

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de L'Ingénieur

Résumé de Thèse de Doctorat

Présenté par :

AKSAS HAMOUCHE

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie de L'Environnement

**TITRE : ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE
L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR L'UTILISATION
DES ADSORBANTS NATURELS**

Devant le jury composé de :

Mr BENRACHEDI	KHALED	Professeur	U.M.B.B	Président
M^{me} BELHANECHÉ	NAIMA	Professeur	E.N.P	Examinatrice
Mr SELATNIA	AMAR	Professeur	E.N.P	Examineur
Mr AFFOUNE	ABED	Professeur	U.Guelma	Examineur
M^{me} CHEMANI	HALIMA	M.C	U.M.B.B	Examinatrice
Mr LOUHAB	KRIM	Professeur	U.M.B.B	Rapporteur

Année Universitaire 2012/2013

Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier le potentiel d'utilisation de matériaux naturels (mélange homogène de noyaux de dattes et de grignons d'olives) issus de l'activité d'agriculture pour le traitement des eaux usées, chargées en polluant métallique : le chrome.

Ces deux matériaux ont été activés chimiquement par l'acide phosphorique, en les mélangeant à différents pourcentages, afin d'obtenir une solution solide homogène et d'améliorer leur capacité adsorptive.

Une caractérisation des adsorbants obtenus s'est avérée primordiale. Ainsi toute une gamme d'analyses physico-chimiques a été effectuée dont : la fluorescence X et la spectroscopie IRTF.

L'adsorption des ions du chrome est étudiée en milieu dispersé (batch) et dynamique (colonne) à la fois sur les matériaux pur et à l'état du mélange à différentes proportions, composées d'une quantité fixe en noyaux de dattes fixe, et des quantités du grignon d'olive variées.

Les résultats d'adsorption du chrome montre : qu'elle est maximale à un pH =5.6, croit avec la température et avec la concentration initiale du chrome dans la solution. Le modèle de Langmuir simule mieux les isothermes d'adsorption du chrome que d'autres modèles étudiés. Voyant l'hétérogénéité de l'adsorbant obtenu à partir du mélange de deux matériaux, le modèle de D-R est étudié et a donné une capacité d'adsorption considérable. Les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) ont été évalués de même que les paramètres cinétiques. La réaction d'adsorption du Cr suit incontestablement une loi cinétique d'ordre 2. Le processus d'adsorption semble cependant contrôler par la diffusion intra particulaire. Les essais de désorption ont démontré que les adsorbants (mélange du grignons d'olive et noyaux de dattes), peuvent être employés pour plusieurs cycles (trois) d'adsorption élution sans perdre leur capacité d'enlèvement du chrome.

Les paramètres d'adsorption en colonne (débit d'alimentation, la hauteur du lit, concentration initiale..) et les systèmes mathématiques ont été étudié, et donnent des résultats assimilables à ceux obtenus expérimentalement.

Finalement, il s'avère que l'adsorption du chrome, augmente avec l'augmentation du taux du grignon d'olive dans le mélange d'adsorbant (grignon d'olive et noyau de date).

Mots clés : Adsorption, Chrome, Désorption, Isotherme, Colonne, adsorbants naturels

Abstract

This study aims to investigate the potential use of natural materials (homogeneous mixture of date pits and olive stone) from the farming activity for the treatment of wastewater loaded metal pollutant: chromium.

Both materials were chemically activated with phosphoric acid while mixing in different proportions to obtain a homogeneous solid solution and improve their adsorptive capacity.

Characterization of adsorbents obtained has been crucial. And a range of physicochemical analysis was performed including: X-ray fluorescence and FTIR

spectroscopy.

The adsorption of chromium ions is studied in a dispersed medium (batch) and dynamic (column) on both pure materials and the state of the mixture in different proportions, composed of a quantity of fixed date stone, and quantities of pomace varied.

haracterization of adsorbents obtained has been crucial. The adsorption of chromium is maximal at low pH ($pH = 5.6$) and increases with temperature. The Langmuir model better simulates the adsorption isotherms of chromium than other models studied. Seeing the heterogeneity of the adsorbent obtained from the mixture of two materials, the DR model is studied and gave a considerable adsorption capacity. The thermodynamic parameters (AG , ΔH and ΔS) were evaluated as well as kinetic parameters. The adsorption reaction of Cr follows a kinetic law clearly of order 2. The adsorption process seems controlled by intra-particle diffusion. Mathematical systems adsorption column, have been studied and yield results comparable to those obtained experimentally.

Key words: Adsorption, isotherm, natural adsorbents, desorption, column .

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى التحقيق في احتمال استخدام المواد الطبيعية (خليط متجانس من نواة الزيتون و نواة التمر) كامتزازات لمعالجة مياه الصرف من الملوثات المعدنية: مثل الكروم.

تم تنشيط كيميائيا المواد المختلطة (نواة الزيتون و نواة التمر) مع حامض الفوسفوريك للحصول على مادة صلبة متجانسة وتحسين قدرتها الإمتزازية. وكان توصيف الممتزازات حاسم. وأجريت مجموعة من التحليلات الفيزيائية والكيميائية ومنها: الأشعة السينية المسح الضوئي المجهر الالكتروني.

يتم دراسة امتزاز أيونات الكروم في وسط باتش (دفعة) والديناميكية (عمود) على كل من نواة الزيتون ونواة التمر لوحدها ثم على مواد مكونة من خليط بنسب مختلفة،

وكان توصيف الممتزازات حاسم. الحد الأقصى لامتزاز الكروم كان في (درجة الحموضة = 5.6)، وتزداد مع الزيادة في درجة الحرارة. نموذج لانجميور أفضل الأيسوثرم لامتصاص الكروم من النماذج الأخرى التي شملتها الدراسة. ونظرا لعدم تجانس الممتزازات المتحصل عليها من مزيج من اثنين من المواد، قمنا بدراسة نموذج الـ D-R وأعطى قدرة امتصاص كبيرة. وجرى تقييم المعلمات الحرارية (ΔH , ΔG) و ΔS)، وكذلك المعلمات الحركية. رد فعل امتصاص الكروم يتبع القانون الحركية بوضوح من النظام 2.

وفي الاخير قمنا بدراسة عملية الامتزاز بواسطة عمود امتصاص وتسفر عن نتائج مماثلة لتلك التي تم الحصول عليها تجريبيا.

كلمات البحث: الامتزاز، نواة الزيتون، نواة التمر، الايزوترم، دفعة، العمود

DEDICACE

- A vous mon très cher papa, je dédie cette thèse qui traduit un long travail que j'ai mis à terme pour vous et grâce à vous. Oui papa, c'est vous qui m'avez appris à avoir confiance en moi et à aller toujours de l'avant dans les études. Oui papa, vous m'avez aidé en m'ouvrant toutes les portes du bien et en me protégeant de tout mal.

Aujourd'hui papa, tu n'es plus là pour voir la réalisation de mon travail, vous êtes parti tout en pensant à moi, mais vous êtes présent en moi, dans mon cœur et dans chacune de ces pages. Aujourd'hui, si j'en suis arrivée à ce stade, c'est grâce à Dieu et à vous en suivant tous vos précieux conseils qui sont restés gravés dans ma mémoire à jamais.

Merci papa pour tout, et là où vous êtes j'espère que vous vous reposez en paix.

- *A ma défunte mère qui j'aurai souhaité qu'elle soit présente ce jour là*
- *A ma femme qui a porté avec moi le poids des difficultés avec tout ce qu'elle pouvait, tout en pensant à moi.*
- *A ma petite fille « MARIA »*
- *A toute ma famille et ma belle famille*
- *A Mon directeur de la thèse pour son abnégation*
- *A Tous mes proches de près où de loin.*
- *Tous les enseignants de mon cursus scolaire.*
- *A Tous mes amis.*

REMERCIEMENTS

Ce n'est pas difficile de remercier tous ceux qui ont participé de près où de loin à ce travail, mais les formules sont nombreuses et les expressions ont toujours été pour moi difficile, en raison d'une certaine sensibilité personnelle. Je commencerais par remercier le **tout puissant** qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour achever ce travail.

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse Mr **K. LOUHAB**, professeur à l'université de Boumerdes pour ses bonnes orientations et ses bons conseils.

J'exprime ma gratitude à Mr le professeur K. BENRACHEDI pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury de cette Thèse de doctorat.

Je remercie vivement Mme N. BELHANECHÉ, professeur à l'ENP de s'être intéresser à ce travail et pour sa participation au jury.

Je remercie également Mr A. SELATENIA, professeur à l'ENP d'avoir accepter d'être membre de jury de cette thèse.

Je remercie Mr A. AFFOUNE, Professeur à l'université de Guelma pour son honorable présence parmi les membres de jury de cette thèse.

Ma reconnaissance à Mme **chemani. H**, Maître de conférence à l'université de Boumerdes d'avoir accepter d'être membre de jury.

Mes remerciements vont également à tous les membres du personnel de laboratoire ORGM et INPED de Boumerdes et surtout Messieurs **TAMY** chef de laboratoire (ORGM) et **BOUKOUBAL** chef de département plastique (INPED).

Enfin, on dit souvent qu'il faut garder le meilleur pour la fin et je le crois, ce manuscrit n'aurait certainement jamais vu ce jour sans le soutien moral de ma famille, ainsi que ma belle famille, et ma femme en tête. Ils ont su être patients, temporiser mes révoltes, mes emportements et m'apporter leurs réconforts jusqu'à la finalisation de ce manuscrit. Je leurs en suis extrêmement reconnaissant. J'espère que j'aurai la même patience et le même dévouement envers eux lorsqu'ils en auront besoin.

Sommaire

PAGE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
-----------------------------------	-----------

CHAPITRE I : Traitement des eaux polluées par les métaux lourds

I. Pollution par les métaux lourds.....	04
1. Introduction.....	04
2. Définition des métaux lourds.....	05
3. Impact de la pollution par les métaux lourds.....	05
3.1. Origine des métaux lourds.....	05
4. Les sources d'émission.....	06
4.1. Sources d'origine naturelle.....	06
4.2. Sources d'origine artificielle.....	06
4.3. Sources d'origine anthropique.....	06
5. Forme des métaux lourds dans les eaux.....	07
6. Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide.....	09
6.1. La précipitation.....	09
6.2. L'inclusion (piégeage mécanique).....	09
6.3. La substitution dans le réseau cristallin.....	09
6.4. L'adsorption.....	09

CHAPITRE II : Chrome et environnement

1. Origine du chrome.....	10
2. Propriétés physiques et chimiques du chrome.....	10
3. Chrome et environnement.....	11
4. Toxicité du chrome.....	11
4.1. historique.....	11
4.2. Doses létales.....	12
5. Pathologie attribuée au chrome et ses dérivés.....	12
5.1. Lésions cutanées.....	12
5.2. Lésions pulmonaires.....	12
6. Propriétés chimiques du chrome.....	13
6-1. Etats d'oxydation.....	13
6.2. Spéciation du chrome en solution.....	13
6.3. Précipitation du chrome.....	14
6.4. Phénomène d'oxydo-réduction.....	15
6.4.1. Oxydation du chrome (III).....	16
7. Conclusion.....	17

CHAPTRE III : Généralités sur l'adsorption

Introduction.....	18
1.définition de l'adsorption.....	18
a. L'adsorption physique.....	18
b. L'adsorption chimique.....	19
2.Description du mécanisme d'adsorption.....	19
3.Facteurs influencants l'équilibre d'adsorption.....	20
4.les isothermes d'adsorption.....	21
4.1.classification des isothermes d'adsorption.....	21
4.1.1. classe L.....	22
4.1.2. classe S.....	22
4.1.3. classe H.....	22
4.1.4. classe C.....	22
4.2. Modèles d'isothermes.....	22
4.2.1. Isotherme de Langmuir.....	23
4.2.2. Isotherme de FREUNDLICH.....	24
4.2.3. Isotherme de Temkin.....	25
4.2.4. Isotherme de D-R.....	25
4.2.5. Isotherme de Toth.....	26
4.2.6. Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura.....	27
4.2.7. Isotherme de Halsey.....	27
5. Cinétique d'adsorption.....	29
5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	29
5.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	30
5.3. Modèle de la diffusion intra particule.....	30
5.3.a. Coefficient de diffusion.....	30
5.4. Modèle d'Elovich.....	31
6. Etude thermodynamique.....	31
6.1. Caractérisation thermique de l'adsorption.....	32
6.2. énergie d'activation.....	33
7. Adsorption sur colonne.....	33
7.1. Approches d'adsorption sur colonne.....	33
7.1.1. La méthode stochastique	33
7.1.2. La méthode mathématique.....	34
7.1.3. La méthode Expérimentale.....	34
7.2. la capacité fractionnaire.....	35
7.3. La hauteur de la zone de transfert de matière (Hz).....	36
7.4. La vitesse de déplacement de la ZTM.....	37
7.5.Modèles mathématiques relatives à la cinétique d'adsorption	
en colonne.....	37

7.5.1. Modèle de Thomas.....	37
7.5.2. Le modèle BDST	38
7.5.3. Modèle de Yoon-Nelson	39
8. La désorption.....	40
8.1. Définition.....	40
8. 2. Aspects de base sur la désorption de particules.....	40
8.2.1. perturbations physico-chimiques.....	40
8.2.2. perturbations physiques.....	42
8.3. approches théoriques de la désorption.....	42
8.3.1. coefficients théoriques de dépôt	42
8.4. les complexants.....	44
8.4.1. Définition d'un complexe métallique.....	44
8.4.2. les différents types de complexes et de complexants.....	44
CHAPITRE IV	
Etude critique des travaux réalisés sur l'adsorption.....	45
CHAPITRE V	
Matériel et méthodes.....	59
1. Préparation de la matière première.....	59
1.1. Les grignons d'olives.....	59
1.2. Les noyaux de dattes.....	59
2. Traitement des adsorbants.....	59
3. Caractérisation des adsorbants.....	60
3.1. Analyses physico-chimiques.....	60
3.1.1. Granulométrie.....	60
3.1.2. masse volumique apparente.....	61
3.1.3. surface spécifique.....	61
3.1.4. l'humidité.....	61
3.1.5. Taux de cendres.....	61
3.1.6. Mesure du pH.....	62
3.1.7. le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	62
3.1.8. titrage potentiométrique.....	62
3.2. analyse spectrale.....	63
3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	63
3.2.2. Analyse structurale par spectroscopie I R T F	64
3.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage	64

3.3. essais d'adsorption du chrome.....	64
4. analyse chimique.....	65
4.1. L'indice du phénol.....	65
4.2. Indice d'iode.....	66
4.3. essais de cinétique.....	67
4.4. contrôle du pH.....	67
5. Essais d'adsorption du chrome.....	67
5.1. influence de temps du contact sur la capacité d'adsorption du chrome.....	67
5.2. influence de la concentration initiale.....	68
5.3. influence de la température.....	68
5.4.influence du pH.....	68
6. désorption.....	69
6.1. désorption du chrome avec l'utilisation d'acide EDTA et HNO ₃	69
6.2. essais d'adsorption , d'élution et de régénération.....	69
7. adsorption sur colonne.....	70
 CHAPITRE VI	
Caractérisation des adsorbants utilisés (GOet ND).....	71
1. taux d'humidité et de cendres.....	71
2. analyse structurale par spectroscopie IRTF.....	71
3. Analyse microscopique.....	75
4. Analyse par diffraction des rayons X.....	79
5. capacité d'adsorption du chrome sur les mélanges (GO et ND).....	79
5.1. l'indice du phénol.....	79
5.2. l'indice d'iode.....	80
5.3. le pH de point de charge nulle.....	80
5.4.la charge globale des adsorbants utilisés.....	81
 CHAPITRE VII	
Etude de l'adsorption du chrome en système fermé (batch).....	83
1. paramètres d'adsorption du chrome.....	83
1.1. l'effet du rapport solide/liquide.....	83
1.2. l'effet de temps du contact.....	83
1.3. effet de la concentration initiale.....	87
1.4. effet de la température.....	88
1.5. effet du pH.....	92
2. Isotherme d'adsorption.....	94
2.1. Isotherme de Langmuir.....	95
2.2. Isotherme de Freundlich.....	100
2.3. Isotherme de Temkin.....	103
2.4. L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R).....	106
2.5. Isotherme de Toth.....	108
2.6. Isotherme de Harkin-Jura.....	110
2.7. Isothermle de Halsey.....	112

3. cinétique d'adsorption.....	113
3.1. pseudo premier ordre.....	113
3.2. pseudo second ordre.....	117
3.3. Modèle de la diffusion intra particule.....	120
3.4. Modèle d'Elovich.....	129
4. etude thermodynamique.....	131
4.a. énergie d'activation.....	134
5. désorption.....	135
5.1. désorption du chrome avec l'utilisation d'acide EDTA.....	135
5.1.a. % du désorption du chrome avec l'utilisation EDTA....	136
5.2. désorption du chrome avec l'utilisation d'acide HNO_3	136
5.2.a. % du désorption du chrome avec l'utilisation HNO_3	137
5.3. cycles de désorption du chrome.....	139
5.3.1. cycle de désorption avec l'utilisation d'acide EDTA.....	139
5.3.2. cycle de désorption avec l'utilisation d'acide HNO_3	139
CHAPITRE VIII	
Etude de l'adsorption du chrome sur colonne.....	142
1. Paramètres de biosorption.....	142
1.1. Influence de débit.....	142
1.2. Influence de la hauteur du lit.....	149
1.3. Influence de la concentration initiale.....	155
Conclusion Générale.....	159
Références bibliographiques.....	161

Abréviations

O.M.S : Organisation Mondiale de la Santé

SAA : Spectrométrie d’Absorption Atomique

Ppm : partie par million

Cr(III) : Chrome trivalent

Cr (VI) : Chrome hexavalent

M : espèce chimique (Métal)

B : espèce solide

K : constante d’équilibre d’adsorption

K_d : constante de dissociation de l’équilibre d’adsorption

q_e : quantité du métal fixée à l’équilibre

C_e : Concentration résiduelle en solution à l’équilibre

K_F : constante relative à la capacité d’adsorption

q_m : capacité maximale d’adsorption

K_L : constante d’équilibre de Langmuir

θ : Taux de recouvrement.

R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : température absolue (en °K)

ΔQ : Variation d’énergie d’adsorption (en J.mol⁻¹)

K_T : constante de Temkin (en L.mg⁻¹)

K_E : constante de Elovich (en L.mg⁻¹)

K_L : constante de Langmuir (en L.mg⁻¹)

m_{Crads} :masse du chrome adsorbée

m_{Crdes} :masse du chrome désorbée

LISTE DES TABLEAUX

Tableau N° 1 : Origine des métaux lourds.....	05
Tableau N° 02 :- Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds	07
Tableau N° 03 : Formes de quelques métaux dans les eaux.....	08
Tableau N° 04 :Propriétés physiques et chimiques du chrome.....	10
Tableau N° 05 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux.....	11
Tableau N° 06: Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique.....	19
Tableau N°07 : Principaux modèles d'isotherme.....	28
Tableau N°08 : Taux d'humidité et taux de cendre des adsorbants GO et ND.....	71
Tableau N°09 : Analyse par infra rouge.....	72
Tableau N°06 : Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels.....	15
Tableau N° 07 : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en (mg/l).....	16
Tableau N° 08 : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds.....	17
Tableau N° 09 : Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds.....	17
Tableau N°10 : Composition élémentaire des GO et ND.....	79
Tableau N°11 : Valeurs d'indice de phénol pour les différents adsorbants.....	79
Tableau N° 12 : Valeurs d'indice d'iode pour les différents adsorbants.....	80
Tableau N° 12 : Forces d'interaction mises en jeu dans les deux types d'adsorption.....	34
Tableau N°13: Capacité d'adsorption du chrome en fonction du temps et de la concentration initiale (pH= 5.6, W= 350 tr/min, T= 25°C).....	88
Tableau N°14 : les coefficients de Langmuir	99
Tableau N° 15 : coefficient des isothermes de Freundlich.....	102
Tableau N° 16: Constantes de Temkin.....	105
Tableau N° 17: Paramètres d'adsorption du Cr(VI) par l'isotherme de D-R.....	107
Tableau N° 18 : Modèle cinétique du Toth de l'adsorption du Chrome.....	109
Tableau N°19 : paramètres de Harkin-Jura.....	111
Tableau N° 20 : Modèle cinétique du Halsey pour l'adsorption du Chrome.....	112
Tableau N° 21: Cinétique du pseudo premier ordre relative à l'adsorption du Cr.....	117
Tableau N° 22 : Cinétique du pseudo second ordre relative à l'adsorption du Chrome.....	119
Tableau N° 23 : Modèle intra particules de diffusion.....	125
Tableau N°24: Coefficients de diffusion K_w et D_i	129
Tableau N°25 : Constantes d'Elovich.....	130
Tableau N°26 : paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du chrome.....	133
Tableau N°27 : Energie d'activation en fonction de la température.....	135
Tableau N° 28 : Désorption du chrome en fonction de temps avec EDTA en (mg/l).....	135

Tableau N° 29 : % de désorption du Chrome avec l'utilisation EDTA.....	136
Tableau N° 30 : Désorption du chrome en fonction de temps avec HNO ₃ en (mg/l).....	137
Tableau N° 31 : % de désorption du Chrome avec l'utilisation HNO ₃	137
Tableau N° 32 : Tableau récapitulatif de la désorption du chrome en trois cycles, avec l'utilisation de l'acide EDTA.....	139
Tableau N° 33 : Tableau récapitulatif de la désorption du chrome en trois cycles, avec l'utilisation de l'acide HNO ₃	140
Tableau N°34 : Valeurs expérimentales obtenues à partir des courbes de percée relatifs à l'influence du débit de solution du Cr.....	146
Tableau N° 35: Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation.....	148
Tableau N° 36 : Valeurs expérimentales obtenues en fonction de la hauteur du lit.....	204
Tableau N0 37 : Application du modèle de BDST. Aux résultats obtenus à partir de courbe de percée relatifs à l'influence de la hauteur de lit.....	205

LISTE DES FIGURES

Figure N° 01 : diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.....	14
Figure N°02 : diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec $Cr(OH)_3(s)$	16
Figure N°03: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	20
Figure N°04: Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.....	21
Figure N°05 : Evolution de la concentration dans les deux phases.....	35
Figure N° 06: dispositif expérimental.....	70
Fig N° 07.a : Spectre IR (100% NDI, 0% GOI).....	73
Fig N° 07.b : Spectre IR (50% NDI, 50% GOI).....	73
Fig N° 07.c : Spectre IR (15% NDI, 85% GOI).....	73
Fig N° 07.d : Spectre IR (100% GON.....	73
Fig N° 07.e : Spectre IR (100% GOI).....	73
Fig N° 07.f : Spectre IR (34% NDI, 66% GOI).....	74
Fig N° 07.g : Spectre IR (12% NDI, 88% GOI) (avant adsorption).....	74
Fig N° 07.h : Spectre IR 12% NDI, 88% GOI) (après adsorption).....	75
Figure N° 08 (a) : Photographie au MEB (100% GON, 0% NDN (avant adsorption).....	75
Figure N° 08 (b) : Photographie au MEB (100% GON, 0% NDN (après adsorption).....	75
Figure N° 08 (c) : Photographie au MEB 100% NDN, 0% GON (avant adsorption).....	75
Figure N° 08 (d) : Photographie au MEB 100% NDN, 0% GON (après adsorption).....	75
Figure N° 08 (e) : Photographie au MEB 100% GOI, 0% NDI (avant adsorption).....	76
Figure N° 08 (f) : Photographie au MEB 100% GOI, 0% NDI (après adsorption).....	76
Figure N° 08 (g) : Photographie au MEB 100% NDI, 0% GOI (avant adsorption).....	76
Figure N° 08 (h) : Photographie au MEB 100% NDI, 0% GOI (après adsorption).....	76
Figure N° 08 (i) : Photographie au MEB 40% NDI, 60% GOI.....	77
Figure N° 08 (j) : Photographie au MEB 34% NDI, 66% GOI.....	77
Figure N° 08 (k) : Photographie au MEB 20% NDI, 80% GOI.....	77
Figure N° 08 (l) : Photographie au MEB 15% NDI, 85% GOI.....	77
Figure N° 08 (m) : Photographie au MEB 12% NDI, 88% GOI (après adsorption).....	78
Figure N° 08 (n) : Photographie au MEB 12% NDI, 88% GOI (avant adsorption).....	78
Figure N° 08 (o) : Photographie au MEB 12% NDI, 88% GOI (après désorption 2 ^{ème} cycle) 78	
Figure N° 08 (p) : Photographie au MEB 12% NDI, 88% GOI (après désorption 1 ^{er} cycle) 78	
Figure N° 09 : pH _{pzc} des mélanges GO et ND.....	81
 Figure N° 10 : Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH du milieu ..	82
 Figure N° 11 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du chrome.....	83

Figure N° 12 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du Cr par les GOI et NDI. En fonction de la concentration initiale du Cr.....	84
Figure N°13 : Effet de temps du contact sur la capacité d'adsorption du chrome.....	86
Figure N° 14 : Capacité d'adsorption du chrome en fonction de la concentration initiale.....	87
Figure N° 15: Influence de la température sur l'adsorption de Chrome.....	89
Figure N° 16 : effet de la température sur la capacité d'adsorption de chrome.....	92
Figure N° 17: Effet du pH sur l'adsorption du Chrome.....	93
Figure N° 18 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir à différents mélanges.....	138
Figure N° 19 isotherme de Freundlich pour l'adsorption du chrome.....	101
Figure N° 20 : Isotherme de Temkin.....	104
Figure N° 21 : isotherme de themkin pour l'adsorption du chrome.....	106
Figure N° 22 : Modèle cinétique du Toth de l'adsorption du Chrome.....	109
Figure N° 23 : isotherme de Harkin-Jura pour l'adsorption du Cr.....	110
Figure N° 24 : Modèle cinétique du Halsey pour l'adsorption du Chrome.....	113
Figure N°25 : Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du chrome.....	114
Figure N° 26: Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du chrome.....	117
Figure N° 27: Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du chrome.....	118
Figure N° 28 : Modèle intra particules de diffusion.....	121
Figure N° 29: Coefficients de diffusion K_W et D_i	127
Figure N° 30: Modèle cinétique d'Elovich relative à l'adsorption du Chrome.....	130
Figure N° 31 : Relation entre $(\ln b)$ et la température.....	132
Figure N° 32 : % de désorption du chrome avec EDTA en fonction du temps.....	136
Figure N° 33 : % de désorption du chrome avec HNO_3 en fonction de temps.....	138
Figure N° 34 : % de désorption avec EDTA.....	140
Figure N° 35 : % de désorption du chrome avec HNO_3 en 03 cycles.....	141
Figure N° 36: Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation...	143
Figure N°37 : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation.....	199
Figure N° 38 : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur du lit.....	150
Figure N° 39 : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'absorption des ions du Cr.....	155

Introduction Générale

Introduction

L'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines, a eu un impact néfaste sur l'environnement, suite aux quantités importantes d'espèces toxiques générées et émises dans la nature, sous différents états : gazeux, solides ou liquides.

Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques, par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement, et ce pour les deux raisons principales suivantes :

- *La grande variété des métaux et le grand nombre de combinaisons chimiques, auxquelles ils peuvent participer ;*
- *Les effets toxiques qu'ils peuvent engendrer.*

Leurs concentrations ne cessent d'augmenter, ce qui a incité l'OMS, l'organisation mondiale de la santé, à tirer la sonnette d'alarme concernant les rejets de telles espèces dans les effluents industriels.

Actuellement, les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de substances métalliques, constituent un problème de plus en plus préoccupant. Leur présence dans les effluents est une menace pour tout organisme biologique. En effet, Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution.

La planète sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive à ce niveau aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Or si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus

importants. Ce qui a incité l'OMS, l'organisation mondiale de la santé, à tirer la sonnette d'alarme concernant les rejets de telles espèces dans les effluents industriels. Par conséquent, pour éviter les effets toxiques de ces substances et pour protéger l'environnement, il convient de procéder à un traitement approprié avant leur rejet dans le milieu naturel.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, médecine,...), s'intéressent de plus en plus ; à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes, ou à l'origine de troubles graves, aussi bien pour les animaux que pour l'être humain.

Des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds, polluants des eaux usées à des concentrations élevées.

Certains de ces processus sont : la coagulation, la flottation, la précipitation chimique l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et l'adsorption. L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux.

L'attention a été focalisée par la suite, sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. Grignons d'olive et noyaux de datte. Surtout au cours des dernières années, diverses études ont démontré le potentiel de divers adsorbants naturels pour la récupération des métaux lourds en solution.

Ainsi des travaux de recherche ont, entre autres, porté sur la capacité de fixation des métaux sur des écailles d'arachides, des écailles de cacao, des noix de coco et des pelures d'oignons.

Le chrome, élément considéré dans ce travail, est, depuis le dix-neuvième siècle, fortement utilisé contre la corrosion dans l'industrie. Les tanneries, à elles seules, constituent la source la plus importante de pollution par cet élément. (0,06 à 0,09 g/l dans les effluents liquides et 1,2 à 5,4 g/100g de boues minéralisées), dépassant de loin les normes mondiales et nationales dans les rejets industriels.

C'est la forme dite hexavalente qui est la plus problématique car sous cette forme, le chrome est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère

Chapitre

I

Traitement des eaux polluées par les métaux Lourds

Traitement des eaux polluées par les métaux lourds

I - Pollution par les métaux lourds

1/ Introduction :

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément, sur les métaux lourds [1]. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement. [2]

L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée. [3]

2/ Définition :

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue.

Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3.5 à 6 g/cm³) ; d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on trouve : le Vanadium, le Chrome, le Cobalt, le Cadmium, le Mercure,...etc. le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les solides [4].

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- *Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.*

- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [5].

3. Impact de la pollution par les métaux lourds

3.1. Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphériques, etc. Le tableau (1) récapitule l'origine de quelques métaux [6].

Métaux	Leurs provenances	(1)	(2)
Chrome Cr	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surface.	*	*
Cadmium Cd	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants.		*
Cuivre Cu	Canalisation d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles.	*	*
Zinc Zn	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles ; galvanisation	*	*
Nickel Ni	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication des peintures.		*
Mercure Hg	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, fabrication de chlorure de vinyle		*
Plomb Pb	Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC).		*

Tableau N° 1 : Origine des métaux lourds.

(1) : Oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil ;

(2) : Élément toxique et /ou phytotoxique au delà d'une certaine limite.

4/ Les sources d'émission : [7]

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales :

4.1- Sources d'origine naturelle :

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels ; deviennent des sources de contaminations des eaux dans les situations suivantes:

- L'exploitation des mines ;*
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface 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.

4.2-Les sources d'origine artificielle

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes des métaux lourds existants. Il n' y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux lourds.

4.3- Sources d'origine anthropique : [8]

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au Plomb, Cuivre et Zinc des pesticides,...etc.).

Ils sont nombreux et variés.

Les teneurs de principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et anthropiques en (tonne/an) sont représentées dans le tableau N° 02.

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Chrome (Cr)	44.000	30.77
Cuivre (Cu)	28.000	38.189
Nickel (Ni)	30.000	55.642
Plomb (Pb)	12.000	331.854
Zinc (Zn)	45.000	131.866

Tableau N° 02 :- Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds.

5. Forme des métaux lourds dans les eaux :

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes.

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes [9] :

- Colloïdale ;
- Soluble ;
- En suspension.

Le tableau qui suit indique les différentes formes sous lesquelles on trouve les métaux lourds dans les eaux [10].

METAUX LOURDS	SYMBOLE CHIMIQUE	FORME DES METAUX DANS LES EAUX	
Chrome	Cr	-Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)	
		-Cr dissous	$-\text{Cr}^{+6}$
			$-\text{Cr}^{+3}$
Cadmium	Cd	-Cd en suspension	
		-Cd dissous	-Sous forme ionique
			-Sous forme complexe
Plomb	Pb	-Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
		-Pb dissous Pb^{+2}	
Cuivre	Cu	-Cu en suspension	
		-Cu dissous	-Sous forme ionique Cu^{+2} essentiellement, mais possibilité de Cu^{+1}
			-Sous forme complexe
Etain	Sn	-Sn en suspension (Oxyde,...)	
		-Sn dissous Sn^{+2} , Sn^{+4}	
Nickel	Ni	-Ni en suspension [$\text{Ni}(\text{OH})_2$, Cyanure de Ni, carbonate]	
		-Ni dissous	-Ni ionique Ni^{+2}
			-Ni complexe (Cyanure, EDTA, ...)

Tableau N° 03 : Formes de quelques métaux dans les eaux.

6/ Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide : [11]

Les processus physico – chimiques à l'interface solide / liquide, qui peuvent permettre le Piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

6/1- La précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides, dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de phosphate ou de sulfures.

6/2- La substitution dans le réseau cristallin

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin : sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

6/3- L'inclusion

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera d'avantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [12].

6/4- L'adsorption

Nous allons détailler ce procédé ultérieurement, en présentant sommairement les techniques du mécanisme d'adsorption.

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- adsorption physique (ou physisorption)
- adsorption chimique (ou chimisorption)

une grande mobilité dans les écosystèmes si bien qu'une pollution au chrome (VI) d'abord très localisé peut concerner ensuite une zone beaucoup plus vaste.

Ce n'est que récemment que les responsables de l'environnement ont tirés la sonnette d'alarme en faisant un constat dramatique sur la pollution industrielle

Bien que le charbon actif obtenu a été signalé comme étant adsorbant, le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce sorbant non concurrentiel du point de vue économique. Aussi, l'utilisation des grignons d'olives et des noyaux de dattes dans leur forme native n'a pas donné des résultats satisfaisants.

En s'inspirant de l'idée d'alliage des métaux, on a procédé donc au mélange entre les deux matériaux. La présente étude a donc pour but de créer une solution solide homogène à base de grignons d'olives et de noyaux de dattes avec des caractéristiques physico-chimiques plus performantes et un pouvoir adsorptif plus élevé.

Cette thèse comporte essentiellement deux grandes parties ; la première est l'adsorption dans un système fermé (batch) et la deuxième est l'adsorption en colonne. Dans la première, Nous entamerons notre étude par une revue bibliographique qui fera l'objet de dix premiers chapitres. Cette revue permettra d'avoir un aperçu sur le chrome et de comprendre les mécanismes d'interaction et d'adsorption du chrome.

Partie A : Adsorption en batch

Le premier chapitre consiste à l'étude des eaux polluées par les métaux lourds et les différents procédés de traitement.

Le deuxième chapitre concerne la théorie du chrome, son comportement, sa mobilité et ses procédés de récupération. Le troisième chapitre consiste à l'étude de l'adsorption. Le quatrième chapitre résume quelques travaux concernant l'adsorption des métaux lourds. Le cinquième chapitre présente la caractérisation des adsorbants d'origine naturels.

Le sixième chapitre présente la caractérisation des adsorbants considérés dans notre étude ; mélange du grignon d'olive et noyaux de dattes.

Partie B : Adsorption sur colonne

- *Etude des différents paramètres d'adsorption;*

Et enfin, nous regroupons les principaux critères et résultats de la recherche dans une conclusion générale.

Chapitre

II

***Chrome et
Environnement***

Chrome et environnement

1. Origines du Chrome

Le Chrome a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du « Plomb rouge de Sibérie », Chromate naturel de Plomb appelé depuis crocoïte. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [13].

Dans les vingt-cinq années qui suivirent, les composés du Chrome furent employés dans des procédés de coloration du textile et le tannage des cuirs. Depuis, la consommation n'a cessé de croître.

2. Propriétés physiques et chimiques du Chrome

Le Chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI B). Comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr (0), la forme métallique, jusqu'à Cr (VI). Cependant, Cr (I), Cr (II), Cr (IV) et Cr (V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement. Le Chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO_3 concentré ou dilué. Le tableau ci dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques du Chrome.

