

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

Adsorption des cations métalliques sur un déchet agricole

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des Matériaux

Présenté par :

Aboubacar Barmou Hassane

Sous la direction de :

Dr. NACEF Mouna

Juin 2023

REMERCIEMENT

Tout d'abords, je remercie **Dieu** de m'avoir donné la santé et la patience d'entamer et de terminer ce mémoire.

Je tiens de tout cœur à remercier **Dr. Nacef Mouna**, ce travail n'aurait pas vu le jour sans son aide. Je voudrais également lui témoigner ma gratitude pour sa patience, sa rigueur et la qualité exceptionnelle de son encadrement qui m'a été précieux pour la réalisation de ce mémoire.

En guise de reconnaissance, je tiens à témoigner mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près au bon déroulement de ce travail. Un énorme merci à tous mes amis et camarades d'étude sans exception.

Je remercie les membres de jury d'avoir bien voulu accepter d'évaluer ce travail, en espérant être à la hauteur de vos attentes.

Enfin, je n'oserais oublier de remercier tout le corps professoral de l'université 08 Mai 1945-Geulma, spécialement à mes enseignants du département de Génie des procédés pour les connaissances acquises au cours de ces années.

Dédicaces

Je dédié ce travail à,

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Mes sœurs et frères, pour leur appui et leur encouragement.

A Mes collègues de spécialité Génie des Matériaux.

A mon encadreur Docteur Nacef Mouna, qui a guidé mes travaux avec patience tout au long de la préparation de ce mémoire.

A Mes enseignants.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible.

Merci d'être toujours là pour moi.

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii
Liste des abréviations	iii
Introduction générale	1

Chapitre 1 : Généralité sur la pollution

I.1 Introduction	3
I.2 La pollution de l'eau	3
I.3 Les sources de la pollution	3
I.3.1 Principaux types de la pollution	3
I.3.1.1 La pollution microbiologique	3
I.3.1.2 La pollution physique	4
I.3.1.2 La pollution chimique	4
I.4 Les métaux lourds	4
I.4.1 Généralités sur les métaux lourds	4
I.4.2 Origine des métaux lourds	5
I.4.2.1 Origine naturelle	5
I.4.2.2 Origine anthropique	5
I.4.2.2.1 L'industrie	6
I.4.2.2.2 Les transports	6
I.4.2.2.3 L'agriculture	6
I.4.3 Pollution par les métaux lourds	6
I.4.3.1 Impact sur l'environnement	6
I.4.3.2 Impact sur la santé	6
I.4.4 Les normes	7
I.5 Le chrome	8
I.5.1 Généralités sur le chrome	8
I.5.2 Chimie du chrome	8
I.5.3 Propriétés physiques et chimiques	9
I.5.4 Sources de contamination par le chrome	9
I.5.5 Utilisation du chrome	9
I.5.6 Le chrome trivalent, Cr (III)	10
I.5.7 Le chrome hexavalent, Cr (VI)	10
I.5.8 La toxicité du chrome	10
I.5.8 Les procédés d'éliminations du chrome	10
I.6 Conclusion	12

Chapitre 2 : Généralité sur l'adsorption

II.1 Introduction	14
II.2 Définition	14
II.3 Les différents types d'adsorption	14
II.3.1 Adsorption physique	14
II.3.2 Adsorption chimique	14
II.4 Phénomène et cinétique d'adsorption	15
II.4.1 Phénomène d'adsorption	15

II.4.2 Facteurs caractérisant l'adsorption	16
II.4.2.1 Facteurs caractérisant l'adsorbant	16
II.4.2.2 Facteurs caractérisant l'adsorbat	16
II.4.2.3 Facteurs liés aux conditions opératoires	16
II.5 Capacité d'adsorption	17
II.6 Modèles cinétiques d'adsorption	17
II.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	18
II.6.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre	18
II.7 Isotherme d'adsorption	19
II.7.1 Classification des isothermes d'adsorption	19
II.7.2 Modélisation des isothermes	20
II.7.2.1 Isotherme de Langmuir	20
II.7.2.2 Isotherme de Freundlich	22
II.8 Thermodynamique d'adsorption	22
II.9 Les adsorbants	23
II.10 Conclusion	24

Chapitre 3 : Matériels et Méthodes

III.1 Introduction	26
III.2 Matériau précurseur au bioadsorbant	26
III.2.1 Préparation de l'adsorbant	26
III.3 Réactifs et matériels utilisés	26
III.3.1 Produits chimiques utilisés	26
III.3.2 Matériels utilisés	27
III.4 Préparation des solutions métalliques	28
III.5 Protocole expérimental pour l'étude d'adsorption	28
III.5.1 Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur les coques d'arachides	28
III.5.2 Effet du temps de contact	28
III.5.3 Effet de la dose	29
III.5.4 Effet de la concentration initiale	29
III.5.5 Effet du pH	29
III.5.6 Effet de la température	29
III.6 Méthode d'analyse	29
III.6.1 Spectrométrie d'adsorption atomique (AAS)	30
III.6.2 Principe de fonctionnement	30
III.7 Conclusion	31

Chapitre 4 : Résultats et discussions

IV.1 Introduction	33
IV.2 Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption du chrome	33
IV.2.1 Effet du temps de contact	33
IV.2.2 Effet de la dose	34
IV.2.3 Effet de la concentration	35
IV.2.4 Effet du pH	36
IV.2.5 Effet de la température	37
IV.3 Etude des isothermes d'adsorption	38
IV.3.1 Modélisation des isothermes	39

IV.3.1.1 Modélisation de Langmuir	40
IV.3.1.2 Modélisation de Freundlich	40
IV.4 Etude cinétique d'adsorption	42
IV.4.1 Cinétique du pseudo-premier ordre	42
IV.4.2 Cinétique du pseudo-second ordre	43
IV.5 Etude thermodynamique d'adsorption	45
IV.6 Conclusion	47
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	51
Annexe	55

Liste des figures

Figure II.1 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption	15
Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption	19
Figure II.3 : Modèles d'adsorption de Langmuir	21
Figure III.1 : Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer(L.A.I.G.M).	31
Figure IV.1 : Effet du temps sur l'adsorption du chrome (VI)	33
Figure IV.2 : Effet de la dose sur le taux d'élimination du chrome (VI)	34
Figure IV.3 : Effet de la concentration sur la capacité d'adsorption du chrome (VI)	36
Figure IV.4 : Effet du pH sur l'élimination du chrome (VI)	37
Figure IV.5 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome (VI)	35
Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur les coques d'arachides	39
Figure IV.7 : Modèle de Langmuir	40
Figure IV.8 : Modèle de Freundlich	41
Figure IV.9 : Modèle cinétique d'ordre 1	43
Figure IV.10 : Modèle cinétique d'ordre 2	44
Figure IV.11 : Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du Cr(VI).	45

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Flux de quelques métaux lourds sur l'environnement	5
Tableau I.2 : Effets de certains métaux lourds sur la santé	7
Tableau I.3 : Normes de rejets d'effluents en Algérie (Décret exécutif n°93-160, juillet 2003)	8
Tableau I.4 : Normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels	8
Tableau II.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants Industriels	23
Tableau III.1 : Produits utilisés	27
Tableau III.2 : Matériels utilisés	27
Tableau IV.1 : Résultats de la modélisation des isothermes pour les différents modèles	42
Tableau IV.2 : Cinétique d'adsorption du chrome sur les coques d'arachides	45
Tableau IV.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du chrome sur les coques d'arachides	47

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le progrès industriel a rendu la vie plus confortable et plus facile. Mais en même temps, le milieu naturel a souffert des effets délétères de la pollution. Les métaux lourds, en tant que polluants majeurs, affectent désagréablement notre écosystème en raison de leurs effets toxicologiques et physiologiques dans l'environnement. Ces métaux, s'ils sont présents au-delà d'une certaine concentration, peuvent constituer un grave danger pour la santé pouvant entraîner de nombreux troubles du fonctionnement normal des êtres humains et des animaux.

Parmi les métaux lourds présents dans les eaux usées, le chrome est relativement nocif, il peut exister sous différentes formes dans la nature telles que Cr (III) et Cr (VI). Le Cr (III) est un oligo-élément indispensable à l'homme. Cependant, le Cr(VI) est hautement toxique et facilement absorbé par l'organisme. Avec le développement de l'industrie, les eaux usées contenant du chrome dans le traitement des métaux, la galvanoplastie, la fabrication du cuir et d'autres industries sont rejetées dans l'eau, ce qui peut causer une grave pollution de l'environnement aquatique.

L'élimination des métaux toxiques des eaux usées a été réalisée par plusieurs processus tels que l'échange d'ions, les procédés électrochimiques, la coagulation-floculation, précipitation chimique, etc. Cependant, l'adsorption est devenue l'une des méthodes les plus convoitées en raison de sa grande efficacité et de son faible coût. De nombreux déchets agricoles avaient été directement utilisés comme absorbants pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

Ce travail, réalisée au laboratoire de recherche AIGM de l'université 8 Mai 1945 s'articule autour de l'étude de la possibilité d'utilisation des coques de cacahuètes pour l'élimination du chrome dans les solutions aqueuses. Les différents paramètres d'adsorption du chrome hexavalent (le temps, la dose, la température, la concentration initiale et le pH) par les coques de cacahuètes seront étudiés et optimisés.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur la pollution.

Le deuxième chapitre est une présentation détaillée du phénomène d'adsorption.

Le troisième chapitre présentera la méthodologie et le matériel utilisés dans l'adsorption des cations de chrome en solution aqueuse sur les coques de cacahuètes.

Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus avec leur discussion.

A la fin du mémoire, la conclusion générale regroupera l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre 1 : Généralité sur la pollution

I.1 Introduction

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [1].

I.2 La pollution de l'eau

L'eau est la deuxième source de vie humaine la plus importante de la planète après l'air. L'eau est constituée des eaux de surfaces (rivières, lacs, océans) et des eaux souterraines [2]. La pollution de l'eau est considérée comme une évolution défavorable des indices de qualité de l'eau naturelle physico-chimique et biologique, produite directement ou indirectement au moyen d'activités humaines. Elle décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans les ressources hydriques, notamment, les rivières, les canaux, les lacs, la mer, de même que les eaux souterraines et les rendant inutilisables pour un usage normal [3].

I.3 Les sources de pollution de l'eau

Les sources de pollution de l'eau sont très diverses, on peut citer :

- **L'origine naturelle** due à des phénomènes naturels comme la pluie, le captage du pétrole, l'érosion et la sédimentation.
- **L'origine domestique** concerne les eaux usées domestiques (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux usées (WC), ainsi que l'eau évacuée par les hôpitaux, les magasins, etc.
- **L'origine agricole et industrielle** concerne les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides), etc. [4]

I.3.1 Principaux types de pollution

Trois familles principales caractérisent la pollution.

I.3.1.1 La pollution microbiologique

Elle provient de diverses sources telles que des rejets hospitaliers, de l'agriculture ainsi que des décharges d'eau usée. Ces rejets contiennent des microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) pouvant être dangereux pour l'environnement et la santé humaine [5].

I.3.1.2 La pollution physique

Elle résulte de divers éléments solides causés par des décharges domestiques et industrielles qui sont :

- **Pollution solide** : Elle est produite à partir de particules solides transportées dans les eaux industrielles.
- **Pollution thermique** : Généralement, causée par les eaux des circuits de refroidissement des usines. Elle engendre des conséquences importantes pour l'équilibre écologique de l'environnement aquatique naturel et de la survie des organismes vivants.
- **Pollution radioactive** : Elle est relative aux rejets d'éléments radioactifs par des installations nucléaires [6].

I.3.1.3 La pollution chimique

Les industries chimiques génèrent des milliers de substances chaque année. Cependant, les produits chimiques qui impactent beaucoup la santé humaine sont l'arsenic, le sélénium, le fluor, et l'uranium etc. [7]

I.4. Les métaux lourds

I.4.1 Généralités sur les métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme suit :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 .
- Tout métal avec un numéro atomique élevé, généralement supérieur au sodium ($Z=11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en très petites quantités. Certains de ces éléments, comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à tous les organismes vivants ou à de grands groupes d'entre eux. D'autres éléments ont des fonctions plus ou moins importantes, comme le nickel pour l'uréease, l'arsenic et le chrome dans certains composants. Enfin, certains n'ont pas de fonction biologique reconnue (oligo-éléments), mais ils peuvent devenir toxiques à des niveaux élevés et sous des formes chimiques bios disponibles [8].

Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit : Hg > Cr > Ti > Mo > Ni > Cu > Pb > Zn [9].

I.4.2 Origine des métaux lourds [10]

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

I.4.2.1 Origine naturelle

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte, généralement inférieure aux teneurs observées dans certaines formations sur fond géochimiques. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels deviennent des sources de contamination des eaux dans les situations suivantes :

- L'exploitation des mines.
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surfaces et les sédiments.
- Des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines.

