 22-28, (2006).
- [19] Nieto L.M., Ben Driss Alami S., Hodaifa G., Faur C., Rodriguez S., Gimenez J. A. and Ochando J, « Adsorption of iron on crude olive stones ». Industrial Crops and Products, 32,467-471, (2010).
- [20] Blázquez G., Martín-Lara M.A., Tenorio G. and Calero M, « Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, Kinetics and thermodynamic study ». Chemical Engineering Journal, 168, 170-177, (2011).
- [21] Reddy D.H.K., Sessaiah K., Reddy A.V.R., Madhava Rao M.and Wang M.C, «Biosorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Moringa oleifera bark : Equilibrium and Kinetic studies ». Journal of Hazardous Materials, 174, 831-838, (2010).
- [22] Al-Anber Z.A. and Abu Dayeh Matouq M, « Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake ». Journal of Hazardous Materials, 151, 194-201, (2008).

- [23] F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmad, F. Bni-Khalid, « Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal », *Bioresource Technology*, 98, 3017-30205, (2007).
- [24] Y.S. Ho, T. H. Chiang Y.M. Hsueh, « Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochemistry* », 40, 119-124, (2005).
- [25] A.E. Ofomaja, « Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto plum Kernel fibre, *Process Biochemistry* », 42, 16-24, (2007).
- [26] N.J. Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques », Thèse Université de Toulouse (2010).
- [27] Y.S. Ho, G. Mckay, « Kinetic Models for the sorption of Dye from aqueous solution by wood », *Trans IchemE*, 6, 183-191, (1998).
- [28] V.K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, « Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *dyes and Pigments* », 63, 243-250, (2004).
- [29] D.W. Breck, « Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use, John Wiley&Sons (1974).
- [30] N.J. Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques », Thèse Université de Toulouse, (2010).
- [31] N. ETTILIL, « Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion », Thèse doctorat, l'institut national polytechnique de LORRAINE, 4, 11, (2008).
- [32] Future Markets Inc., « The World Market for Nanoparticle Titanium Dioxide: Production, Revenues, Markets and Producers », (2011).
- [33] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Oritz, E. Andrade, J.M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mater. Chem. Physics*.77, 938, (2002).

- [34] X. Zhang, H. Sun, Q. Niu, Z. Zhang, Q. Niu, Y.Chen, C.Crittenden, « Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles », *Chemosphere* ., 67, 160-166, (2007).
- [35] E. Karen, J. Shipley, « Adsorption of Pb, Cd, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion », *Environ Sci Pollut Res.*, 18, 386-395, (2011).
- [36] P. Liang, T.Shi, J.Li, « Nanometer-size titanium dioxide separation/preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample », *Environmental Analytical Chemistry.*, 84(4), 315-321, (2004).
- [37] L.R. Skubal, N.K. Meshkov, T. Rajh, M. Thurnauer, « Cadmium removal from water using thiolactic acid-modified titanium dioxide nanoparticles », *Photochemistry and photobiology A : Chemistry.*, 148, 393-397, (2002).

## RESUME

La présente étude porte sur l'adsorption du cadmium sur le dioxyde de titane dans les conditions expérimentales suivantes : pH = (2,4,6) ; la concentration de Cd(II) = (5,10,15,20 ppm) ; la masse du support (0.2, 0.4 ,0.6, 1 mg), le volume de la phase aqueuse (25 ml, 50 ml) sachant que la température (25°C) et la vitesse d'agitation (200 trs/min) restent constantes durant toute les expériences. Le TiO<sub>2</sub> est caractérisés par différentes méthodes tels que : BET et l'analyse MEB.

Les résultats de la caractérisation de dioxyde de titane montrent un développement de la surface du support.

Le modèle de pseudo premier ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption pour le dioxyde de titane. L'application des modèles de Langmuir, Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorptions a démontré que le modèle de Langmuir décrit mieux le processus d'adsorption du cadmium étudiés sur le dioxyde de titane et l'adsorption s'effectue en monocouche se faisant probablement sur des sites énergétiquement homogènes.