Symbole chimique	Cr
Aspect	métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique	51,996
Numéro atomique	24
Point de fusion	1857 °C
Point d'ébullition	2672 °C
Isotopes stables 53	9,55 %
52	83,76 %
Minerai d'origine	La Chromite : minerai de Fer et de Chrome

Tableau N° 04 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome

3. Chrome et environnement

Le chrome occupe le 21ème rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Sa concentration moyenne dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches (jusqu'à 3400 mg/Kg de roche ignée) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : $\text{Fe(III)} = 0.067 \text{ nm}$ et $\text{Cr(III)} = 0.064 \text{ nm}$). Le Chrome (III) remplace le Fer(III) ou Al(III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [14]. Le tableau N° 05 présente les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roche et de minéraux.

Minéraux	Péridots	Basaltes	gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
[Cr] en ppm	3200/2900	400/300	450	200/150	50	25/5	5

Tableau N°05 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux [15].

4. Toxicité du chrome

4.1. historique

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite des multiples atteints par des cancers du poumon reporté en Germanie en 1930, chez des ouvriers d'industrie de production de chromates [16].

Au début des années 1970, des travaux épidémiologiques effectués aux états unis, ont montré l'augmentation du risque d'exposition au cancer des poumons chez les employés des usines de production de chromates et d'industrie de fabrication des pigments à base de chrome [17].

En 1978, Adanson et Bowden [18] ont reporté la mort de 12 personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome.

4.2 Doses létales

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [19].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [20]. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivi d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme [21].

5. pathologie attribuée au chrome et ses dérivés

5.1. Lésions cutanées

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [22].

Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations ; outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, il y a

développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné [23].

5.2. Lésions pulmonaires :

Des inhalations prolongées induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et pigments [24].

Une étude sur les effets cancérigène du chrome conduit à un principe probable d'action au niveau des cellules. Contrairement au Cr(III), le Cr(VI) traverse plus rapidement la peau et les membranes cellulaires à l'intérieur desquelles il est rapidement réduit en Cr(III). La substance agissant au niveau des sites actifs est très probablement le Cr(III). Ensuite, ce serait l'interaction directe Cr(III) et matériel génétique ou processus génétiques qui serait à la base de l'effet cancérigène [25]. Cet effet a lieu aussi bien sur les humains que sur les animaux de laboratoire et des études *in vitro* montrent qu'il est également responsable de toxicité génétique sur des bactéries (E. Coli et S. Thyphymirium), des champignons et des cellules animales [26].

6. Propriétés chimiques du chrome

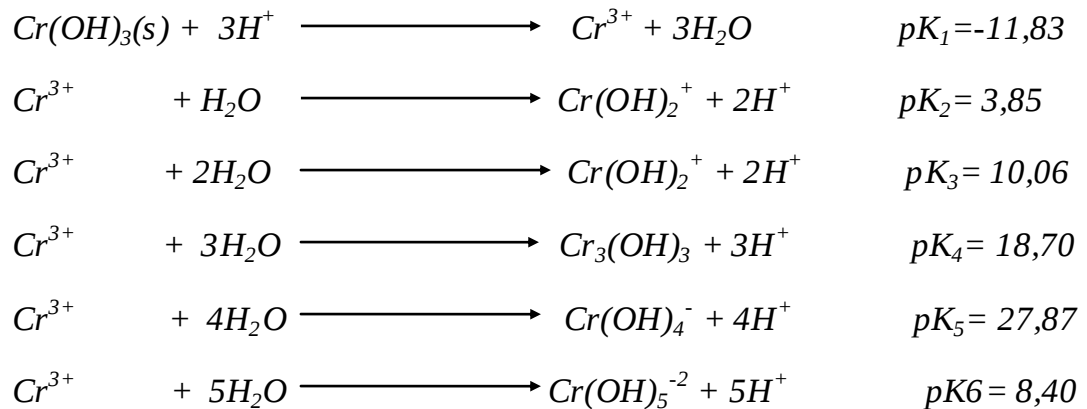
6-1. États d'oxydation

L'isotope du chrome le plus abondant est le Cr52. Comme les autres métaux de transition, il peut exister à différents états d'oxydation : de la forme métallique Cr(0) à Cr(VI) la forme la plus oxydée. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement [27].

6.2. Spéciation du chrome en solution

L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes [28] : $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_5^{4+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être schématisés comme suit :



À partir de ces équilibres et des valeurs des constantes correspondantes Lyva-Ramos et al [29] ont établi, pour une concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M, le diagramme de distribution des espèces du Cr(III), en solution aqueuse, en fonction du pH (figure N°01).

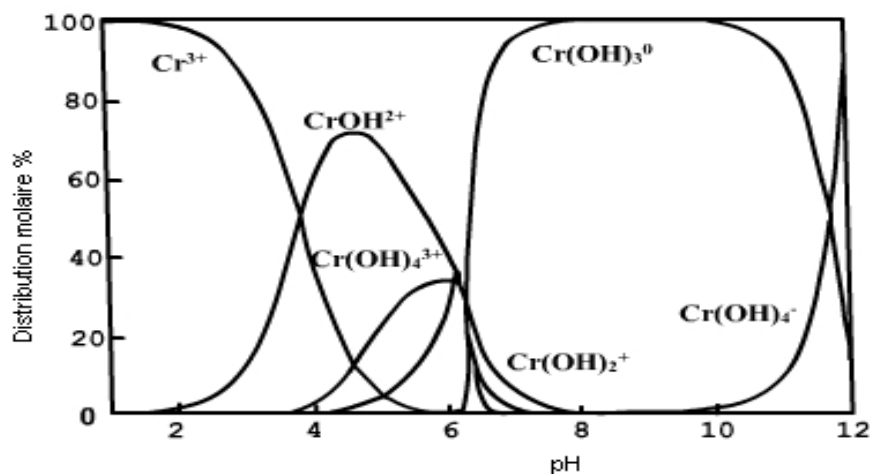


Figure N° 01 : diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH

6.3. Précipitation du chrome

Par addition d'un alcali aux solutions de chrome (III), on précipite l'hydroxyde chromique Cr(OH)_3 .

Les propriétés physiques et chimiques de l'hydroxyde chromique sont très différentes suivant la façon dont l'hydroxyde a été précipité, et le produit obtenu manifeste des phénomènes de vieillissement très marqués, qui ont également pour effet de modifier ses propriétés physiques et chimiques [30].

Avena et al [31] ont étudié la précipitation des hydroxydes de chrome par l'hydroxyde de sodium NaOH. Ils ont établi la courbe représentant le pH de début de précipitation du chrome en fonction de la concentration en Cr(III) .

La précipitation du chrome est considérée comme étant la méthode la plus ancienne et la plus fréquemment utilisée pour l'élimination du chrome contenu dans les eaux usées et les effluents industriels chargés en ce métal [32]. Plusieurs précipitants tels que l'hydroxyde du sodium, carbonate de calcium, carbonate de magnésium et les oxydes de magnésium, ont été utilisés pour la récupération, par précipitation, du chrome résiduaire dans les bains de tannage. Bien que ce processus soit efficace, il a des inconvénients ; il produit des quantités de boues énormes [33] à temps du tassement très long [34].

Par ailleurs, le Cr(III) peut facilement se complexer avec des ligands organiques (acide citrique, acide humique) ou inorganique (chlorures sulfates, cyanures..) présents en solution [35]. Si du Fe(III) est présent dans l'aquifère, le Cr(III) peut précipiter sous forme d'un hydroxyde mixte amorphe $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ [36]. Il semble que les hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ contrôlent la solubilité du Cr(III) dans le milieu naturel [36].

6.4. Phénomène d'oxydo-réduction

La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (E et pH) comme l'illustre la figure N°03. Les variations de ces conditions conduiront à des changements d'états d'oxydation des espèces du chrome.

A des potentiels d'oxydo-réduction élevés, le Cr(VI) apparaît sous quatre formes : H_2CrO_4 (acide chromique), HCrO_4^- (bichromate), CrO_4^{2-} (chromate) et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromate) [36]. Les 3 premières formes, de couleur jaune en solution, existent pour

des concentrations en Cr(VI) inférieures à 1 mmol/l et dans des domaines de pH respectivement inférieurs à 0,74 et 6,5 et supérieurs à 6,5 [37]. La dernière forme, de couleur rouge-orangé en solution, apparaît par dimérisation en milieu acide et pour des concentrations en Cr(VI) supérieures à 10 mmol/l, selon la réaction :

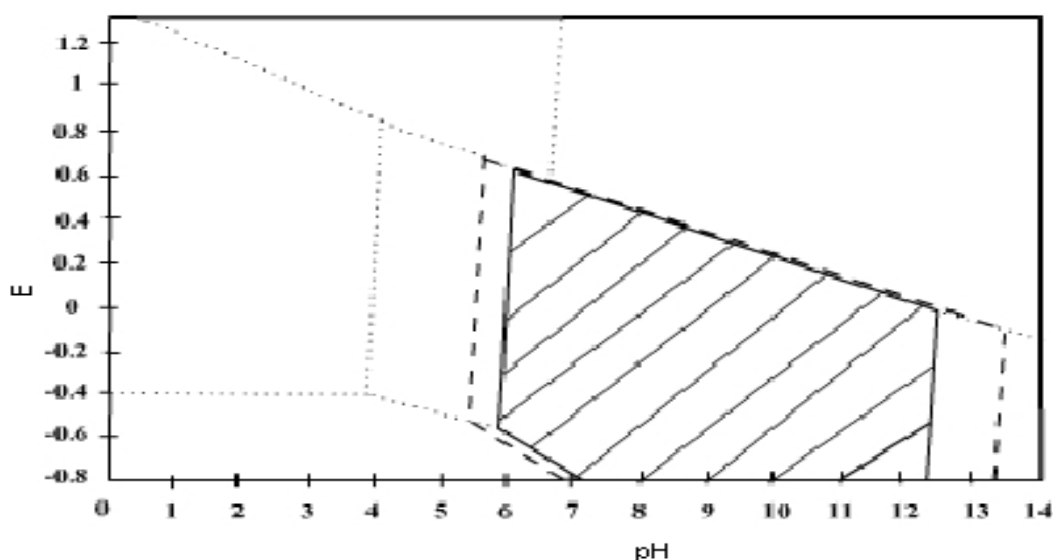
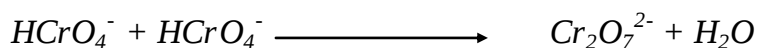


Figure N°02 : diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.

La solubilité du Cr(VI) est grande ($K_s \text{H}_2\text{CrO}_4 = 1,82 \cdot 10^{-1}$ à 25 °C) mais en présence d'ions Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ..., il y a formation de produits peu solubles tels que PbCrO_4 , CaCrO_4 ou BaCrO_4 [36]. La formation de ces produits permet le maintien de concentrations peu élevées en chromates dissous dans l'aquifère.

6.4.1. Oxydation du chrome (III)

Il est généralement admis dans la littérature que l'oxydation du Cr(III) est causée par les oxydes de manganèse ou l'oxygène dissous [36]. Schoeder et Lee [38] observent que l'oxygène dissous permet une oxydation très lente (en 2 semaines) de 2 à 3 % d'une solution tamponnée (pH = 5,5 et 9,9) du Cr(III) à $2,4 \cdot 10^{-6}$ M. il semble donc que l'oxygène dissous joue un rôle mineur dans les mécanismes d'oxydation du

Cr(III) et qu'en milieu naturel, ce sont les oxydes de manganèse qui gouvernent largement l'oxydation du chrome trivalent. Cette réaction hétérogène aurait lieu selon un mécanisme en 3 étapes [39] :

- adsorption du Cr(III) sur les sites actifs de surface de l'oxyde de Mn(IV),*
- oxydation de Cr(III) en Cr(VI) par le Mn(VI) de surface,*
- désorption des produits de réaction : Cr(VI) et Mn(II).*

7. Conclusion : *Les énormes quantités du chrome rejetées dans l'environnement, causent de graves problèmes sur la santé humaine et le milieu récepteur. Pour remédier ce problème, nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination du chrome par différentes techniques, citons la précipitation, l'oxydo-réduction et l'adsorption sur des matériaux d'origines naturels.*

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption du chrome sur ces matériaux, il est nécessaire de caractériser les adsorbants utilisés.

Chapitre

III

***Généralités sur
l'adsorption***

Généralités sur l'adsorption

Introduction :

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées [40]. En effet, l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [41]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [42]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [43]. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [44].

1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [45]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption.

L'adsorption peut être physique ou chimique.

a. L'adsorption physique (physisorption)

- l'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol).

b. L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [46]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol [47].

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau N°11.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

Tableau N° 06: Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique [48]

2. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [49] :

- ❖ L'adsorption par échange d'ions.
- ❖ L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- ❖ L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- ❖ L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure N°03 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

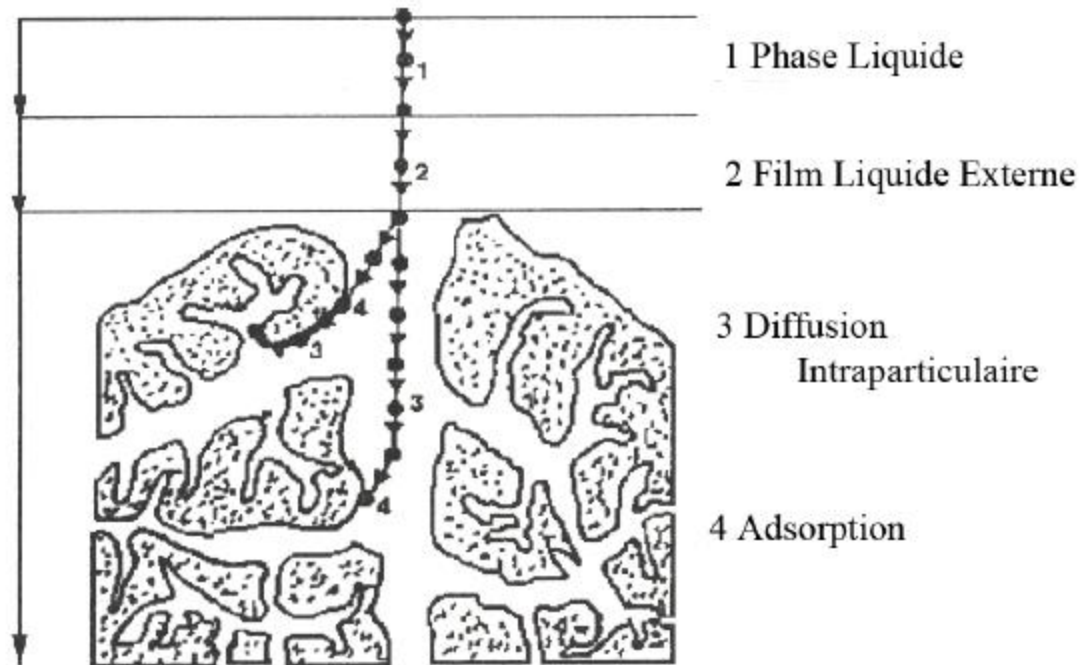


Figure N°03: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [49].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat sera influencé par de nombreux paramètres :

- La nature de l'adsorbant
- Le pH
- La température

- La nature de l'adsorbant
- Polarité
- Surface spécifique

4. Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

4.1. Classifications des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll. [50] en quatre principales classes (figure N°04). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [51].

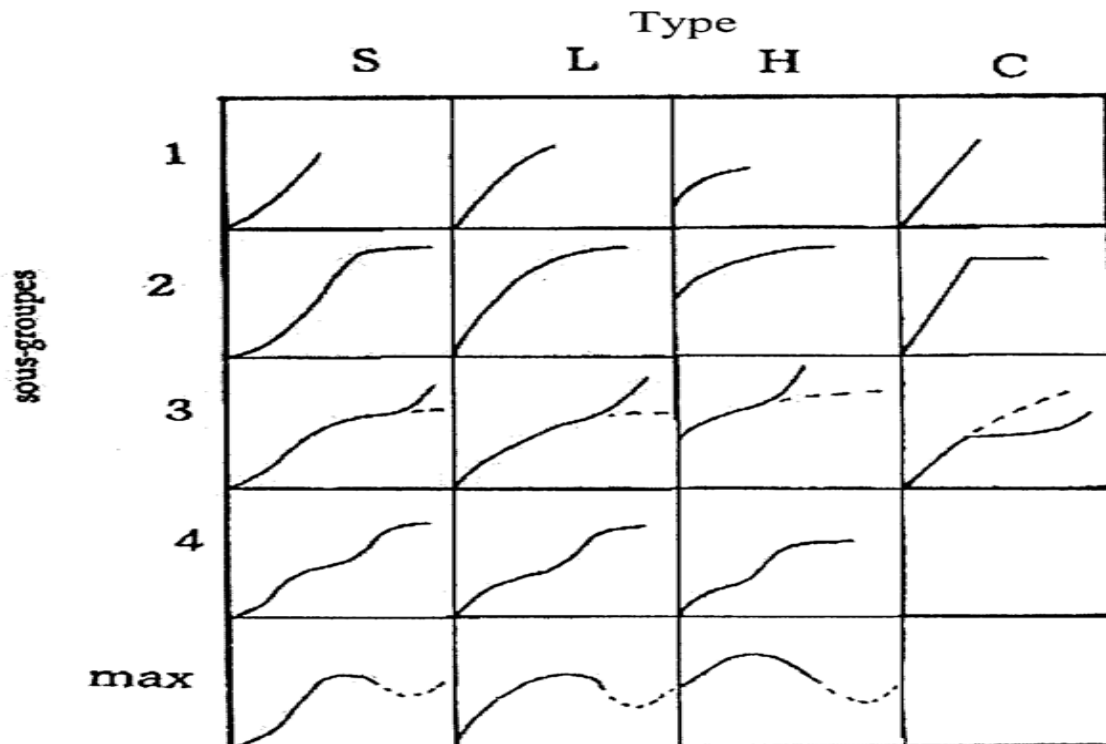


Figure N°04: Classes des isothermes d'après Gilles et Coll [50].

S : Sigmoïde ; **L :** Langmuir ; **H :** Haute affinité ; **C :** partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [52]:

- ❖ *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. On peut citer le cas 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.*

4.1.1. 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.

4.1.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

4.1.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

4.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

4.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante.

Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

4.2.1. Isotherme de LANGMUIR

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [53]. Les hypothèses initiales sont :

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;
- tous les sites actifs sont identiques ;
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie ci-dessous (équation 1).

$$K_0 = (a_{\text{complexé}})_{\text{eq}} / (a_{\text{sites libres}})_{\text{eq}} \cdot (a_{\text{soluté}})_{\text{eq}} \quad (\text{III.1})$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K_0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{III.3})$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir

θ : Taux de recouvrement.

Des développements de l'équation II conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [54], deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \right) \quad \text{« Langmuir I »} \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{« Langmuir II »} \quad (\text{III.5})$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} . Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L »

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (\text{IX.5})$$

Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables ;

Si $R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables

Si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

4.2.2. Isotherme de FREUNDLICH :

Le modèle simple et empirique de Freundlich [55], (VAN BEMMELEN, 1888 ; FREUNDLICH, 1909) [56] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{III.7})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{III.8})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n} \right) \log K_F + \left[\frac{(n-1)}{n} \right] (\log q_e) \quad (\text{III.9})$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$. En accord avec HASLEY [57], la relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (\text{III.10})$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption [58], alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

4.2.3. Isotherme de TEMKIN

Le modèle de Temkin [59] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ . C'est une application de la relation de

Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène [60].

Plusieurs auteurs [61] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou θ en fonction de $\ln C_e$.

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{III.11})$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

T : température absolue (en K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1})

K_T : constante de Temkin (en L.mg^{-1})

Ce tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$, permet de déterminer $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$

Puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

4.2.4. Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [62] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{III.12})$$

q_{mDR} , capacité maximale d'adsorption dans les micropores

$$\beta, \text{consante reliée à l'énergie d'adsorption par } E = \frac{1}{(\beta)^{0,5}} \quad (\text{III.13})$$

$$\varepsilon, \text{ potentiel de polanyi} = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)$$

C_s : solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)^2 \quad (\text{III.14})$$

Le tracé de $\ln q_e$ vs $\ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)^2$ permet d'atteindre q_{mDR} et E

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [63].

- $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule [64].

2.2.5. Isotherme de TOTH

C'est également un modèle très souvent cité et utilisé, par HINZ [65]; par SRIVASTAVA et al. [66] ; par HAMDAOUI et NAFFRECHOUX [67]; par RUDZINSKI et PLAZINSKI [68]; par KUMAR et al [69]; GIMBERT et al. [70] et par SING et al [71]. Le modèle de Tóth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse [72] à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson (équation 18).

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{\left[1 + (K_L C_e)^n\right]^{1/n}} \quad (\text{III.15})$$

Une linéarisation de l'isotherme de Toth est possible, d'après RUDZINSKI et PLAZINSKI [73]:

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{q_m \cdot K_L}\right)^n + \left(\frac{1}{q_m}\right)^n \cdot (C_e)^n \quad (\text{III.16})$$

4.2.6. Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura

L'isotherme d'adsorption du Harkin-Jura (Harkins et Jura, 1944)[74] peut être exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \left(\frac{A}{B + \log C_2}\right)^{1/2} \quad (\text{III.17})$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkin-jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (\text{III.18})$$

4.2.7. Isotherme de Halsey

L'isotherme d'adsorption de Halsey (Halsey, 1948) [75] peut être donnée par la formule suivante :

$$q_e = \text{Exp}\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n}\right) \quad (\text{III.19})$$

Où K_H = est la constante du Halsey

n : exposant ;

L'isotherme de Halsey peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln K - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.20})$$

Cette équation est adaptée pour multicouche d'adsorption, et la mise en place des données expérimentales à cette équation témoigne la nature heteroporosité de l'adsorbant.

Isotherme	Expression non Linéaire	Expression Linéaire	Tracé
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\log(q_e) = \log(K_F) + n \log(C_e)$	$\log(q_e)$ vs $\log C_e$
Langmuir 1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir 2	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Langmuir 3	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = \frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Langmuir 5	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$ avec $B_T = \frac{q_m R_T}{\Delta Q}$	q_e vs $\ln C_e$
Dubinin-Radushkevich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \exp(-\beta \varepsilon^2)$		

(D-R)	avec $\beta = \frac{1}{E^2} \text{ et } \varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e}$	$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)$	$\ln q_e \text{ vs } \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)$
Toth	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n}^{1/n}$	$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{q_m}\right)^n \times (C_e)^n + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right)^n$	$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n \text{ vs } (C_e)^n$

Tableau N° 07: Principaux modèles d'isotherme

5. Cinétique d'adsorption

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

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo 1, la vitesse d'adsorption du Cr est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{III.21})$$

Où : k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min);

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation (VIII.2) pour les conditions aux limites :

$$q_t = 0 \text{ à } t = 0 \text{ et } q_t = q_e \text{ à } t = t, \text{ devient}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{III.22})$$

Certains auteurs proposent de déterminer la constante de vitesse globale à partir de l'équation suivante [Rege et al., 1998 ; Qin et al., 2001] [76] :

$$\ln \left(1 - \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} \right) = -K_0 t \quad (\text{III.23})$$

C_0 : Concentration initiale (mg.L^{-1})

C : concentration au temps t (mg.L^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

t : temps (min)

K_0 : constante de vitesse globale (min^{-1})

L'équation (III.23) est équivalente à la relation de Lagergren car :

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} = \frac{q}{q_e} \quad (\text{III.24})$$

Les constantes K_0 et K_1 sont toutes les deux des constantes de vitesse d'adsorption.

3.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo –deuxième -ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [Ho et McKay, 1999][77] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.25})$$

Où :

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre

En intégrant l'équation (VIII.4) et en appliquant les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$

et $q_t = q_e$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III.26})$$

5.3. Modèle de la diffusion intra particule

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [78] et qui sont les suivantes:

1. le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;

2. Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
3. Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro et macro pores;
4. Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [79]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i \quad (III.27)$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ($mg/g \text{ min}^{1/2}$)

q_t : Quantité adsorbée au temps t ($mg.g^{-1}$)

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

3.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat - adsorbant [80]. Bien que l'équation Elovich ne fournisse aucun élément de preuve du mécanisme, il s'est avéré adapté aux systèmes très hétérogènes dont l'adsorption du chrome sur le mélange des grignons d'olive et noyaux de dattes est sans aucun doute un tel cas.

Ce modèle est représenté par l'équation suivante

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (III.28)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich : dans les conditions initiales : $\alpha\beta \gg t$, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$, l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{III.29})$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

6. Etude thermodynamique

6.1. Caractérisation thermique de l'adsorption

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

ΔG : enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (KJ.mol⁻¹), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.30})$$

ΔG (KJ .mol⁻¹) : variation d'enthalpie

ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹) : variation d'entropie

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [81].

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ, / mol, cependant, chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation 39.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation Vant' Hoff

$\Delta G = -RT \ln K$ [82], nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [83] :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III.31})$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8,31447 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : température °K

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure de désordre.

6.2. Energie d'activation

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius [84]:

$$E_a = (-2K')^{-1/2} \quad (\text{III.32})$$

Où K' : La constante de vitesse d'adsorption

E_a : L'énergie d'activation

7 Adsorption sur colonne

7.1. Approches d'adsorption sur colonne

Le dimensionnement des unités d'adsorption sur colonne est basé sur des considérations, hydrodynamiques et physico chimiques, débit du fluide, temps de séjour, concentration, affinité adsorbant, granulométrie ...etc.

Pour décrire l'adsorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorbant, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile(liquide) et solide(fixe). Pour cela, le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu, en fonction du temps et de l'espace. Un calcul mathématique permet d'écrire, sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus. Trois approches sont possibles :

7.1.1. La méthode stochastique :

Le phénomène qui se déroule dans la colonne d'adsorption est considéré comme aléatoire. L'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune règle définie, et l'étude doit donc faire l'objet d'une analyse statistique [85].

7.1.2. La méthode mathématique :

Cette méthode tient compte de tous les paramètres intervenants dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbant entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons

- Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption.*
- Les relations mathématiques une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédite. Mais tenir compte de tous les facteurs intervenants dans le processus est un travail difficile et fastidieux, de plus, la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limités [86].*

7.1.3. La méthode Expérimentale :

On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière (ZTM), c'est cette méthode qui s'approche le plus de la réalité.

Ce concept a été développé par Michaels [87] pour l'échange d'ion et plus tard adapté par Lukchis [85] pour l'adsorption.

La méthode en elle-même est très simple, efficace et très fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption [88]. Toutefois, il faut bien fixer les conditions opératoires:

1. un lit uniforme ;
2. un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide ;
3. pas de changement de phase ;
4. une énergie d'adsorption négligeable ;
5. absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Il a été remarqué que durant le processus d'adsorption, ce n'est tout le filtre qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion du lit dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 95% de l'échange du soluté entre les deux phases mobile et fixe. Cette portion du lit nommée « zone de transfert de matière » se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation [89].

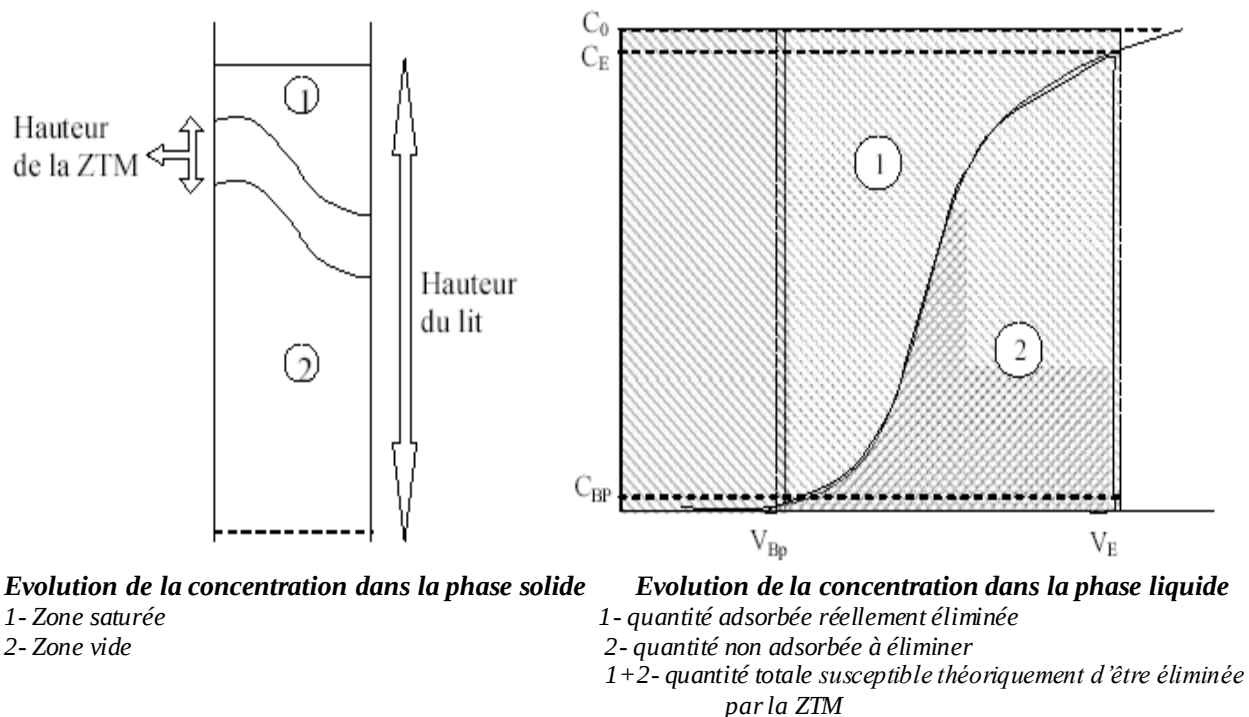


Figure N°05 : Evolution de la concentration dans les deux phases.

7.2. La capacité fractionnaire (F) :

Elle détermine l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Notée F elle est définie comme étant la quantité qui participe réellement au phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. Elle peut être également définie comme étant la quantité

d'adsorbat réellement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

Elle est calculée graphiquement d'après la figure N°39 par le rapport :

$$F = \frac{A_z}{A_{\max}} = \frac{\int_{V_{BP}}^{V_E} (C_0 - C_i) dv}{C_0 (V_E - V_{BP})} \quad (III.34)$$

Où $A_{\max}$: représente La quantité maximale d'adsorbat qui peut être éliminée par le filtre à l'intérieur de la zone de transfert de la matière.

A_z : est la quantité réellement éliminée à l'intérieur de la zone de transfert de matière.

V_E : correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est égale ou supérieure à 80% de la concentration initiale.

V_{BP} : correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est inférieure à 5% de la concentration initiale.

7.3. La hauteur de la zone de transfert de matière (Hz) :

C'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène. Elle détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant. C'est un paramètre effectif de quantification des vitesse globales d'échange, elle se calcule comme suit :

$$H_z = U_z \cdot t_z \quad (III.35)$$

U_z est la vitesse de déplacement de la ZTM

$$t_z = t_F - t_{BP} \quad (III.36)$$

Le temps requis par la ZTM, pour s'établir au sommet de la colonne, t_z peut être déterminé expérimentalement, la seule inconnue est U_z .

A part sa période de formation, la ZTM, se déplace le long de la colonne avec une vitesse .

D'autre part, le temps nécessaire à la ZTM pour se déplacer le long du lit d'adsorbant est calculée comme suit : $t_F - t_f = U$

$$(III.37)$$

L'adsorption n'étant pas un phénomène instantané, t_f est le temps requis pour la formation de la zone d'adsorption. Comme la vitesse du mouvement de la zone du transfert de masse est constante, par conséquent:

$$U_z = \frac{H_z}{t_z} = U = \frac{H_b}{t_E - t_f} \quad (\text{III.38})$$

La seule inconnue dans l'équation (13) est le temps de formation de la ZTM, cependant il peut être estimé de la manière suivante:

-Si $F=0$, cela veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé, le temps de formation (t_f) de la ZTM au dessus du lit devrait être sensiblement égal au temps (t_z), le temps que met cette dernière à parcourir une distance égale à sa propre profondeur.

-D'autre part, si $F=1$, alors l'adsorbant est exempt d'adsorbat, le temps de formation de ZTM devrait être très court, à la limite égale à zéro. Ces deux conditions limites sont décrites par une relation :

$$T_f = (1-F)t_z = (1-F)(t_E - t_{BP}) \quad (\text{III.39})$$

Et

$$H_z = \frac{H_b t_z}{t_E - t_f} = \frac{H_b (t_E - t_{BP})}{t_{BP} + F(t_E - t_{BP})} \quad (\text{III.40})$$

Finalement en sachant que $t = V/Q$:

$$H_z = \frac{H_b (V_E - V_{BP})}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})} \quad (\text{III.41})$$

7.4. La vitesse de déplacement de la ZTM :

C'est une mesure de la nature d'équilibre du processus d'adsorption dans des conditions continues d'écoulement. Elle mesure la vitesse de saturation du lit. Elle est directement liée à la hauteur de la ZTM. Elle est calculée par la relation suivante :

$$U_z = \frac{H_b}{t_z} = \frac{H_b Q}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})} \quad (\text{III.42})$$

Le dimensionnement d'une colonne d'adsorption, peut se faire en calculant ces trois paramètres caractérisant la zone de transfert de matière.

7.5. Modèles mathématiques relatives à la cinétique d'adsorption en colonne

Trois modèles sont employés pour décrire les courbes de percée ou cinétiques d'adsorption en colonne obtenues en faisant varier les différents paramètres opératoires à savoir: la granulométrie, la hauteur de lit, le pH de la solution à traiter, le débit d'alimentation et la concentration initiale de la solution à traiter.

7.5.1. Modèle de Thomas

Divers modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire l'adsorption à travers une colonne à lit fixe. Le modèle le plus cité dans la littérature est celui de Thomas. Il a été utilisé pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds [90].

En traçant la courbe $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ en fonction du temps (t), nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes K_{th} et q_0 [90].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{th} \cdot Q_0 \cdot M}{D} - k_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad (III.43)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant ($mg.l^{-1}$).

C : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne ($mg.l^{-1}$)

M : Masse du biosorbant ou la biomasse (g).

k_{Th} Constante de Thomas ($l \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$).

Q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse ($mg.g^{-1}$).

D : Débit d'alimentation en solution de la colonne ($l.h^{-1}$)

t : Temps de percée relative à la concentration C en sortie de la colonne (h).

7.5.2. Le modèle BDST

Le modèle BDST peut être utilisée pour analyser les courbes de percée. Le

modèle BDST est un modèle simple reliant le temps de percée (t) à la hauteur de la colonne (H) en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. L'équation peut s'écrire de la manière suivante [91].

$$t = \frac{N_0 \cdot H}{C_0 \cdot V} - \frac{1}{K_a \cdot C_0} \cdot \ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right) - 1 \right] \quad (\text{III.44})$$

Avec :

C : Concentration en ion métallique en sortie de la colonne (mg.l^{-1}).

N_0 : Capacité d'adsorption par unité de volume du lit (mg.l^{-1}).

V : Vitesse linéaire (cm.h^{-1}).

K_{ads} : Constante de vitesse du modèle BDST ($\text{l.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

t : Temps de percée (h).

H : Hauteur du lit (cm).

C_0 : Concentration initiale de l'ion métallique en solution (mg.l^{-1}).

7.5.3. Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson ont proposé un autre modèle pour décrire les courbes de percée relatives à l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Il se présente sous la forme suivante [92]:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) = k_{Yn} \cdot t - \tau \cdot K_{Yn} \quad (\text{III.45})$$

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant.