Il y a donc des sources de contamination naturelles ; une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols [10].

I.4.2.2 Origine anthropique

L'activité humaine modifie la distribution, la forme chimique (ou spéciation) et la concentration des métaux et introduit de nouveaux modes de propagation (fumée, égouts, voitures, etc.). Certains des métaux lourds vont directement dans le sol et l'eau, mais la plupart sont rejetés dans l'atmosphère avant d'atteindre les deux autres compartiments [11]. Le tableau I.1 nous donne une idée sur les flux anthropiques des métaux lourds.

Tableau I.1 : flux des métaux lourds sur l'environnement [9]

Eléments	Flux anthropogéniques	Flux naturels	Rapports
As	150	90	1.7
Cd	43	4.5	9,6
Cr	7810	810	9.6
Cu	9162	375	24.4
Pb	3665	180	20.4
Hg	17.8	0,9	19.8
Ni	1134	255	4.4
Zn	7467	540	13

I.4.2.2.1 L'industrie

Dans l'industrie du traitement de surface (cadmiage, zingage, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium), des déchets liquides contenant (Cr, Zn, Cd, etc.) sont parfois rejetés [12]. Il convient de noter que la plupart des industries font des efforts pour purifier l'eau et le gaz.

I.4.2.2.2 Les transports

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu) [13].

I.4.2.2.3 L'agriculture

En effet, les rations des porcs, volailles et bovins sont riches en cuivre (35 à 175 ppm) et en zinc (150 à 250 ppm), que l'on retrouve exclusivement dans la boue et le fumier. Le cuivre peut aussi être apporté par des produits phytosanitaires (exemple bien connu de bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). La fertilisation peut faire ressortir les métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) de la craie phosphorée et du phospho-gypse [13].

I.4.3 Pollution par les métaux lourds

I.4.3.1 Impact sur l'environnement

Les métaux ont principalement un impact sur l'environnement. Ces éléments métalliques, présents dans les milieux aquatiques et terrestres, sont indispensables au bon fonctionnement des plantes et des animaux. Les plantes ont des niveaux élevés de métaux lourds en raison de l'utilisation de certains engrais et produits agrochimiques [14]. Il est difficile d'analyser et de prédire l'impact d'une teneur accrue en métaux lourds sur l'environnement.

I.4.3.2 Impact sur la santé

Au niveau de la toxicité, on peut résumer les principaux dangers des métaux lourds.

- Ils remplacent les minéraux essentiels.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils génèrent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils peuvent provoquer des allergies.
- Ils détruisent les cellules nerveuses [14].

Ainsi, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle

important dans ces processus biochimiques (électrolytes et processus enzymatique) la présence de métaux lourds perturbe fortement l'équilibre biochimique de nos cellules.

Tableau I.2 : Effets de certains métaux lourds sur la santé [15]

Métal	Effets sur la santé
Cadmium	Potentiel toxique élevé ; Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes ;
Chrome	Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ; Trouble dermatologiques, anémie ; Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr VI cancérigène (groupeA1 : cancer prouvé chez l'homme) ;
Nickel	Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; Composés du nickel sont cancérigènes (groupeA1) pour le nez, poumon ;
Plomb	Entraîne l'anémie forte dose ; Perturbe le système nerveux et les reins ; Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale) ;
Cuivre	Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; Lésion du foie par voie orales en période longue ;
Zinc	Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; Mais, le chromate de zinc est cancérigène

I.4.4 Les normes

Des lois et des décrets ont été votés sur la protection de l'environnement et sur l'établissement de normes, notamment concernant la concentration des métaux lourds dans les effluents industriels. L'industrialisation des pays développés et en voie développement a multiplié les unités de production qui émettent des déchets sous forme solide, liquide ou gazeuse, souvent nocifs pour l'environnement.

Le décret du 10 juillet 2003 a fixé les valeurs-limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversements industrielles chargées en métaux lourds en Algérie, tableau I.3. Alors que les pays industrialisés ont des normes de rejets à peu près équivalents à ceux de l'Algérie, Tableau I.4.

Tableau I.3 : Normes de rejets d’effluents en Algérie (Décret exécutif n°93-160, juillet 2003).

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(VI)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C(mg/l)	5	0,2	0,3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

Tableau I.4 : Normes adoptées en 1985 pour quelques pays industrialisés.

Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
C(mg/l)	5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	5	2	0,5	0,05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0,5	Belgique
	3	0,5	0,5	1	0,2	0,5	3	1	0,5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0,1	Suisse

En résumé, la contamination doit être traitée à la source, de préférence par des mesures préventives : Anticiper, prévenir, traiter, contrôler et développer sont des actions nécessaires pour lutter efficacement contre la pollution, d'autant qu'elles peuvent permettre des gains de productivité significatifs [16].

I.4.5 Le chrome

I.4.5.1 Généralités sur le chrome

Le chrome est très répandu dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes (CrO_3 , FeO), PbCrO_4 et FeCr_2O_4 . Il a été découvert à la fin du XVIII^{ème} siècle par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin dans le minerai de plomb appelé crocoïte ou chromate de plomb PbCrO_4 en Sibérie (Russie) [17]. Il existe sous deux formes : trivalent ou Cr(III) et hexavalent ou Cr(VI). La majorité du chrome provient de minerais dont le plus important et le plus abondant dans la croûte terrestre est la chromite ferreuse FeCr_2O_4 où il se trouve sous la forme trivalente. Le chrome est l'un des métaux les plus utilisés au monde : il occupe la quatrième place en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes [18].

I.4.5.2 Chimie du chrome

Le chrome est un élément chimique, son étymologie vient du grec chroma signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés. Le chrome fait partie de la série des

métaux de transition. Dans sa forme élémentaire, le chrome est un métal lustré qui résiste extrêmement bien aux agents corrodants. Sa structure électronique(Ar) 3d 5, 4s1, son rayon ionique sous la forme Cr^{3+} , 0.63 Å et sous la forme Cr^{6+} , 0.52 Å. Cette dernière forme est très réactive et n'existe pas à l'état libre. Suivant le nombre de valence, il existe de nombreux composés du chrome, les plus importants étant ceux des états II (chrome), III (chrome) et VI (chromates); l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant, seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état de chrome Cr(II) est instable et est facilement converti en l'état de chrome Cr(III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés du chrome. Les composés de chrome, quant à eux, sont très stables et sont utilisés dans de nombreux produits industriels aux applications diverses. L'oxyde de chrome et le sulfate basique de chrome sont les plus importants [19].

I.4.5.3 Propriétés physiques et chimiques

Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, insoluble dans l'eau froide ou HNO_3 concentré ou dilué [20]. C'est un métal blanc brillant, dur et cassant avec une masse molaire de 51,996 g/mol et de densité 7,2%.

I.4.5.4 Sources de contamination par le chrome

La principale raison de son rejet est ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles, parmi lesquelles on peut citer la métallurgie, la pharmacie, la production d'aciers inoxydables et réfractaires, les pigments, la préservation du bois, le tannage du cuir, etc. [20].

I.4.5.5 Utilisation du chrome

Le chrome entre dans la composition d'aciers spéciaux et d'alliages réfractaires. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Les matériaux réfractaires sont les briques et blocs en magnésite de chrome, les granules chromifères ou contenant de la chromite. Ils sont utilisés pour l'habillage intérieur des chaudières et fours fonctionnant à haute température. Le chrome est utilisé dans la fabrication de la vitamine K (dichromate de sodium). Les vitamines K1 et K3 sont principalement utilisées dans l'alimentation animale et dans les produits pharmaceutiques. On trouve du chrome dans les systèmes de refroidissement : le dichromate de sodium est utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les systèmes de refroidissement de baux en verre Les composés de chrome hexavalent ont une large gamme d'applications dans divers domaines industriels. Avant tout : les secteurs de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surface et des réfractaires. Le chrome pur est utilisé en petite quantité dans l'industrie et est principalement utilisé dans l'industrie de l'acier inoxydable et la

production d'autres alliages. Les alliages à base de chrome, tels que les superalliages (fer, zinc, nickel, molybdène), sont largement utilisés dans l'aéronautique en raison de leur capacité à conserver des propriétés mécaniques très élevées. La chromite est utilisée dans la synthèse du chromate de sodium et du bichromate de sodium, à partir desquels sont fabriqués la plupart des autres produits chimiques à base de chrome. Les sels de chrome hexavalent sont très solubles dans l'eau et sont utilisés en galvanoplastie comme acide chromique et chromates pour le traitement de surface, dans les tanneries comme fongicides, pour le traitement du bois et comme pigments de peintures très employés dans les peintures spéciales anticorrosion dans l'aéronautique [21].

I.4.5.6 Le chrome trivalent, Cr(III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable, mais ayant des propriétés chimiques plus complexe que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent a une faible affinité pour l'oxygène, celui-ci tend à former de nombreux complexes avec des ligands organiques ou non organiques [22].

I.4.5.7 Le chrome hexavalent, Cr(VI)

La forme hexavalente n'est pas une source nutritionnelle et est hautement toxique et mutagène. Les principales activités humaines qui augmentent la concentration de chrome (VI) sont les fabriques des produits chimiques, des articles en cuir, des textiles, des revêtements par électrodéposition [22].

I.4.5.8 La toxicité du chrome

Les formes trivalentes ; Cr(III) et hexavalente ; Cr(VI) ont une toxicité et effets différents sur l'organisme. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé comprennent la nécrose hépatique, la sensibilisation cutanée, le cancer du poumon et celui du chrome trivalent entraînent une inflammation massive et nécrose du tractus digestif (douleurs abdominales, nausées, vomissements diarrhées) [23].

I.4.5.9 Les procédés d'élimination du chrome

La pollution par les métaux lourds est devenue l'un des problèmes environnementaux les plus graves aujourd'hui. En tant qu'élément non biodégradable et permanent dans l'environnement ; les écologistes sont toujours à la recherche de nouveaux moyens plus performants et efficaces permettant d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles. Ces dernières années, diverses méthodes d'élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles ont été intensivement étudiées.

A- Précipitation coagulation

Elle consiste en l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïde en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floes. La précipitation consiste à éliminer le chrome sous forme d'hydroxyde par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum. Après ajustement de pH autour de la neutralité, le Cr(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en Cr(III) est donc nécessaire, et en général est effectuée par addition de SO₂ gazeux à pH bas. La précipitation peut être effectuée par l'addition de sulfure de fer. Dans ce procédé, les ions sulfure agissent comme réducteurs de forme Cr(VI), à pH alcalin, le chrome précipite sous forme d'hydroxyde. Enfin, le chrome peut être enlevé des effluents industriels ou domestiques par co-précipitation directement des ions ferreux [20].

B- Osmose inverse

Le phénomène d'osmose inverse peut être observé lorsque deux solides de concentrations différentes sont séparés par une membrane semi-perméable, l'eau s'écoule toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée, égalisant les concentrations des deux compartiments. L'application d'une pression suffisamment forte sur le compartiment contenant la solution la plus concentrée inverse ce phénomène : l'eau traverse la membrane semi-perméable du milieu concentré vers le milieu dilué. De ce fait, la membrane ne laisse pas passer les minéraux. De plus, la membrane est souvent sujette au colmatage [19].

C- Evaporation

Cette technique permet de concentrer les effluents avant de les réinjecter dans le circuit industriel. Dans cette technique, la concentration d'impuretés est évitée par des traitements préliminaires, échange d'ions, filtration, adsorption. Le prix d'exploitation de cette méthode est élevé, génère d'importantes quantités de boues toxiques qu'il est difficile à recycler [24].

D- Electrolyse

C'est un procédé de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative). La réduction de chrome se fait par un processus électro chimique qui utilise des électrodes de fer et un courant électrique pour générer des ions Fe(II) qui réduit le Cr(VI) en Cr(III). Le pH étant maintenu autour de la neutralité, les ions Fe(III) et Cr(III) précipitent sous forme d'hydroxydes.

E- Electrolyse

Il s'agit d'un procédé de séparation membranaire basé sur le transport sélectif d'ions. C'est-à-dire la séparation des ions d'un liquide placé entre deux membranes semi-perméables en présence d'un champ électrique. Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice greffée de groupements fonctionnels. Selon la nature de ces groupes, on distingue les membranes cationiques et les membranes anioniques [24].

F- Adsorption

Les formes chimiques du Cr(III) et du Cr(VI) peuvent être éliminées de la solution par adsorption sur du charbon actif en grains ou en poudre. Le Cr(VI) est réduit à la surface du carbone et le Cr(III) résultant s'adsorbe beaucoup plus que le Cr(VI).

En plus du charbon actif, de nombreuses autres substances ayant une forte affinité pour le chrome peuvent être ajoutées aux eaux usées. C'est le cas de la terre, de la tourbe, de l'argile ou des zéolithes, peu coûteuses et disponibles dans n'importe quelle proportion [25].

I.6 Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés principalement par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels.

Chapitre 2 : Généralité sur l'adsorption

II.1 Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement bien adapté à l'élimination d'une grande variété de composés toxiques dans l'environnement. Principalement utilisé pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, des molécules fluides (gaz ou liquides) appelées adsorbats se fixent sur des surfaces solides appelées adsorbants.

II.2 Définition

De manière générale, l'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) à leur surface de manière plus ou moins réversible. Le solide acquiert alors des propriétés de surface (hydrophobicité ou hydrophilie) qui modifient facilement l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [26].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettant de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [27].

II.3 Les différents types d'adsorption

II.3.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface de l'adsorbant d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type van der Waals [26].

Point de vue énergétique, La physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 kcal.mol^{-1} . Elle correspond à un processus réversible et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface de l'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires du produit adsorbé [27].

II.3.2 Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation de liaisons chimiques covalentes entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport à la première, la chimisorption se caractérise par une énergie d'adsorption de l'ordre de (2 kcal.mol^{-1} à $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption bien spécifiques. [27]. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface de l'adsorbant est chimisorbée, tandis que les autres couches (si présentes) sont retenues par

physisorption. Il convient également de noter que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'utilisation de catalyseurs solides. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prépondérant dans la cinétique des réactions chimiques.

II. 4 Phénomène et cinétique d'adsorption

II.4.1 Phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus qui se déroule suivant quatre étapes successives, figure II.1 :

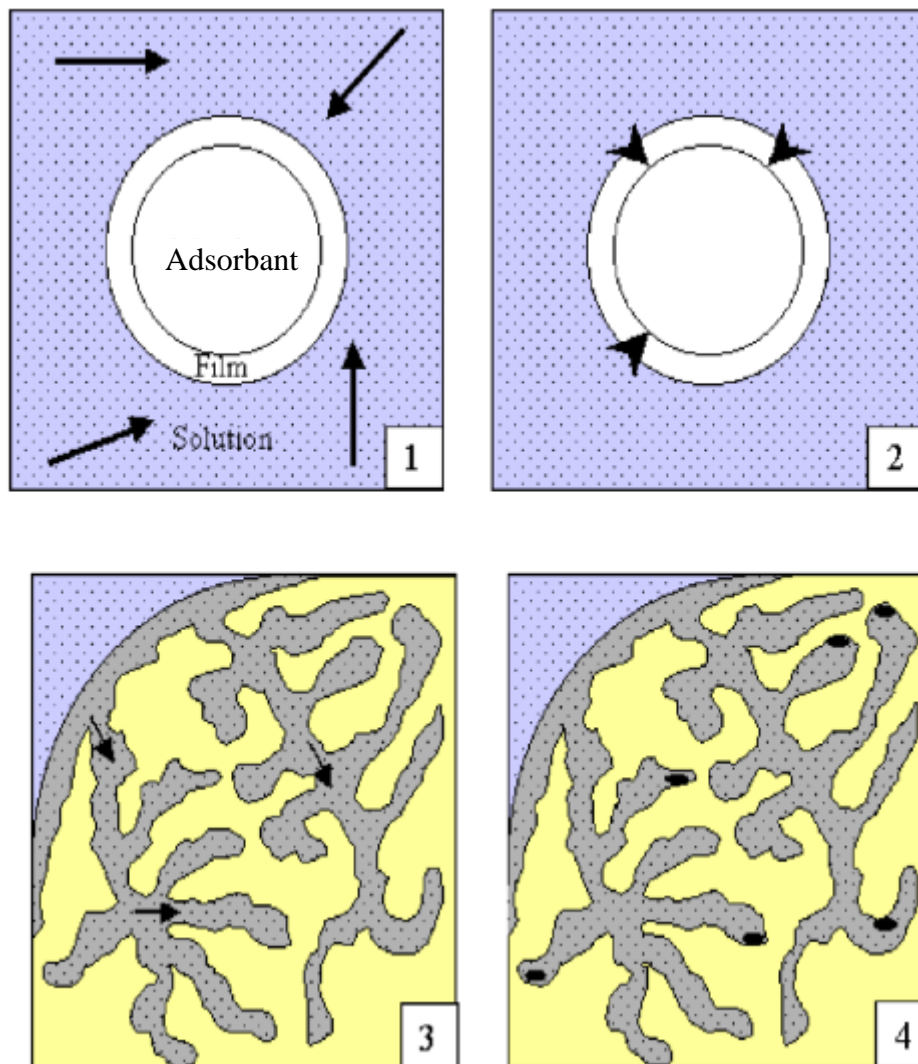


Figure II.1 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif en grain [28].

- Transfert de l'adsorbant de la couche externe d'hydratation vers l'interne (très rapide).
- Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact de l'adsorbant (rapide).

- Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- Adsorption dans le micro pores (très rapide).

II.4.2 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs qui sont généralement liés à l'adsorbant, adsorbat ou les conditions opératoires dont les plus importants sont :

II.4.2.1 Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **La surface spécifique :** La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption. La surface spécifique augmente en conséquence [29].
- **La porosité :** La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.
- **La polarité :** Les adsorbants peuvent être classés comme suit : Adsorbant apolaire de haute affinité pour les substances non polaires (charbon, graphite, talc, etc.) et adsorbants polaires, qui ont une affinité pour les substances polaires adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. (le gel de silice, argiles).

II.4.2.2 Facteurs caractérisant l'adsorbat

L'adsorption est également affectée par la structure chimique du soluté. Les types d'adsorbats dans le processus d'adsorption sont décrits par les règles suivantes [29] :

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.

Un adsorbat polaire aura plus d'affinités pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé.

II.4.2.3 Facteurs liés aux conditions opératoires

pH : Le pH est un paramètre clé dans le phénomène d'adsorption car il détermine la solubilité de l'adsorbat dans l'eau et sa mobilité, affectant l'adsorption [30].

Température : Lorsque la température diminue, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente généralement [31].

Concentration : L'adsorption de ces substances ou ions accroît avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat dans la solution. Cependant, cette augmentation n'est pas proportionnelle à cette concentration.

Le temps de contact : Il détermine le pourcentage d'éléments adsorbés, un temps de contact long favorise l'adsorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Cependant, les rendements d'adsorption maximaux sont généralement atteints après des temps de contact relativement courts [32].

II.5 Capacité d'absorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'un adsorbant à une température donnée. De nombreux paramètres doivent être pris en compte aussi bien pour l'adsorbat (taille moléculaire, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, composition, etc.) [33].

Généralement, elle peut être exprimée par l'expression relationnelle suivante (II.1) :

$$Q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V. \quad (\text{II.1})$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : volume de la solution (litre).

m : masse du support (g).

L'efficacité d'élimination d'un composé noté R% est donnée par (II.2) :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{II.2})$$

II.6 Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption dépend du transfert d'espèces à l'interface liquide-solide, là où se situe toute résistance au transfert de matière. La cinétique d'adsorption est un

important paramètre indicateur des performances de l'adsorbat. Il permet d'estimer la quantité de polluants adsorbés dans le temps. La cinétique fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert du soluté de la phase liquide à la phase solide. Les équilibres d'adsorption peuvent suivre des modèles, tels que : le modèle de Lagergren (modèle du premier ordre), le modèle cinétique du second ordre, etc. [34]

II.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique du pseudo-premier ordre exprimé par la relation (II.3) :

$$dq/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

Avec,

k_1 (min^{-1}) : Constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-premier ordre.

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

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

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire (II.4) [29] :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2,303).t \quad (\text{II.4})$$

Le tracé du graphe $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t nous permet de déterminer la constante de vitesse k_1 et d'en déduire la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (théorique).

II.6.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Afin de se rapprocher le plus possible du mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [35-36] ont choisi un modèle cinétique du second ordre. Les modèles de pseudo-second ordre suggèrent la présence d'une chimisorption, comme l'échange d'électrons entre les molécules adsorbées et l'adsorbant solide. Donnée par la formule (II.5) :

$$dq/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

L'intégration de cette équation donne la forme linéaire (II.6) :

$$t/q_t = 1 / (k_2 \cdot q_e) + (t / q_e) \quad (\text{II.6})$$

Avec :

q_t (mg/g) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t .

q_e (mg/g) : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min) : Temps.

k_2 (g.min/ mg) : Constante de vitesse.

II.7 Isotherme d'adsorption

Les systèmes adsorbant/adsorbat ne fonctionnent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent caractérisés par un comportement isotherme. Une isotherme d'adsorption est une courbe empirique traçant l'évolution (masse ou volume) d'un substrat d'adsorption (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (phase liquide) ou de la pression (phase gazeuse). Ils sont généralement exprimés en termes d'équations mathématiques non cinétiques issues d'expériences menées dans des réacteurs statiques. Ils permettent essentiellement [32] :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface du support par le substrat,
- D'identifier le type d'adsorption qui peut se produire,
- De sélectionner l'adsorbant optimal pour la rétention de l'adsorbat.

II.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

En 1940, l'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs (Brunauer, Emmet et Teller) a permis de proposer cinq types d'isothermes qui sont :

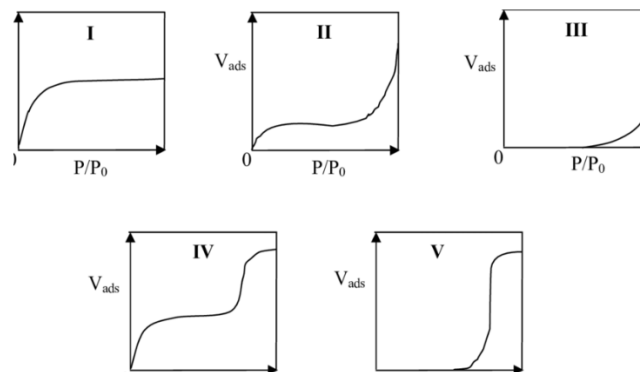


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption [35].

Isotherme de type I : Ce type d'isotherme implique la formation de monocouches physiquement ou chimiquement adsorbée ou chimisorbée sur des solides non poreux ou microporeux de diamètres inférieurs à 25\AA .

Isotherme de type II : C'est le type le plus courant, selon Brunauer, Emmet et Teller (BET), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire suivie de la formation de couches multimoléculaires d'épaisseur indéterminée. [33].

Isotherme de type III : Cette isotherme est relativement rare, indiquant la formation des couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Elle traduit un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et une interaction adsorbat-adsorbat relativement forte.

Isotherme du type IV : Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches d'adsorbat consécutives sur la surface solide lorsque l'interaction entre les molécules d'adsorbat et la surface solide est plus forte que l'interaction entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les points d'adsorption de la deuxième couche ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est presque terminée [36].

Isotherme du type V : Reflète la présence d'interactions intermoléculaires importantes (Interactions fortes entre adsorbats) alors que les interactions entre adsorbats et solides sont faibles [36].

II.7.2 Modélisation des isothermes

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination de la capacité maximale et dans la détermination du type d'adsorption qui devrait se produire. Par conséquent, la courbe d'isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impureté en solution. Elle est la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de la relation non cinétique $Q_e = f(C_e)$. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

II.7.2.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été proposée en 1918, il repose sur les hypothèses ci-dessous [29] :

- Les solides adsorbants ont une capacité d'adsorption finie (q_m).
- Tous les sites sont identiques.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une monocouche.

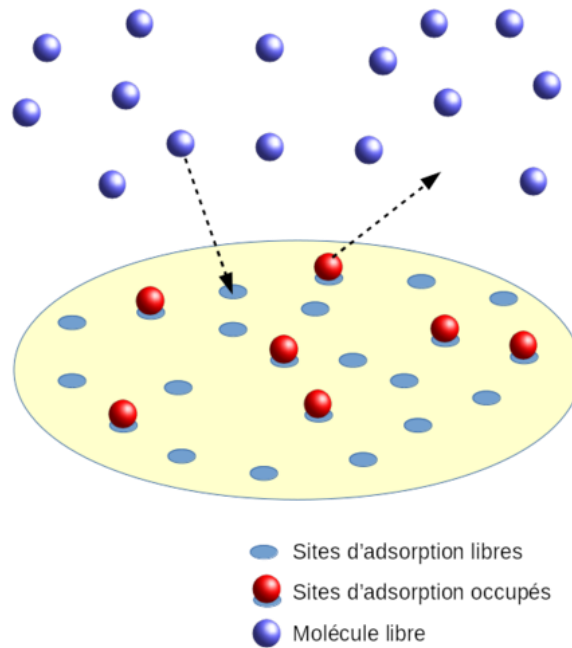


Figure II.3 : Modèle d'adsorption de Langmuir

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (II.7) :

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

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

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

Pour de petites quantités de solutés adsorbés, le terme $(K_L \cdot C_e)$ peut être bien inférieur à 1 et est ignoré. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration d'équilibre en adsorbats dans la phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot k_L \cdot C_e \quad (\text{II.8})$$

Le terme $(K_L \cdot C_e)$ est bien supérieur à 1 lorsque la quantité de soluté adsorbé est importante. Cela signifie que q_e tend vers q_m .