Les paramètres de Yoon-Nelson sont donnés par la forme linéaire suivante [93].

$$t = \tau + \frac{1}{K_{Yn}} \cdot \ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) \quad (III.46)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en polluant (mg.l^{-1}).

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps t (mg.l^{-1}).

K_{Yn} : Constante de Yoon-Nelson (min^{-1}).

τ : Temps correspondant à la biosorption de 50% d'adsorbant (min)

8. Désorption

8.1. Définition

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat.

C'est un processus qui n'a pas été aussi bien étudié que l'adsorption, en particulier au niveau théorique. La majorité des notions dont on dispose pour caractériser la désorption, proviennent de l'étude expérimentale effectuée avec des colloïdes (biocolloïdes ou synthétiques) et des milieux poreux naturels ou artificiels [94]. Il est pourtant d'importance en termes d'applications réelles, en particulier en génie environnemental et en génie pétrolier. Le premier est lié à la qualité de l'eau et donc à la présence et propagation de contaminants en milieu souterrain. En génie pétrolier, du fait des importants investissements et de la nature stratégique de ce secteur énergétique, la recherche liée à la désorption des particules à l'intérieur du gisement et l'impact que celles – ci ont sur la production du brut, constituent un point clef.

8.2. Aspects de base sur la désorption de particules

Dans cette partie, les principaux aspects à l'origine de la désorption, à savoir des perturbations dans le système particule – collecteur – fluide sont présentés. Ils sont classés dans deux catégories : physico – chimiques et physiques.

8.2.1. Perturbations physico – chimiques :

Lorsque la chimie de la solution qui sature le milieu poreux et soumis à des changements, une désorption de particules peut avoir lieu.

- *Parmi ces changements, celui de la force ionique est le plus courant. De même que pour l'adsorption, la force ionique détermine en grande partie l'intensité et la portée des forces répulsives de la double couche. Des études montrent qu'une diminution de la force ionique engendre des conditions propices à la désorption [95]. En effet, en diminuant la force ionique, l'influence des forces répulsives est favorisée à tel point que les forces d'adhésion ne seront plus en mesure d'assurer l'ancrage de la particule sur la surface collectrice. La diminution de la force ionique va entraîner une diminution dans la profondeur du premier et deuxième minimum (annexe). Pour synthétiser le fait que si on diminue la valeur de la force ionique au – delà d'une certaine valeur qui marque le début de la désorption, des auteurs [96] ont proposé le concept de Concentration Critique en Sel (CCS). Au-delà de cette concentration critique, les forces de répulsions deviennent supérieures aux forces d'attraction, qui maintiennent la particule adsorbée.*

Des valeurs de la concentration critique en sel ont été déterminées lors de plusieurs expériences pour une variété de milieux poreux et de sels. Les résultats de ces études ont été regroupés par Khilar et al. [97].

Un autre aspect concernant la force ionique est l'influence de la valence des ions sur le processus de désorption. La littérature montre [98] que lorsque les particules s'adsorbent en présence d'ions divalents, il est plus difficile de les désorber par rapport à des particules adsorbées avec des ions monovalents, à force ionique égale.

- *La variation du pH a aussi une incidence sur le processus de désorption. Plusieurs travaux [99] montrent qu'une augmentation du pH de la solution permet de désorber des particules. Cependant, chaque minéral ne réagit pas de la même façon aux variations du pH. Certains minéraux comme les argiles qui possèdent une charge en surface permanente sont insensibles aux faibles variations de pH. Les expériences menées par Grolimund et al [100]. montrent que lorsque le pH*

varie d'une seule unité la désorption des particules est pratiquement inexistante. Plus la variation du pH sera significative, plus la probabilité de désorber sera importante. En particulier, le pH peut avoir une incidence cruciale autour du point isoélectrique. Donc, si une particule est attachée à la surface collectrice du fait de l'attraction entre charges opposées, le changement de la charge induite par un changement du pH, peut inverser la tendance, donnant lieu à une répulsion entre charges de même signe.

- *Outre la force ionique et le pH, l'adsorption de matière organique, d'ions ou d'autres agents de surface actifs (à la surface des colloïdes et des collecteurs), peut entraîner une désorption de particules puisque ceux – ci peuvent induire une modification de la charge en surface. Pour le cas de la matière organique, la présence de celle - ci sur la surface des particules en latex et des billes de verres, augmente les répulsions électrostatiques, favorisant ainsi le processus de désorption.*

8.2.2. Perturbations physiques

- *Les perturbations d'origine physique sont associées à la vitesse de l'écoulement et donc aux forces hydrodynamiques. L'augmentation de la vitesse de l'écoulement se traduit par la désorption partielle des particules où la force et le couple hydrodynamique de traînée, joue un rôle important [101]. D'autre part en faisant l'analogie avec l'influence de la force ionique, le concept d'une valeur critique au delà de laquelle la désorption a lieu est formulé, et l'on parle souvent de force hydrodynamique de traînée critique, ou de taux de cisaillement critique.*

8. 3. Approches théoriques de la désorption

8. 3. 1 Coefficient cinétique de dépôt et équation d'advection – diffusion

L'équation 1 représente la réaction de sorption lorsque le métal dissous se lie avec la matière en suspension pour former un complexe solide qui sera soutiré ultérieurement par décantation. Ce phénomène se produit à un taux de sorption dit k .



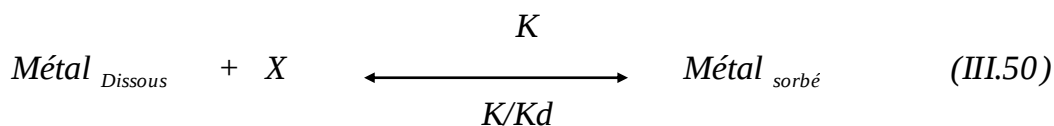
Il est également possible pour le métal de se détacher de la matière en suspension et ainsi retourner à sa forme soluble, tel que décrit par l'équation (III.48). Le taux de désorption est noté $K_{\text{désorption}}$.



Ainsi, le coefficient de partition K_D peut se traduire, comme étant le rapport entre la concentration de métal sorbé et la concentration de métal dissous à l'équilibre, le rapport entre les taux de sorption et de désorption (III.49) [102].

$$K_D = K / K_{\text{désorption}} \quad (\text{III.49})$$

Peut donc s'écrire comme une réaction physico-chimique et son inverse (équation (III.48)). Cette structure rappelle celle de la précipitation du phosphore dans le modèle ASM2d (HENZE et al., 2000) [103]. Elle est également utilisée pour modéliser la sorption de composés organiques xénobiotiques (LINDBLOM et al., 2006) [104]. De cette façon, la sorption correspond à une expression de deuxième ordre tandis que la désorption, de premier ordre, est directement proportionnelle à la concentration de métal sorbé.



En outre, ces réactions ne sont pas irréversibles. Dans certains cas, la remobilisation des métaux doit être provoquée par un changement des conditions chimiques du milieu (Förstner and Wittman, 1979) [105]. Citons seulement quelques modifications qui peuvent engendrer une remobilisation des métaux :

- acidification du milieu, car la baisse du pH favorisera à la fois la dissolution des précipités et également la désorption [106],

- changement des conditions redox, car une baisse de l'oxygène dissous peut provoquer une dissolution (partielle ou complète) des hydroxydes et donc un relargage des métaux qui y étaient associés par adsorption ou coprécipitation,
- augmentation de la force ionique, qui a pour effet d'accroître la solubilité des métaux [107],
- utilisation accrue d'agents complexants synthétiques ou naturels, qui peuvent former des complexes solubles stables non adsorbables sur les particules solides [108].

8.4. Les complexants

8.4.1. Définition d'un complexe métallique

Un **complexe métallique** est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer par liaisons covalentes des molécules neutres ou des ions, appelés **ligands**. Plus précisément le ligand est le site de fixation de la molécule ou de l'ion. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation.

Soit le cas général d'un complexe dans lequel n ligands L , identiques, se lient à un ion central M :



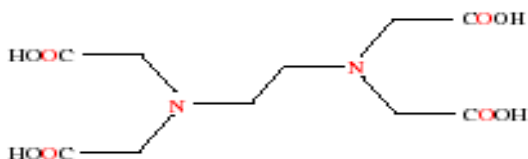
Les K_n sont les constantes successives de formation. Si l'on écrit directement la formation d'un complexe ML_n , l'équilibre correspondant est qualifié de global.

8.4.2. Les différents types de complexes et de complexants

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes organisés autour d'un seul ion central sont des complexes monométalliques (mononucléaires). Si le complexe comporte deux, trois ou plusieurs ions métalliques on le désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), tri métallique (tri nucléaire), polymétallique (polynucléaire).

Les complexants sont classés selon leur structure et le nombre de ligands. On les désigne par les termes monodentates, bidentates, polydentates.

- Monodentates, 1 ligand : H_2O , NH_3 , CH_3OH , Cl^- , ...
- Bidentates, 2 ligands (identiques ou différents) :
- Polydentates, plusieurs ligands : Acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA), il s'agit d'un complexant hexadentate.



Les complexants bi- ou poly- dentates sont désignés comme étant des chélatants car ils forment au moins deux liaisons avec l'ion central.

Chapitre

IV

Etude critique des travaux réalisés sur l'adsorption

Etude critique des travaux réalisés sur l'adsorption

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le domaine d'adsorption des métaux lourds sur des matériaux d'origine naturels parmi les quels on peut citer :

- *KHEZAMI L., CAPART R. [109] ont trouvé que l'adsorption du Cr(VI) est maximale à un pH bas (pH = 3) et croît avec la température. Le charbon activé à la potasse a une capacité d'adsorption du Cr(VI) plus élevé que celui activé à l'acide phosphorique. Le modèle de Langmuir simule mieux les isothermes d'adsorption du Cr(VI) que le modèle de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques (ΔS , ΔH , ΔG , K_a) ont été évalués de même que les paramètres cinétiques suivants: facteur pré-exponentiel et énergie d'activation.*

La réaction d'adsorption du Cr(VI) suit incontestablement une loi cinétique d'ordre 2. Le processus d'adsorption semble cependant contrôlé par la diffusion intraparticulaire.

- *Selvi et al. [110] ont étudié l'adsorption du Cr(VI) sur du charbon actif préparé à partir de sciure de cocotier. Ils ont clairement montré que l'adsorption était plus forte aux faibles valeurs de pH. Garg et al [111] ont confirmé ce résultat. L'effet bénéfique d'un pH bas peut s'expliquer par la neutralisation des charges négatives accumulées à la surface de l'adsorbant par des ions H^+ en excès, ce qui est susceptible de faciliter la diffusion de l'ion dichromate $HCrO_4^-$ à travers les pores et donc son adsorption ultérieure. Conformément au diagramme de Benfield et al [112], la forme ionique prédominante à un pH < 4 est $HCrO_4^-$ et cette forme ionique est adsorbée de façon préférentielle, ainsi que l'ont montré Selvi et al.*

- *Francesca Pagnanelli et al [113] ont fait l'étude sur la biosorption des métaux sur un déchet d'agriculture, le grignon d'olive.*

Des essais expérimentaux de caractérisation de l'adsorbant (titrage potentiométrique, analyse IR, l'extraction sélective) et une modélisation de titrage (compatible pour l'hétérogénéité de l'adsorbant par l'introduction de la fonction de distribution de faibles pics d'affinité de protons) assurent que les groupements

carboxyliques et phénoliques sont les principaux sites actifs participant dans l'élimination des métaux lourds.

Le titrage potentiométrique et les tests d'adsorption des systèmes à métal unique (Pb, Cu, Cd) sur le grignon d'olive à l'état natif et traité sont représentés par un model d'équilibre qui décrit la concurrence entre les métaux lourds et les ions d'hydrogène en solution. Les résultats obtenus ont permis de constater que le maximum de rétention des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution (de 3 à 5) à cause de la compétition entre les métaux et les protons pour les mêmes sites actifs.

Lors de l'augmentation du pH les sites actifs sur le grignon d'olive se dissocient et deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution.

A un pH >8 on constate une précipitation des métaux lourds, ce qui cause une diminution de rétention des métaux.

- Nuria Fiol et al [114] ont investi les déchets de grignons d'olives générés lors du process de production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds Pb (II), Ni (II), Cu (II) et le Cd (II) des solution aqueuses vue sa disponibilité en tant qu'un déchet agricole et vue sa matrice cellulosique riche en sites actifs.

L'effet du temps de contact, le pH de la solution, le moyen ionique et la concentration initiale en métaux ont été étudiés en batch à une température ambiante.

Le maximum d'adsorption a été déterminé à un intervalle de pH entre 5.5 et 6.0. L'étude cinétique indique que la rétention initiale était rapide et l'équilibre était établi en 1h pour tous les métaux étudiés et les résultats suivent la réaction du pseudo-second ordre. Les résultats d'équilibre de sorption pour les systèmes à un seul métal au pH initial 5.5 étaient décrit par les models d 'isothermes de Langmuir et Freundlich et le model de Freundlich était déterminé comme le model à produire de meilleures corrélations.

Les expériences de désorption mettent en évidence que trois contacts avec les solutions d'HCl ou l'EDTA sont suffisants pour désorber les métaux du grignon d'olive complètement.

Les résultats obtenus indiquent que le déchet de grignon d'olive qui a une très faible valeur économique, peut être utilisé dans le traitement des eaux usées contaminées par les métaux lourds.

- *Xiaomin Li et al [115] ont utilisé les écorces d'orange modifiées avec différents agents chimiques en tant qu'adsorbant pour éliminer les ions de cadmium des solutions aqueuses.*

L'effet de différentes modifications chimiques sur les propriétés de l'adsorbant incluant le lavage, la saponification des alcalis, la température de réticulation et la concentration des agents de réticulation était étudiée.

En même temps, l'influence du pH de la solution, la concentration initiale en Cadmium, le temps de contact et le rapport solide/liquide sur l'élimination du Cd (II) par différents biosorbants modifiés chimiquement était étudiée. On peut conclure que les ions de cadmium peuvent être éliminés par l'adsorbant 0.6SCA₈₀ (les écorces d'orange modifiées avec l'acide citrique 0.6mol/l à 80°C après saponification par les alcalis) effectivement et rapidement.

La comparaison des différents modèles d'isothermes révèle que le modèle d'isotherme de Langmuir correspond mieux aux résultats expérimentaux. La biosorption suit le modèle cinétique du premier ordre de Lagergren.

- *Les travaux réalisés par Sabriye Doyurum et Ali Çelik [116] ont permis l'étude de l'élimination des métaux lourds des eaux usées en utilisant les grignons d'olive comme adsorbant.*

L'effet du temps de contact, le pH, la température et la concentration d'adsorbat sur les performances d'adsorption de la paille d'olive pour les ions de Pb(II) et Cd(II) a été examiné par des essais en batch.

L'adsorption des ions de Pb (II) et Cd (II) a été réalisée pour chaque métal séparément. Après la détermination des conditions optimums, la désorption de ces ions de la surface d'adsorbant a été aussi examinée.

- *Ibrahim Kula et al [117] se sont basés dans leur étude sur l'élimination des ions de Cd(II) d'une solution aqueuse par adsorption sur charbon actif préparé à partir des grignons d'olive. Différentes quantités d'activant chimique (ZnCl₂) ainsi que la*

taille des particules d'adsorbant ont été étudiés pour optimiser la surface spécifique de l'adsorbant.

Les expériences d'adsorption ont été étudiées à différents paramètres tel que, la dose de l'adsorbant, la température, le temps d'équilibre et le pH de la solution.

Selon les résultats expérimentaux, le temps d'équilibre, le pH optimum et la dose d'adsorbant obtenus étaient : 60min, $\text{pH} > 6$ et 1.0g/50ml, respectivement.

- *N. Rajesh et al [118] ont développé une nouvelle approche pour l'extraction du chrome par phase solide et qui est basée sur l'adsorption de son complexe diphénylcarbazine sur le mélange de montmorillonite activée acide – gel de silice en colonne. L'effet de différents paramètres tel que l'acidité, la stabilité de la colonne, volume d'échantillon, les interactions ioniques...etc. a été étudié en détail. Le complexe adsorbé est facilement désorbé à l'aide du mélange glycol polyéthylène-acide sulfurique et la concentration du chrome était déterminée par le spectrophotomètre visible. Le chrome est parfaitement séparé des autres ions tels que Nickel, Cuivre, Zinc, Chlore, Sulfate, Nitrate...etc. et la méthode était appliquée avec succès dans l'étude de récupération du chrome des eaux usées en électro platine.*

- *Le but de l'étude réalisée par Yasar Nuhoglu et al [119] est d'évaluer l'adsorption du Ni(II) d'une eau usée synthétique au moyen des déchets de grignon d'olive des huileries. Les études cinétiques en batch étaient performées dans le but d'étudier les concentrations en adsorbant et adsorbat, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la température.*

Le maximum d'adsorption de Ni (II) était obtenu à un pH de 4.0. L'équilibre d'adsorption du Ni (II) à différentes températures était décrit par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Les résultats d'équilibre correspondaient bien aux isothermes de Langmuir et Temkin. La capacité d'adsorption du grignon d'olive obtenue selon l'isotherme de Langmuir est de 14.80mg/g. Les résultats de l'étude thermodynamique indiquent que la réaction d'adsorption est spontanée ($\Delta G < 0$), légèrement endothermique ($\Delta H > 0$) et irréversible ($\Delta S > 0$). Les models cinétiques du pseudo-premier ordre,

pseudo-second ordre, Elovich et la diffusion intra particulaire étaient utilisés pour décrire les résultats cinétiques.

- *Abdur Rauf Iftikhar et al [120] ont utilisé le déchet de distillation des pétales de rose pour l'élimination du Cu (II) et Cr (III) des solutions aqueuses.*

Les résultats obtenus ont démontré la dépendance de l'adsorption de ces métaux sur le pH, la dose d'adsorbant, la taille des particules d'adsorbant, la concentration initiale en métaux, le temps de contact et la température.

Une dose de 1g/l de la biomasse de déchet de rose a été déterminée à être la dose effective pour le maximum de rétention du Cu (II) et Cr (III). La température optimale d'adsorption et le pH pour Cu (II) et Cr (III) était de $303 \pm 1K$ et 5 respectivement.

A l'équilibre la quantité maximale adsorbée en mg/g du Cu (II) et Cr (III) était de 55.79 et 67.34 respectivement.

La variation d'énergie libre (ΔG°) pour le processus d'adsorption de Cu(II) et Cr(III) était trouvée -0.829KJ/mol et -1.85KJ/mol respectivement, qui indique la nature spontanée du processus d'adsorption.

Autres paramètres thermodynamiques tel que l'entropie libre (ΔS°) et l'enthalpie libre (ΔH°) et l'énergie d'activation (ΔE) étaient trouvées 0.604J/mol K, -186.95KJ/mol et 68.53KJ/mol respectivement pour le Cu(II) et 0.397J/mol K, -119.79KJ/mol et 114.45KJ/mol respectivement pour le Cr(III)

Un autre but de ce travail était de déterminer le temps de désorption le plus court possible pour les deux métaux en comparaison avec les études ressenties. Un rendement de désorption de 98% de Cu (II) et Cr (III) a été noté en seulement les premières 20min et à une concentration initiale de 10mg/l.

- *A.Teutli Sequeira et al [121] ont amélioré l'investigation d'un matériau zéolithe mexicain pour l'élimination du Cadmium d'une solution aqueuse.*

L'effet du pH et le temps de contact sur le processus d'adsorption étaient examinés.

L'adsorption était constante à un pH allant de 4 à 6. L'équilibre d'adsorption était atteint dans 48h de contact et la cinétique d'adsorption par la zéolite était rapide dans les premières 5h du temps de réaction.

Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le model du pseudo – second ordre. Les essais d'adsorption en batch réalisés à une température ambiante (25°C) indiquent que le phénomène d'adsorption suit les models d'isothermes de Langmuir et Freundlich. Ces résultats indiquent une chemisorption du Cadmium sur un matériau hétérogène.

- *Dans ce travail Xue Song Wang et al [122] ont étudié l'adsorption du Cu (II) sur cinq biosorbants naturels locaux (Laminaria japonica, p. Yezoensis Ueda, le son de riz, le son de blé et le coque de noix) dépendant de certains paramètres tel que le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration d'adsorbant et la température de réaction. L'élimination de Cu (II) dépendant du pH pour plusieurs adsorbants investis.*

Pour p. Yezoensis Ueda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix, les essais d'équilibre en batch étaient corrélées aux isothermes de Langmuir et Freundlich et la capacité d'adsorption de Langmuir était donnée : 5.04, 10.41, 6.85 et 3.52mg/g à une température de 20°C respectivement.

Pour Laminaria japonica, les essais d'équilibre obéissaient à l'équation de Hill-der Boer pour les ranges de concentration initiale de 0 – 200mg/l examinée mais seulement aux équations de Langmuir et Freundlich pour des concentrations initiales moins de 120mg/l à des températures variées.

Les paramètres thermodynamiques apparents étaient calculés pour chacun des cinq adsorbants ($\Delta H = 9.25 - 40.41 \text{ KJ/mol}$, $\Delta G = -17.60 \text{ à } -24.16 \text{ KJ/mol}$ et $\Delta S = 85.81 - 228 \text{ J/mol K}$).

Les valeurs numériques obtenues indiquent que l'adsorption du Cu (II) est spontanée, emmené par l'entropie et un processus endothermique.

Les essais cinétiques en batch étaient corrélés aux models du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre et les résultats coïncidaient mieux avec l'équation du pseudo-second ordre. (La constante cinétique du pseudo-second

ordre, $k_{2,e} = 0.1059 - 0.9453g / (mg \text{ min})$; le coefficient de corrélation, $r = 0.9816 - 0.9993$).

- *L'habilité du gâteau de l'huile de Neem (GHN) à éliminer les ions de Cu (II) et Cd (II) d'une solution aqueuse a été investis par Rifaqat Ali Khan Rao et al [123]. L'influence du pH, la dose d'adsorbant, la concentration, la température et le temps de contact sur la sorption du Cu(II) et Cd(II) sur la GHN était étudié par un processus en batch et les résultats obtenus étaient comme suit :*
- *Dans cette étude Yang zhu Li et al [124] ont utilise les drèches modifiées avec une solution de NaCl 1M comme adsorbant pour l'adsorption du Pb(II) des solutions aqueuses. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption du Pb(II) sur les drèches ont été étudié. Les résultats d'équilibre correspondaient aux models d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevick (D-R). La cinétique d'adsorption du Pb (II) suit le model du pseudo-second ordre. En utilisant la constante cinétique du model pseudo-second ordre l'énergie d'activation de l'adsorption (E_a) était trouvée 12.33KJ/mol selon l'équation d'Arrhenius. Plusieurs paramètres thermodynamiques étaient aussi calculés tel que ΔG_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads} . Les résultats thermodynamiques indiquent que l'adsorption est spontanée et endothermique. Dans ce cas là on peut conclure que la drèche modifiée entant qu'un effectif adsorbant a un potentiel d'élimination du Pb (II) des solutions aqueuses.*
- *Une étude sur la biosorption du Cu (II) d'une solution aqueuse par le volonia tanin de raisin a été réalisée par I. Ayhan Sengil et al [125] en fonction de la taille des particules, le pH initial, le temps de contact et la concentration initiale en ions métalliques. Le but de cette étude était de comprendre la mécanisme qui régit l'élimination du Cuivre et trouver les isothermes d'équilibre ainsi que le model cinétique adéquat pour l'élimination du Cuivre en réacteurs en batch.*

Les résultats d'isothermes expérimentales ont été exploités par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin et l'isotherme de Langmuir était le plus performant.

Les résultats expérimentaux étaient exploités utilisant quatre modèles cinétiques d'adsorption, les équations du pseudo-premier et second ordre, Elovich et l'équation du modèle de diffusion intra particulaire à fin de déterminer l'équation la plus performante pour la biosorption du Cuivre sur le volonia tanin de raisin.

Les résultats indiquent que l'équation du pseudo-second ordre fournit de meilleures corrélations pour le processus de biosorption alors que l'équation d'Elovich correspond bien aux valeurs expérimentales.

- *Zubeyde Baysal et al [126] ont étudié la biosorption du Pb (II) des solutions aqueuses en système en batch en utilisant Candida albicans. Les conditions optimum de biosorption étaient déterminées en étudiant la concentration initiale en ions, le temps de contact, la température, la dose du biosorbants et le pH.*

La quantité d'ions métalliques éliminés augmente avec l'augmentation du temps de contact, la concentration initiale des ions métalliques et la température.

Le temps d'équilibre d'adsorption était obtenu dans 30min.

Les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et les constantes d'isotherme étaient aussi évaluées.

La capacité maximale d'adsorption du Pb(II) sur C. Albicans était déterminée, 828.5 ± 1.05 , 831.26 ± 1.3 et 833.33 ± 1.12 mg/g à différentes températures (25, 35 et 45°C) respectivement.

La biosorption suit l'équation cinétique du pseudo-second ordre à différentes concentrations initiales de Pb (II) et différentes températures.

L'énergie d'activation d'adsorption (E_a) était estimée à 59.04 KJ/mol à partir de l'équation d'Arrhenius. En utilisant les constantes d'équilibre obtenues à différentes températures, les propriétés thermodynamiques de l'adsorption étaient déterminées (ΔG° , ΔH° , ΔS°). Les résultats indiquent que la biosorption du Pb (II) est endothermique et spontanée. Le pH optimum pour Pb (II) était de 5.0.

- *Badie S. Girgis et al [127] ont étudié les noyaux de dates en tant que précurseur pour la production de charbon actif poreux par voie chimique à l'aide d'une solution d'acide phosphorique. Le matériau a été imprégné par le H_3PO_4 à différentes concentrations (30-70%) suivit de pyrolyse à 300,500 ou 700°C. La caractérisation de la texture du produit a été réalisée par adsorption de N_2 à 77K ainsi que l'indice d'Iode, de phénol et de bleu de méthylène. Le H_3PO_4 n'avait pas d'effet sur le charbon obtenu à 300°C qui avait une porosité très faible avec une forte capacité de rétention des molécules polluantes de la solution. Cela était lié à la contribution des bondes chimiques insaturées initiées dans le matériel décomposé partiellement. L'effet d'acide à 700°C était élevé. Les charbons obtenus à 500 et 700°C étaient d 'excellents adsorbants. Ils étaient microporeux avec une contribution de la méso porosité. La concentration optimale d'activant pour obtenir un meilleur charbon adsorbant, varie entre 50 et 60% qui correspond à un rapport massique précurseur/acide de 1.20-1.44. Un excès d'acide conduit à une formation d'une couche solide protectrice qui réduit l'activation du matériau. Les noyaux de dattes imprégnés par l' H_3PO_4 indiquent un effet de décomposition élevé changé à de températures élevées en comparant avec le déchet à l'état natif. L'acide phosphorique est suggéré produire des modifications chimiques et physiques sur la structure botanique par pénétration, enfilement des particules, dissolution partielle de la biomasse, rupture de liaisons et la réformation de nouvelles structures polymériques résistantes à la décomposition thermique. En plus les noyaux de dattes sont proposés à être composés d'une faible porosité et une structure cellulosique compacte qui nécessite une concentration élevée en acide et température pour atteindre un effet optimum qui est obtenu normalement à de faibles températures pour d'autres matériaux d'origine botanique.*
- *Fawzi Banat et al [128] ont fait l'étude des cinétiques et isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) sur un déchet solide agricole qui est le noyau de dates activé thermiquement (NDA)et à l'état natif (NDN).*

L'effet de la température d'activation, température de solution, pH de solution, la taille des particules de l'adsorbant et la salinité de la solution sur l'élimination de BM a été étudié.

- *M. Molina .Sabio et al [129] ont utilisé des matériaux lingocellulosiques comme les grignons d'olive et les noyaux de pêches comme précurseur de charbon actif granulaire traité chimiquement par l'acide phosphorique, le ZnCl_2 et le KOH. Cependant, ces trois réactifs chimiques produisent un large développement de microporosité.*

Il y a un degré d'activation spécifique pour chaque produit et qui permet de développer un volume maximal de micropores sans une appréciable contribution de méso porosité.

Ces valeurs sont : $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour KOH, $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour ZnCl_2 et $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour H_3PO_4 . il y a une faible augmentation en porosité à des degrés élevés et la distribution de la taille des pores devient plus hétérogène. La différence entre l'effet des produits apparaît plus clairement.

KOH produit uniquement une microporosité élevée à plus de micropores hétérogènes alors que le ZnCl_2 développe plus de micropores et moins de mésopores et H_3PO_4 aussi développe de larges méso pores et macropores uniformes.

Ces résultats sont expliqués par la différence en mode d'activation pour chaque réactif.

Des disques monolithiques de charbon activé avec le ZnCl_2 et H_3PO_4 ont été préparés par une simple conformation du précurseur imprégné avant le traitement thermique.

Le volume occupé par le squelette du carbone est similaire dans tous les disques, ce qui est fonction de température atteinte en traitement thermique.

Le volume des vides et les macropores est aussi négligeable à cause de la déformation des particules imprégnées durant l'étape de conformation. Lors de l'augmentation du volume des micropores avec la teneur des produits chimiques les meilleures conditions étaient sélectionnées pour préparer des disques par combinaison d'un volume élevé en mésopores (qui sont adéquats pour l'adsorption

du méthane) avec une très faible contribution des mésopores. La meilleure valeur atteinte était de 131V/V.

D'un autre côté il a été montré que la microporosité et la quantité de méthane adsorbée sont reliés mais la corrélation n'est pas parfaite à cause de la distribution de la taille des micropores qui affect aussi la rétention.

- GHARIB Houcine et al [130] ont valorisé un sous produit de l'industrie d'extraction de l'huile en Tunisie qui est le grignon d'olive en le transformant en charbon actif par une voie thermochimique, utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation. Cette étude est menée dans un réacteur à lit fixe à une échelle de laboratoire. Ils ont analysé l'influence des principaux paramètres opératoires : taux de concentration de la solution d'imprégnation de H_3PO_4 , la durée d'imprégnation, la température d'activation et le temps de séjours dans le réacteur. Ils ont localisé les conditions opératoires conduisant aux meilleures caractéristiques du charbon actif granulaire. La sorptiométrie à l'azote à 77K, l'indice d'iode et l'indice du phénol sont les techniques utilisées pour caractériser la texture interne du solide.
- M. L. Martinez et al [131] ont préparé et caractérisé un charbon actif à partir de deux matériaux abondants produits en Argentine. Le charbon actif était préparé à partir des grignons d'olives (GO) et les coquilles de noix (CN) par un traitement avec 50 et 75% de KOH. Les deux types de charbon actif obtenus étaient évalués par l'adsorption d'Iode. La caractérisation de la surface des charbons était performée par la microscopie à balayage électronique (MEB). Les résultats étaient comme suit :

La plus grande partie de la masse perdue du matériau était due à la carbonisation. La quantité de KOH (50 et 75%) utilisée affecte le rendement du carbone. Pour le GO et le CN, le rendement maximal était obtenu pour une concentration en KOH de 75%. Une augmentation de 25% de concentration de KOH cause une augmentation du rendement de charbons de 120% pour la CN et 55.2% pour le GO.

La capacité d'adsorption d'Iode était affectée par les caractéristiques des matériaux de base, la variation de concentration en agent d'activation et la taille

des particules de charbon actif. En général, le charbon actif obtenu à partir des GO était plus effectif en sa capacité d'adsorption d'Iode que les CN bien que ces résultats soient dépendant de la taille des particules du charbon. La réduction de la taille des particules augmente la capacité d'adsorption en Iode.

Ce paramètre était remarquable pour le GO, quand le charbon en poudre obtenu à 75% de KOH avait une isotherme d'adsorption similaire à un charbon commercial.

- *Selon Galitsatou et al [132] Les pores du charbon actif sont classés en trois groupes dépendant de la taille des pores : des micropores ($d < 20\text{\AA}$), mésopores transitionnels ($20\text{\AA} < d < 500\text{\AA}$) et macropores ($d > 500\text{\AA}$).*

Durant l'adsorption, les macros et les mésopores permettent un transport rapide de l'adsorbat à l'intérieur du charbon pour une diffusion ultérieure dans le volume des micropores. Par conséquent un meilleur développement du réseau poreux pour tous les types de pores conduits à une amélioration en propriété adsorptive du charbon.

La microscopie électronique à balayage indique que la texture du charbon et le développement de porosité était nettement affecté par les caractéristiques du matériau de base. Les charbons obtenus des CN avaient une structure homogène avec prédominance des macropores avec un diamètre de $12\mu\text{m}$.

Les charbons actifs à base de GO avaient une structure rugueuse avec des surfaces hétérogènes et une grande variété de taille des particules distribuées d'une façon hétérogène.

La comparaison entre le CGO et le CCN obtenus à différentes concentrations de KOH n'indique pas une grande différence en leurs caractéristiques de surface externe.

- *Ruth Ubago-Pétrez et al [133] ont préparé différents charbons actifs par activation des grignons d'olives carbonisés à l'aide d'une solution de KOH, en variant le rapport massique KOH/charbon et la taille des particules de grignon d'olive carbonise. Les meilleurs caractéristiques de la texture étaient obtenus pour le rapport massique KOH/ charbon de 2/1 et pour une taille de particules allant de*

0.63 à 0.8mm. Avant ce rapport massique l'augmentation de la surface spécifique (SBET) n'était pas significative en comparaison avec la quantité des agents activants.

Ce charbon actif était après, activé par la vapeur ce qui a produit une augmentation en SBET et un élargissement en micropores.

D'autres charbons actifs étaient directement préparés par l'activation du grignon d'olive à l'état natif avec la solution du KOH.

Le charbon actif ainsi obtenu avait une SBET plus élevée et une large microporosité que le même charbon actif obtenu des grignons d'olives carbonisés. Cependant le charbon obtenu était de taille très fine à cause de la cassure des particules de grignon d'olive après leur imprégnation avec la solution de KOH. Cela est dû aux fragmentations et la solution de la lignine et l'hémicellulose produites par l'attaque des ions hydroxyle nucleophyloques puissants.

Le charbon obtenu était utilisé pour produire différents monolithes par une haute pression et mélange de charbon et de l'alcool polyvinyle qui agit comme liant.

Les caractéristiques de la surface des monolithes dépendent essentiellement de la proportion du liant dans le mélange et en faible étendue de la gamme de la pression utilisée.

Les monolithes ont été après utilisés pour éliminer le toluène du fluide air/toluène.

Il est à noter que les quantités adsorbées en saturation étaient assez élevées que d'autres reportées dans la littérature et qui ont été obtenus par l'utilisation de différents charbons actifs. Les résultats obtenus étaient très intéressants pour l'application pratique des charbons actifs monolithiques pour l'élimination des composés organiques volatils de l'air.

Cette étude indique que différents charbons actifs granulaires et en poudre peuvent être obtenus par une activation des grignons d'olives par la solution de KOH et le charbon en poudre peut être utilisé pour préparer le charbon actif monolithique.

- Z. Reddad et al [134] ont valorisé les sous produits de l'industrie sucrière dans le traitement des effluents chargés en éléments métalliques.

Les études réalisées sur la pulpe de betterave ont permis de déduire que ce produit a une capacité d'adsorption intéressante vis à vis des ions métalliques (0.36mmol/g pour le Pb(II) et 0.22mmol/g pour le Cd(II)). Tous les cations métalliques se fixent très rapidement.

La pulpe de betterave est un polysaccharide naturel abondant dont les fonctions de surface ($CES = 575\mu eq/g$) développent des propriétés de fixation intéressantes vis à vis des ions métalliques.

- *Griffon et al [135] ont étudié l'influence du pH sur la sorption du Chrome sur deux types d'argiles : la kaolinite et la montmorillonite. Ils ont conclu que cette sorption dépend d'une part du pH des suspensions d'argile et d'autre part, des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés.*

Ces auteurs, ont montré que dans la zone de pH 2,5-5 :

- L'adsorption du Cr(III), par ces deux adsorbants, est régie par un mécanisme d'échange cationique,*
 - Les quantités adsorbées sont d'autant plus importantes que le pH de suspension d'argile augmente,*
 - Pour un même pH les quantités fixées par la montmorillonite sont supérieures à celles retenues par la kaolinite. Ce comportement a été attribué au fait que ces deux argiles n'ont pas la même structure.*
- *L'étude réalisée par Loizidou et al [136] sur une zéolite naturelle la clinoptilolite a montré que les ions Cr(III) (400 mg/l) peuvent être fixés par cette zéolite dans la zone de pH 3-3,5. Le processus d'échange cationique est rapide. La totalité du chrome est fixé au bout d'une heure.*

Chapitre

V

Matériel et méthodes

Matériel et méthodes

1. Préparation de la matière première

1.1. Les grignons d'olives

Les grignons d'olives utilisés dans cette étude, ont été prélevés au niveau de la région de Lakhdaria, durant la période oléicole 2008-2009.

Avant l'activation chimique, ces grignons d'olive sont :

- *lavés plusieurs fois à l'eau courante pour éliminer les poussières et les impuretés adhérentes, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis rincés à l'eau distillée.*
- *mis en contact avec de l'hexane pendant 48heures, pour éliminer les huiles résiduelles, et enfin lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois et séchés à l'étuve à 105°C.*

1.2. Les noyaux de dattes

Les noyaux de datte utilisés proviennent de la région d'El Djelfa. Les noyaux de dattes concassées subissent les mêmes étapes de préparation que les grignons d'olives.

2. Traitement des adsorbants

Une fois, les grignons d'olive et noyaux de dattes sont séchés, on prépare des différents échantillons à base de mélange de ces deux matériaux, avant leurs activations chimiques.

Pour y faire, on fixe une masse de noyau de datte de 1g et on varie la masse de grignon d'olive de 1 à 8g. D'où les échantillons préparés sont :

- *échantillon 1 : 1g de noyaux de dattes + 1g de grignons d'olives (1g ND+1g GO).*
- *échantillon 2 : 1g de noyaux de dattes + 1.5g de grignons d'olives (1g ND+1.5g GO).*
- *échantillon 3 : 1g de noyaux de dattes + 2g de grignons d'olives (1g ND+2g GO).*
- *échantillon 4 : 1g de noyaux de dattes + 4g de grignons d'olives (1g ND+4g GO).*
- *échantillon 5 : 1g de noyaux de dattes + 6g de grignons d'olives (1g ND+6g GO).*
- *échantillon 6 : 1g de noyaux de dattes + 8g de grignons d'olives (1g ND+8g GO)*
- *échantillon 7 : 1g de grignons d'olive+ 0g de noyaux de dattes (1g GO + 0gND)*
- *échantillon 8 : 1g de noyaux de dattes + 0g de grignons d'olives (1g ND + 0g GO).*

Le taux de grignons d'olives et noyaux de dattes dans les mélanges sont comme suit :

- échantillon 1: 50% ND, 50% GO

- échantillon 2: 40% ND, 60% GO

- échantillon 3 :34% ND, 66% GO

- échantillon 4: 20% ND, 80% GO

- échantillon 5: 15% ND, 85% GO

- échantillon 6: 12% ND, 88% GO

- échantillon 7:100% GO, 0% ND

- échantillon 8:100% ND, 0% GO

GO : Grignons d'Olive

ND : Noyaux de Datte

Chacun de ces mélanges, est soumis à un broyage, au moyen d'un broyeur électrique, puis tamiser grâce à une pile de tamis de différentes ouvertures de mailles. Le choix de la granulométrie désirée est entre (80 μ et 630 μ).

Les échantillons ainsi préparés, sont imprégnés dans une solution aqueuse, d'acide phosphorique (3N), à un rapport massique égale à 2g d'acide/1g d'adsorbant. La température de la solution est maintenue constante à $T=100^{\circ}\text{C}$, avec un reflux total des vapeurs pendant 3h. Les adsorbants imprégnés sont séparés par filtration.

Après refroidissement, les échantillons sont lavé plusieurs fois à l'eau distillé afin d'éliminer l'excès d'agent activant jusqu'à neutralisation du pH de la solution.

L'étape finale consiste à sécher les adsorbants préparés à 105°C , jusqu'à poids constant. Ensuite conserver dans des dessiccateurs jusqu'à leurs utilisations.

3. Caractérisation des adsorbants

3.1. Analyses physico-chimiques

Il est impératif de caractériser les échantillons, via une série d'analyses physico-chimiques, avant leurs utilisations.

3.1.1. Granulométrie

Les différentes granulométries des échantillons sont déterminées par l'utilisation d'un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes, de marque RETCH (type AS200). La granulométrie des particules est comprise entre 80 et 630 μm . Le diamètre moyen de tous les échantillons est 355 μm .

3.1.2. Masse volumique apparente

Pour mesurer la densité apparente, on introduit une quantité de grignons d'olive et noyaux de dattes dans un pycnomètre, de volume $V = 50 \text{ cm}^3$, on pèse le pycnomètre vide (m_0) et avec l'adsorbant (m_1)

$$\rho_{app} = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (V.1)$$

Avec :

ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3).

m_1 : masse du pycnomètre remplie avec de la biomasse (g).

m_0 : masse du pycnomètre vide (g).

La masse volumique apparente moyenne pour tous les échantillons est : $\frac{\Delta m}{V} = 0,9976 \text{ g/cm}^3$

3.1.3. Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse de l'adsorbant. Elle est calculée à partir de l'expression suivante:

$$S = \frac{6}{\rho_{app} \cdot d_p} \quad (V.2)$$

d_p : diamètre des particules

3.1.4. L'humidité

L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, elle est déterminée par le séchage de l'adsorbant dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant, elle est calculée par la relation suivante [137] :

$$H(\%) = \frac{(M_0 - M_1) \cdot 100}{M_0} \quad (V.3)$$

Avec :

H : humidité en pourcentage massique (%)

M_0 : masse d'adsorbant avant le séchage (g)

M_1 : masse d'adsorbant après le séchage (g)

3.1.5. Taux de cendres :

Il permet de connaître la part de la matière minérale dans l'adsorbant.

Mode opératoire : On pèse un gramme d'adsorbant sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit p_1 le poids d'adsorbant mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600°C pendant 45 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit p_2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation [138] :

$$\%C = (p_2 / p_1) \times 100 \quad (V.4)$$

3.1.6. Mesure du pH :

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère Acide, basique ou neutre d'une solution.

Mode opératoire : Dans un ballon muni à un réfrigérant, on met une masse d'adsorbant (2 g), à laquelle on ajoute de l'eau distillée. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 30min puis au refroidissement. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH mètre [139].

3.1.7. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pHpzc est d'utiliser la méthode de dérive du pH [140] qui consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le pHpzc est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$. Une méthode alternative plus précise consiste à utiliser des titrages massiques [141].

3.1.8. Titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique est une méthode qui permet de déterminer la charge globale de l'adsorbant. Il s'effectue comme suit:

Une série d'erlenmeyers contenant 1g d'adsorbant (GOI + NDI), en présence des solutions de 50ml de KNO₃ (0, 1 mole/l). Ces solutions ont été maintenues sous agitation pendant 2 heures à l'aide d'un multi- agitateur de marque GFL® (type : 3015). Ensuite différents volume de base ou

d'acide (NaOH / HCl) de concentration (0,1 mole/l) sont ajoutés à ces solutions. Ces dernières sont maintenues sous agitation pendant 24 heures. Les différents essais ont été réalisés à la température ambiante. Le pH à l'équilibre a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA (Type: pH211).

la courbe du pH du milieu en fonction des volumes ajoutés de HCl et de NaOH, représente la courbe du titrage potentiométrique.

Pour connaître l'évolution de la charge de l'adsorbant en fonction du pH, nous utiliserons les données du titrage potentiométrique, on se servant de la relation suivante [142] :

$$\text{Charge}(\text{C/m}^2) = \frac{[C_a] - [C_b] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{S \times a} \times F \quad (\text{V.5})$$

$$C_a = \frac{0.1 \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}} \quad C_b = \frac{0.1 \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}}$$

$$a = \frac{1}{V_{\text{total}}}$$

Avec :

$[\text{OH}^-]$: Concentration des ions hydroxyde dans la solution (mole/l).

$[\text{H}_3\text{O}^+]$: Concentration des ions hydronium dans la solution (mole/l).

S : Surface spécifique (m^2/g).

F : Constante de Faraday (C/mole) = 96500C

C_a : Concentration de l'acide (mole/l).

C_b : Concentration de la base (mole/l).

a : Concentration de l'adsorbant (g/l).

3.2. Analyse spectrale

3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les essais ont été réalisés a CETIM grâce à l'utilisation d'un appareil PANalytical X'Pert PRO. Les échantillons préparés sont soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines selon la loi de Bragg. $n\lambda = 2\sin\theta$

Dans la diffraction X, les rayons X sont diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines, en effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin.

3.2.2. Analyse structurale par spectroscopie I R T F

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels. Les analyses de spectroscopie I.R ont été effectuées au niveau de laboratoire de la faculté des sciences de l'université de Boumerdes (UMBB), à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type "Nicolet 560 FTIR" couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre $[4000 \text{ et } 400 \text{ cm}^{-1}]$.

3.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Le principe de fonctionnement repose sur le fait, que sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques et électromagnétiques suite à l'interaction électron-matière.

La microstructure des mélanges a été caractérisée par observation au microscope électronique à balayage JEOL 840 L.G.S. (IAP de Boumerdes).

La préparation des échantillons a été réalisée par séchage (chauffage à 80°C) des matériaux à étudier, puis métallisation dans un pulvérisateur cathodique BLAZERS SCD 040.

3.2.4. Quantification du chrome par l'absorption atomique

Nous avons utilisés pour l'analyse du chrome l'Absorption Atomique PERKIN ELMER 2380.

Le chrome a été analysé à la longueur d'onde de 357,9 nm, sa limite de détection est 0,015 ppm. Les solutions du Chrome avec lequel nous avons effectué les expériences d'adsorption sont obtenues à partir du chromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Ce dernier provient de produit pur (99%) de PROLABO. Les différents prélèvements effectués, après les expériences d'adsorption sont filtrés et dilués avant d'être dosés par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA) au niveau de l'ORGM de Boumerdes.

On note que la solution de Chrome dosée est soluble dans l'eau dans les conditions étudiées.

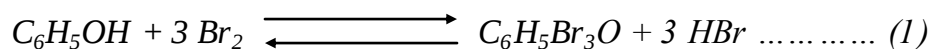
4. Analyse chimique :

Après la caractérisation physico-chimique des adsorbants, il est intéressant de mettre en oeuvre leurs performances dépolluantes vis-à-vis du chrome.

Comme essais élémentaires, nous avons choisi comme molécules polluantes types : le phénol et l'Iode. Ces essais, ont été réalisés dans leur majeure partie au niveau du Laboratoire de Recherche de Technologie Alimentaire de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur (LRTA).

4.1. L'indice du phénol :

La technique repose sur la réaction de substitution du (**Br**) Brome moléculaire sur le Phénol selon la réaction suivante :

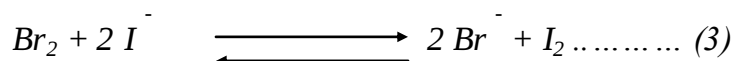


Le brome libre peut se former par la réaction rapide entre le bromate et le bromure de Potassium en milieu acide selon la réaction suivante :

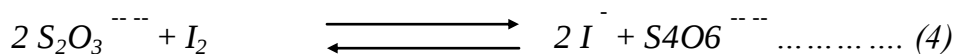


La réaction du brome ainsi libéré sur le Phénol peut être observée par la disparition progressive de la coloration jaune de la solution (3).

Cependant, l'imprécision relative de ce titrage fait que le brome libre restant en excès est éliminé par des ions iodures (KI) d'après la réaction suivante



L'iode libéré par cette réaction est dosé par une solution titrée de thiosulfate en présence d'une solution d'empois d'amidon (indicateur).



Mode opératoire: Dans un erlenmeyer, on met 1g d'adsorbant préparé. On ajoute ensuite 200 ml de la solution du Phénol à 200 mg/l en agitant environ 30 min. Après agitation. On procède ensuite à la filtration de l'échantillon pour la séparation des deux phases.

Au filtrat contenant normalement la quantité du Phénol n'ayant pas été adsorbée par l'adsorbant, on met 10 ml de HCl concentré puis progressivement une solution de bromure – bromate de

potassium jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune qui disparaîtra par la suite. Le précipité blanc obtenu durant cette opération (tribromophénol) est récupéré par filtration puis lavé à l'eau distillée. Dans le filtrat ainsi obtenu, on ajoute 8 ml de solution de KI (12,5 %) en agitant pendant environ deux minutes. On dose par la suite l'iode libre selon la méthode classique en présence d'amidon avec le thiosulfate de sodium.

L'indice de phénol peut être calculé par la formule suivante [143]:

$$I_{ph} = [(V_t - V_e) \cdot 0.0127 / p] \cdot 1000 \quad (V.6)$$

$(V_t - V_e)$: Différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec l'adsorbant (en ml de thiosulfate 0,1 N).

p : poids d'adsorbant (exprimé en g).

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0.1 N.

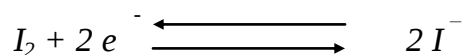
1000 : correspond à la conversion de grammes en milligrammes.

4.2. Indice d'iode

L'adsorption de l'iode aqueux est utilisée pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'indice d'iode (iodine number) est la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g d'adsorbant quand la concentration d'iode dans la solution résiduelle (filtrat) est de 0,02 N à partir de 100 ml d'une solution à 0.1N et pour des adsorbants destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode (exprimé en mg) adsorbée par 100g d'adsorbant séché à 105°C et passant entièrement au tamis de 1000 et 400µm.

La méthode analytique adoptée repose sur la technique volumétrique (iodométrie). Elle repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I_2 en I^- ou inversement.

L'iode élémentaire est réduit en I^- selon la réaction suivante :



Mode opératoire: Dans un erlenmeyer de 250 ml, on met 1g d'adsorbant. On y ajoute 10 ml de HCl à 5% en agitant et chauffant jusqu'à ébullition pendant une minute, puis on laisse refroidir. Ce traitement augmente la mouillabilité de l'adsorbant.

Dans un second temps, 100 ml d'une solution d'iode 0,1 N sont mis dans l'erlenmeyer avec agitation pendant 30 mn. Après, on filtre immédiatement et on dose l'iode dans le filtrat en

présence de quelques ml d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la coloration bleue. Ensuite, on dose l'iode libre par le thiosulfate.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante [144]:

$$II = [(V_t - V_e) \cdot 0,0127] / P \cdot 1000 \quad (V.7)$$

$(V_t - V_e)$: différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec l'adsorbant (en ml de thiosulfate 0,1 N).

p : poids d'adsorbant (exprimé en g).

0,0127 : nombre de grammes d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate à 0.1 N.

1000 : correspond à la conversion de grammes en milligrammes.

L'indice d'iode renseigne sur la capacité adsorptive d'adsorbant (sa microporosité).

4.3. Essais de cinétique

Le mélange des grignons d'olive et noyaux de dattes séchés, est mis en contact avec la solution du chromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), à raison de 200 mg d'adsorbant pour 15 ml de la solution du chrome. Le mélange est maintenu en suspension sous agitation magnétique, suffisante (350 tours/min) pour assurer une bonne homogénéité du système. Pour les études cinétiques, des prélèvements de solutions sont effectués à des intervalles de temps réguliers de l'ordre de 1 heure. Nous émettons l'hypothèse que le rapport masse d'adsorbant sur volume de solution reste constant dans le becher, pendant l'agitation.

4.4. Contrôle du pH

Certaines expériences ont été réalisées en maintenant le pH constant au cours de l'adsorption, nous avons ajouté des volumes de solutions de NaOH 0.1 N ou HCl 0.1 N, pour stabiliser le pH au seuil de consigne désiré.

5. Essais d'adsorption du chrome

5.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du Chrome

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante (25°C) dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 0.2g d'adsorbant dans un volume de

15 ml de la solution du chrome à 350 tr/min jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La concentration de la solution du chrome était de (356mg/l à 1246 mg/l), et le pH initial est de 5.6. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés du solide par filtration (sur un papier filtre de 0.45 μ m de diamètre). L'analyse de la concentration du chrome résiduelle est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA)(ORGM de Boumerdes).

La quantité du métal adsorbée par le poids sec d'adsorbant est calculée comme suit :

$$q_e = (C_i - C_f) \times V / M \quad (V.8)$$

Où :

V : est le volume de la solution en (L).

C_i et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et résiduelle du chrome en (mg/ l).

M : est le poids sec d'adsorbant en (g).

5.2. Influence de la concentration initiale en chrome :

L'effet des concentrations initiales en chrome a été étudié par la même procédure que précédemment, en prenant en considération une gamme de concentrations initiales : 356mg/l ; 534 mg/l ; 712 mg/l ; 1007 mg/l et 1246 mg/L, et en fixant le temps de contact à 120mn. Le pH initial est maintenu fixe à 5,6.

5.3. Influence de la température :

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de chrome (15ml), de concentration varie de 356 mg/légale à 1007 mg/l et à pH égal à 5.6, plongées dans un bain marie thermostaté (nûve bath) pour préserver la température désirée constante. Les valeurs de température étudiées étaient (10, 25 et 45°C).

5.4. Influence du pH :

On effectue la même procédure que précédemment, en ajustant le pH initial de la solution du chrome au moyen des solutions de NaOH (1N) et HCl (0.1N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (1, 3,5, 7 et 9).

6. désorption

6.1. Désorption du chrome avec l'utilisation d'acide EDTA et HNO_3

La désorption a été faite par un ajout de volumes de 20 ml d'acides Ethylène Diamine Tétra Acétone (EDTA 0,5M) et l'acide nitrique (HNO_3 0,3M) à $0,2\text{g} \pm 0,05$ d'adsorbant, pour obtenir une concentration de 10g/l.

Les mélanges d'acide et d'adsorbants ont été agités pendant six (06) heures, puis les adsorbants ont été recueillis par filtration sur des papiers filtres (récupération du chrome et régénération d'adsorbants), pour déterminer la concentration du chrome désorbé, l'adsorbat est analysé par le moyen de l'absorption atomique au niveau de Laboratoire ORGM Boumerdes.

6.2. Essais d'adsorption, d'élution et de régénération des adsorbants

Trois cycles d'élution du chrome, en milieu acide et de régénération des adsorbants ont été effectués avec les différents mélanges de grignons d'olive et de noyaux de dattes.

Cette désorption a été faite par un ajout de volumes de 20 ml d'acides Ethylène Diamine Tétra Acétone (EDTA 0,5M) et l'acide nitrique (HNO_3 0,3M) à $0,2\text{g} \pm 0,05$ d'adsorbant, pour obtenir une concentration de 10g d'adsorbant/1l d'acide.

Une solution d'acide neuve a été utilisée lors de chaque cycle de désorption. Les mélanges d'acide et d'adsorbants ont été agités pendant six (06) heures, puis les adsorbants ont été recueillis par filtration sur de papiers filtres (récupération du chrome et régénération d'adsorbants), pour déterminer la concentration du chrome désorbé, l'adsorbat est analysé par le moyen de l'absorption atomique au niveau de laboratoire ORGM Boumerdes.

7. Adsorption sur colonne

7.1. Mode opératoire

Les essais d'absorption en lit fixe ont été réalisés sur une colonne de laboratoire en verre de 1.8 cm de diamètre intérieure et de 30 cm de longueur.

Le dispositif expérimental (figure N° 06) comprend :

- 1- Un réservoir d'alimentation et de stockage de la solution à traiter.
- 2- Une pompe de circulation de la solution à traiter dans la colonne.
- 3- Support.
- 4- Des tamis pour éviter le déplacement des grains d'adsorbant.
- 5- Lit de biomasse.
- 6- Colonne en verre.
- 7- Un réservoir de récupération.

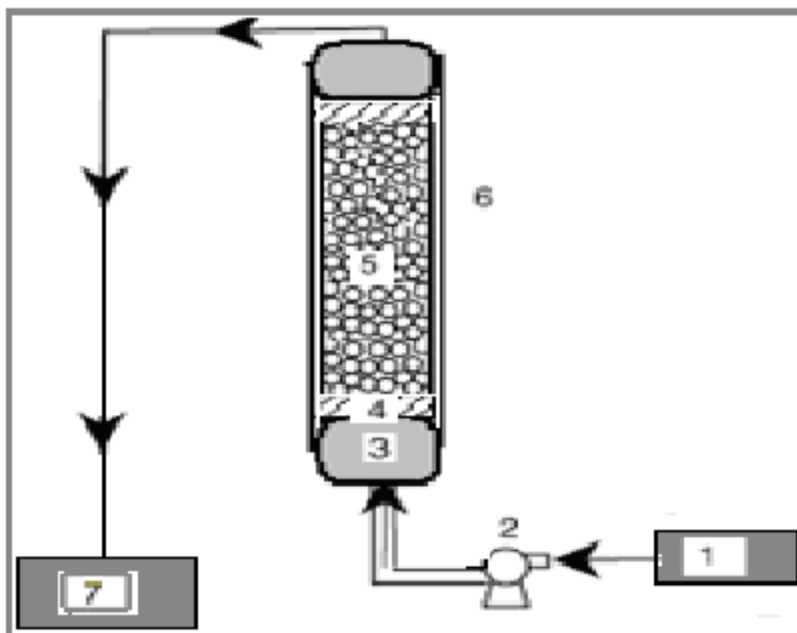


Figure N° 06: dispositif expérimental

Chapitre

VI

*Caractérisation des
adsorbants utilisés
(grignons d'olives et
noyaux de dattes)*

Caractérisation des adsorbants utilisés (GO et ND)

1. Taux d'humidité et de cendres

La teneur en cendre et l'humidité des matériaux étudiés sont indiquées dans le tableau N°08.

Echantillon	100% GOI	100% NDI	50%NDI 50%GOI	40%NDI 60%GOI	34%NDI 66%GOI	20%NDI 80%GOI	15%NDI 85%GOI	12%NDI 88%GOI	CA type
Humidité %	4.7	4.2	4.75	5.02	4.98	4.37	4.12	4.3	< 5
Taux de cendre %	3	3	3	3	3.1	3.2	3.4	3.2	< 10

Tableau N° 08 : taux d'humidité et taux de cendre des adsorbants mélange de GO et ND

Les résultats obtenus indiquent que les adsorbants utilisés ont des taux d'humidité et taux de cendre plus élevés par rapport à ceux de charbon actif. (Ce dernier qui a un pouvoir d'adsorption très conséquent).

2. Analyse structurale par spectroscopie I R T F

Les spectres d'analyse par IR obtenus sur les différents adsorbants montrent la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements hydroxyles C-N, C=O, C-H, -COOH, N-H...

Le tableau N° 09 présente les résultats d'analyse par infra rouge.

Adsorbant	Bandes de vibration (Cm ⁻¹)	Attribution
100% GON	668,214 1381.75 1629.55 1029.8 3013.23 2920.66 2357.55 3416.28	$\equiv C-H / N-H$ O-H / (NO ₂) C=O C-OH alcool primaire/ C-N O-H lié / N-H C-H / OH triple liaison des nitriles O-H lié / N-H
100% GOI, 0% NDI	2920.66 3421.1 2853.17 2357.55 1634.38 1040.41 1510.95 595.896 1112.73 1737.55 1381.75	C-H / OH O-H lié / N-H C-H de CHO triple liaison des nitriles C=O C-OH alcool primaire/ C-N C=C / C=O / N-H N-H/C- H C-OH/ C-N O-H/ C-H/ N-H O-H / (NO ₂)
	534.185 1732.73	N-H/C- H O-H/ C-H/ N-H

100% NDI, 0% GOI	1629.55 2925.48 3431.71 1381.75 1040.4	C=C / N-H / -NO ₂ C-H alcane/ OH acide O-H lié / N-H O-H / (NO ₂) C-OH/ C-N
50% GOI, 50% NDI	1743.33 1262.18 1458.89 1634.38 2445.3 2985.17 1025.59 3452.92	O-H/ C-H/ N-H OH alcool primaire / C-N/ C-O phénol C-H alcane/ C-N C=C/ N-H/ C=O amide/ -NO ₂ O-H lié / N-H C-H alcane/ OH acide C-O alcool primaire / C-N O-H lié / N-H
34% NDI, 66% GOI	3447.13 2925.48 2853.17 2362.37 1029.8 523.579 1381.17 1743.32	O-H lié / N-H C-H alcane/ OH acide C-H alcane/ C-H aldehyde/ OH acide C≡N C-O alcool primaire / C-N N-H/C- H O-H / (NO ₂) O-H/ C-H/ N-H
15% NDI, 85% GOI	3747.01 2985.34 1091.9 813.331 1649.8	O-H lié / N-H C-H alcane/ OH acide C-O alcool primaire / C-N C-H alcène/ N-H/C-H Aromatique C=C/ N-H/ C=O amide/ -NO ₂
12% NDI, 88% GOI (avant adsorption)	3447.13 2925.48 2848.85 1629.55 1040.41 1123.35 508.151 660.09 1381.17	O-H lié / N-H C-H alcane/ OH acide C-H alcane/ C-H aldehyde/ OH acide C=C/ N-H/ C=O amide/ -NO ₂ C-OH/ C-N C-OH/ C-N N-H/C- H $\equiv C - H / N - H$ O-H / (NO ₂)
12% NDI, 88% GOI (après adsorption)	3442.31 2858.95 2920.66 1639.2 1154.19 1743.33 1466.75 1458.89 575.647 1024.98	O-H lié / N-H C-H alcane/ C-H aldehyde/ OH acide C-H alcane/ OH acide C=C/ N-H/ C=O amide/ -NO ₂ C-OH/ C-N C=O ester N-C/-NO ₂ /OH alco primaire/C-O phé C-H alcane/ C-N N-H/C- H C-O alcool primaire / C-N

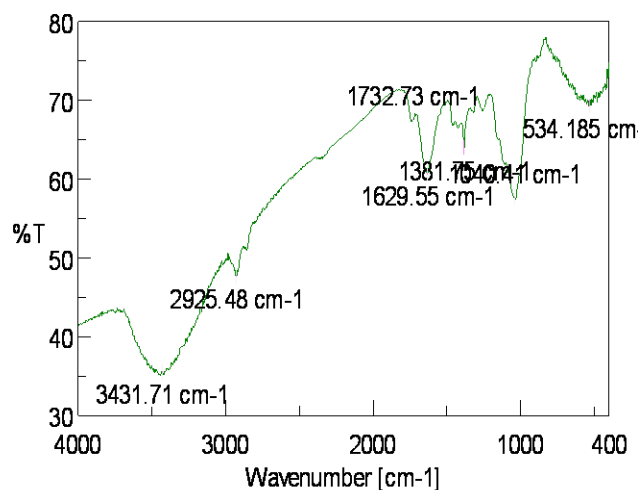


Fig N° 07.a : Spectre IR (100% NDI, 0% GOI)

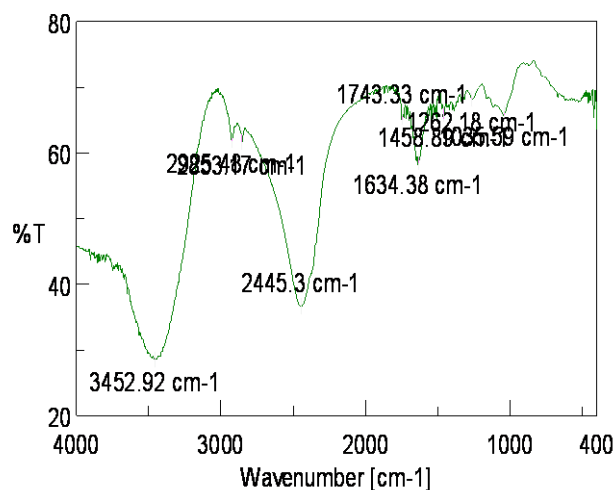


Fig N° 07.b : Spectre IR (50% NDI, 50% GOI)

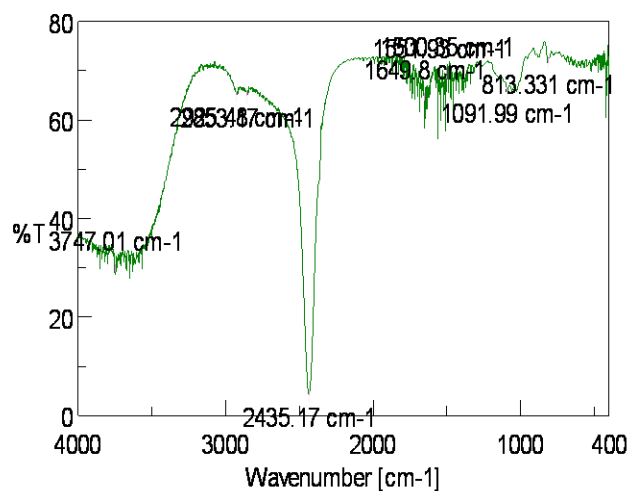


Fig N° 07.c : Spectre IR (15% NDI, 85% GOI)

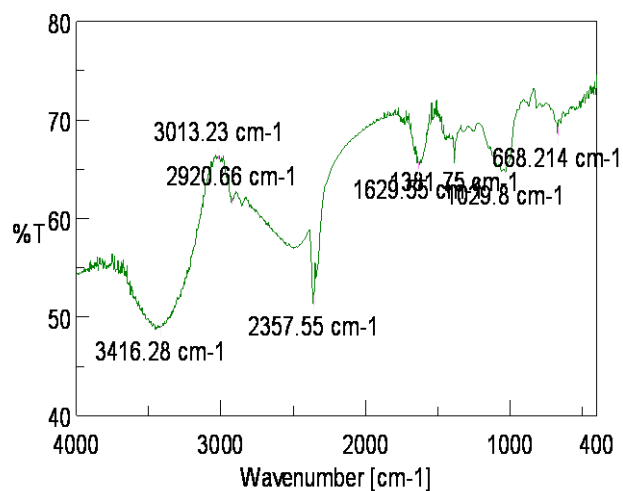


Fig N° 07.d : Spectre IR (100% GON)

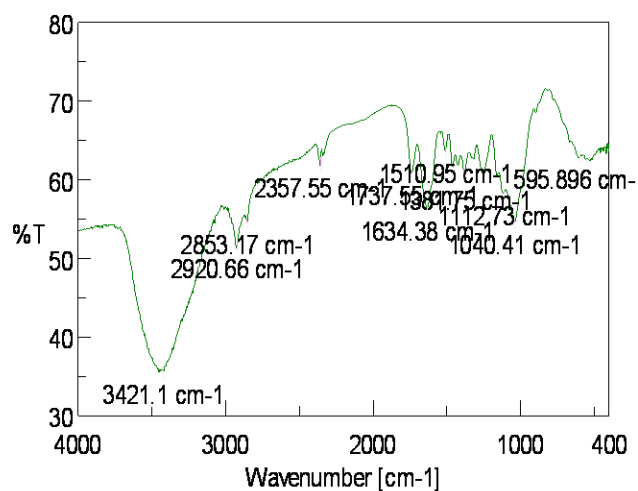


Fig N° 07.e : Spectre IR (100% GOI)

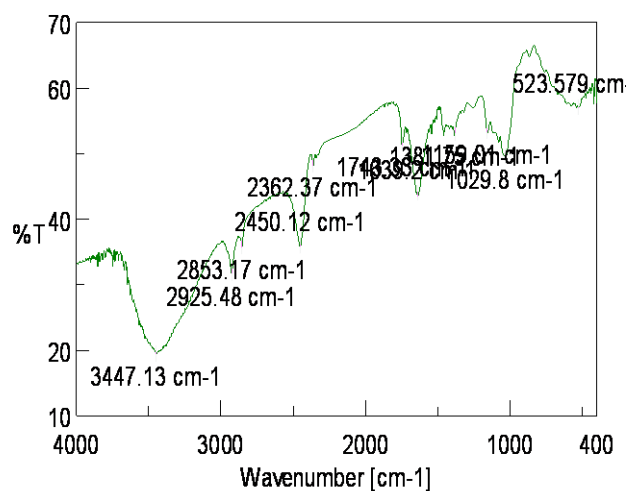


Fig N° 07.f : Spectre IR (34% NDI, 66% GOI)

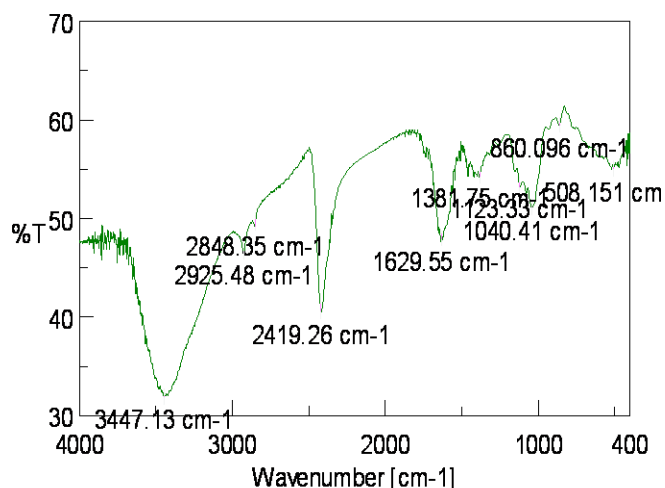


Fig N° 07.g : Spectre IR (12% NDI, 88% GOI)
(avant adsorption)

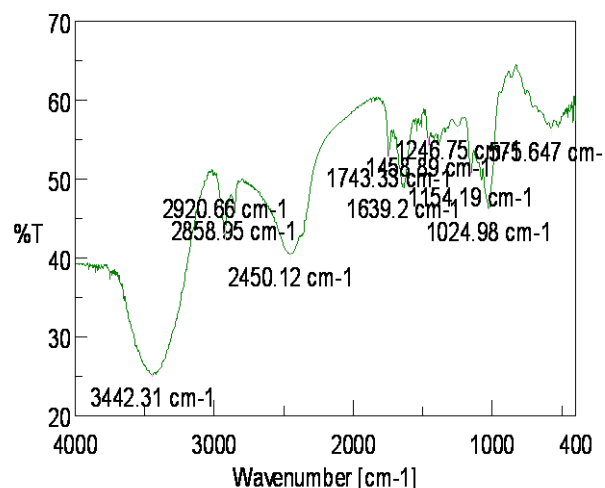


Fig N° 07.h : Spectre IR(12% NDI, 88% GOI)
(après adsorption)

Nous constatons un changement dans la largeur des pics, correspondant :

- aux groupements OH lié/N-H, la bande de vibration était de 3013.23 Cm^{-1} pour l'adsorbant 100% GO à l'état natif et de 3421.1 Cm^{-1} après son activation chimique.
- L'apparition de la fonction C=C/N-H/C=O amide/-NO₂, lors de l'utilisation des mélanges (50%NDI, 50% GOI), (15% NDI, 85%GOI) et (12% NDI, 88% GOI) avec une bande de vibration de 1634.38 Cm^{-1} , 1649.8 Cm^{-1} et 1639.2 Cm^{-1} respectivement. cette fonction n'existait pas avant le mélange des grignons d'olives et noyaux de dattes.
- aux nouveaux groupements, après l'augmentation du taux de grignons d'olives dans le mélange. Exemple de C=C/N-H/C=O amide/-NO₂ dans le mélange (50% NDI, 50% GOI) ; la fonction C≡N dans le mélange (34% NDI, 66% GOI) et la fonction C≡O dans le mélange (12% NDI, 88% GOI).
- à la disparition de quelques groupements, et l'apparition d'autres (avant et après l'adsorption). Dans le cas de mélange :(12% NDI, 88% GOI), on remarque la disparition de la fonction (O-H/(NO₂), et l'apparition de nouvelles fonctions : C=O ester et N-C/-NO₂/OH alco primaire/C-O phé, après l'adsorption.