De plus, la linéarisation de l'équation de l'isotherme de Langmuir donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.9})$$

II.7.2.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich (1906) est utilisé lorsque plusieurs monocouches d'adsorption peuvent se former sur une surface et que des sites hétérogènes avec différentes énergies de liaison sont présents. Il est également couramment utilisé pour décrire la chimisorption de composés organiques sur du charbon actif à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux usées [29].

Ce modèle est exprimé par la formule empirique suivante (II.10) :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

K_F : Capacité d'adsorption (L/g).

n : Intensité d'adsorption.

Où K_F et $1/n$ sont des constantes de Freundlich représentant l'intensité et la capacité d'adsorption. Cette formule est exploitée sous forme linéaire par l'équation suivante (II.11) :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.11})$$

Si $1/n > 1$, il y a une forte adsorption (adsorption favorable).

$1/n < 1$, l'adsorption est faible

II.8 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un processus thermique :

-Endothermique si $\Delta H^\circ > 0$

-Exothermique si $\Delta H^\circ < 0$

Le type d'adsorption étudié peut être connu à partir de la valeur de ΔH° , qui est calculée à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz [37].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{II.13})$$

$$K_c = C_0 - C_e / C_0 \quad (\text{II.14})$$

D'après II.12 et II.13 on obtient :

$$\ln K_c = -\Delta G^\circ / RT = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / RT \quad (\text{II.15})$$

Où :

K_c : Constante d'équilibre.

ΔG° : l'enthalpie libre (kJ/mol).

ΔH° : L'enthalpie (kJ/mol).

ΔS° : L'entropie (J/mol.K⁻¹)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule.mole⁻¹. K⁻¹).

II.9 Les adsorbants

Les solides utilisés comme adsorbants ont une structure microporeuse bien développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants de nature organique (végétale ou animale) ou minérale sont utilisés en pratique. Ils peuvent être utilisés tels quels ou après un traitement d'activation visant à augmenter la porosité [38]. Les principaux adsorbants utilisés dans l'industrie sont le charbon actif, la zéolithe, le gel de silice, l'alumine activée, dont les propriétés sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [39].

Adsorbant	Surface spécifique(m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbonactif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

II.10 Conclusion

L'adsorption est l'opération physique de séparation des mélanges, qui permet à une espèce d'être éliminée par une autre espèce de la phase gazeuse ou liquide dans laquelle elle réside. L'adsorbant sous forme solide est généralement du charbon actif mais d'autres matériaux ont été développés. Dans ce chapitre, nous avons revu les différentes techniques de modélisation des phénomènes d'adsorption qui permettent de mieux le comprendre.

Chapitre 3 : Matériels et Méthodes

III.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de définir les moyens matériels et les méthodes utilisés au niveau du laboratoire pédagogique, ainsi que les produits chimiques, la verrerie et les instruments utilisés dans cette étude. Par ailleurs, la méthode expérimentale employée pour préparer le bio-sorbant et les protocoles analytiques correspondant aux techniques expérimentales en batch utilisés pour étudier l'adsorption des métaux lourds seront décrits en détail.

III.2 Matériau précurseur au bioadsorbant

L'arachide est une plante annuelle de la famille des légumineuses, elle produit des fleurs jaunes qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés «cacahuètes ». La coque d'arachide est le principal déchet obtenu après décorticage de l'arachide, qui peut être utilisé comme un combustible domestique dans certains pays en croissance. La coque d'arachide est un produit essentiellement cellulosique et constitue une bonne matière pour la production furfural. Elle peut servir à la fabrication des planches d'agglomérés utilisés en menuiserie et des briquettes de combustibles. L'utilisation des coques d'arachides en tant qu'adsorbant naturel pour l'élimination des métaux lourds a été développée au cours des dernières années. C'est à la lumière des résultats obtenus par d'autres chercheurs que ce travail a été entrepris [40]. Ce présent travail porte sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude de l'efficacité de l'adsorbant élaboré à partir des coques d'arachide sur l'élimination des ions de chrome hexavalent dans une solution aqueuse.

III.2.1 Préparation de l'adsorbant

Les arachides ont été achetées dans un magasin d'alimentation générale dans la ville de Guelma. Les coquilles d'arachide ont été séparées du fruit puis grossièrement réduit à la main.

III.3 Réactifs et matériels utilisés

Les différents produits et dispositifs utilisés sont rassemblés dans les tableaux suivants :

III.3.1 Produits chimiques utilisés

Les différents produits utilisés sont de grade analytique. Ils ont été utilisés tel quel sans aucune purification.

Tableau III.1 : Produits chimiques utilisés

Composé	Formule chimique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Pureté %	Producteur
Chromate de potassium	K ₂ CrO ₄	194,2	99%	FLUKA
Acide nitrique	HNO ₃	63,01	100%	MERCK
Acide chlorhydrique	HCl	36,456	37%	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de soude	NaOH	40	98%	SIGMA-ALDRICH

III.3.2 Matériels utilisés

La verrerie conventionnelle du laboratoire a été utilisée en plus de simples dispositifs. Ils sont tous rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau III.2 : Matériels utilisés

Verrerie/matériel	Dispositif/instrument	Appareils
Pipettes graduées (5, 10 et 25ml) ; Bêchers 50ml ; fioles jaugées 100ml ; erlenmeyers ; Entonnoir borosilicate ; verre de montre ; cristallisoir ; Papier filtre ; Spatule ; Barreaux magnétiques ; flacons commerciaux.	Balance analytique de marque KERN PCB ; Des agitateurs thermiques à vitesse d'agitation réglable de marque PSELECTA ; Une étuve de marque HERAEUS ; Un pH-mètre de marque NAHITA MODEL903 ; Thermomètre électronique.	Spectrophotomètre d'absorption atomique (AANALYST 400 PERKINELMER)

III.4 Préparation des solutions métalliques

Pour faire l'étude de l'adsorption des métaux lourds, nous avons préparé une solution mère de chrome (VI) de concentration C= 50mg/L. Cette dernière a été préparée en dissolvant une quantité de chromate de potassium dans l'eau distillée. Etant donné que cette solution est trop concentrée, des solutions filles ont été préparées par dilution de la solution mère. Ainsi, nous avons obtenu des solutions filles avec les concentrations suivantes : 5mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 30mg/L, 40mg/L.

III.5 Protocole expérimental pour l'étude d'adsorption

Dans ce travail, une étude complète de l'adsorption des cations de chrome (VI) sur les coquilles d'arachides a été réalisée en batch. Cette méthode consiste à réaliser des essais dont le principe est de mettre en contact une certaine quantité d'adsorbant dans un dispositif avec une certaine quantité de solution contenant l'espèce polluante (dans notre cas le Cr (VI)). Pour favoriser l'adsorption, le système est mis sous agitation pendant une certaine durée et dans des conditions expérimentales strictement définies. Les deux phases sont ensuite séparées par filtration. La concentration des éléments cibles (Cr (VI) dans le filtrat est quantifiée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

III.5.1 Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur les coques d'arachides

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption des coques d'arachides pour les ions métalliques du chrome(VI), nous avons décidé d'optimiser les conditions opératoires suivantes :

- temps de contact,
- dose de l'adsorbant,
- concentration initiale en métal,
- pH,
- température.

Les procédures expérimentales de ces évaluations suivent la même méthodologie. Ainsi, 1g de coque de cacahuète broyé est mis en contact avec 20ml de la solution du chrome (VI) qui a une concentration précise dans un bécher à une température bien déterminée. Le tout est mis sous agitation à 200 tr/min, ensuite séparé par filtration. Les filtrats obtenus sont acidifiés (quelques gouttes d'acide nitrique), puis conservées jusqu'au dosage par absorption atomique.

III.5.2 Effet du temps de contact

Pour étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption des cations métalliques, on mélange 20 ml de la solution du chrome (VI) (50mg/l) avec 1g d'adsorbant. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min pendant différents temps variant de 1min à 24h avec une température qui varie entre (12°C et 16°C). A la fin on filtre et on conserve le filtrat jusqu'à analyse par SAA.

III.5.3 Effet de la dose

Pour étudier l'influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption des cations métalliques, on a mélangé différentes masses (0,01g – 1g) d'adsorbant dans 20 ml de la solution du chrome (VI) (50 mg/L). L'agitation est assurée durant 90 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 200 tr/min. Pour cette expérience, la température a été maintenue à l'ambiante (12-16°C). Ensuite la solution aqueuse a été séparée du biosorbant par filtration et conservé jusqu'à analyse par spectroscopie d'absorption atomique.

III.5.4 Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration sur l'efficacité d'adsorption, 1g d'adsorbant a été introduit, suivi de 20 ml de la solution de chrome (VI) à différentes concentrations (5mg/l, 10mg/l, 20mg/l, 30mg/l, 40mg/l, 100mg/l). Le mélange est agité à 200 tr/min pendant 90 minutes à la température ambiante. Lorsque l'équilibre est atteint, les échantillons sont filtrés puis stockés jusqu'à analyse par SAA.

III.5.5 Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité d'adsorption, 1g d'adsorbant a été introduit, suivi de 20 ml de la solution de chrome (VI) à différents pH compris entre 3,94 et 10,37. Le mélange est agité à 200 tr/min pendant 90 minutes à la température variant de (12 à 16°C). Le pH du milieu est ajusté par addition de gouttes de HCl et/ou NaOH. Lorsque l'équilibre est atteint, les échantillons sont filtrés puis stockés jusqu'à analyse par SAA.

III.5.6 Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption des métaux lourds, 20 ml de solution du chrome (VI) (50 mg/L) ont été mélangés avec 1g d'adsorbant (coques d'arachides) et agités à 200tr/min pendant 30minutes à différentes températures (12, 20, 25 et 30°C), en utilisant un bain-marie pour maintenir la température constante pendant le temps de contact. Enfin, les échantillons sont filtrés et stockés jusqu'à analyses par SAA.

III.6 Méthode d'analyse

Pour ce travail, nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) pour mesurer le filtrat (surnageant).

III.6.1 Spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS)

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé était le type AAnalyst 400 Perkin Elmer au laboratoire de recherche d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM) de l'université 8 Mai 1945 Guelma. C'est le spectrophotomètre le plus courant pour l'air-acétylène atomisé à la flamme. Il est conçu de façon à permettre l'analyse de divers éléments et sa température est d'environ 2300°C. C'est une technique d'analyse très précise et largement utilisée.

III.6.2 Principe de fonctionnement

La technologie centenaire est basée sur l'absorption de l'énergie des atomes de vapeur libre sous forme de lumière d'une longueur d'onde spécifique, qui se met dans un état excité. Ainsi, les atomes libres sous forme de vapeurs monoatomiques sont capables d'absorber un rayonnement spécifique. C'est pour cela qu'une lampe à cathode creuse du même type que l'élément à analyser est utilisée. L'absorbance de ce faisceau est directement proportionnelle à la concentration de l'analyte. De plus, la loi de Beer-Lambert établit une relation directe entre l'absorbance d'un échantillon et la concentration de l'élément qu'il recherche [16].

$$A = k.l.C = \log(I_0/I) \quad (III.1)$$

Avec:

A : Absorbance

K : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.

l : trajet optique (cm).

C : concentration (mol/l).

I_0 : Intensité initiale.

I : Intensité finale.

L'analyse nécessite une courbe d'étalonnage. En effet, avant de passer l'échantillon, on mesure l'absorbance d'une solution étalon dont on connaît la concentration de l'élément recherché. Par conséquent, en utilisant plusieurs solutions étalons de concentrations connues, il est possible de tracer l'absorbance en fonction de la concentration de l'élément. Plus tard, lorsque nous analysons l'échantillon, l'appareil se réfère à cette courbe d'étalonnage pour extrapoler et indiquer la concentration de l'élément que nous recherchons. Pour une analyse efficace et précise, la courbe d'étalonnage doit couvrir la plage de concentration, y compris la

concentration de l'échantillon. Lorsque la concentration de l'échantillon est supérieure à la valeur supérieure de la courbe d'étalonnage, on procède à la dilution de l'échantillon [41].



Figure III.1 : Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer(L.A.I.G.M).

Dans l'AAS appelé flamme (figure III.1), l'échantillon est aspiré à travers un fin capillaire, ce qui se fait à l'aide d'un gaz (air) ou d'un oxydant. Le capillaire transporte la solution dans le nébuliseur, dont le travail est de créer un aérosol de la solution avec les gouttelettes les plus petites possibles. L'aérosol est mélangé avec de l'air et du carburant supplémentaires (le plus souvent de l'acétylène) dans une chambre de pré-mélange. C'est ce mélange qui va atteindre le fond du brûleur (très allongé) puis dans la flamme laminaire où va se produire l'atomisation. L'évaporation du solvant se produit dans la flamme, la fusion, suivie de l'évaporation du composé métallique, et enfin la dissociation moléculaire libérant des atomes qui peuvent absorber [42].

III.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous décrivons l'approche expérimentale et les matériaux et méthodes utilisés pour l'étude d'adsorption du chrome (VI) sur les coques d'arachides.

Chapitre 4 : Résultats et discussions

IV. 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, l'adsorption du chrome a été étudiée en faisant varier les paramètres opératoires suivants : le pH, la dose d'adsorbant, la concentration initiale, le temps de contact et la température. L'analyse du filtrat a ensuite été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique. La modélisation des isothermes, l'étude cinétique et thermodynamique du processus d'adsorption ont été étudiées également.

IV.2 Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption du chrome

IV.2.1 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact biosorbant/solution de chrome sur l'adsorption du chrome hexavalent a été déterminé et les résultats sont représentés sur la figure IV.1.

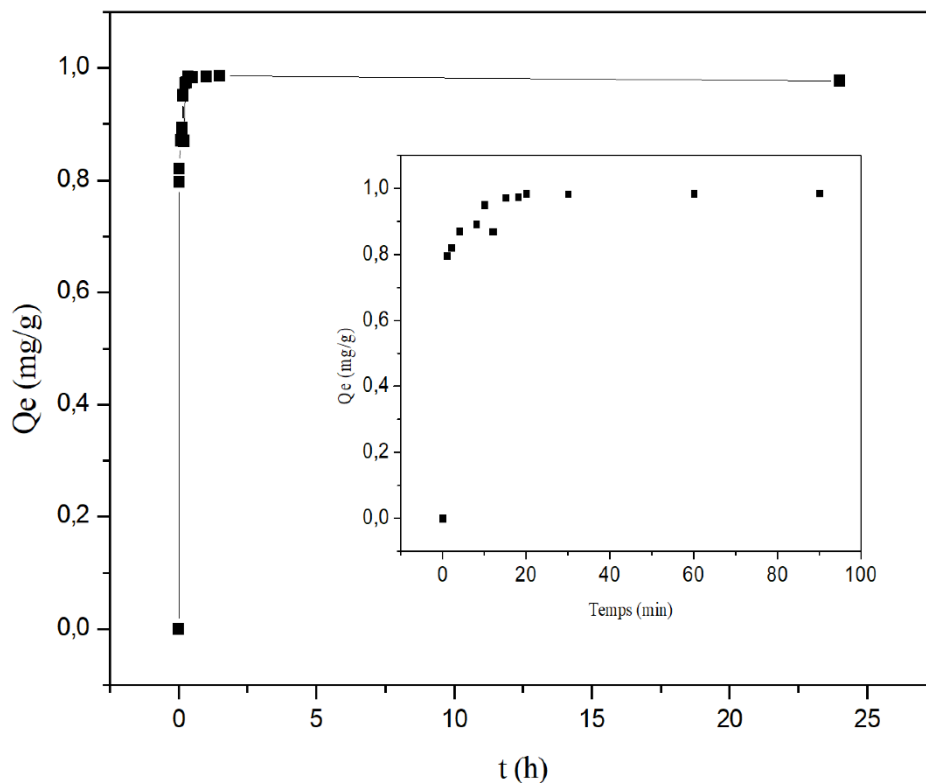


Figure IV.1 : Effet du temps sur l'adsorption du chrome (VI) (m : 1g, V = 20mL, C_0 : 50mg/L, T : 14 ± 2 °C).

D'après cette figure, on observe une augmentation rapide de la capacité d'adsorption au cours des quinze premières minutes, suivie d'une étape d'adsorption plus lente jusqu'à 90 minutes et reste quasiment constante au-delà de ce temps de contact. La capacité d'adsorption atteinte est

de 0,985 mg/g pour un temps de contact de 90 min. Au cours des 90 premières minutes, l'augmentation de la capacité d'adsorption est due à l'occupation rapide des sites d'adsorption vacants à la surface du biosorbant. Au-delà de ce temps de contact, les sites d'adsorption commencent à être saturés et de ce fait, l'adsorption décélère. Sur la base de ces résultats, un temps de contact de 90 min a été considéré comme un temps d'équilibre et optimal pour les études cinétiques d'adsorption du chrome.

IV.2.2 Effet de la dose

L'effet de la dose sur le processus d'élimination du chrome (VI) est également considéré comme l'un des paramètres les plus importants qui doit être optimisé. Afin d'évaluer l'effet de la dose sur l'efficacité d'adsorption du Cr(VI), des expériences ont été réalisées et les résultats sont présentés dans la Fig IV.2. L'essai a été réalisé sur un mélange de 20 mL d'une solution du chrome (VI) de concentration 50 mg/L avec une masse d'adsorbant qui varie entre 0,01 g – 1g.

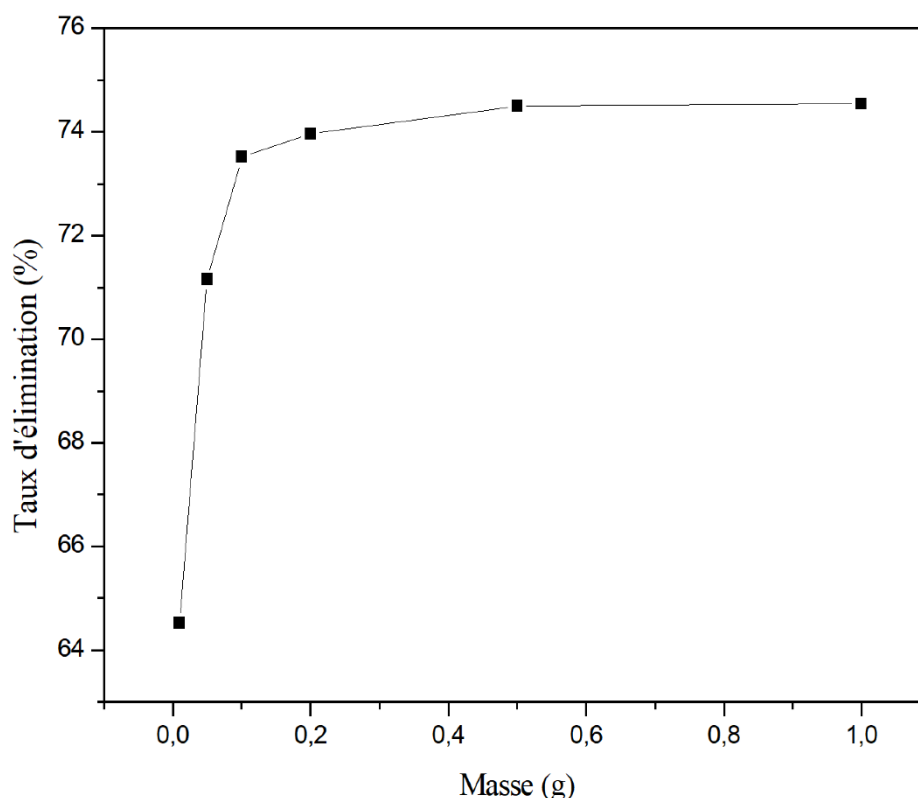


Figure IV.2 : Effet de la dose sur le taux d'élimination du chrome (VI) (m : varie entre 0,01g – 1g, V : 20mL, C₀ : 50mg/L, t : 90 min, T : 14 ± 2 °C).

On constate que le taux d'élimination (R) varie entre 64,52% et 74,54% lorsqu'on varie la quantité d'adsorbant de 0,1 à 1g. Le taux d'élimination du Cr(VI) augmente rapidement en fonction de la quantité d'adsorbant pour atteindre une valeur quasi constante à partir de 0,1g de coque de cacahuètes. Il est évident que plus la quantité de biosorbant est grande, plus ce dernier pourra adsorber les cations de chrome. Cependant, il paraît qu'une quantité aussi faible que 0,1g est suffisante pour éliminer 74,54 % de la quantité totale de chrome. Ce résultat est encourageant car il signifie qu'une solution aqueuse à une concentration aussi élevée en cations Cr(VI), peut en être débarrassée de ces cations à près de 75%. Ce qui équivaut à utiliser 1 kg de coques de cacahuètes pour 250 L de solution chargée en Cr(VI) à une concentration de 50mg/L.

IV.2.3 Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr(VI), des expériences ont été réalisées et les résultats obtenus sont illustrés dans la Fig IV.3. L'expérience a été réalisée avec un mélange de 20 mL de différentes concentrations de la solution de chrome (VI) additionné d'une masse de 1g de coques de cacahuètes broyées. La concentration du chrome a été variée de 5 à 100 mg/L.

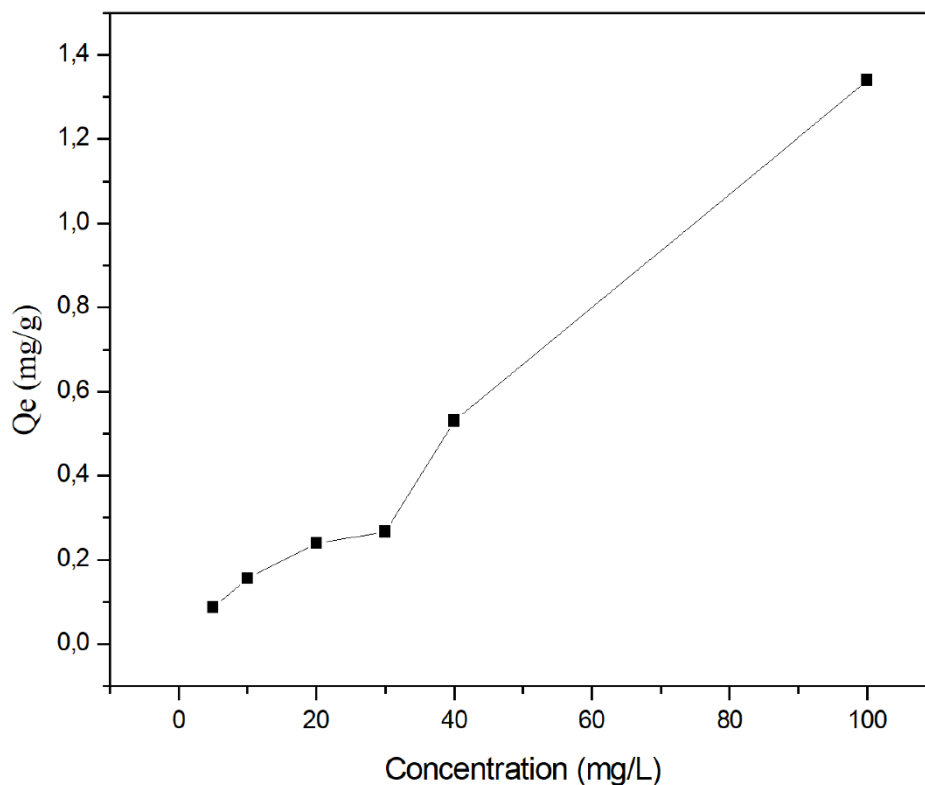


Figure IV.3 : Effet de la concentration de la solution aqueuse sur la capacité d'adsorption du chrome (VI) (m : 1g, V : 20mL, C₀ : varie entre 5 et 100 mg/L, t : 90 min, T : 14 ± 2 °C).

On remarque que la capacité d'adsorption des ions du chrome (VI) sur les coques de cacahuètes augmente en fonction de la concentration initiale. Ce résultat est en accord avec ceux rapporté par la littérature [30]. Cette allure de la courbe est reliée au rapport entre les sites d'adsorption qui se trouve à la surface du biosorbant et la quantité de Cr(VI) dans la solution aqueuse. Pour les faibles concentrations en chrome, les ions métalliques ne peuvent pas atteindre tous les sites d'adsorption. Alors que lorsque la concentration augmente, le gradient de concentration favorise l'adsorption de ces ions sur les sites présents sur la surface du bioadsorbant.

IV.2.4 Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle majeur dans l'adsorption des ions métalliques sur la surface de l'adsorbant. Afin d'évaluer l'effet du pH sur l'efficacité d'adsorption du Cr(VI), des expériences ont été réalisées et les résultats sont présentés dans la Fig IV.4. Les essais ont été

réalisés sur un mélange de 20 mL d'une solution du chrome (VI) de concentration 50 mg/L, d'une masse de 1g d'adsorbant avec un pH qui varie entre 3,94 et 10,37.