3. Analyse microscopique

Les figures 8 (a), 8(b)...., 8(p) présentent les photographies de différents mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes.

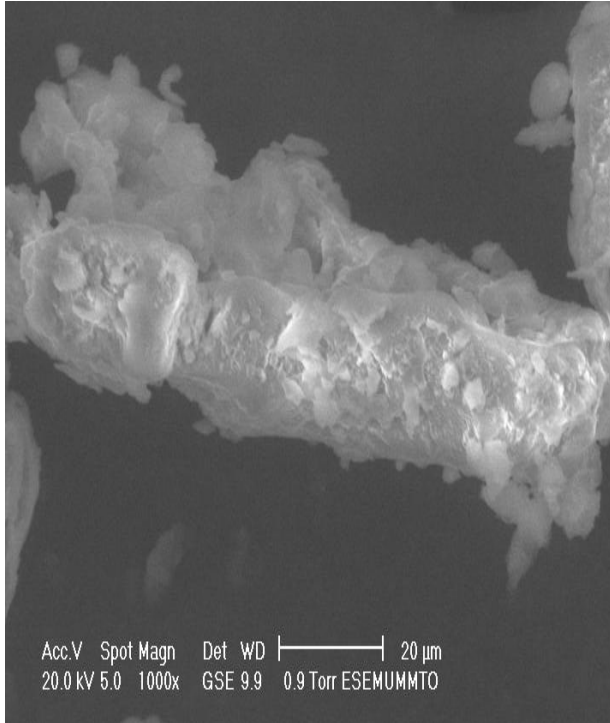


Figure N° 08 (a) : Photographie au MEB
(100% GON, 0% NDN (avant adsorption))

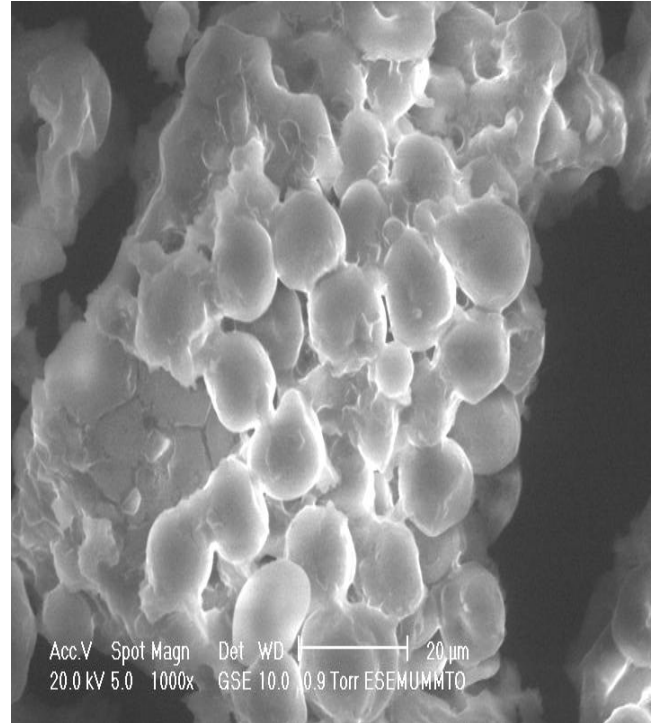


Figure N° 08 (b) : Photographie au MEB
(100% GON, 0% NDN (après adsorption))

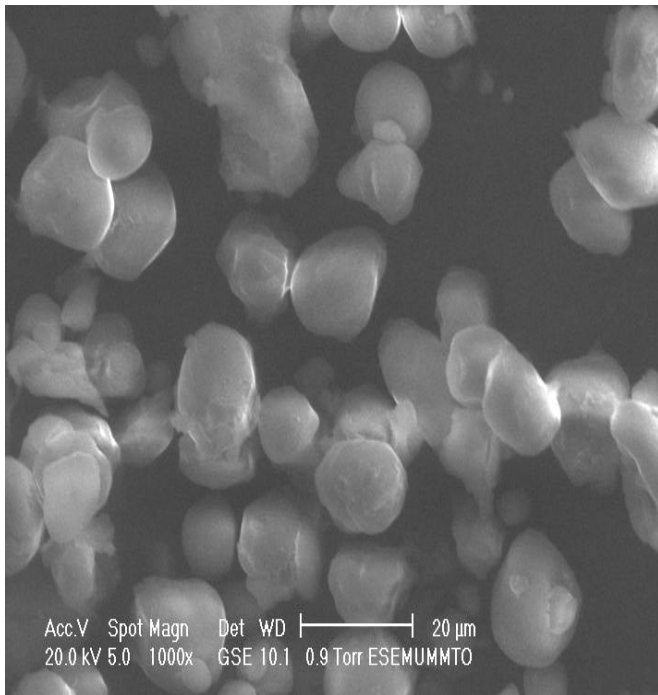


Figure N° 08 (c) : Photographie au MEB
100% NDN, 0% GON (avant adsorption)

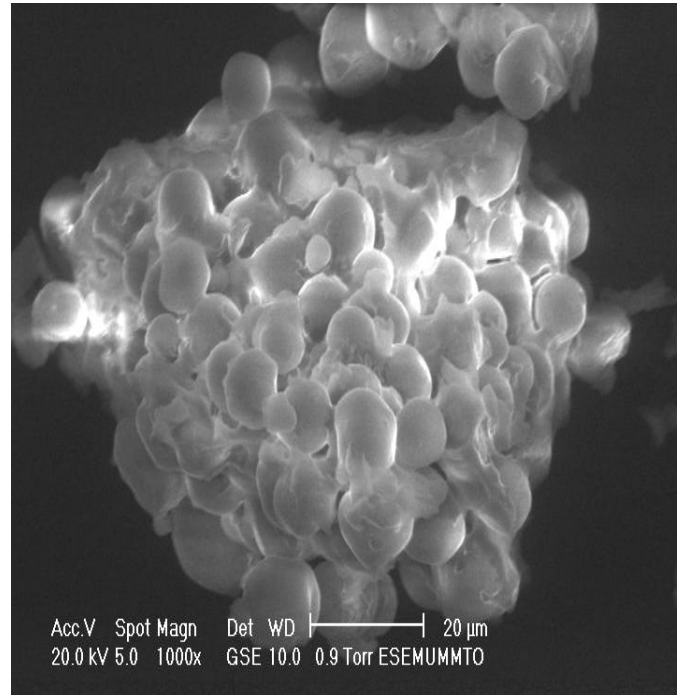


Figure N° 08 (d) : Photographie au MEB
100% NDN, 0% GON (après adsorption)

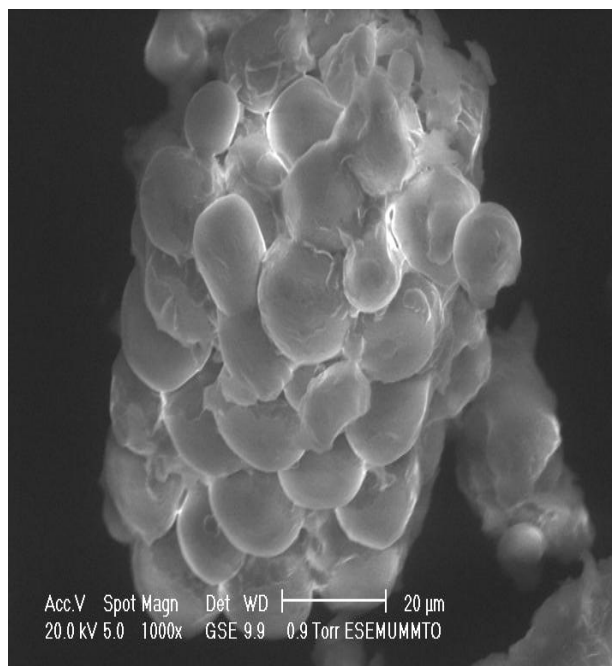


Figure N° 08 (e): Photographie au MEB
100% GOI, 0% NDI (avant adsorption)

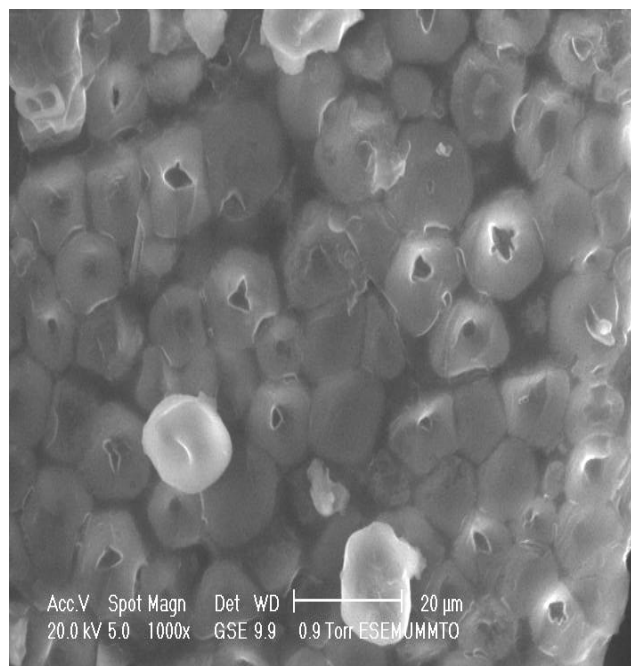


Figure N° 08 (f): Photographie au MEB
100% GOI, 0% NDI (après adsorption)

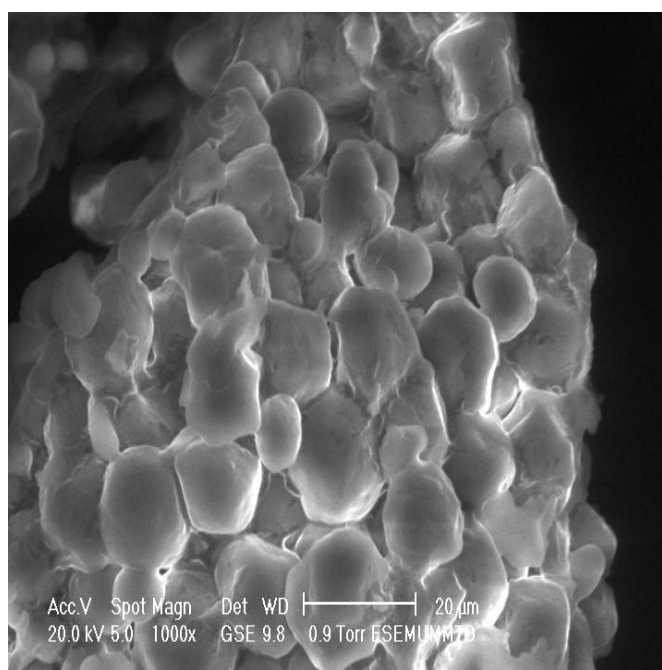


Figure N° 08 (g): Photographie au MEB
100% NDI, 0% GOI (avant adsorption)

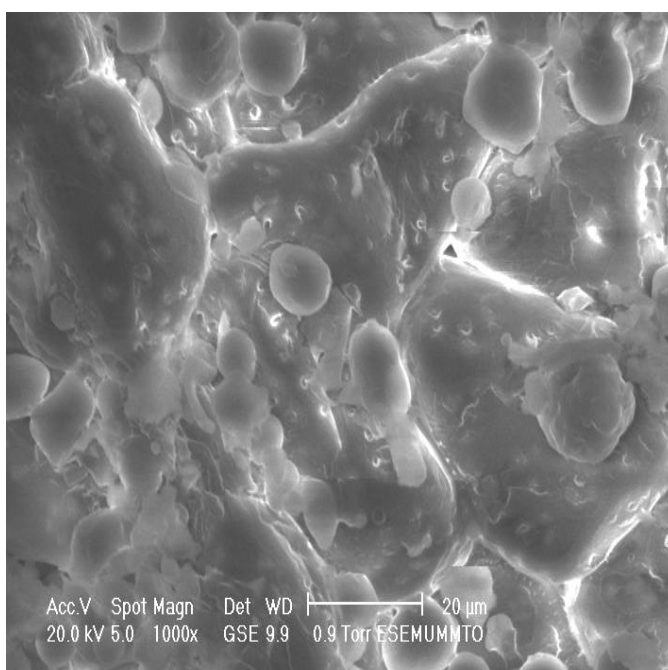


Figure N° 08 (h): Photographie au MEB
100% NDI, 0% GOI (après adsorption)

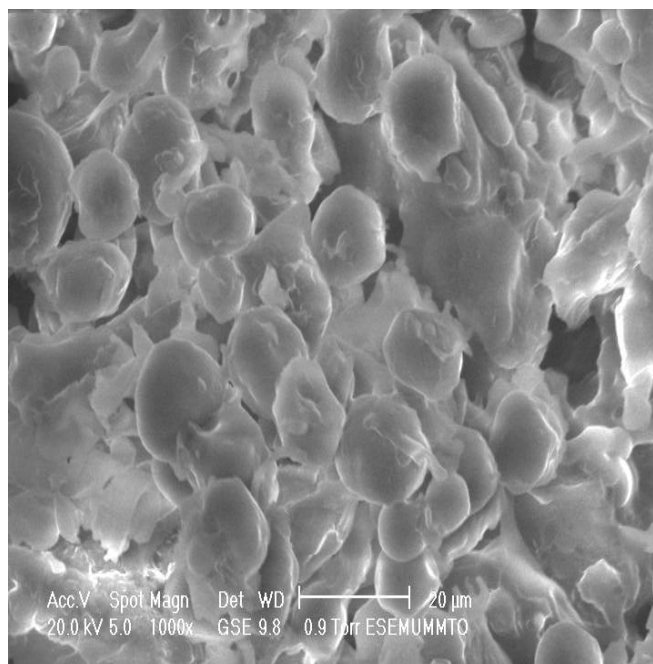


Figure N° 08 (i): Photographie au MEB
40% NDI, 60% GOI

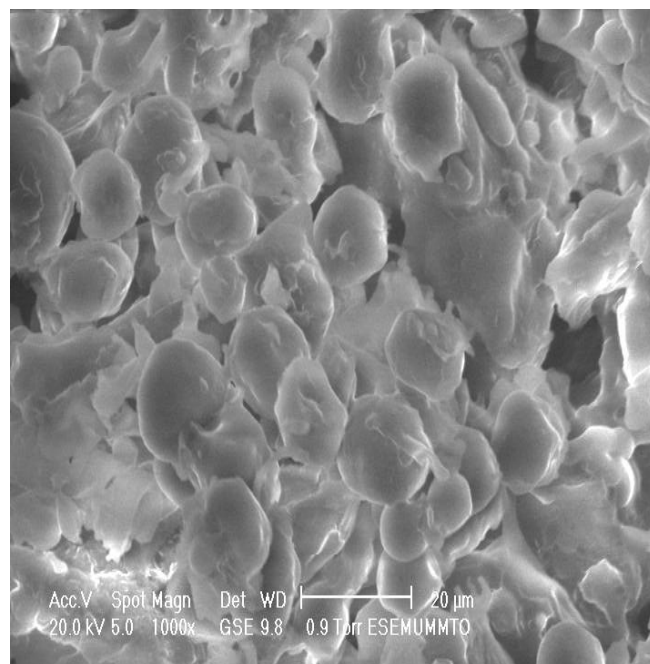


Figure N° 08 (j): Photographie au MEB
34% NDI, 66% GOI

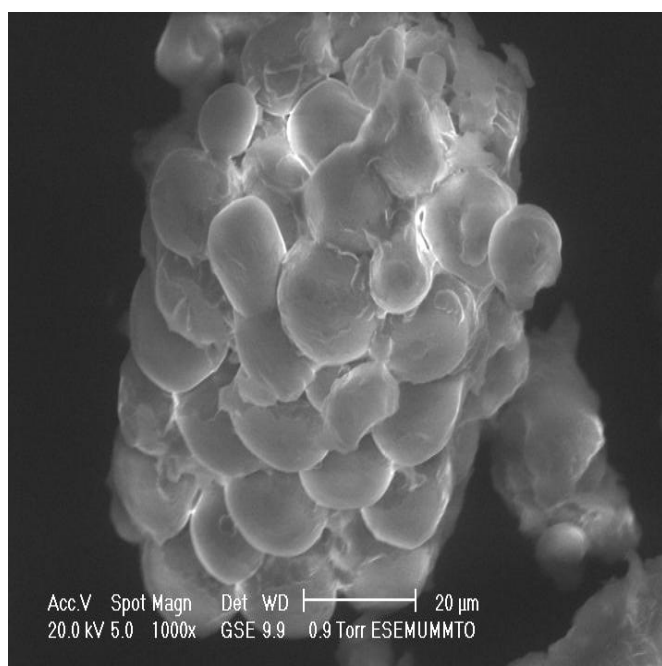


Figure N° 08 (k): Photographie au MEB
20% NDI, 80% GOI

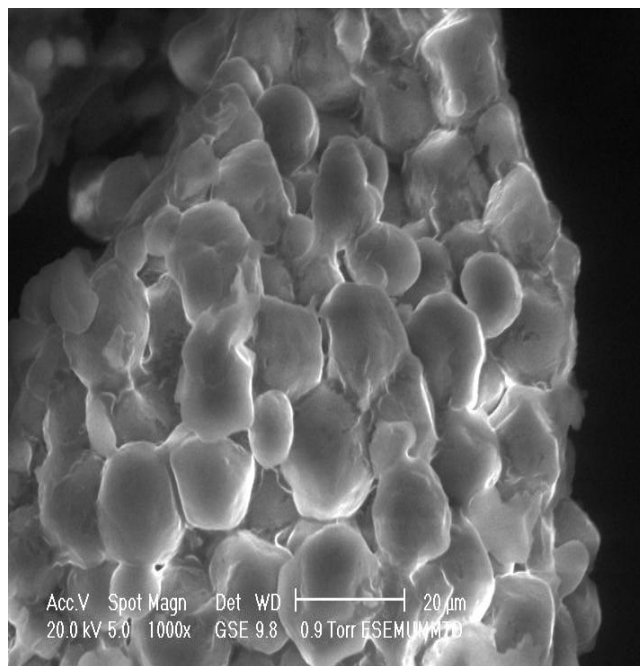


Figure N° 08 (l): Photographie au MEB
15% NDI, 85% GOI

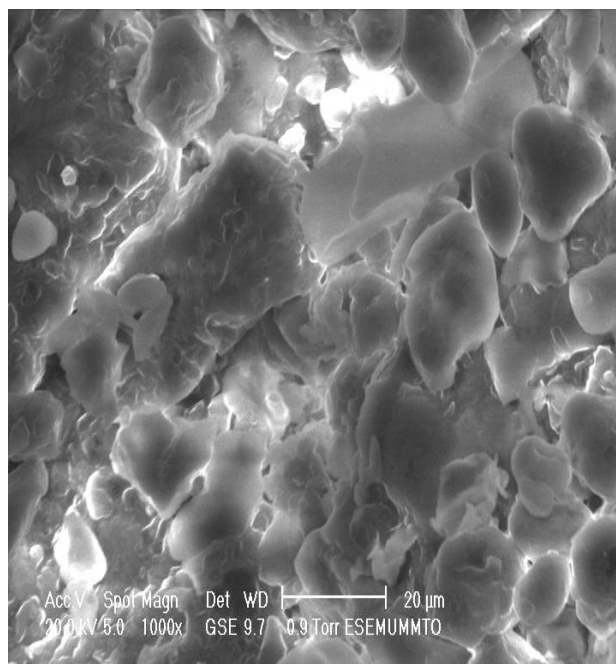


Figure N° 08 (m): Photographie au MEB
12% NDI, 88% GOI (après adsorption)

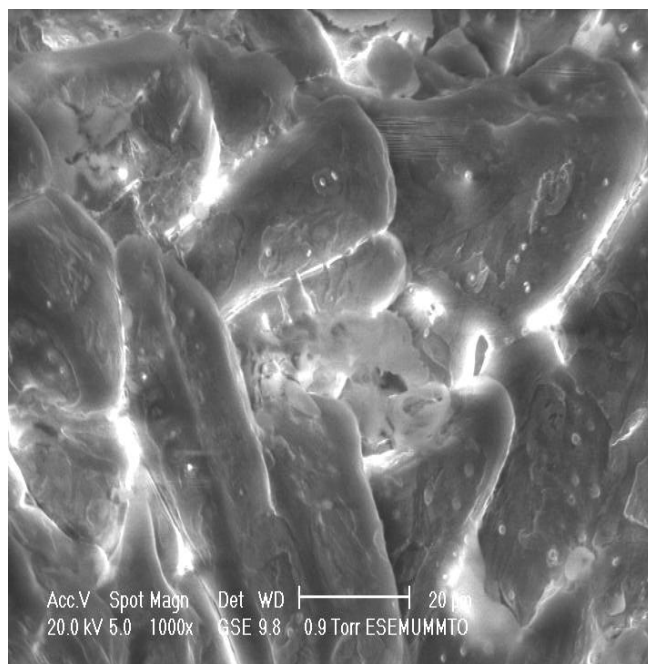


Figure N° 08 (n): Photographie au MEB
12% NDI, 88% GOI (avant adsorption)

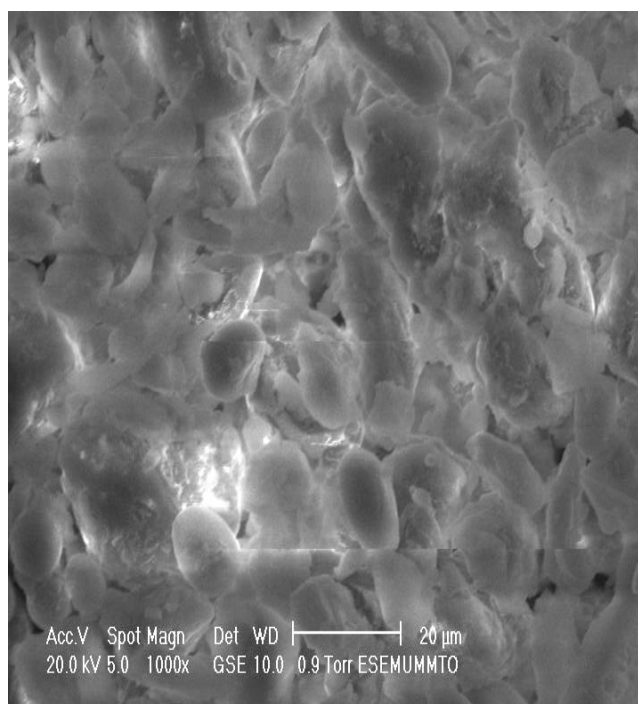


Figure N° 08 (o): Photographie au MEB
12% NDI, 88% GOI (après désorption 2^{ème} cycle)

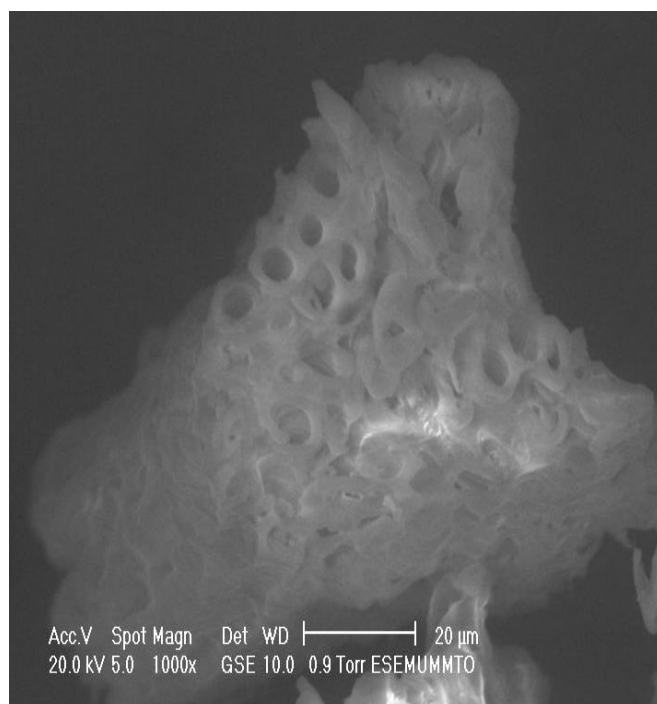


Figure N° 08 (p): Photographie au MEB
12% NDI, 88% GOI (après désorption 1^{er} cycle)

Les images MEB des poudres ne montrent pas l'effet de l'adsorbant sur la surface.

On constate des crevasses sur la surface de la figure (p) (12% NDI, 88% GOI), qui semble indiquer une structure poreuse.

4. Analyse par diffraction des rayons X

Le tableau N°10 présente la composition élémentaire des grignons d'olives et noyaux de dattes, utilisés dans les expériences d'adsorption du chrome.

Elements	Pourcentage	
	100% GOI, 0% NDI	100% NDI, 0% GOI
CO ₂	94.5	96.9
Al ₂ O ₃	0.365	0.208
SiO ₂	0.900	0.446
P ₂ O ₅	0.680	0.06
SO ₃	0.624	0.163
K ₂ O	0.294	0.05
CaO	0.543	0.198
Fe ₂ O ₃	0.05	0.084
CuO	0.169	0.041
ZnO	0.055	0.024
Na ₂ O	0.430	0.224
MgO	0.319	0.578
Cl ₂	0.130	0.03
TOTAL	100.059	100.007

Tableau N°10: Composition élémentaire des grignons d'olives et noyaux de dattes.

Les résultats obtenus montrent que les deux adsorbants contiennent les mêmes éléments mais à des taux différents (comme sont illustrés dans le tableau N° 10).

5. capacité d'adsorption du chrome sur les mélanges (GO et ND)

5.1. L'indice du phénol :

L'indice du phénol est donné par la formule suivante [145] :

$$I_{ph} = [(V_t - V_e) \cdot 0.0127 / p] \cdot 1000$$

Le tableau N°11 présente l'indice de phénol de chaque mélange avec leur comparaison à celui du charbon actif habituellement utilisé.

Echant	100%GOI 0% NDI	100%NDI 0% GOI	50%NDI, 50% GOI	40%NDI, 60% GOI	34%NDI, 66% GOI	20%NDI, 80% GOI	15%NDI, 85% GOI	12%NDI, 88% GOI	CA type
I. de phénol (mg/g)	27.14	22.93	49.26	55.36	58.17	51.12	58.45	58.66	30- 32

Tableau N°11 : Valeurs d'indice de phénol pour les différents adsorbants.

Le tableau N° 11 montre que

- - valeurs d'indice de phénol pour les adsorbants :(100% GOI, 0% NDI) et (100% NDI, 0% GOI) sont inférieurs par rapport à celui de charbon actif.
- - les valeurs d'indice de phénol pour les mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes sont supérieures par rapport à celui de charbon actif.
- L'indice de phénol augmente avec l'augmentation du taux de grignons d'olives dans le mélange.

5.2. Indice d'iode [146]

L'indice d'iode est exprimé par la formule suivante :

$$II = [(V_t - V_e) \cdot 0,0127] / P \cdot 1000$$

Le tableau N°12 donne l'indice d'iode pour chaque mélange de grignons d'olives et noyaux de dattes utilisé.

Echantillon	100%GOI 0% NDI	100%NDI 0% GOI	50%NDI, 50% GOI	40%NDI, 60% GOI	34%NDI, 66% GOI	20%NDI, 80% GOI	15%NDI, 85% GOI	12%NDI, 88% GOI	CA type
Indiced'iode (mg/g)	457.23	482.06	521.67	511.84	419.38	479.68	581.06	561.35	500-1200

Tableau N° 12 : Indice d'iode pour les différents mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes.

Les résultats de tableaux N° 12 montrent que, plus le taux de grignons d'olives est élevé dans le mélange de (GO et ND), plus l'indice d'iode se rapproche de l'indice d'iode du charbon actif type pour la majorité des mélanges. Plus l'affinité d'adsorption du mélange pour le chrome est grande. L'indice d'iode des mélanges (15% NDI, 85% GOI) et (12% NDI, 88% GOI) est de 581.06 et 561.35 respectivement.

5.3. Le pH de point de charge nulle (pHpzc) [147]

Correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La figure N°09 présente la courbe qui permet de donner le pH de point de charge nulle (pHpzc).

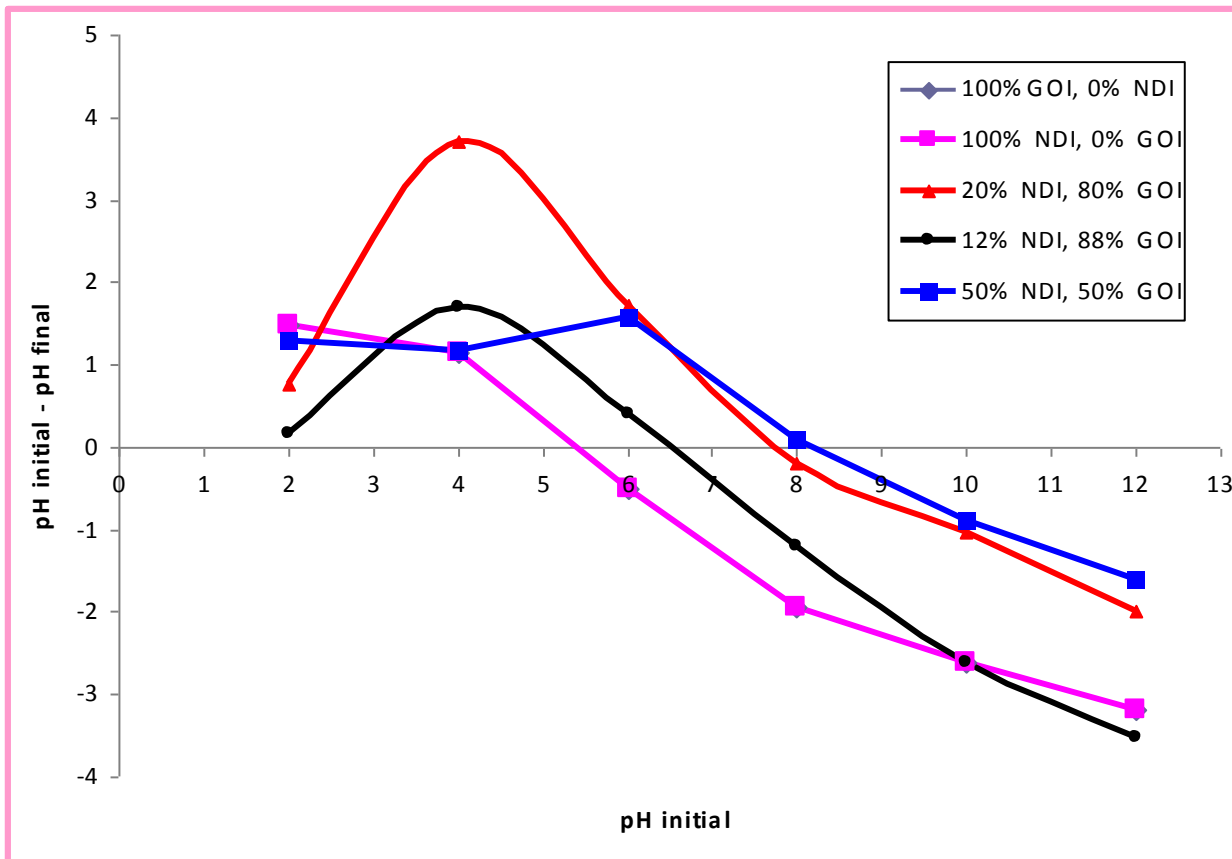


Figure N° 09: pHpzc des mélanges : grignons d'olive et noyaux de dattes utilisés

D'après cette figure, nous constatons que plus le taux de grignons d'olive augmente dans le mélange, plus la valeur de pHpzc diminue. Elle est de 8 pour (50% NDI, 50% GOI) ; de 7,8 pour (20% NDI, 80% GOI) et de 6,5 pour (12% NDI, 88% GOI). Et elle est de 5,4 pour (100% GOI, 0% NDI) et pour (100% NDI, 0% GOI).

5.4. La charge globale des adsorbants utilisés [148]

La charge globale de tout adsorbant est déterminée par la formule suivante :

$$\text{Charge (C/m}^2\text{)} = \frac{[C_a] - [C_b] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{S \times a} \times F$$

$$C_a = \frac{0.1 \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{total}}}$$

$$C_b = \frac{0.1 \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}}$$

$$a = \frac{1}{V_{\text{total}}}$$

$[\text{OH}]$: Concentration des ions hydroxyde dans la solution (mole/l).

$[\text{H}_3\text{O}^+]$: Concentration des ions hydronium dans la solution (mole/l).

S : Surface spécifique (m^2/g).

F : Constante de Faraday (C/mole) = 96500C

C_a : Concentration de l'acide (mole/l).

C_b : Concentration de la base (mole/l).

a : Concentration de la biomasse (g/l).

La figure suivante représente l'évolution de la charge globale de différents mélanges portés comme adsorbants en fonction du pH du milieu.

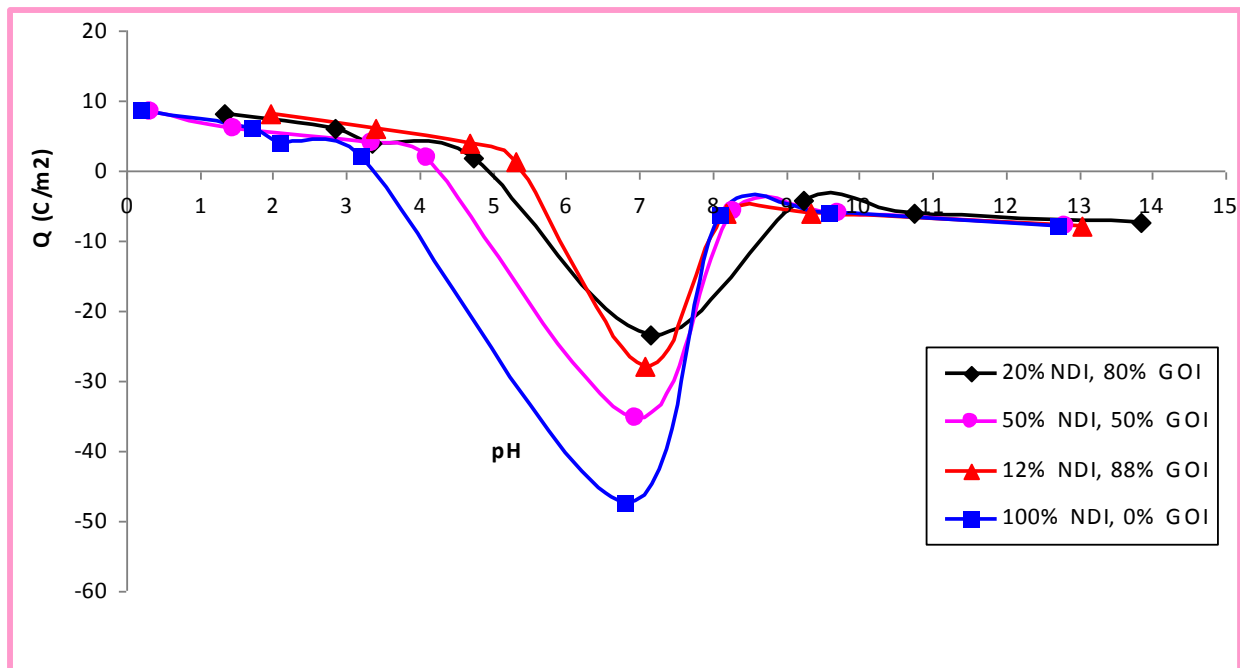


Figure N° 10 : Evolution de la charge globale de la biomasse en fonction du pH du milieu
($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $W = 350 \text{ tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

D'après la figure N°10, nous constatons que :

- L'allure de la courbe correspondante à 100% GOI est identique à celle de 100% NDI, ce qui indique que Les grignons d'olive et noyaux de dattes, possèdent la même charge, en fonction du pH.
- L'évolution de la charge des adsorbants utilisés dans le milieu acide et basique. En milieu acide ($1 < \text{pH} < 5.5$), la charge globale de la surface des adsorbants suivants (100%GOI, 0% NDI), (100% NDI,0% GOI), (50% NDI, 50% GOI), (20% NDI, 80% GOI) et (12% NDI, 88% GOI) est positive, elle s'annule à un $\text{pH} = 3.5, 4.2, 5$ et 5.6 respectivement ; et elle est négative au delà de ces pH.