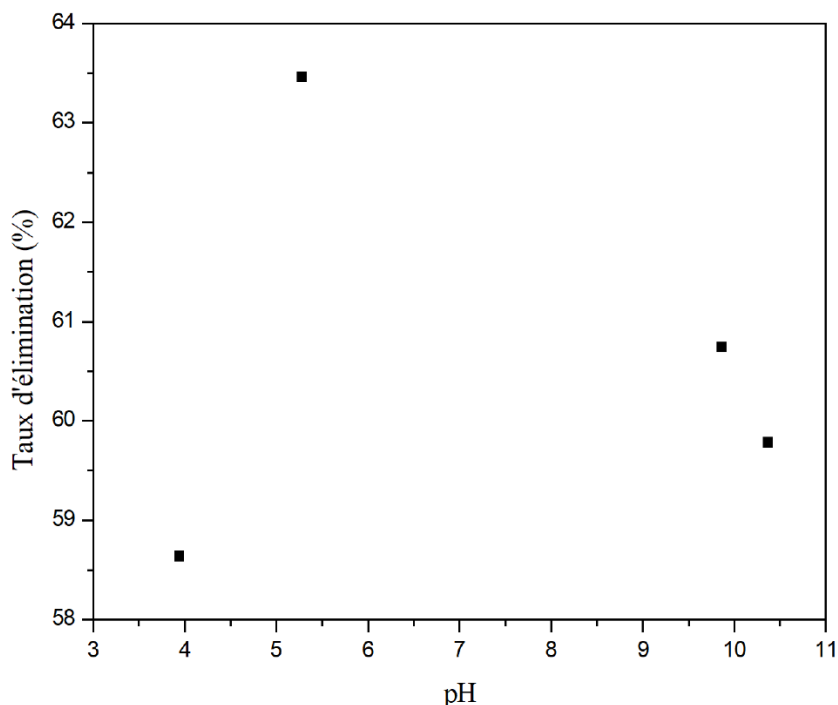


Figure IV.4 : Effet du pH sur le taux d'élimination du chrome (VI) (m : 1g, V : 20mL, C₀ : 50mg/L, t : 90 min, T : varie entre 14 ± 2 °C)

On remarque que le taux d'élimination des cations de chrome (VI) est faible au pH = 3,94 puis augmente pour atteindre une valeur maximale à pH = 5,28. Pour les solutions basiques, le taux d'élimination est très petit. A priori, l'adsorption est plus favorable en milieu acide qu'en milieu basique. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés par la littérature [30].

IV.2.5 Effet de la température

La figure IV.5 montre l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions du Cr (VI). L'effet de la température a été étudié dans l'intervalle de 12-30°C. Les manipulations ont été réalisées sur un mélange de 20 mL d'une solution du chrome (VI) de concentration 50 mg/L et d'une masse de 1g d'adsorbant.

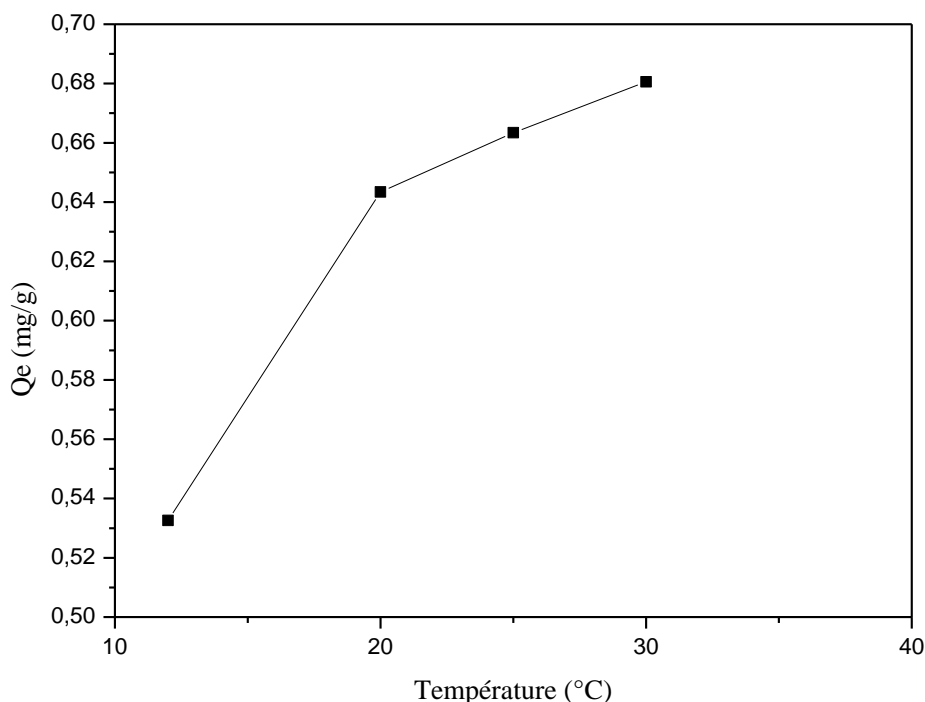


Figure IV.5 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome (VI) ($m : 1\text{g}$, $V = 20\text{mL}$, $C_0 : 50\text{mg/L}$, $t : 90\text{min}$, $T : \text{varie entre } 12 \text{ et } 30^\circ\text{C}$).

On remarque que la capacité d'adsorption augmente en fonction de la température. L'agitation thermique pourrait être responsable de l'amélioration de la biosorption des ions de chrome. Cependant, il est intéressant de noter qu'il n'existe qu'une légère augmentation de la capacité d'adsorption entre 20°C et 30°C . De ce fait, on déduit que l'augmentation de la température n'est pas nécessaire pour ce phénomène d'adsorption car elle est économiquement défavorable et n'est pas facile à mettre en œuvre.

IV.3 Etude des isothermes d'adsorption

Pour élucider le phénomène d'adsorption des ions du chrome (VI) sur les coques d'arachides, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour comprendre le mécanisme d'adsorption. En général, l'isotherme d'adsorption fournit des informations sur l'amélioration de l'adsorbant, décrivant l'affinité et l'énergie de liaison et la capacité d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbant [30]. De plus, les isothermes peuvent fournir des informations sur le mode d'adsorption (adsorption monocouche ou multicouche).

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du chrome (VI) sur la capacité d'adsorption des coques d'arachides a été étudié dans un intervalle de concentration initiale (5-30mg/L). L'isotherme d'adsorption construit à une température variant entre 12 et 16°C est représentée sur la figure IV.6.

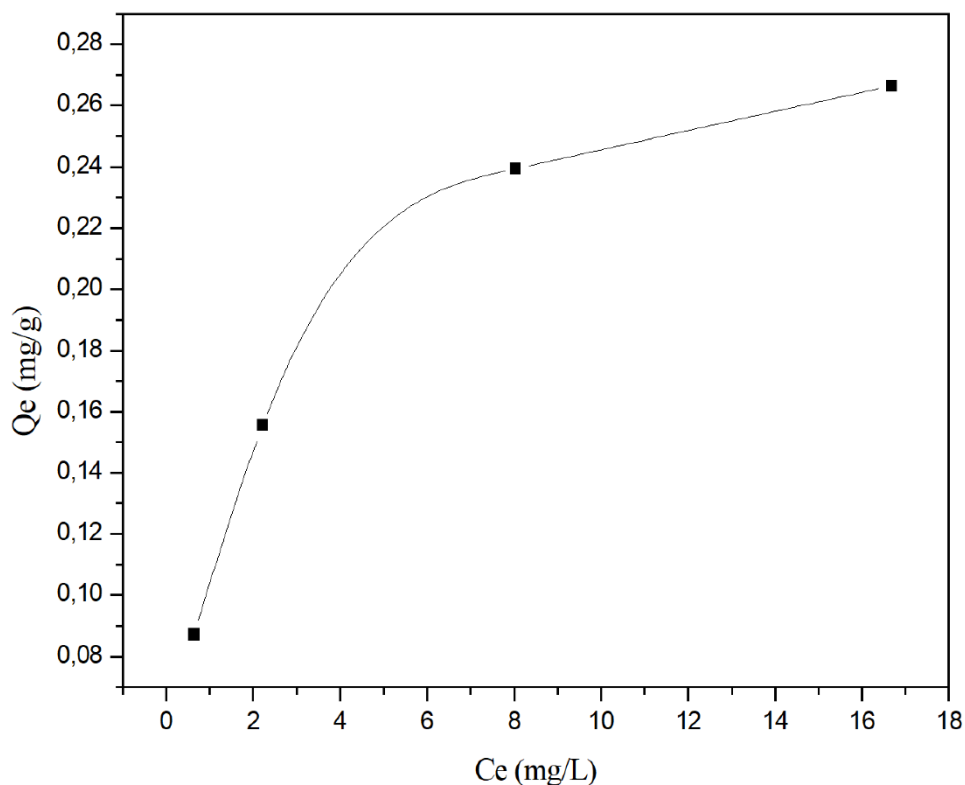


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur les coques d'arachides.

D'après la figure VI.6, l'isotherme d'adsorption du chrome (VI) montre une forme en L selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant. La capacité maximale d'adsorption est de 0,2664 mg/g.

IV.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour décrire ces isothermes d'adsorption et de nombreux modèles ont été développés pour caractériser les processus mis en jeu. Les résultats expérimentaux ont été analysés selon deux modèles différents : Langmuir et Freundlich. Les différentes isothermes d'adsorption du chrome sont représentées graphiquement sur les figures ci-dessous.

IV.3.1.1 Modélisation de l'isotherme de Langmuir

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption construite à la température ambiante pour des concentrations variant de 5 (mg/L) à 30 (mg/L) en utilisant le modèle de Langmuir, figure IV.7, montre une relation linéaire entre C_e/Q_e en fonction de C_e .

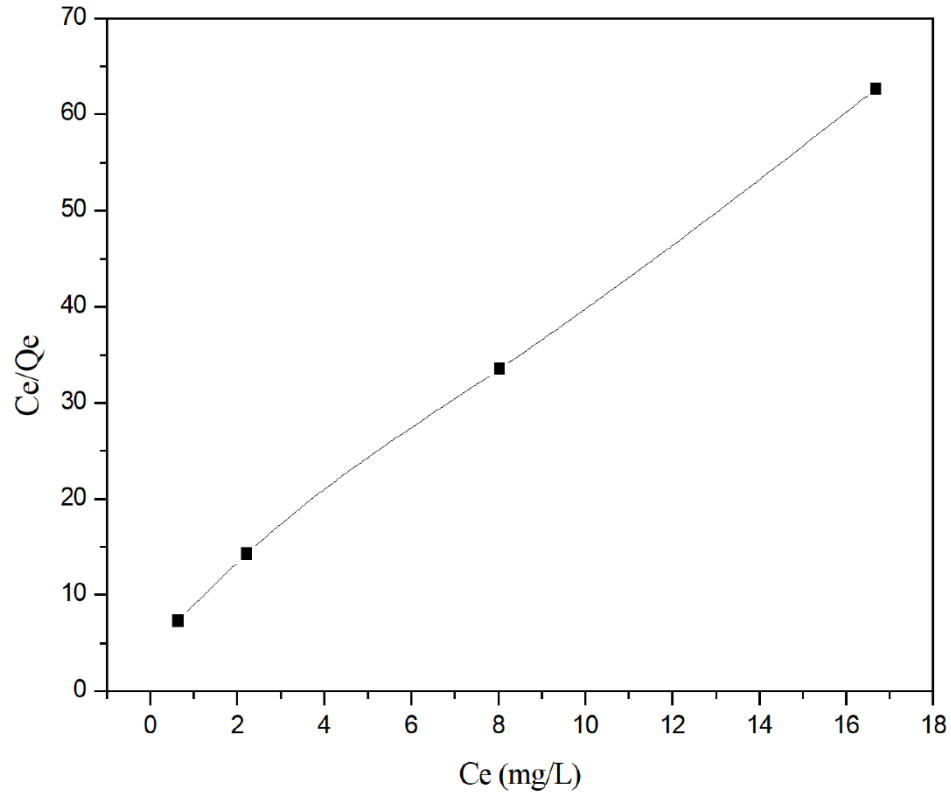


Figure IV.7 : Modèle de Langmuir

L'ajustement linéaire des données expérimentales suivant le modèle de Langmuir montre un coefficient de détermination de 0,99965 et une équation linéaire de la forme :

$$C_e/Q_e = 1,0237 C_e + 0,19798 \quad (\text{IV.1})$$

IV.3.1.2 Modélisation de l'isotherme de Freundlich

Les résultats expérimentaux ont été également analysés en utilisant le modèle de Freundlich, figure IV.8.