Donc le mélange des grignons d'olive et noyaux de dattes influe sur le pH isoélectrique, donc sur la charge de la surface.

Chapitre *VII*

*Etude de l'adsorption
du chrome en système
batch*

Etude de l'adsorption du Chrome en système fermé (batch)

Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier l'aptitude des mélanges de grignons d'olive et noyaux de dattes, à adsorber le chrome, en système fermé (batch).

1. Paramètres d'adsorption du chrome

1.1- L'effet du rapport solide/liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide/liquide, nous avons varié la quantité d'adsorbant, en gardant le volume de la solution du chrome constant (15 ml).

La figure N°11 présente l'effet du rapport : mélange de grignons d'olive et noyaux de dattes/solution du chrome, sur la capacité d'adsorption du chrome.

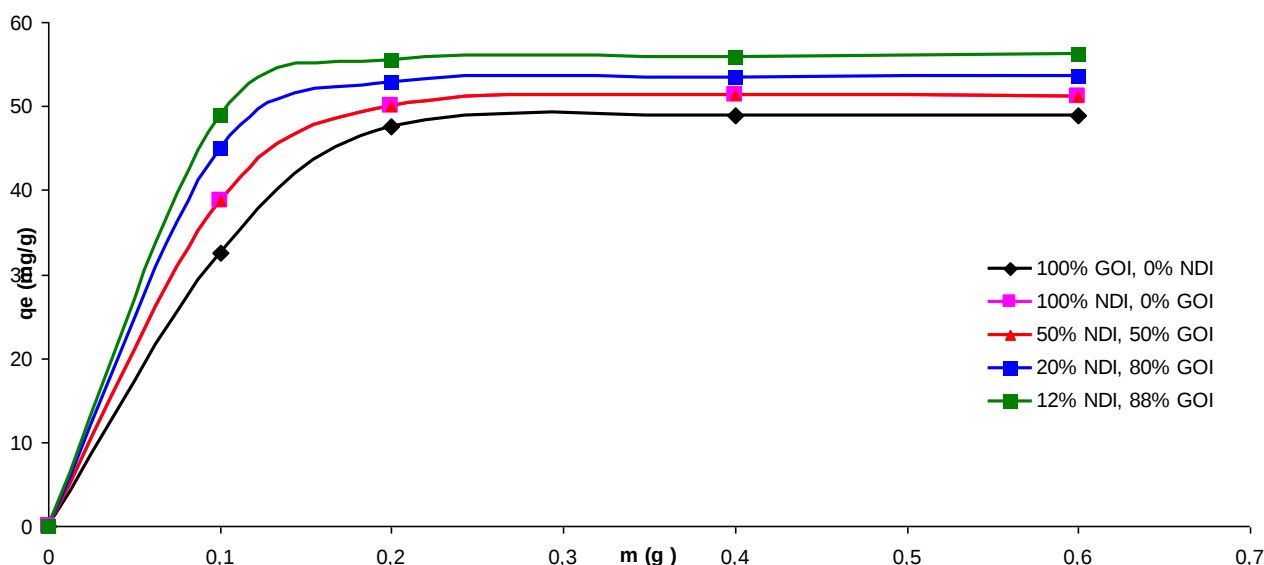


Figure N° 11 : Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption du chrome
($C_0=1007$ mg/l, $t=120$ min, pH 5.6, $T= 20^\circ\text{C}$, $W=350$ tr/min)

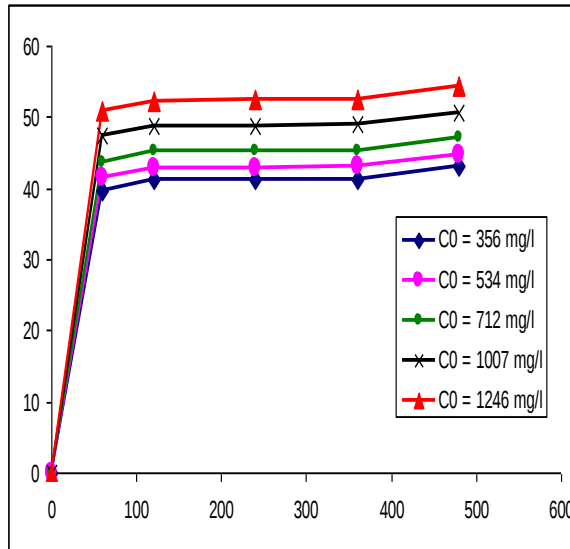
D'après la figure ci-dessus, nous remarquons l'existence de deux intervalles d'évolution de la capacité d'adsorption du chrome. Le premier montre une augmentation du taux de rétention du chrome avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à 0,2g ; et dans le deuxième (quantité d'adsorbant > 0,2g), nous avons une fixe rétention du chrome. D'où la valeur optimale de l'ordre de 0,2g/L.

1.2- L'effet du temps de contact sur l'adsorption du Chrome:

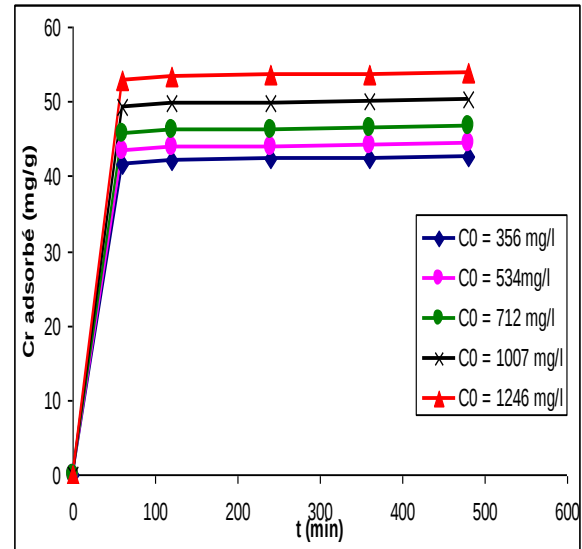
La figure N°12 présente l'effet du temps de contact de chaque adsorbant, à différentes concentrations initiales du chrome, sur la capacité d'adsorption du chrome.

Les conditions opératoires sont :

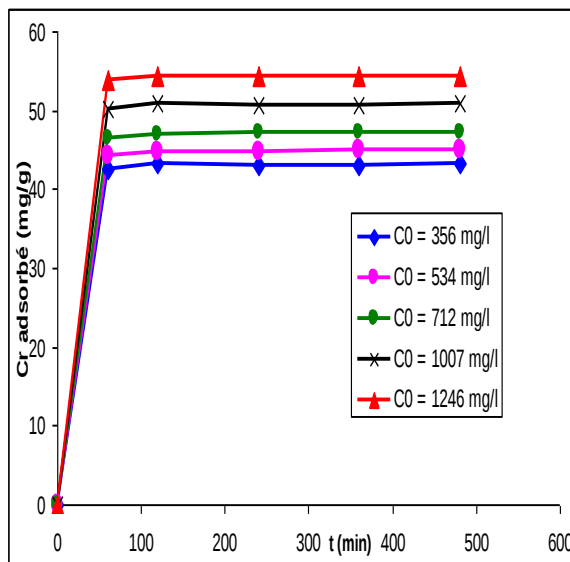
- Concentration de l'adsorbant 13,3g/l
- Vitesse d'agitation 350 tr/m
- pH 5.6
- Température 25 °C



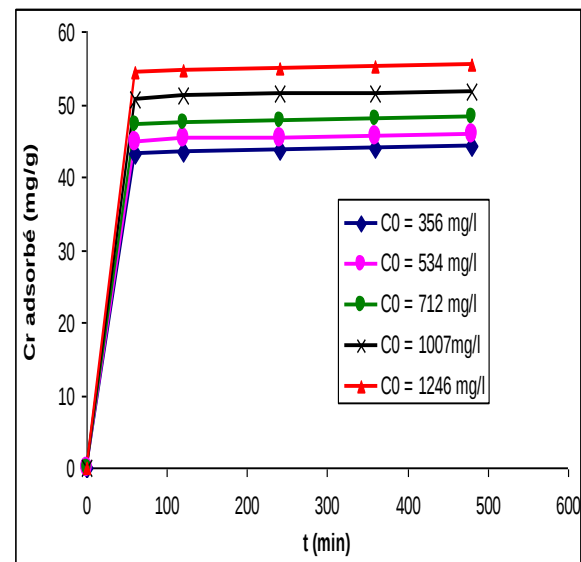
(a)



(b)



(c)



(d)

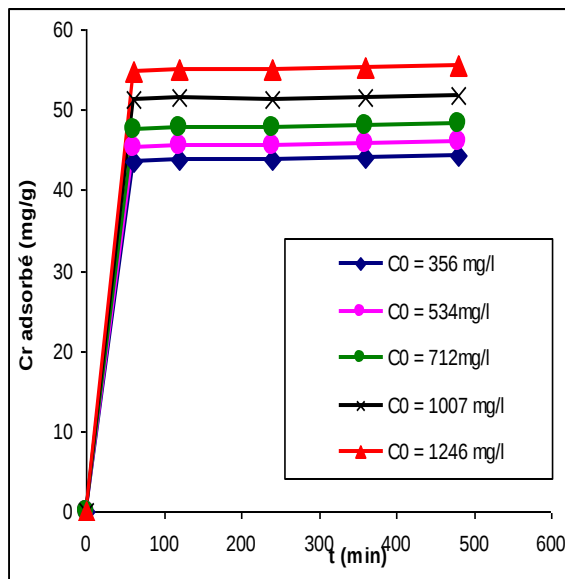
Figure N° 12.a: Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du Chrome par le mélange des GO et ND à différentes concentrations initiales du chrome. (pH=5.6, T = 25°C, W= 350 tr/min).

(a) : 100% GOI, 0% NDI

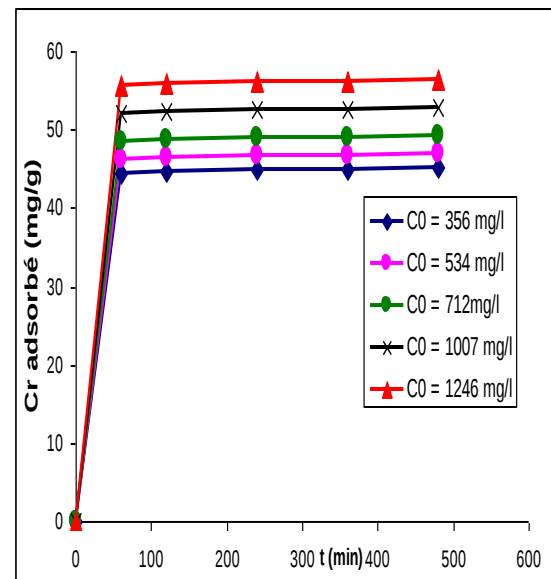
(b) : 100% NDI, 0% GOI

(c) : 40% NDI, 60%GOI

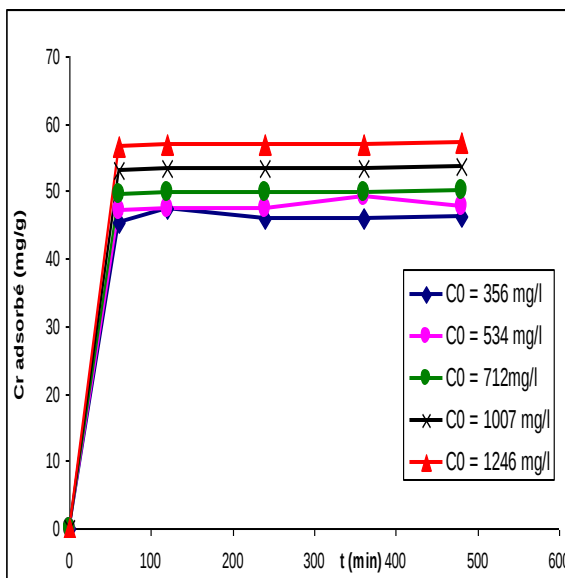
(d) : 34% NDI, 66%GOI



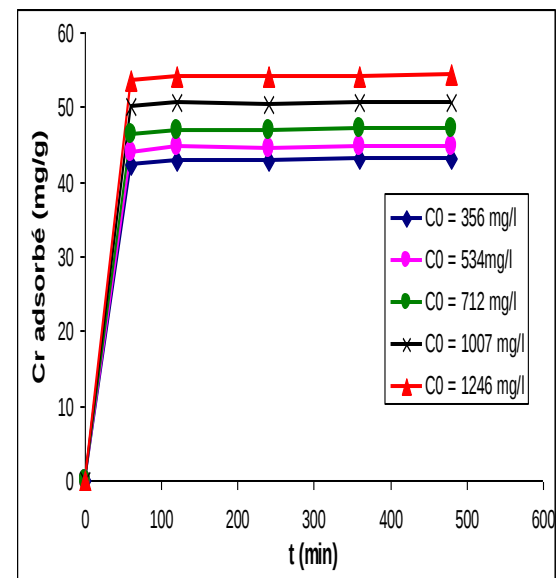
(e)



(f)



(g)



(h)

Figure N° 12.b : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du Chrome par le mélange des grignons d'olive et noyaux de dattes, à différentes concentrations initiales du chrome. (pH=5.6, T = 25°C, W= 350 tr/min).

(e) : 20% NDI, 80%GOI

(g) : 12% NDI, 88% GOI

(f) : 15% NDI, 85%GOI

(h) : 50% NDI, 50%GOI

Les allures de la figure ci-dessus, montre une adsorption maximale à 120 min, puis un palier, en indiquant une saturation d'adsorption du chrome. La première phase d'adsorption a lieu en quelques dizaines de minutes (120 minutes). On observe ainsi une seconde phase plus lente qui peut durer de 120 minutes jusqu'à 480 minutes. Après 120 minutes, l'effet du temps du contact n'a pas d'effet sur la capacité d'adsorption du chrome, donc l'équilibre d'adsorption est atteint à 120 minutes (pour tous les mélanges utilisés).

Pour bien cerner l'influence du taux de grignon d'olive dans le mélange utilisé, pour l'adsorption du chrome, nous avons tracé les courbes de la capacité d'adsorption du chrome, en fonction du temps du contact, et pour différents mélanges du grignons d'olive et noyaux de dattes utilisés à une concentration initiale du chrome de 1007 mg/l.

Les résultats sont présentés sur la figure N°13.

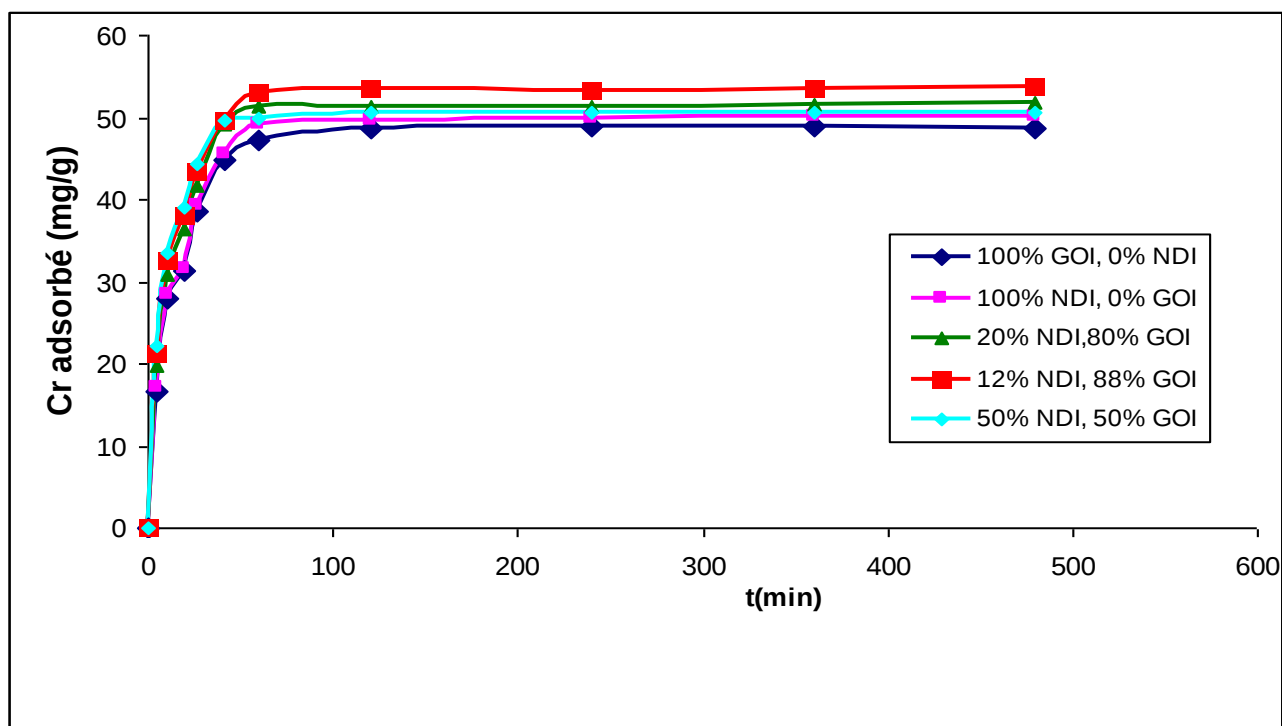


Fig N°13 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du chrome
(Dose d'adsorbant=0,2g/15ml, pH=5.6, $C_0=1007\text{mg/l}$, $W=350\text{tr/min}$, $T=25^\circ\text{C}$)

D'après les résultats obtenus, il apparaît que le mélange de grignons d'olives et noyaux de dattes, a une petite amélioration sur la capacité d'adsorption du chrome, que les grignons d'olives utilisés seuls où les noyaux de dattes utilisés seuls.

1.3- Effet de la concentration initiale en ion Chrome

Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption du chrome et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions chrome. En prenant en considération une gamme de concentrations initiales du chrome à savoir: 356mg/l ; 534 mg/l ; 712 mg/l ; 1007 mg/l et 1246 mg/L.

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration de l'adsorbant 13,3g/l
- Vitesse d'agitation 350 tr/min
- Temps d'agitation 120 min
- pH fixe à 5.6
- Température 25 °C

Les résultats sont représentés sur les figures N° 14.

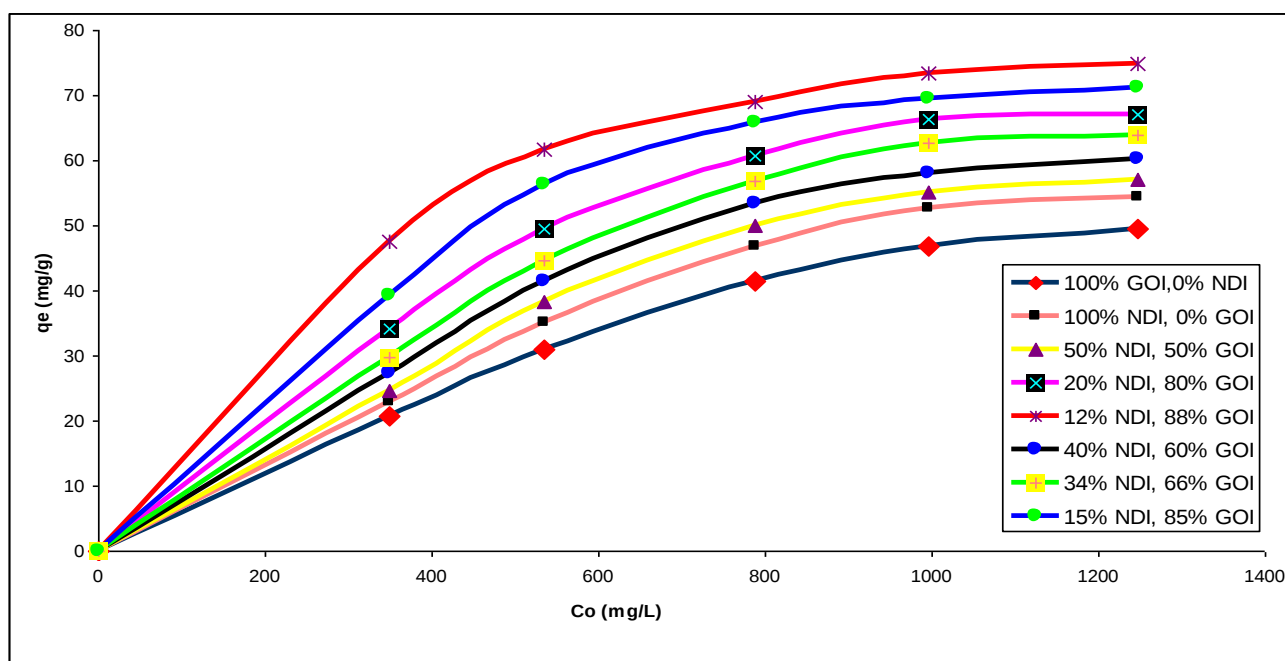


Figure N°14 : Capacité d'adsorption du chrome, en fonction de la concentration initiale du chrome ($t=120\text{min}$, $W= 350\text{tr/min}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5.6$)

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du chrome augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du chrome, pour tous les mélanges considérés.

La capacité d'adsorption du chrome passe de 42.61mg/g à 53.81mg/g et de 46.49mg/g à 57.39mg/g, quand la concentration initiale du chrome passe de 356mg/l à 1246 mg/l, avec l'utilisation de 100% NDI seul, et de (12%NDI, 88% GOI) respectivement.

La capacité d'adsorption du chrome augmente avec la concentration initiale du chrome, pour tout mélange utilisé.

Le tableau N°13 montre cette augmentation de capacités d'adsorption du chrome, à différentes concentrations initiales du chrome.

[Cr] ₀ (mg/l)	Temps (min)	Capacité maximale du Cr adsorbée (mg/g)			
		100%GOI, 0% NDI	100% NDI, 0% GOI	50% NDI, 50% GOI	12% NDI, 88% GOI
356	60	39.71	41.66	42.36	45.47
	480	43.13	42.61	43.51	46.49
1007	60	47.31	49.26	49.96	53.07
	480	50.73	50.21	50.71	53.79
1246	60	50.91	52.86	53.56	56.67
	480	54.33	53.81	54.31	57.39

Tableau N°13: Capacité d'adsorption du chrome, en fonction du temps et de la concentration initiale (pH= 5.6, W= 350 tr/min, T= 25°C).

1.4- Effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation du Chrome, par différents mélanges de grignons d'olive et noyaux de dattes. Les expériences ont eu lieu dans des enceintes thermostatées à 10°C, 25°C et 45°C, sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du chrome 1007mg/l
- Concentration de l'adsorbant 13.33g/l
- pH 5.6
- Vitesse d'agitation 350 tr/min

Les figures suivantes, représentent l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome, pour différents mélanges utilisés.

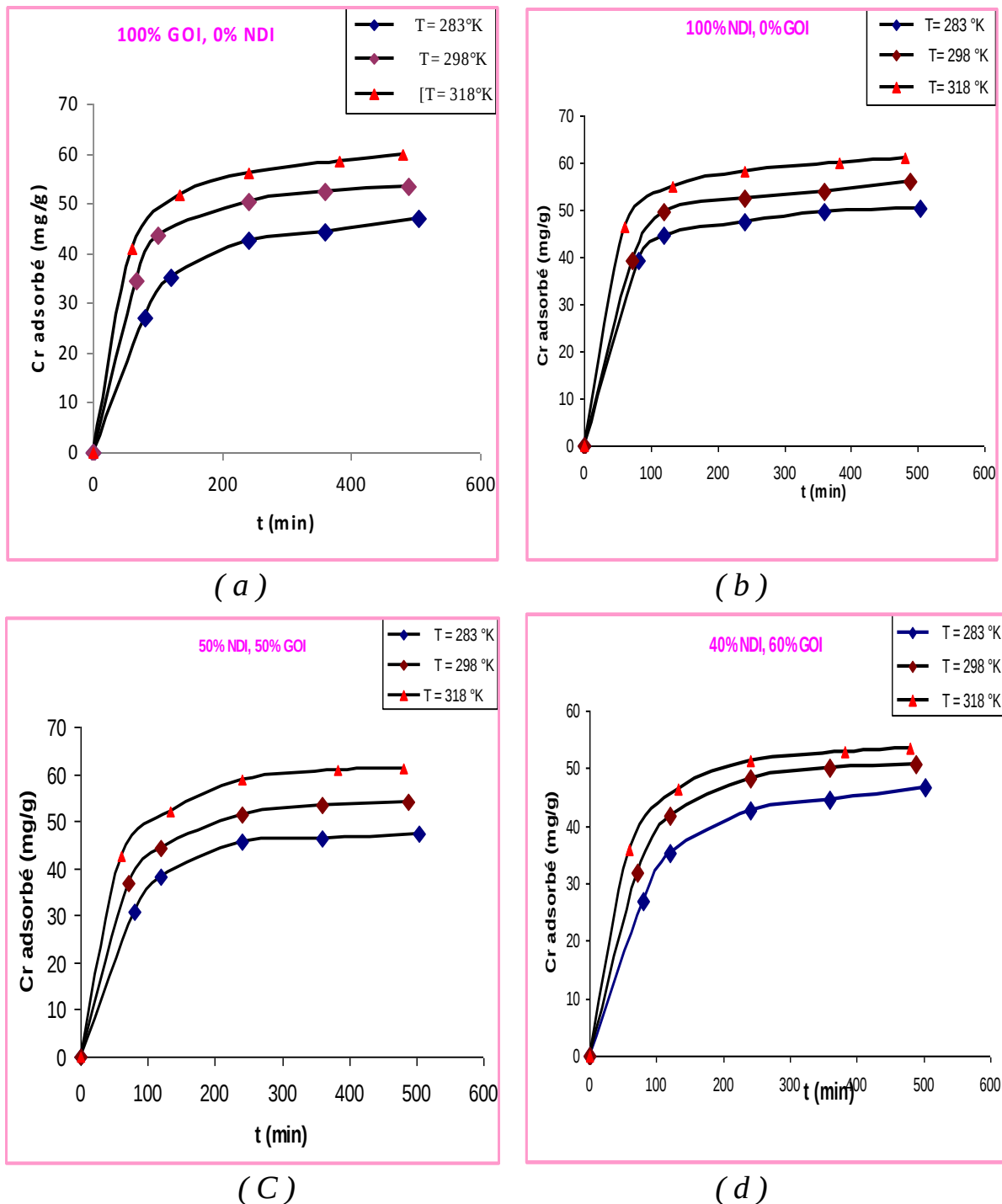


Figure N°15.a : Influence de la température sur l'adsorption du Chrome par différents mélanges du grignon d'olive et noyaux de dattes
(Concentration de l'adsorbant : 13.33g/l, pH 5.6, $C_0 = 1007$ mg/l)

(a) : 100% GOI, 0% NDI

(c) : 60% GOI, 40% NDI;

(b) : 0% GOI, 100% NDI

(d) : 66% GOI, 34% NDI;

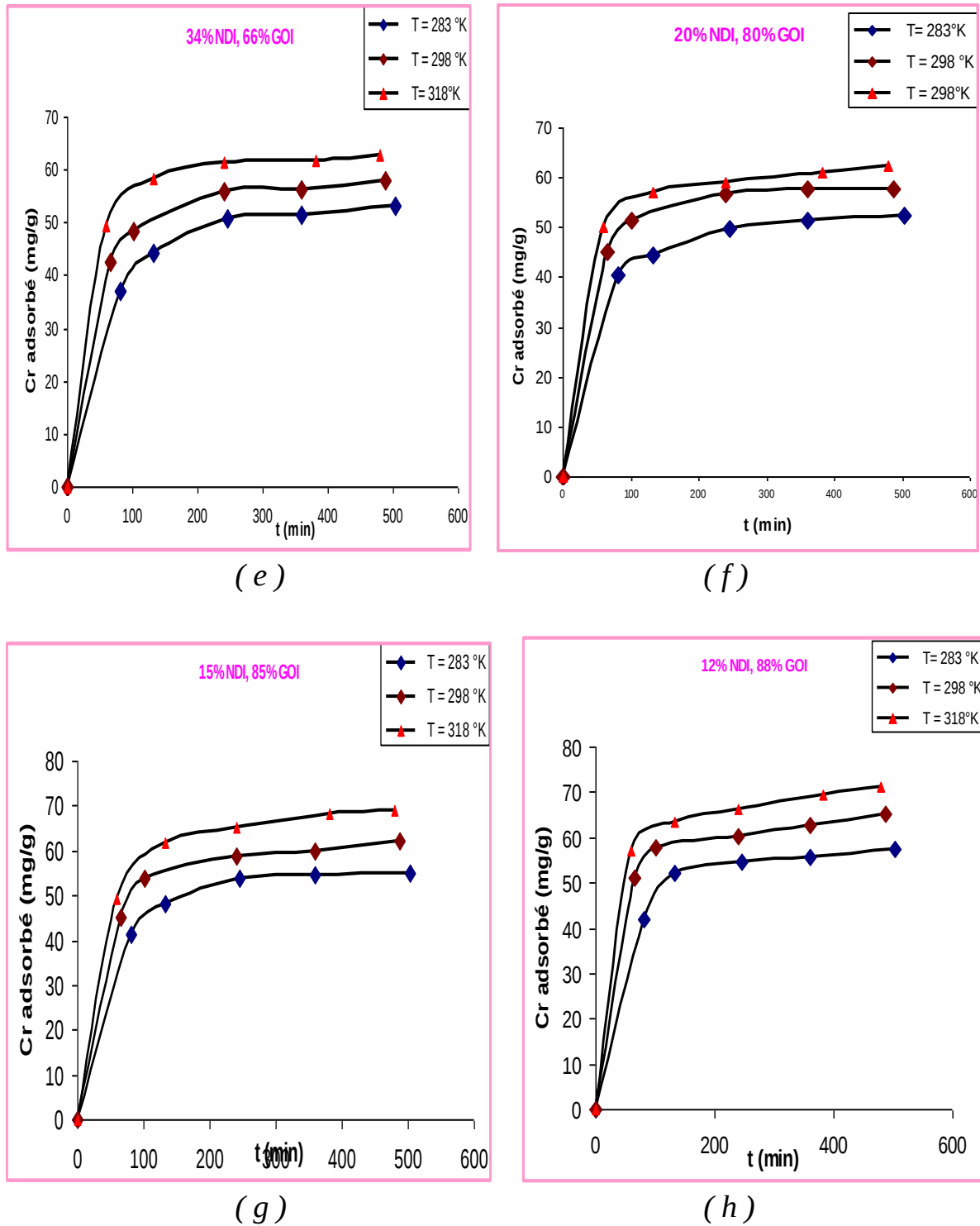


Figure N° 15.b : Influence de la température sur l'adsorption du Chrome par différents mélanges du grignon d'olive et noyaux de dattes (Concentration de l'adsorbant : 13.33g/l, pH 5.6, C_0 1007 mg/l)

(e) : 80% GOI, 20% NDI

(g) : 88% GOI, 12% NDI

(f) : 85% GOI, 15% NDI

(h) : 50% GOI, 50% NDI

L'influence de la température sur l'évolution des capacités de fixation du chrome à l'équilibre, dans les conditions expérimentales utilisées apparaît clairement sur la figure N°16. Ainsi, pour une concentration initiale du Chrome de 1007 mg/l, les capacités d'adsorption obtenus à des températures de 10°C, 25°C et 45°C sont respectivement (46.84 mg/g, 52.4 mg/g et 54.9 mg/g) ; (47.3 mg/g, 55 mg/g, et 56.5 mg/g) et (57.4 mg/g, 65.2 mg/g et 71.2 mg/g) pour les mélanges du grignons d'olive et noyaux de dattes suivants : (100% GOI, 0% NDI), (100% NDI, 0% GOI) et (12% NDI, 88% GOI).

L'augmentation de la température favorise la rétention du Chrome, sur le mélange de grignons d'olive et noyaux de dattes, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique. Une observation similaire a été rapportée par GUPTA [149], lors de l'adsorption du Chrome par l'adsorbant « China Clay ».

La courbe N° 16 montre l'influence du mélange : grignons d'olive et noyaux de dattes, sur l'adsorption du chrome, en fonction de la température et à une concentration initiale $C_0=1007$ mg/l et pour un temps de contact de 120 minutes.

La capacité d'adsorption du chrome augmente avec l'augmentation du taux du grignon d'olive dans le mélange, et avec l'augmentation de la température.

- *La capacité d'adsorption du chrome passe de 41,95 mg/g à 43,45 mg/g, quand la température passe de 25°C à 45°C ; pour 100% NDI, 0% GOI.*
- *La capacité d'adsorption du chrome passe de 44,4 mg/g à 56,9 mg/g, quand la température passe de 25°C à 45°C ; pour le mélange (20% NDI, 80% GOI).*
- *La capacité d'adsorption du chrome passe de 52,33 mg/g à 63,4 mg/g, quand la température passe de 25°C à 45°C ; pour le mélange (12% NDI, 88% GOI).*

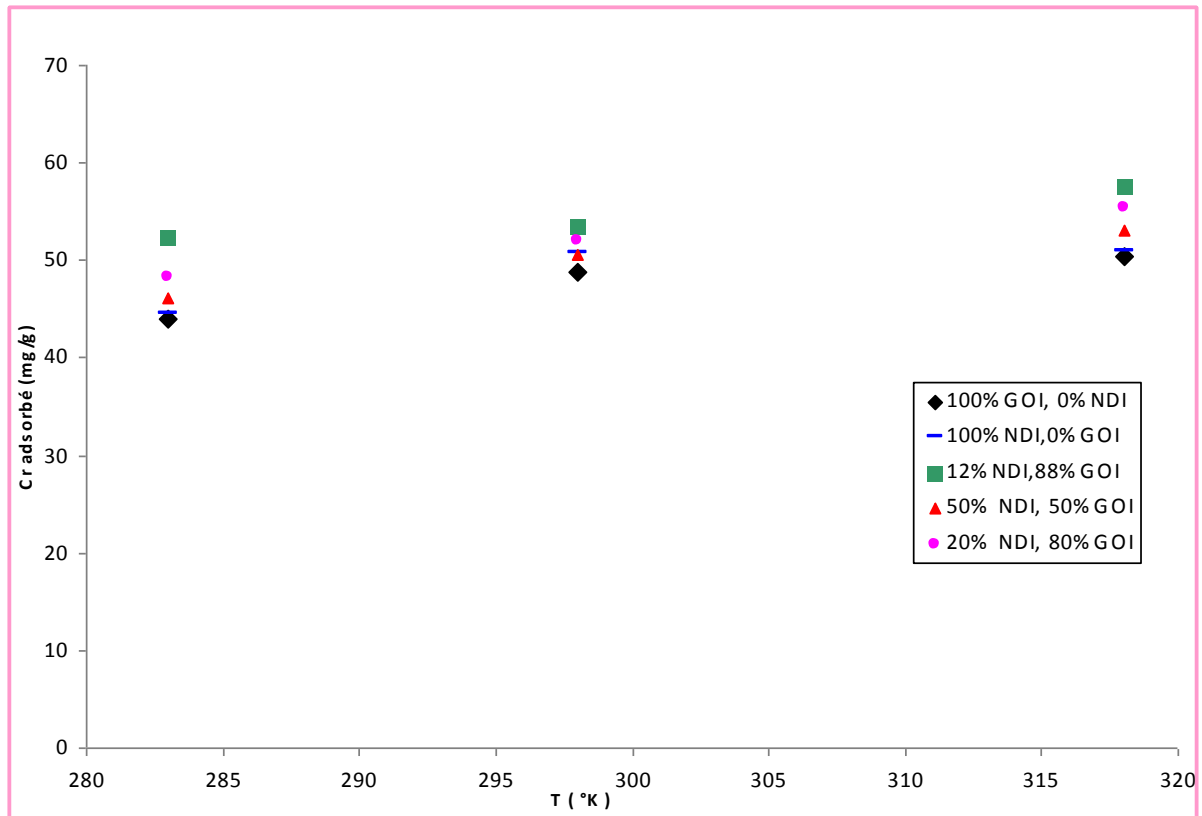


Figure N° 16 : effet de la température sur la capacité d'adsorption du chrome, par le mélange du GOI et NDI ($C_0=1007$ mg/l, $t=120$ min, $W=350$ tr/min, $pH=5.6$)

1.5- Effet du pH initial de la solution du chrome

Afin d'étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du chrome, par l'utilisation d'un mélange du grignon d'olive et noyaux de dattes à différentes portions, nous avons mené une série d'expériences, avec des $pH=1, 3, 5, 7$ et 9 et sous des conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du chrome 1007 mg/l
- Concentration de l'adsorbant 13.3 g/m
- Vitesse d'agitation 350 tr/min
- Durée d'agitation 120 min
- Température 25 °C.