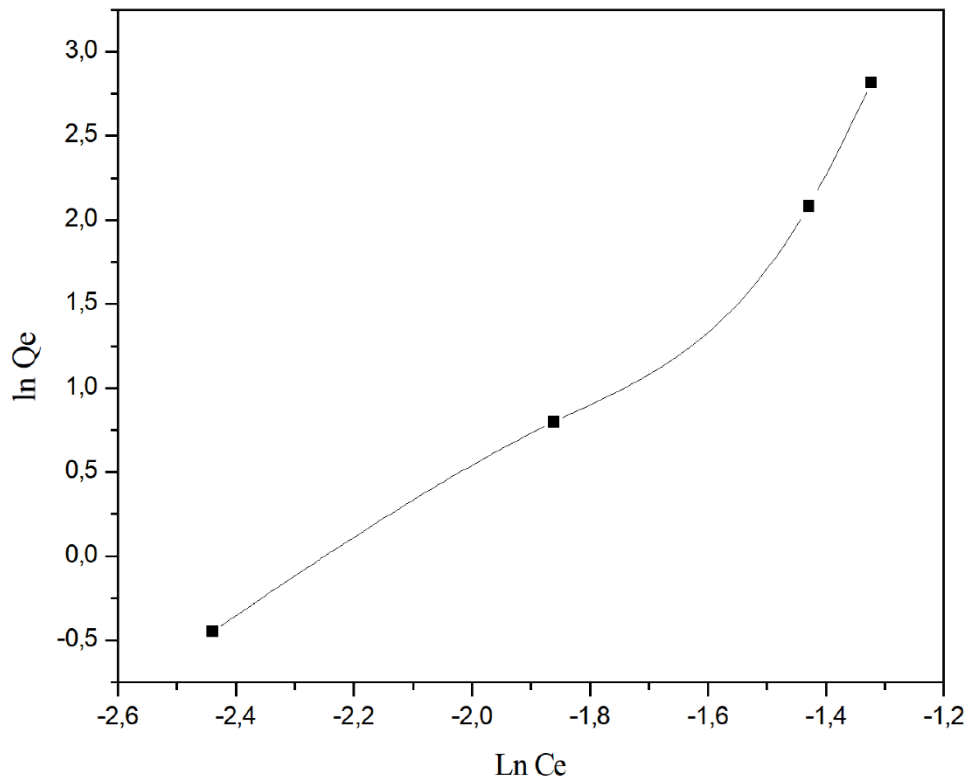


Figure IV.8 : Modèle de Freundlich

D'après la figure précédente, on remarque que pour obtenir un ajustement linéaire, il faut réduire le nombre de points expérimentaux. Ainsi, nous avons obtenu un coefficient de détermination de 0,98581 et une équation linéaire de la forme :

$$\ln Q_e = -2,21891 + 0,34752 \ln C_e \quad (\text{IV.2})$$

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du chrome sur les coques d'arachides ont été évalués à partir des isothermes et des valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour les différents modèles listés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Résultats de la modélisation des isothermes pour les différents modèles.

Modèle	Paramètre d'adsorption		
Modèle de Langmuir	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L	R^2
	0,3281	1,7462	0,99965
Modèle de Freundlich	n	K_F (mg.g ⁻¹) (l.g ⁻¹) ^{1/n}	R^2
	0,34752	0,1087	0,98581

D'après les résultats nous pouvons observer que le modèle de Langmuir possède la plus grande valeur du coefficient de corrélation par rapport à l'isotherme de Freundlich, ceci indique que l'adsorption des cations du chrome (VI) sur les coques d'arachides est une adsorption monocouche.

IV.4 Etude cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée selon, entre autres, les modèles cinétiques suivants :

IV.4.1 Cinétique du pseudo-premier ordre

Le tracé de $\ln(q_m - q_t)$ en fonction du temps donne une droite avec une pente négative qui a pour équation $y = -1,2054 - 0,2511x$ et un coefficient de corrélation $R^2 = 0,96701$.

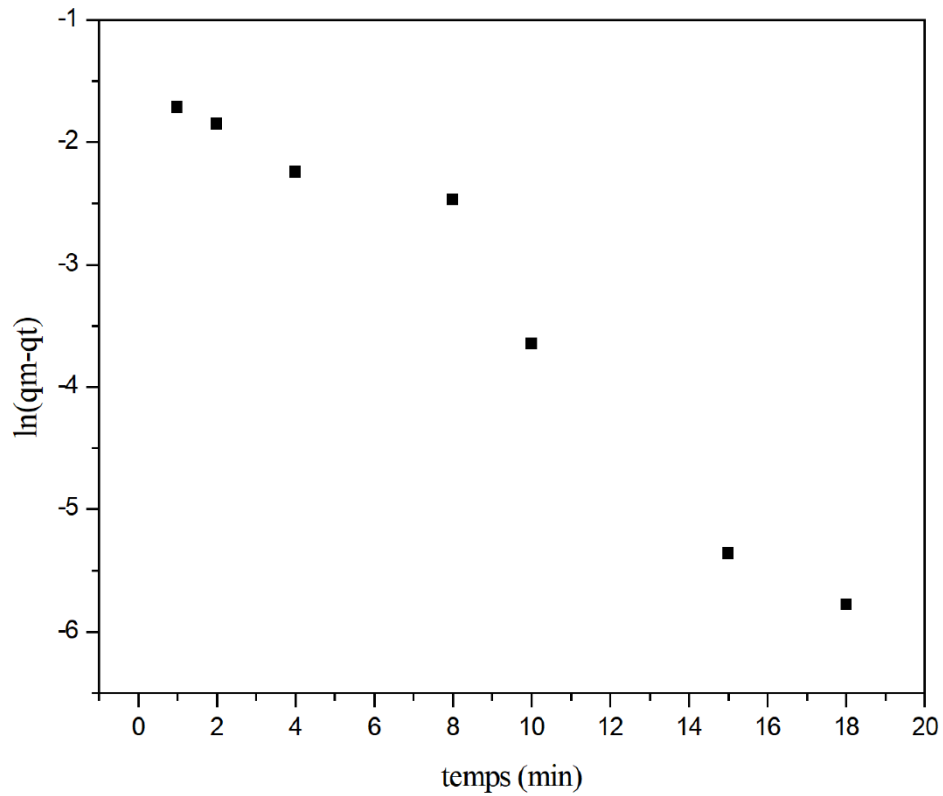


Figure IV.9 : Modèle cinétique d'ordre 1

IV.4.2 Cinétique du pseudo-second ordre

Pour modéliser la cinétique du pseudo-second ordre, nous avons tracé t/qt en fonction du temps, figure IV.10.

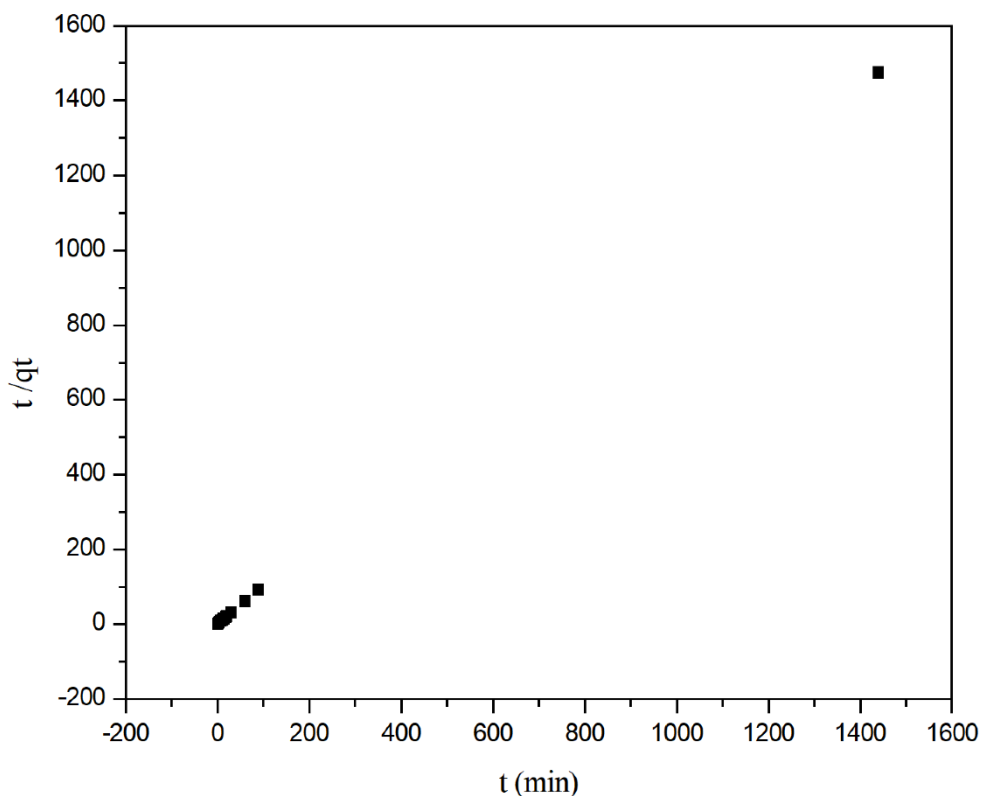


Figure IV.10 : Modèle cinétique d'ordre 2

L'ajustement linéaire des résultats obtenus donne une droite qui a pour équation :

$$t/qt = 1/k_2 \cdot q_e^{-2} + 1/q_e (t)$$

Ainsi, la comparaison des courbes obtenues par modélisation selon les deux modèles cinétiques (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) montrent que la cinétique d'adsorption du chrome sur les coques d'arachides peut être modélisée selon le modèle du pseudo-second ordre.

Les résultats liés à l'étude cinétique d'adsorption pour la détermination des paramètres de ces modèles cinétiques sont dans le tableau IV.2. Nous avons calculé les paramètres des différents modèles cinétiques basés sur les graphiques.

Tableau IV.2 : Cinétique d'adsorption du chrome sur les coques d'arachides.

Modèles cinétiques	Paramètre	Valeurs
Pseudo-premier ordre	Q_e (mg/g)	0,29957
	K_1 (min)	0,25211
	R^2	0,96701
Pseudo-second ordre	Q_e (mg/g)	0,97768
	k_2 (g/mg/min)	5,29380
	R^2	0,9998

Les résultats obtenus dans le tableau IV.2, nous confirme que le modèle du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption des cations du chrome (VI) sur les coques d'arachides.

IV.5 Etude thermodynamique d'adsorption

A partir des résultats expérimentaux obtenus, les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption sont calculés à différentes température à l'aide des deux équations (II.12 et II.15). Les valeurs de la variation de l'énergie de Gibbs (ΔG°) de la réaction peuvent être déterminées à partir de l'équation (II.13). En outre, les valeurs de la variation d'enthalpie standard (ΔH°) et de l'entropie standard (ΔS°) sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ (figure IV.11).

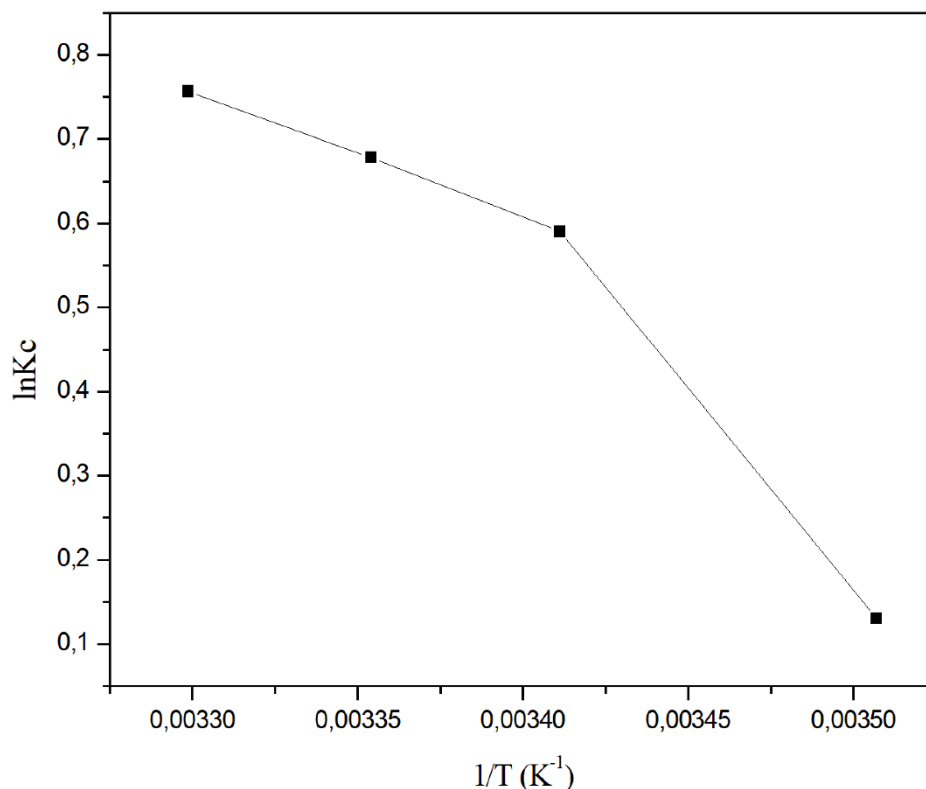


Figure IV.11 : Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du Cr(VI).

Les paramètres thermodynamiques calculés sont résumés dans le tableau IV.3. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) indiquent que le processus d'adsorption des cations du chrome (VI) est spontané et faisable.

A partir du tableau IV.3, on peut remarquer que l'augmentation de la température (de 12°C à 30°C) s'accompagne d'une diminution de la valeur de l'énergie libre (de -0,3095 à -1,9067 kJ/mol). Les résultats montrent que le processus d'adsorption est favorisé avec l'augmentation de la température. La valeur positive de ΔH^0 montre que le phénomène d'adsorption est endothermique.

Tableau IV.3 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du chrome sur les coques d'arachides.