Les résultats sont représentés sur la figure N° 17.

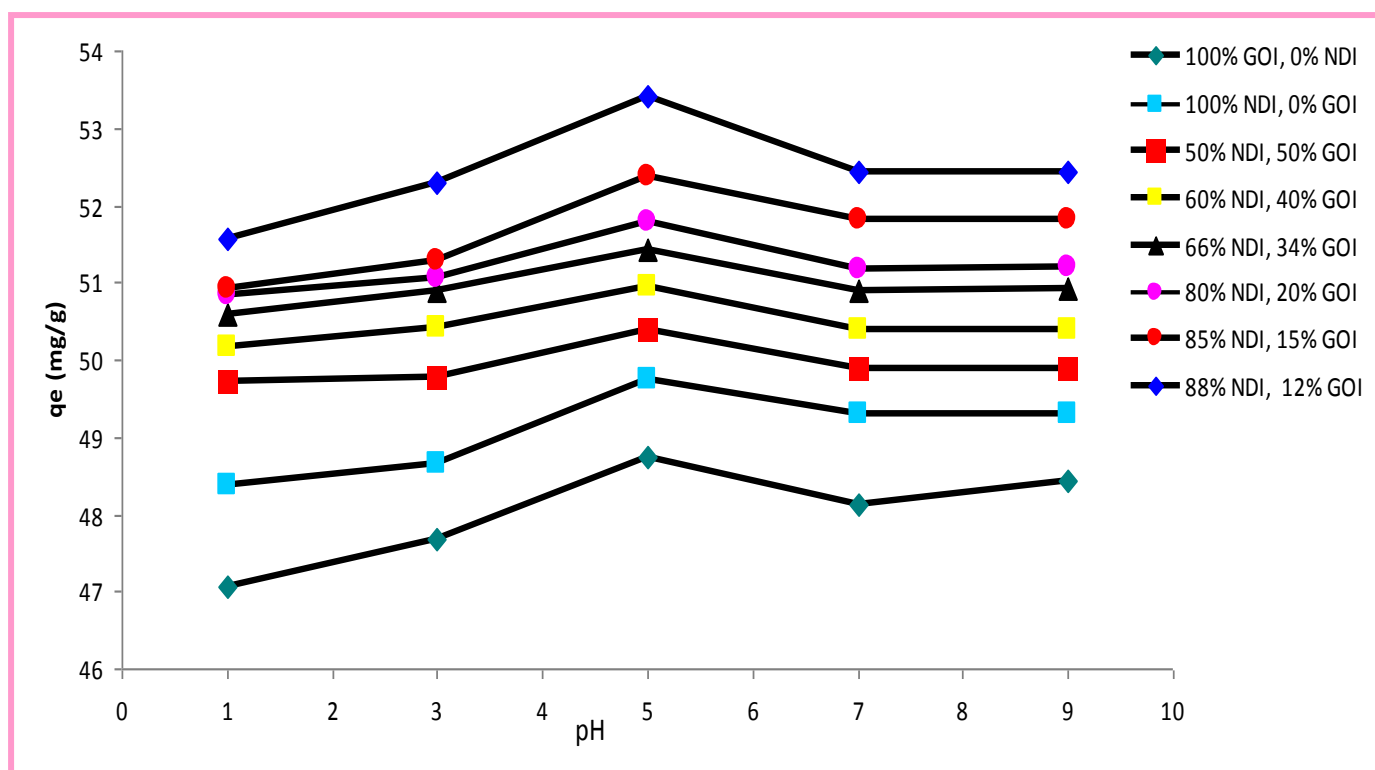


Figure N° 17: Effet du pH sur l'adsorption du Chrome par l'utilisation d'un mélange de GOI et NDI ($C_o = 1007 \text{ mg/l}$, $t = 120 \text{ mn}$, $w = 350 \text{ tr/mn}$, $T = 25^\circ \text{C}$).

Les allures de la figure N° 17, montrent l'effet inhibiteur des pH acides sur la capacité de fixation du Chrome par le mélange de GO et ND.

Quand le $\text{pH} < 5$, les quantités de métal fixées par l'adsorbant, augmentent régulièrement pour qu'elles deviennent optimales à un pH 5.

Les capacités d'adsorptions du chrome, pour le pH varie de 1 à 5 sont : (47,07 ; 48,75) ; (48,38 ; 49,74) ; (49,72 ; 50,15) et (51,56 ; 53,42) mg/g ; pour (100% GOI, 0% NDI) ; (100% NDI, 0% GOI) ; (50% NDI, 50% GOI) et (12% NDI, 88% GOI) respectivement.

Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs [150]. Ils ont constaté que L'ajout des ions H^+ , pour baisser le pH à des valeurs inférieures à 5, provoque une augmentation de charges positives (charges des ions H^+ + charges de la surface de l'adsorbant) [151] et par conséquent favorise l'adsorption du Chrome qui existe sous forme anionique dans ce domaine de pH. Le même phénomène a été clairement observé par Achraf et al [152]. Dans le cas d'élimination du Chrome sur la perlite [153] et par Ramos et al sur le charbon actif [154].

Les résultats montrent que le pH acide est favorable pour l'adsorption des ions de chrome. Ces résultats corroborent les travaux menés par Francesca Pagnanelli et al [149] qui ont fait l'étude de l'adsorption des métaux sur un déchet d'agriculture, le grignon d'olive.

Le taux ultime d'adsorption est atteint à un pH de 5.

Quand le pH augmente ($pH > 5$), l'adsorption des ions du chrome diminue. Ce qui peut être expliqué par la dissociation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant et qui deviennent chargés négativement, causant ainsi la répulsion des métaux chargés négativement.

Aussi, les courbes illustrées dans la figure N°17, montre que le mélange des deux adsorbants (grignons d'olive et noyaux de dattes), permet l'amélioration de leur capacité d'adsorption. La quantité adsorbée maximale est obtenue à un pH 5 et avec un mélange de (12% NDI et 88%GOI). Cette valeur est de 53.42 mg/g.

2- Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la masse d'adsorbât, fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). En général, la concentration du chrome retenue par l'adsorbant, est calculée par la différence entre la concentration initiale du chrome C_0 et la concentration finale du chrome C . La quantité du chrome adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [155].

$$q_t = (C_0 - C_e) V/m \quad (\text{VII.1})$$

Avec q_t : Quantité adsorbée (mg g^{-1}) ;

V : Volume de la solution (l) ;

m : Masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1}) ;

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg l^{-1}).

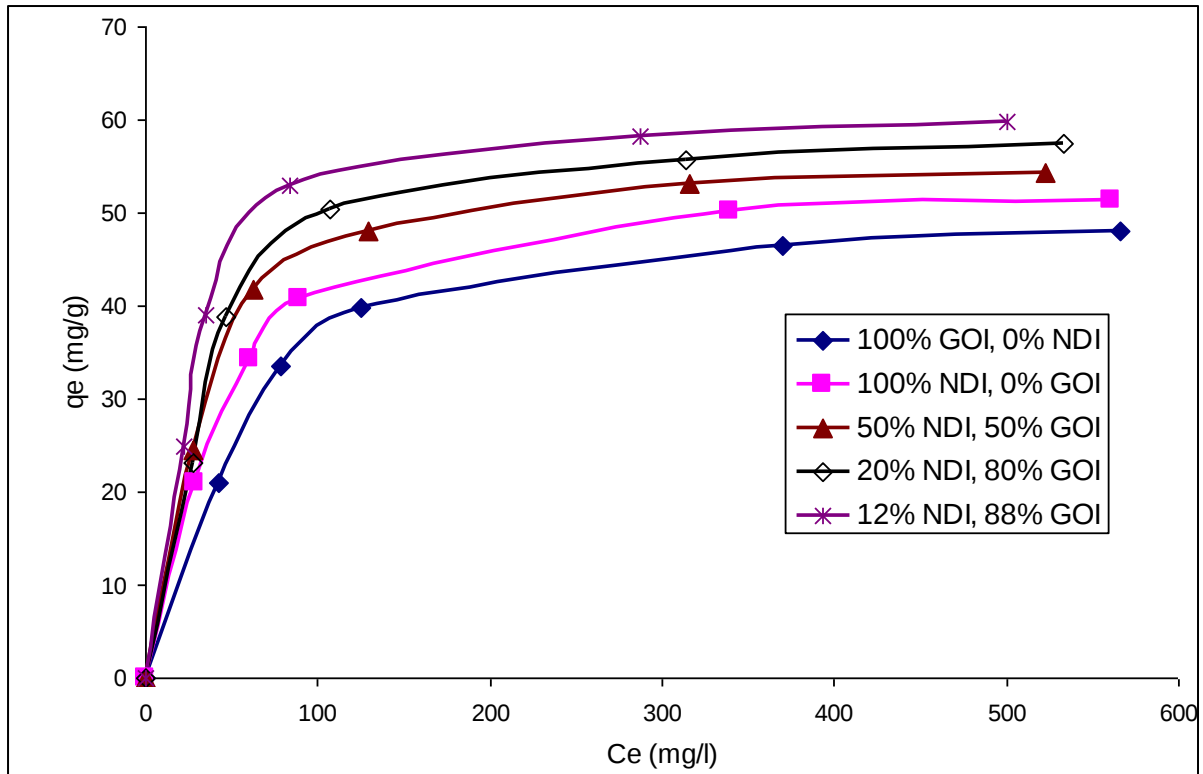


Figure N°17 : isothermes d'adsorption du chrome sur les mélanges de GO et ND
(pH=5.6, T= 25°C, W= 350 tr/min)

2.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir propose le modèle suivant [156]:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{VII.2})$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [156] donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad (\text{VII.3})$$

Où

b : est la constante d'équilibre

q_m : La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir, en traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{bq_m}$.

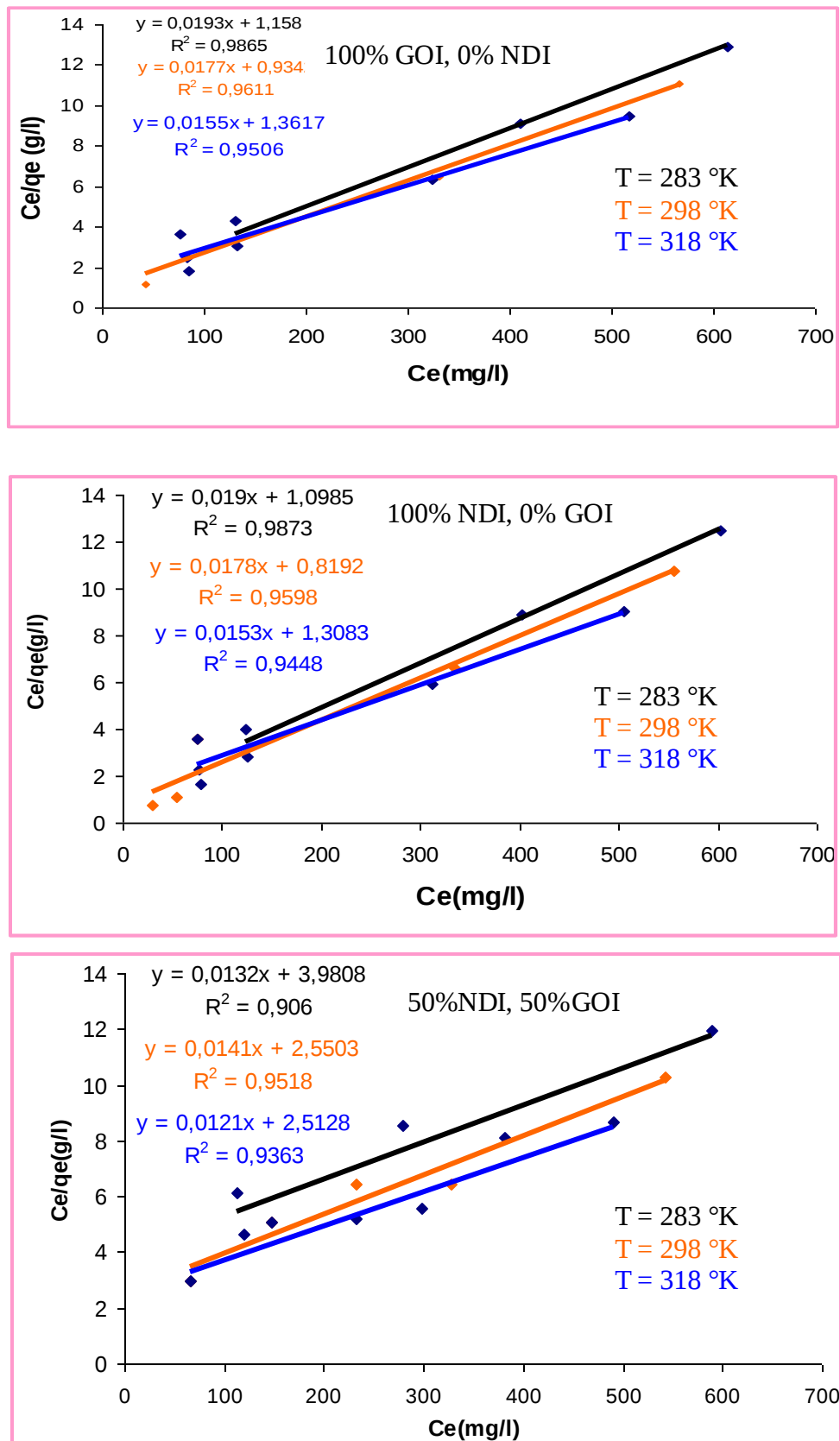


Figure N° 18.a: Les isothermes d'adsorption de Langmuir par différents mélanges du GOI et NDI ($W = 350\text{ tr/min}$, $t = 120\text{ min}$, $\text{pH} = 5.6$)

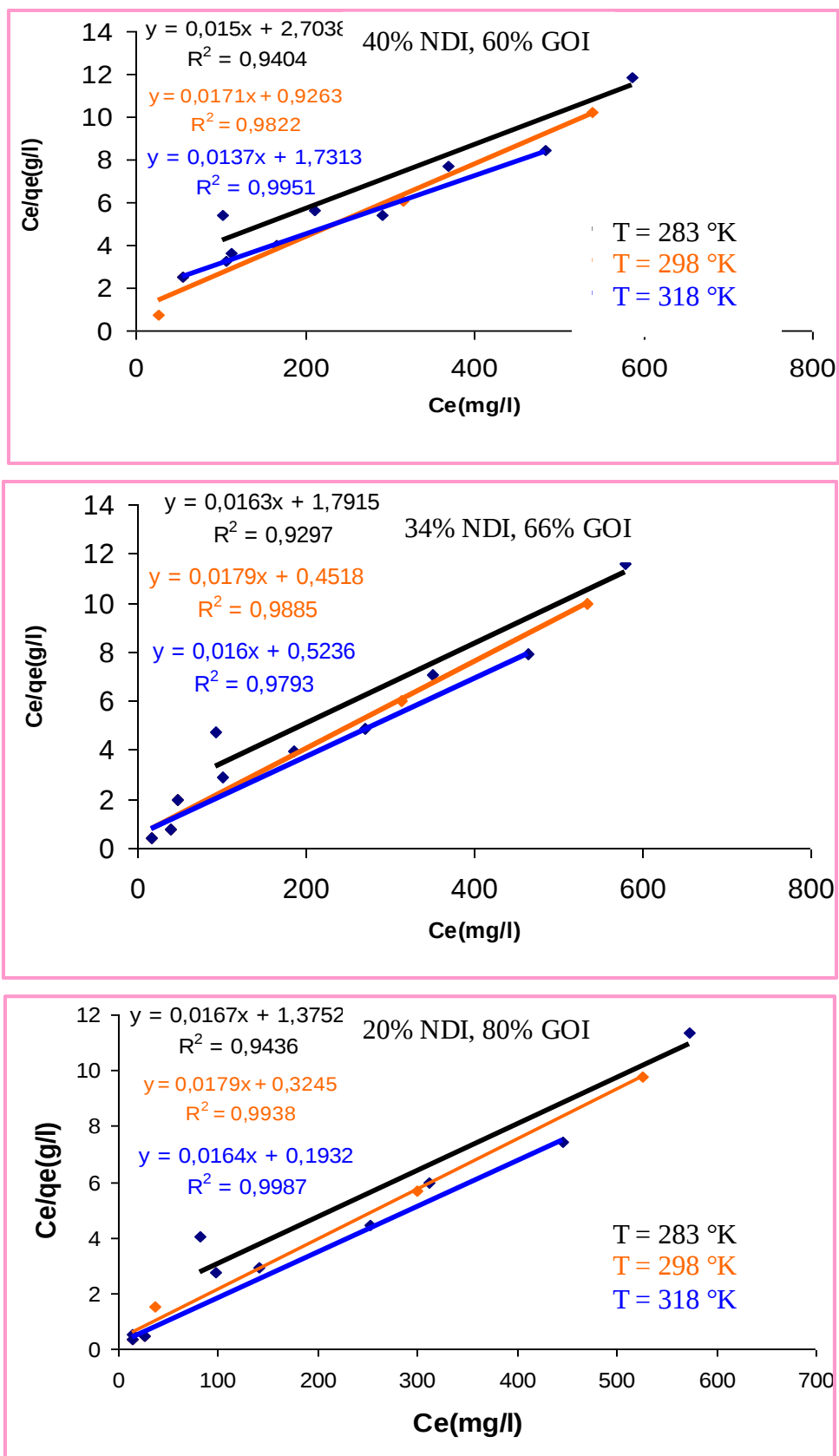


Figure N°18.b: Les isothermes d'adsorption de Langmuir par différents mélanges du GOI et NDI ($W = 350 \text{ tr/min}$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{pH} = 5.6$)

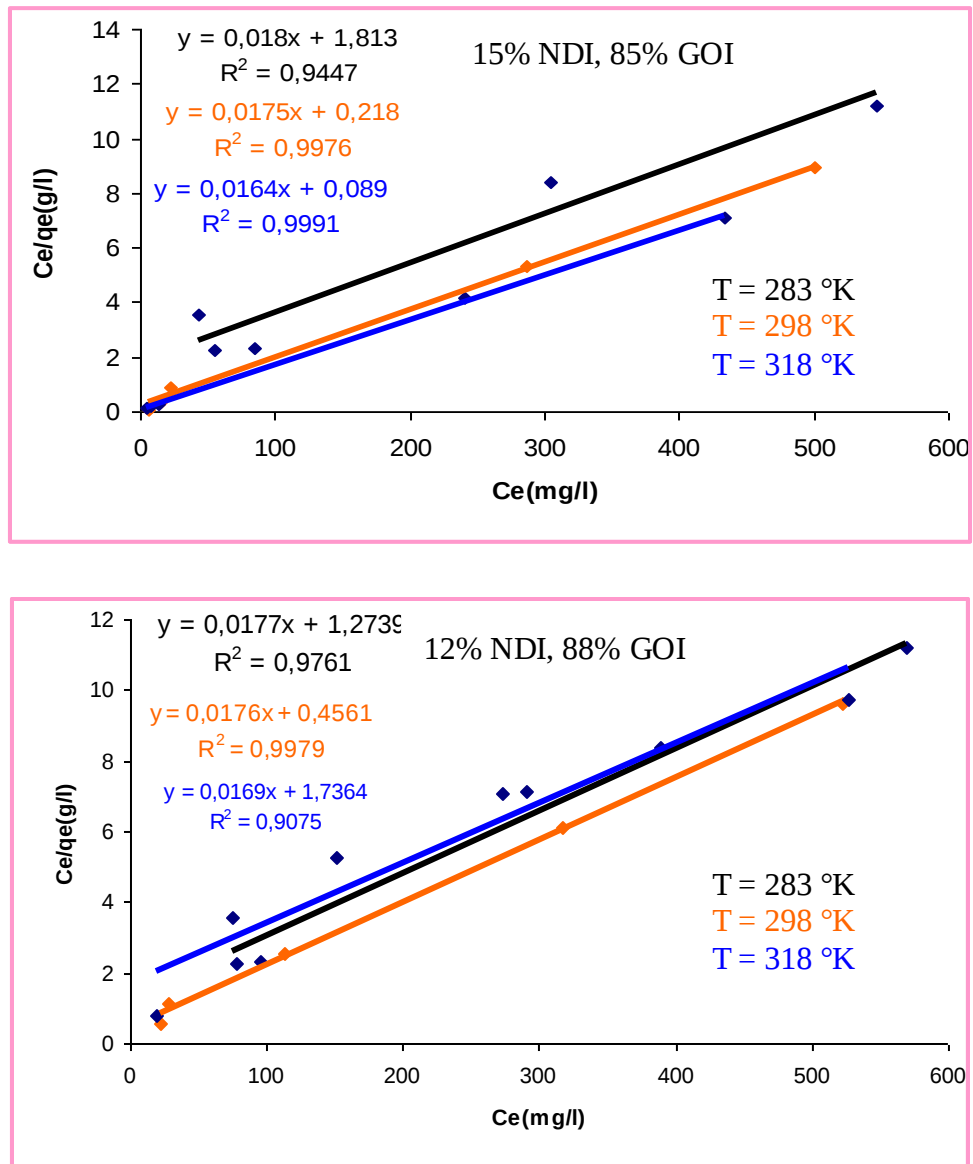


Figure N° 18.c : Les isothermes d'adsorption de Langmuir par différents mélanges du GOI et NDI ($W = 350 \text{ tr/min}$, $t = 120 \text{ min}$, $pH = 5.6$)

Le tableau N°14 présente la capacité d'adsorption maximale q_m , la constante de Langmuir b et le coefficient de corrélation (R^2), de différents mélanges utilisés.

Echantillon	T(°K)	q_m (mg/g)	$q_{e\ max}$ (mg/g)	% ($\Delta q_m/q_{e\ max}$)	b (l/mg)	R^2	R_L
100%GOI, 0% NDI	283	51,81	44,60	14,31	0,017	0,9865	0,056
	298	56,50	55,74	26,64	0,011	0,9611	0,080
	318	64,52	47,35	15,73	0,019	0,9506	0,049
100%NDI, 0% GOI	283	52,63	47,91	11,14	0,022	0,9873	0,043
	298	56,18	51,80	17,25	0,017	0,9988	0,054
	318	65,36	39,81	26,16	0,012	0,9448	0,078
40%NDI, 60% GOI	283	70,92	46,40	78,14	0,003	0,906	0,230
	298	75,76	52,12	63,25	0,0048	0,9905	0,170
	318	82,64	63,04	58,56	0,0055	0,9363	0,152
34%NDI, 66% GOI	283	72,21	57,52	14,54	0,018	0,9404	0,051
	298	77,05	51,39	33,92	0,0079	0,9857	0,111
	318	83,93	56,45	63,30	0,006	0,9951	0,151
20%NDI, 80% GOI	283	73,50	70,93	30,20	0,0091	0,9297	0,098
	298	78,34	77,88	10,43	0,031	0,9908	0,031
	318	85,22	72,15	9,420	0,040	0,9793	0,024
15%NDI, 85% GOI	283	74,79	75,09	3,64	0,085	0,9436	0,011
	298	79,63	65,09	6,03	0,06	0,9936	0,017
	318	86,51	75,66	32,91	0,012	0,9987	0,075
12%NDI, 88% GOI	283	76,08	79,41	0,54	0,59	0,9447	0,001
	298	80,92	61,86	1,89	0,18	0,9988	0,005
	318	87,80	45,02	41,93	0,01	0,9991	0,090
50%NDI, 50% GOI	283	56,50	46,28	25,46	0,010	0,9761	0,095
	298	56,82	54,68	22,75	0,014	0,9981	0,066
	318	59,17	45,32	8,21	0,039	0,9075	0,025

Tableau N°14 : les coefficients de Langmuir

($C_0 = 1007$ mg/l, $W = 350$ tr/min, $t = 120$ min, $pH = 5.6$)

Comme il a été attendu, le mélange du grignon d'olive avec les noyaux de dattes à différentes proportions a donné une amélioration des propriétés d'adsorption de l'adsorbant, lui a confié une meilleure fixation du Chrome.

En effet, à un mélange de (12% NDI, 88% GOI), à une température de 298°K, fait augmenter la capacité d'adsorption du chrome de plus de 72%, par rapport à l'utilisation du noyau de datte seul, à même température.

Les valeurs de q_m déterminées par le modèle de Langmuir augmentent avec la température et avec l'élévation du taux du grignon d'olive dans le mélange considéré, comme l'indique le tableau ci-dessus.

La valeur des q_m , à une température de 298°K, passe de 56.18 mg/g à 80.92 mg/g, lorsqu'on ajoute 12% de noyaux de dattes aux grignons d'olives (12% NDI, 88% GOI).soit un taux de 69.4%.

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (VII.4)$$

Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables ;

Si $R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables

Si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

Le facteur de séparation adimensionnel est inférieur à 1, pour tous les mélanges utilisés, On remarque que lors de l'ajout de 12% de ND au GO, le facteur R_L égale à 0,05, d'où l'adsorption est très favorable.

2.2. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation sui

$$q_e = K_F C_e^n \quad (VII.5)$$

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (VII.6)$$

Où K_F (l/kg) et n sont des constantes sans dimensions.

Le paramètre n est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbat :

Pour $n > 1$, l'adsorption est favorable plus importante et pour $n < 1$, elle est plus faible.

Les résultats obtenus sont représentés selon le modèle de Freundlich, en traçant $\log(q_e) = f(\log e)$, d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

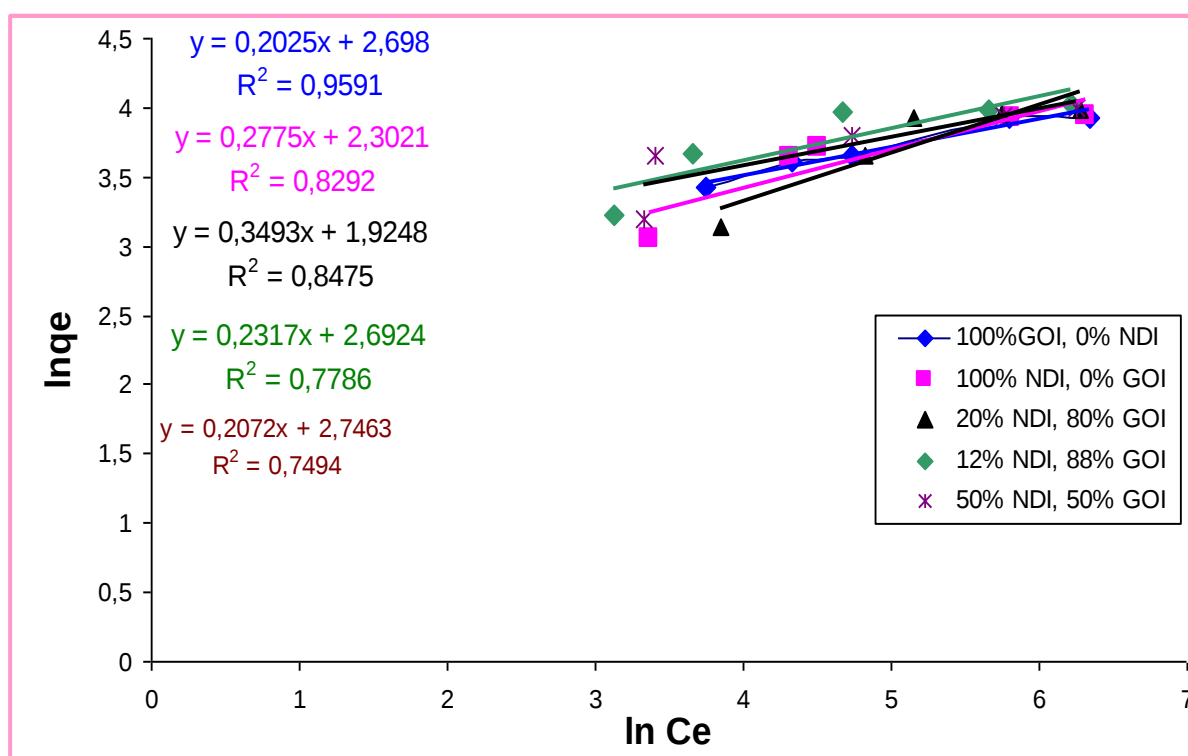


Figure N°19 : isotherme de Freundlich pour l'adsorption du chrome, avec l'utilisation d'un mélange de GOI et NDI ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.6$, $W = 350 \text{ tr/min}$).

Le tableau N°15 présente les paramètres de Freundlich et les coefficients de régression, de différents mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes utilisés.

Echantillon	n	K (L/Kg)	R^2
100% GOI, 0% NDI	4,94	14,85	0,9591
100%NDI, 0% GOI	3,60	10,00	0,9292
50%NDI, 50% GOI	3,25	15,58	0,8494
40%NDI, 60% GOI	2,20	3,19	0,9491
34%NDI, 66% GOI	4,93	14,59	0,9761
20%NDI, 80% GOI	2,86	6,85	0,8975
15%NDI, 85% GOI	4,47	14,26	0,9095
12%NDI, 88% GOI	4,32	14,77	0,7986

Tableau N° 15 : coefficient des isothermes de Freundlich

($W = 350$ tr/min, $t = 120$ min, $pH = 5.6$)

Le paramètre d'intensité, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque $1/n = 0$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque $1/n > 1$ l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [157].

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous constatons que le rapport $1/n$ est inférieur à 1, donc l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption du chrome pour toute proportion du GO et ND..

2.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [158] est décrit par la relation suivante:

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (\text{VII.7})$$

$\theta = q_e$: Taux de recouvrement ($Q_e/Q_{\max}$)

R : constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température ($^{\circ}\text{K}$)

$\Delta\theta$: Variation de l'énergie d'adsorption (KJ.mol^{-1})

K_0 : constante d'adsorption (L.mg^{-1})

Où : $\frac{RT}{\Delta\theta} = B$ (Constante de Temkin)

Les résultats de la linéarisation des isothermes expérimentaux par le modèle de Temkin $q_e = f(\log C_e)$, sont présentés sur les figures N°20. Les paramètres de l'équation de Temkin sont consignés dans le tableau N°26.

La variation de l'énergie d'adsorption $\Delta\theta$ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive et avec tous les adsorbants utilisés (grignons d'olive et noyaux de dattes). D'où l'endothermicité de l'adsorption du chrome par des mélanges de GO et ND, ce qui confirme le résultat obtenus lors de l'étude de l'effet de la température.