Température (K)	Paramètre thermodynamique		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.k ⁻¹)
285,15	-0,3095	25,0742	89,550
293,15	-1,4383		
298,15	-1,6818		
303,15	-1,9067		

IV.6 Conclusion

L'étude d'adsorption des cations du chrome (VI) à partir des solutions aqueuses a été effectuée sur les coques d'arachides. Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption des cations du chrome (VI) dont le pH, la dose d'adsorbant, la concentration initiale, le temps de contact et la température on permit d'atteindre une capacité d'adsorption de 0,3281 mg/g d'adsorbant. L'étude thermodynamique a montré que le phénomène d'adsorption est spontané et faisable.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le présent travail concerne l'utilisation des coques de cacahuètes pour l'adsorption des cations de Cr(VI) en solution aqueuse.

L'étude de l'élimination des ions de chrome par adsorption sur les coques de cacahuètes a montré qu'on obtient le maximum de capacité d'adsorption si l'adsorption se faisait dans les conditions opératoires suivantes : temps de contact : 90 min, pH : 5,28, dose d'adsorbant (0,5 g L⁻¹), concentration initiale : 100 mg L⁻¹ et température : 30 °C. Les données isothermes à l'équilibre étaient en bon accord avec le modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale Q_{\max} de 0,328 mg g⁻¹ à 25 °C. Les résultats de l'étude cinétique ont révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit mieux les données d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant la courbe de Van't Hoff. L'énergie de Gibbs (ΔG°) varie de -0,3095 à -1,9067 kJ mol⁻¹. L'enthalpie relative au phénomène d'adsorption a révélé que l'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ = 25,0742$ kJ mol⁻¹) alors que la variation de l'entropie était positive ($\Delta S^\circ = 89,55$ kJ mol⁻¹K⁻¹), révélant une bonne affinité du matériau pour les cations de chrome hexavalent. En résumé, le processus d'adsorption de Cr(VI) sur les coques de cacahuètes est favorable, spontané et endothermique.

Les résultats obtenus sont très prometteurs car ils permettent d'envisager les coques de cacahuètes en tant que biosorbant pour le Cr(VI). L'intérêt principal étant l'utilisation d'un déchet agricole, disponible et sans modification pour l'élimination des cations de chrome à moindre coût. Des études ultérieures permettront certainement d'éclaircir les mécanismes impliqués dans l'adsorption.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Brahim, M. Abdesslem Hassen, Rafael Borja. Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds, J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 ,1995.
- [2] Jeng H. (2007), Encyclopedia of Cancer and Society. Ed. Graham Colditz. , Los Angeles : Sage Publications Inc. 2: 695-697.
- [3] Nsikak Benson, (2008), Encyclopedia of Global Warming and Climate Change. Ed. S. Philander. Vol 3. Thousand Oaks. CA : Sage Publications Inc .3:813-817.
- [4] K. Djamel Belaid, S. Kacha (2012), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Revue des Sciences de l'Eau, 24, 131-144.
- [5] Yang M, Sañudo-Wilhelmy (1998), SA. Earth and Planetary Science Letters, Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary : interannual and seasonal variability. 160:403–418.
- [6] Wen L-S, Santschi P, Gill G, et al (1999). Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. Marine Chemistry. 63:185–212.
- [7] Roberts Stephen M., Munson John W., Lowney Yvette W. et Ruby Michael V (2007), Relative oral bioavailability of arsenic from contaminated soils measured in the cynomolgus monkey. Toxicological sciences. 95(1) : 281–288.
- [8] Recherches Google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement. <http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf>. 14 décembre 2007.
- [9] J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.
- [10] R. MOREL. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).
- [11] M. DIETRICH. Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, conférence, l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.
- [12] N. ZABAT. Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturelles traités. Thèse de Magister. Université d'Annaba, 2000.
- [13] R. KOZLOWSKI, L. GRABOWSKA. Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte, www. Chanvre-info.ch, le 08/10/2003.

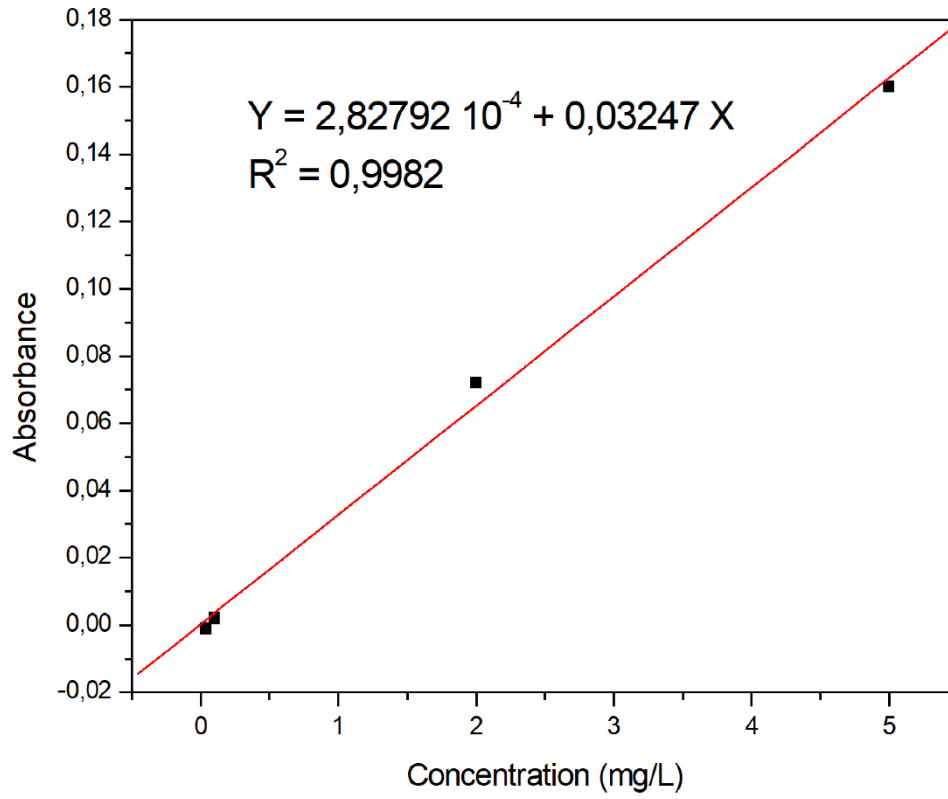
Références bibliographiques

- [14] S. P. SINGH, L.Q.MA, W.G. HARRIS (2001) Heavy metal interactions with clay : Sorption and desorption behavior. *J. Environ. Qual.* 30 : 1961-1968.
- [15] GALSOMIES L. Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).
- [16] Tizaoui K. (2013). Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Thèse de Magister. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [19] Risikesh Thakur, G. D. Sharma, B. S. Dwivedi, S. K. Khatik, Jr. of *Industrial Pollution Control*, 23 (2) (2007) 209-215.
- [18] M. E. Losi, C. Amrhein, W. T. Frankenberger Jr, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13 (1994) 1727-173.
- [19] D.S Flett. *Solution purification. Hydrometallurgy*, (1992) 327-344.
- [20] J.F Chiffolleau, *Le Chrome en milieu marin, IFREMER N°8, France*, (1994).
- [21] Exposition au chrome hexavalent, INERIS, (2020).
- [22] D. Rai, J. M. Zachara, L. E. Eary, D. C. Girvin, D. A. Moore, C. T. Resch, B. M. Sass, R. L. Schmidt, *Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, EA-4544*(1986).
- [23] A. K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza Tavera, S. Avudainayagam, *Environment International*, 31 (2005)739-753.
- [24] D.Benedetto, *Dossier SAM, Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés. Centre SPIN. Ecole des mines de Saint-Etienne*, (1997).
- [25] R.Desjardins. *Le traitement des eaux. Ecole Polytechnique, Montréal*, (1997).
- [26] R.Desjardins, 1990, El Azzouzi, 1999, Arias et coll, 2002.
- [27] El Azzouzi , 1999 , Rachidi , 1994 , Mechrafi , 2002.
- [28] L. Amirouche, *Etude de pouvoir de sorption du cuivre II et zinc II et des poly phénol par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. U. Tizi-Ouzou Mémoire de Magister* (2010).
- [29] Zen S. (2016). *Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. Thèse de Doctorat. Université 8 mai 1945 de Guelma.*

Références bibliographiques

- [30] Khelifi O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 –Guelma.
- [31] Schweitze P.A. (1997). Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineering. Section 1.3. Editions McGraw- Hill. 3em Edition.
- [32] Bounafi K. (2020). Elimination du nickel (II) par un (charbon activé noix de pêche). Mémoire de Master. Université Mohamed Khider – Biskra
- [33] Fardjaoui N.E. (2018). Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine). Thèse de Doctorat. Université 8 mai 1945 – Guelma.
- [34] J.R Weber and J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, journal of sanitary Engineering Division, American society civil Engineering, V 89 (SA2) (1963) 31.
- [35] L. Nkolaiev et E. Brounina chimie physique.
- [36] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2eme Edition revue et améliorée de l'école polytechnique de Montréal (1997).
- [37] Saifi F.Z., Naimi H. (2019). Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des métaux lourds sur des Zéolites Na-Y. Mémoire de Master. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [38] Wauquier J.-P. (1998). Procédés de séparation, le raffinage du pétrole. Editions TECHNIP, vol.2.
- [39] Sun L.M., Meunier F. (2007). Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur.
- [40] Belacel R, Seddiki Houria. (2022). Etude de l'adsorption de Bleu de Méthylène sur les coquilles d'arachides et sur nanocomposite préparé à partir de ces coquilles. Mémoire de Master. Université A.M. OULHADJ-Bouira.
- [41] Essalhi I., Benahcene I. (2020). Adsorption compétitive des métaux. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 – Guelma.
- [42] Péré J.P. (1999). Techniques spectroscopiques en biochimie analytique : Centre Régionale de Documentation Pédagogique d'Aquitaine, 150p. Biologie et technique.

ANNEXES

Courbes d'étalonnage (Absorption atomique)**Figure A1 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI)**

ملخص ملخص

يركز هذا العمل على دراسة امتزاز الكاتيونات Cr (VI) من المحاليل المائية على قشور الفول السوداني المستخدمة دون أي تعديل. أظهرت النتائج أن امتصاص Cr (VI) هو الأمثل في ظل الظروف التالية: وقت التلامس: 30 min، Hp : 5,28 ، جرعة الممتزات: g1 درجة الحرارة: 30°C و التركيز الأولي 100 mg/l: أظهرت متساويات الامتزاز اتفاقاً مع نموذج لانجمير الذي يكشف عن امتزاز أحادي الطبقة لكاتيونات الكروم (VI) على سطح قشور الفول السوداني. تشير الدراسة الحركية إلى أن نموذج الرتبة الثانية مناسب جيداً للبيانات الحركية. كما تم تقييم المعلمات الديناميكية الحرارية، ووجدنا أن عملية الامتزاز كانت مجدية وتلقائية وممتصة للحرارة. النتائج التي تم الحصول عليها مرضية للغاية لأنها تعزز استخدام المخلفات الزراعية دون أي تعديل للتخلص من كاتيونات الكروم (VI) السامة.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption des cations Cr(VI) à partir de solutions aqueuses sur des coques de cacahuètes utilisées sans aucune modification. Les résultats ont montré que l'adsorption du Cr(VI) est optimale dans les conditions suivantes : temps de contact : 30 min, pH : 5,28, dose d'adsorbant : 0,5g, température : 30°C et concentration initiale : 100mg/l. Les isothermes d'adsorption ont montré une concordance avec le modèle de Langmuir qui révèle une adsorption en monocouche des cations Cr(VI) sur la surface des coques de cacahuètes. L'étude cinétique indique que le modèle du pseudo-second ordre convenait bien aux données cinétiques. Les paramètres thermodynamiques ont également été évalués, nous avons trouvé que le processus d'adsorption était faisable, spontané et endothermique. Les résultats obtenus sont très satisfaisants car ils promeuvent l'utilisation d'un déchet agricole sans aucune modification pour l'élimination des cations toxiques de Cr(VI).

Abstract

This work focuses on the study of the adsorption of Cr(VI) cations from aqueous solutions on peanut shells used without any modification. The results showed that Cr(VI) adsorption is optimal under the following conditions : contact time : 1min à 24h, pH : 3,94-10,87, adsorbent dose :(0.1-1g), temperature: (12, 20, 25 et 30°C) and initial concentration: (5mg/l, 10mg/l, 20mg/l, 30mg/l, 40mg/l, 100mg/l). Adsorption isotherms showed agreement with the Langmuir model which reveals a monolayer adsorption of Cr(VI) cations on the surface of peanut shells. The kinetic study indicates that the pseudo-second order model well-fitted the kinetic data. The thermodynamic parameters were also evaluated, we found that the adsorption process was feasible, spontaneous and endothermic. The obtained results are very satisfactory because they promote the use of agricultural waste without any modification for the elimination of toxic Cr(VI) cations.