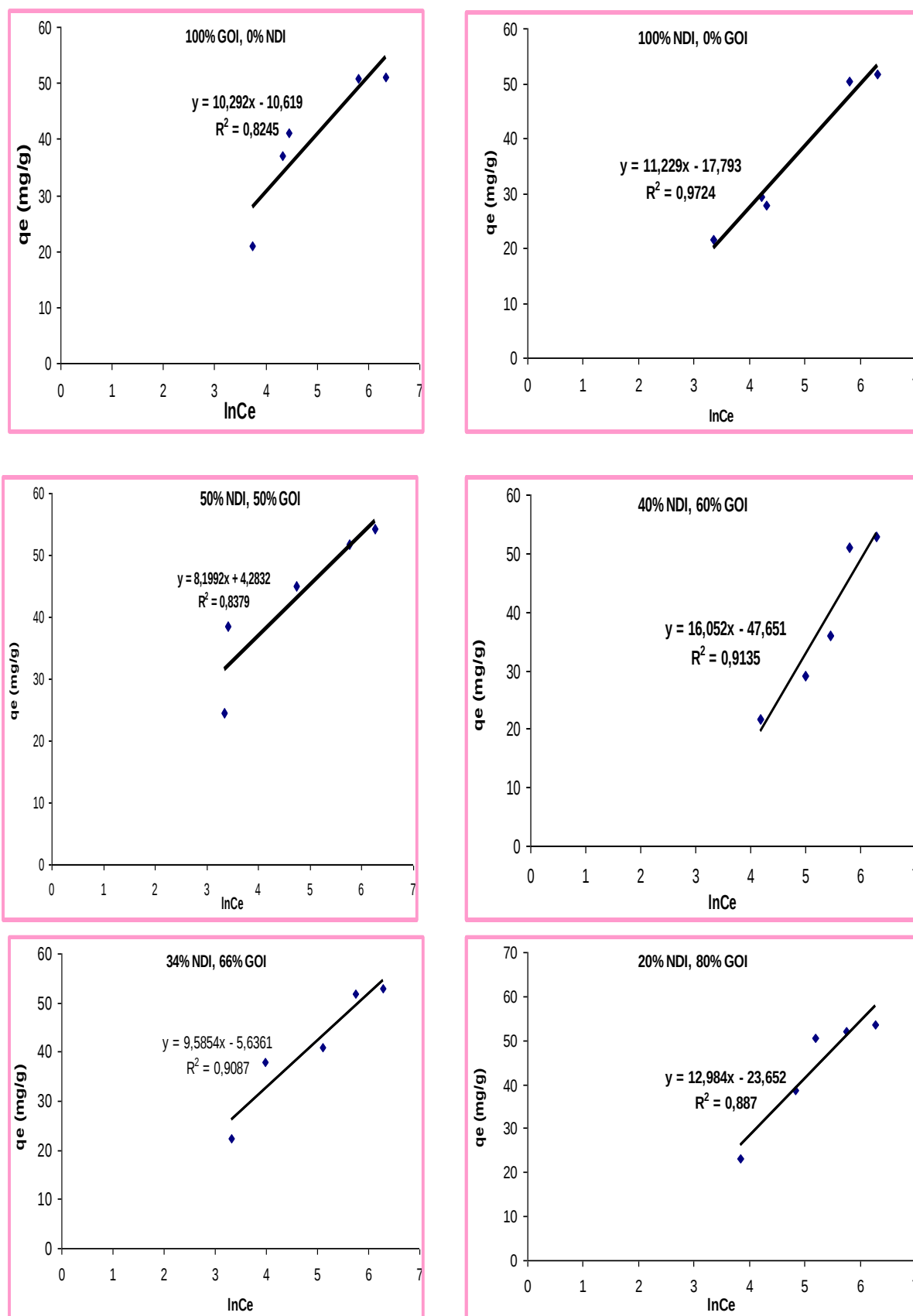


Figure N° 20.a : Isotherme du Temkin pour l'adsorption du Chrome
(pH=5,6 ; t=120 min ; T=25°C ; $C_0=1007$ mg/l ; W=350tr/min)

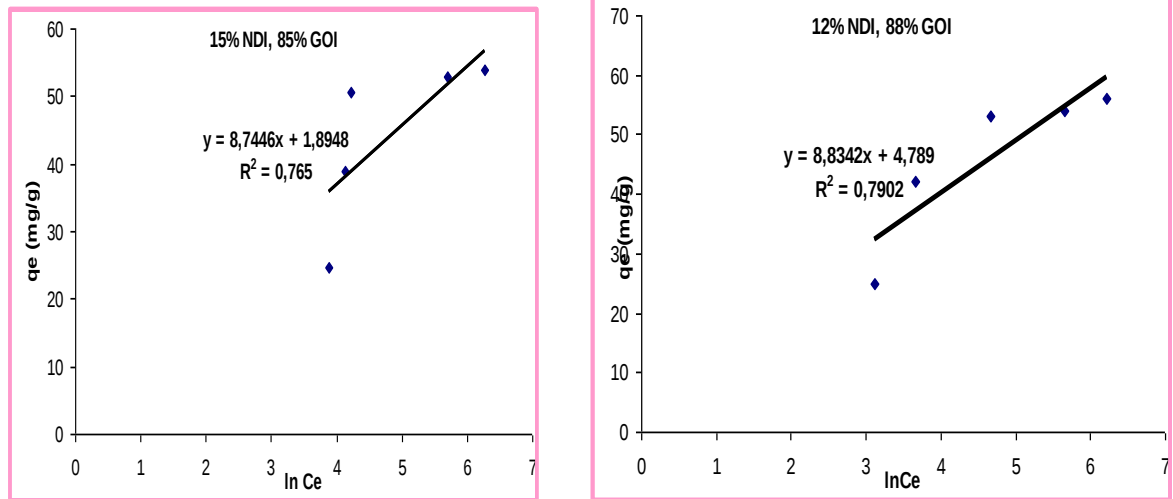


Figure N° 20.b : Isotherme du Temkin pour l'adsorption du Chrome
(pH=5,6 ; t=120 min ; T=25°C ; $C_0 = 1007$ mg/l ; W=350tr/min)

Les résultats de Temkin sont présentés dans le tableau N° 16 ci-dessous :

Echantillon	K_0 (L.mg ⁻¹)	ΔQ (KJ mol ⁻¹)	R^2
100%GOI, 0% NDI	10,292	2,36	0,8245
100%NDI, 0% GOI	11,229	2,88	0,9724
50%NDI, 50% GOI	8,1992	1,45	0,8379
40%NDI, 60% GOI	16,052	3,86	0,9135
34%NDI, 66% GOI	9,5854	1,73	0,9087
20%NDI, 80% GOI	12,984	3,16	0,887
15%NDI, 85% GOI	8,7446	0,64	0,765
12%NDI, 88% GOI	8,8342	1,57	0,7902

Tableau N°16: Constantes de Temkin
(pH=5,6 ; t=120 min ; T=25°C ; $C_0 = 1007$ mg/l ; W=350tr/min)

Pour montrer l'effet des mélanges, nous allons tracer $q_e = f(\log C_e)$ pour les différents mélanges.

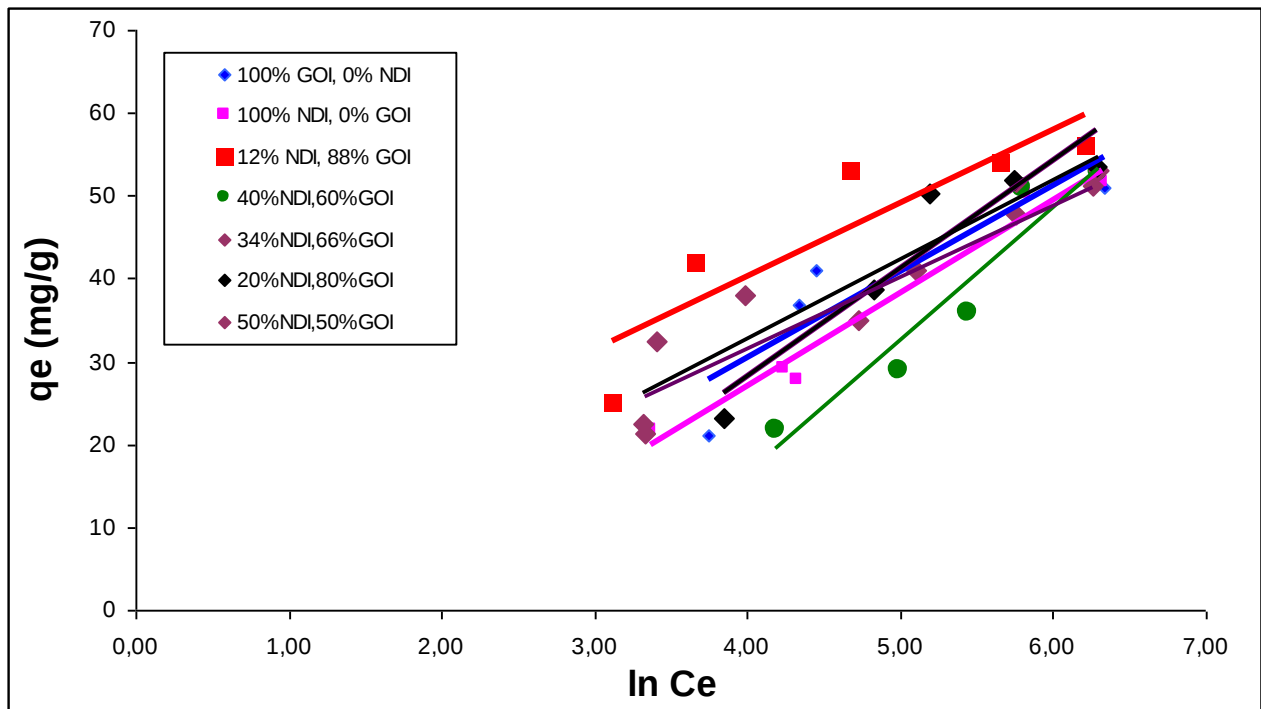


Figure N° 21 : Isotherme du Temkin pour l'adsorption du Chrome
($T=25^{\circ}\text{C}$; $t=120\text{min}$; $\text{pH}=5,6$; $W= 350\text{tr/min}$).

L'éloignement des valeurs de q_m obtenues par le modèle de Langmuir, par rapport aux valeurs expérimentales, nous amène à utiliser le modèle de D-R, qui prend en considération l'hétérogénéité de l'adsorbant (mélange de GO et ND).

2.4. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit [159] :

$$q_e = X'_m \exp(-K' \varepsilon^2) \quad (\text{VII.8})$$

Où

ε : le potentiel de Polanyi $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$

q_e : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g),

X' : la capacité d'adsorption (mg/g)

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/L)

K' : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

R : la constante universelle de gaz ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \varepsilon^2 \quad (\text{VII.9})$$

Les paramètres de D-R sont présentés dans le tableau N°17.

Echantillon	T (°K)	X'm	$q_{e\max}$ (mg/g)	$\frac{\% \Delta q}{q_{e\max}}$	k' (mol ² KJ ⁻²)	R ²	E (KJ/mol)
100% GOI, 0%NDI	283	46,93	43,93	6,82	-11110	0,9997	0,0067
	298	53,67	47,87	12,11	-5429,6	0,9927	0,0096
	318	56,66	51,81	9,35	-3898,3	0,9996	0,0113
100% NDI, 0%GOI	283	44,45	41,75	6,46	-10614	0,9994	0,0069
	298	53,74	46,69	15,09	-4635,9	0,9982	0,0104
	318	56,25	50,63	11,09	-3442,9	0,9995	0,0121
40% NDI, 60%GOI	283	45,74	43,51	5,11	-8528,1	0,9994	0,0077
	298	55,03	48,45	13,57	-4555,2	0,9999	0,0105
	318	57,54	52,39	9,82	-2809,9	0,9996	0,0133
34% NDI, 66%GOI	283	47,03	45,29	3,83	-7468,2	1	0,0082
	298	56,32	49,23	14,39	-4104,3	0,9994	0,0110
	318	58,83	53,17	10,64	-2194,5	0,9987	0,0151
20% NDI, 80%GOI	283	48,32	47,13	2,51	-6406,2	0,9998	0,0088
	298	57,61	54,16	6,36	-3890,7	0,9999	0,0113
	318	60,12	57,14	5,21	-1756,7	0,9988	0,0169
15% NDI, 85%GOI	283	49,61	46,08	7,65	-4278,3	0,9995	0,0108
	298	58,90	52,17	12,89	-3426,5	0,9995	0,0121
	318	61,41	57,18	7,39	-1468,8	0,9989	0,0185
12% NDI, 88%GOI	283	50,90	30,85	64,98	-3770,3	1	0,0115
	298	60,19	57,37	4,91	-2944,9	0,9996	0,0130
	318	62,70	59,68	5,05	-1247,5	0,9992	0,0200
50% NDI, 50%GOI	283	44,34	41,62	6,53	-10346	0,9997	0,0070
	298	47,85	43,57	9,82	-4650,1	0,9998	0,0104
	318	51,06	47,51	7,47	-3476,2	0,9998	0,0120

Tableau N° 17: Paramètres d'adsorption du Cr(VI) par l'isotherme de D-R

(T=25°C, t=120min, pH=5,6)

Dans le modèle d'adsorption de D-R, la capacité d'adsorption maximale $q_{DR\max}$ (mg.g⁻¹) augmente avec la température, ainsi qu'avec l'augmentation du rapport grignon d'olive/noyaux de dattes. Les valeurs des capacités d'adsorption sont très proches aux

valeurs expérimentales, d'où une grande affinité du modèle de D-R au phénomène d'adsorption du chrome par le mélange de (GO et ND).

La constante K' augmente avec l'augmentation de la température, et avec l'élévation progressive de la quantité du grignon d'olives dans les mélanges d'adsorbants utilisés (grignons d'olives et noyaux de dattes), ce qui indique que l'existence du grignons d'olives dans le mélange, donne plus d'affinité d'adsorption de ces adsorbants pour le chrome.

L'énergie moyenne d'adsorption est inférieure à 8 KJ.mol^{-1} , ce qui indique que la physisorption est majoritaire et la plus dominante pour l'adsorption du Cr avec ces différents mélanges (grignons d'olive et noyaux de dattes).

Les coefficients de corrélation sont proches de l'unité ($\geq 99\%$), ce qui signifie que l'adsorption du Cr par le mélange des grignons d'olives et noyaux de dattes, sont en accord avec le modèle d'isotherme Dubinin–Radushkevich (D-R).

2.5. Isotherme de Toth

L'équation de toth est donnée comme suit :

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right)^n + \left(\frac{1}{q_m}\right)^n (C_e)^n$$

Le tracé de $(C_e/q_e)^n$ en fonction de $(C_e)^n$ doit être linéaire si le modèle est vérifié.

$$q_e = C_e Q_{mT} / \{1/K_T + C_e^{mT}\}^{1/mT}$$

Où K_L : la constante d'équilibre de Toth

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

Q_{mT} : la capacité maximum de Toth (mg/g)

m_T : l'exposant du modèle de Toth

Echantillon	q_m (mg/g)	K_L	R^2
100% GOI, 0% NDI	0,018	-0,69	0,992
100% NDI, 0% GOI	0,018	-0,51	0,996
40% NDI, 60% GOI	0,014	-2,36	0,9518
34%NDI, 66% GOI	0,0176	-0,71	0,9953
20% NDI, 80% GOI	0,0181	-0,41	0,9885
15% NDI, 85% GOI	0,018	-0,30	0,9938
100%NDI, 88% GOI	0,018	-0,21	0,9976
50% NDI, 50% GOI	0,018	-0,44	0,9979

Tableau N° 18 : Modèle cinétique du Toth de l'adsorption du Chrome

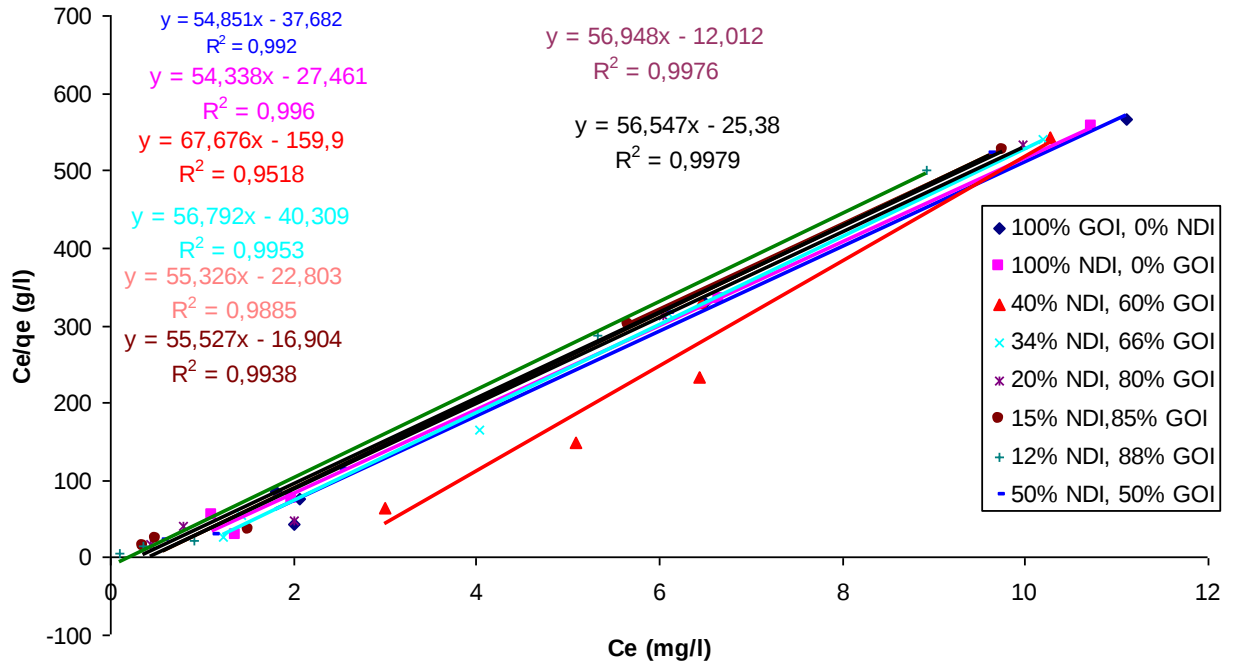
(pH=5,6 ; t=120 min ; T=25°C ; C₀= 1007 mg/l ; W=350tr/min)

Figure N° 22 : Modèle cinétique du Tôth pour l'adsorption du Chrome

(pH=5,6 ; t=120 min ; T=25°C ; C₀= 1007 mg/l ; W=350tr/min)

2.6. Isotherme d'adsorption de Harkins-Jura

C'est une isotherme d'adsorption multicouche, qui peut être expliquée par une distribution hétérogène des pores. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \left(\frac{A}{B + \log C_2} \right)^{1/2} \quad (\text{VII.10})$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkin-jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (\text{VII.11})$$

La courbe $\left(\frac{1}{q_e^2} \right)$ en fonction de $(\log C_e)$ (figure N°19) donne les paramètres de Harkin-Jura.

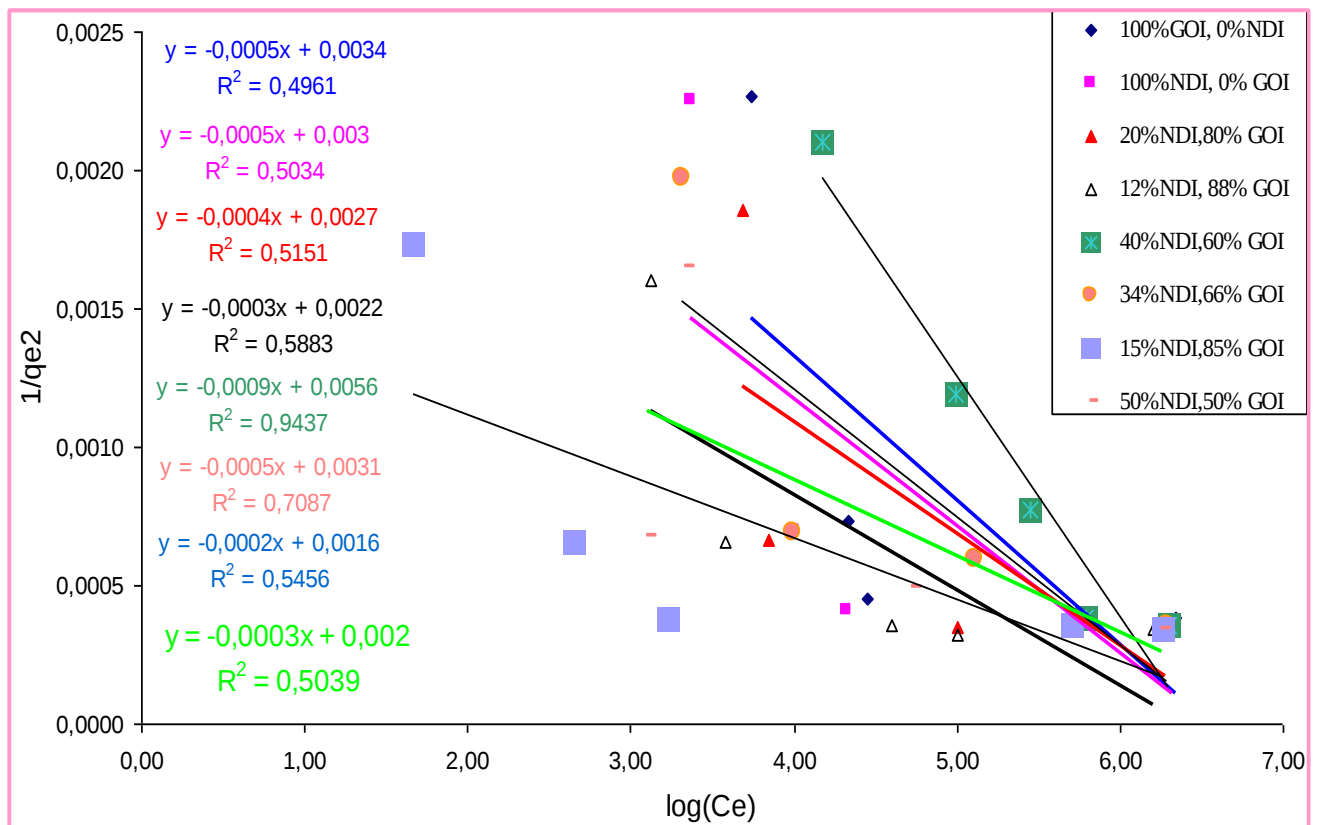


Figure N° 23 : isotherme de Harkin-Jura pour l'adsorption du Cr

avec l'utilisation du mélange GOI et NDI

($T = 25^\circ\text{C}$, $t = 120\text{min}$, $\text{pH} = 5.6$, $W = 350 \text{ tr/min}$)

Les paramètres de Harhin-Jura sont donnés dans le tableau N° 19.

<i>Echantillon</i>	<i>A x 10⁻⁴</i>	<i>B x 10⁻⁴</i>	<i>R²</i>
<i>100%GOI, 0% NDI</i>	<i>10,54</i>	<i>10,54</i>	<i>0,4961</i>
<i>100%NDI, 0% GOI</i>	<i>9,12</i>	<i>09,12</i>	<i>0,5034</i>
<i>50%NDI, 50% GOI</i>	<i>6,08</i>	<i>06,08</i>	<i>0,5231</i>
<i>40%NDI, 60% GOI</i>	<i>9,23</i>	<i>58,92</i>	<i>0,9437</i>
<i>34%NDI, 66% GOI</i>	<i>6,51</i>	<i>39,81</i>	<i>0,7087</i>
<i>20%NDI, 80% GOI</i>	<i>5,75</i>	<i>05,75</i>	<i>0,453</i>
<i>15%NDI, 85% GOI</i>	<i>4,06</i>	<i>22,81</i>	<i>0,5456</i>
<i>12%NDI, 88% GOI</i>	<i>5,779</i>	<i>05,78</i>	<i>0,7547</i>

Tableau N°19 : paramètres de Harkin-Jura (T=25°C, t=120min, pH=5,6)

Les constantes A et B diminuent avec l'augmentation du taux de grignons d'olives dans le mélange.

Les coefficients de corrélation (R^2) sont beaucoup petits, ne dépassant pas 75% (sauf dans le cas (40% NDI, 60%), ou R^2 a une valeur de 94,37%. Ce qui indique que le modèle de Harkin-Jura ne peut être appliqué pour l'adsorption du chrome par le mélange de grignons d'olive et noyaux de dattes.

2.7. Isotherme de halsey

Elle peut être donnée par la formule suivante :

$$q_e = \text{Exp}\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n}\right) \quad (\text{VII.12})$$

Où K_H = est la constante du Halsey

n : exposant ;

L'isotherme de Halsey peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln K - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{VII.13})$$

Le tableau N°20 présente les résultats de Halsey, pour différents mélanges utilisés :

Echantillon	n	$K \times 10^{-4}$	R^2
100%GOI, 0% NDI	-3,69	1,81	0,6191
100%NDI, 0% GOI	-4,45	0,09	0,5468
20%NDI, 80% GOI	-5,27	0.03	0,6252
12%NDI, 88% GOI	-7,13	0	0,6526

Tableau N° 20 : Modèle cinétique du Halsey pour l'adsorption du Chrome

(pH=5,6 ; t=120 min ; T=25°C ; C_0 = 1007 mg/l ; W=350tr/min)

D'après les résultats trouvés dans le tableau ci-dessus, nous pouvons constater ce qui suit :

- Les valeurs de n et K diminuent, avec l'ajout du grignon d'olive aux noyaux de dattes. Ce qui introduit la diminution de la capacité d'adsorption du chrome.
- Les valeurs de corrélation (R^2) augmentent avec l'ajout du grignon d'olive au mélange. Mais, elles sont considérées faibles, comparément aux coefficients de détermination d'autres modèles à savoir Langmuir et Freundlich.

Les résultats sont présentés dans la figure suivante :

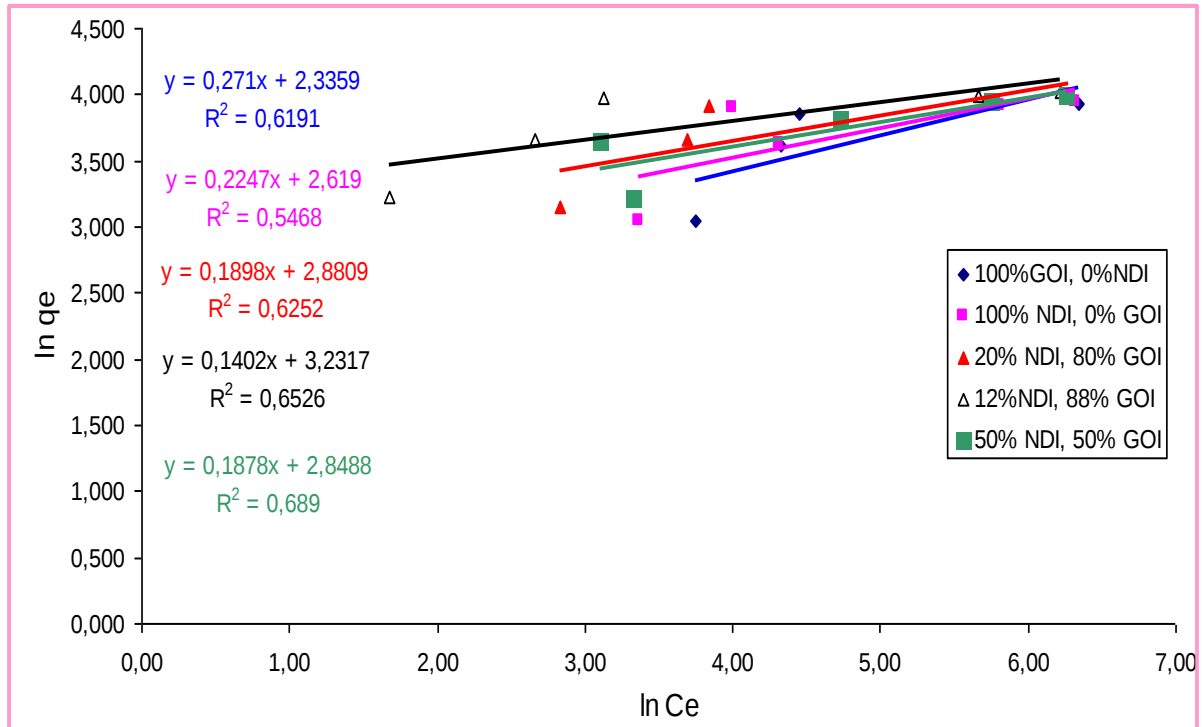


Figure N° 24 : Modèle cinétique du Halsey pour l'adsorption du Chrome
(pH=5,6 ; t=120 min ; T=25°C ; $C_0 = 1007 \text{ mg/l}$; W=350tr/min)

3-cinétique d'adsorption

3. 1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être représenté par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{VII.14})$$

Où : k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min);

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Si la relation Lagergren est vérifiée, en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (figure N° 25), nous devons obtenir une droite de pente $-K_1$.

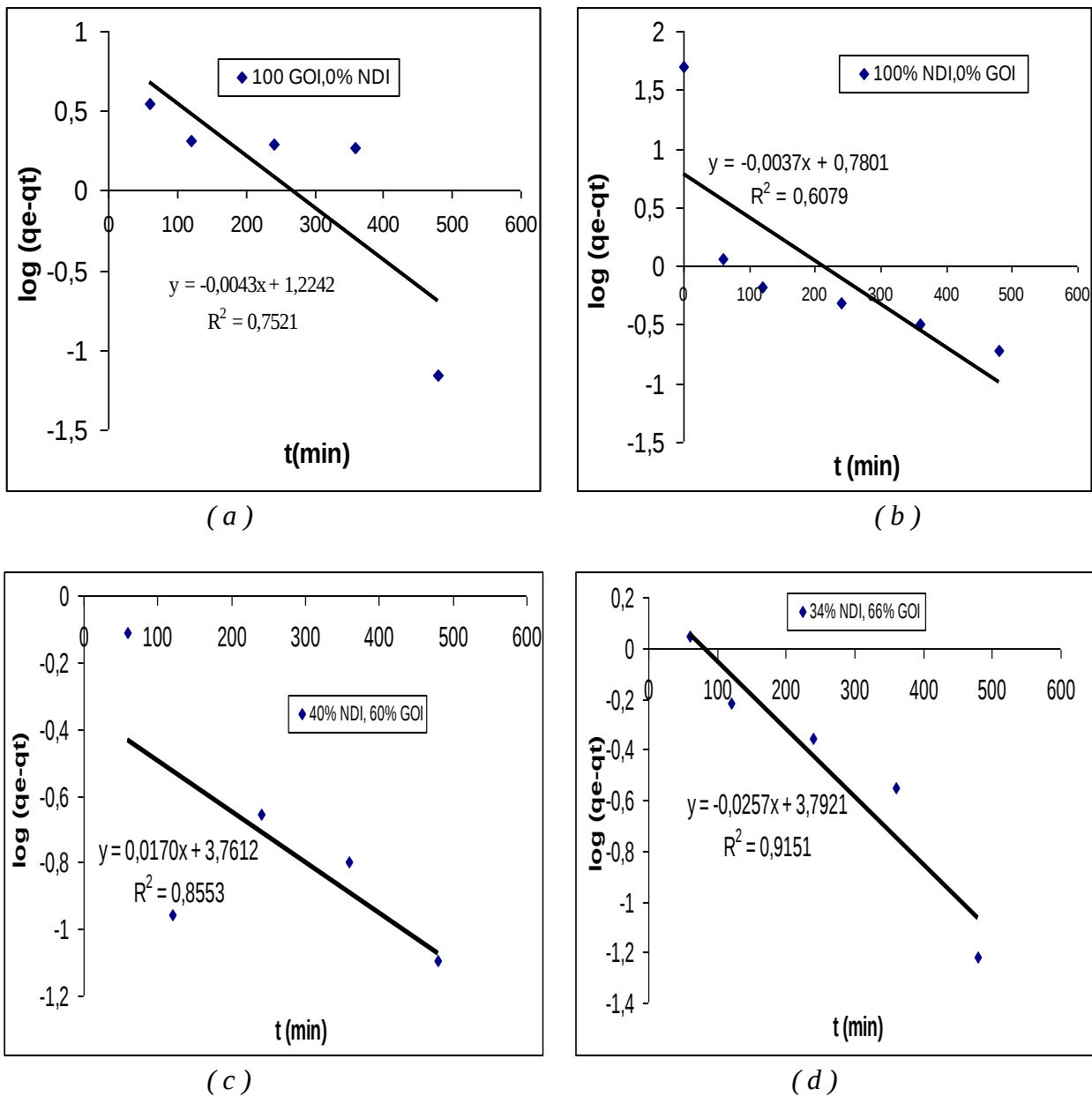


Figure N° 25.a: Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du chrome ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $W = 350 \text{ tr/min}$).

(a) : 100% GOI, 0% NDI

(b) : 100% NDI, 0% GOI

(c) : 40% NDI, 60% GOI

(d) : 34% NDI, 66% GOI

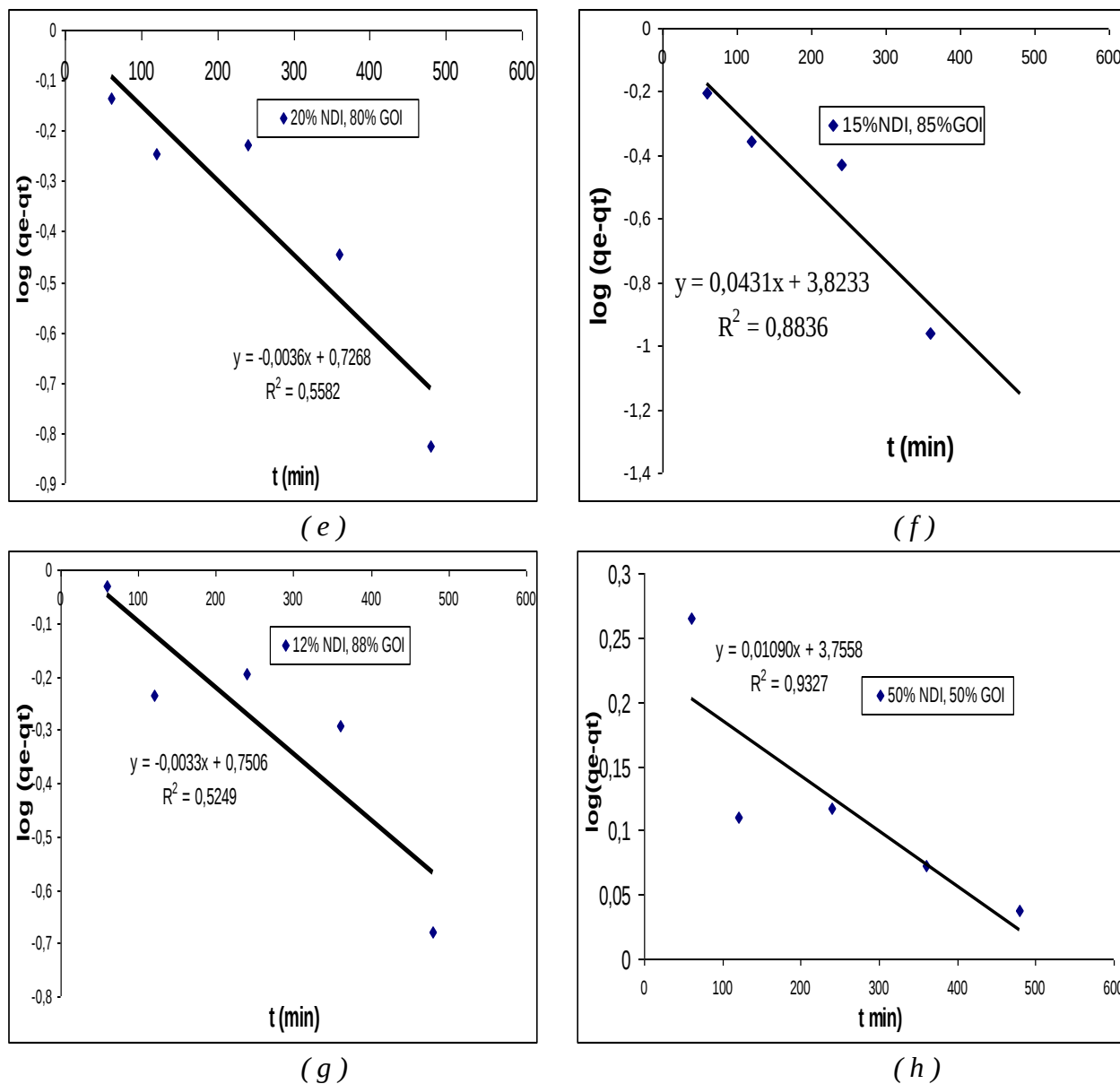


Figure N°25.b: Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du chrome ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $W = 350 \text{ tr/min}$).

(e) : 20%NDI, 80% GOI

(f) : 15%NDI, 85% GOI

(g) : 12%NDI, 88% GOI

(h) : 50%NDI, 50% GOI

Le tableau N°21 regroupe les paramètres de réaction pseudo premiers ordres, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine.

Echantillon	T (°K)	q_{exp} (mg/g)	q_{ecal} (mg/g)	$K_1(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	R^2
100%GOI, 0% NDI	283	44,80	38,37	5,29	0,8705
	298	50,80	40,04	6,44	0,8574
	318	51,20	42,77	161,21	0,8376
100%NDI, 0% GOI	283	45,30	40,80	6,90	0,805
	298	50,40	42,47	9,21	0,8988
	318	52,18	45,20	17,90	0,9206
40%NDI, 60% GOI	283	46,90	41,33	8,30	0,9617
	298	50,90	43,00	17,00	0,8553
	318	53,20	45,73	25,7	0,9364
34%NDI, 66% GOI	283	47,80	42,67	17,00	0,8929
	298	51,80	44,34	25,7	0,9151
	318	53,65	47,07	34,4	0,9263
20%NDI, 80% GOI	283	49,30	43,68	25,7	0,9064
	298	52,00	45,35	34,4	0,9496
	318	55,25	48,08	43,1	0,9339
15%NDI, 85% GOI	283	52,20	44,08	34,4	0,9344
	298	53,00	45,75	43,1	0,8836
	318	56,55	48,48	51,8	0,9379
12%NDI, 88% GOI	283	52,70	50,81	43,1	0,8704
	298	54,00	52,48	51,8	0,8696
	318	57,50	55,21	60,5	0,9478
50%NDI, 50% GOI	283	46,40	41,10	7,4	0,8959
	298	51,80	42,77	10,9	0,9327
	318	53,70	45,50	21,8	0,7013

Tableau N° 21: Cinétique du pseudo premier ordre relative à l'adsorption du Chrome ($C_0=1007\text{mg/l}$; $\text{pH}=5,6$; $W=350 \text{ tr/min}$)

Les allures de différents mélanges, sont regroupées par $\log(q_e - q_t) = f(t)$, dans la figure ci-dessous suivante :

D'où la représentation globale est comme suite :

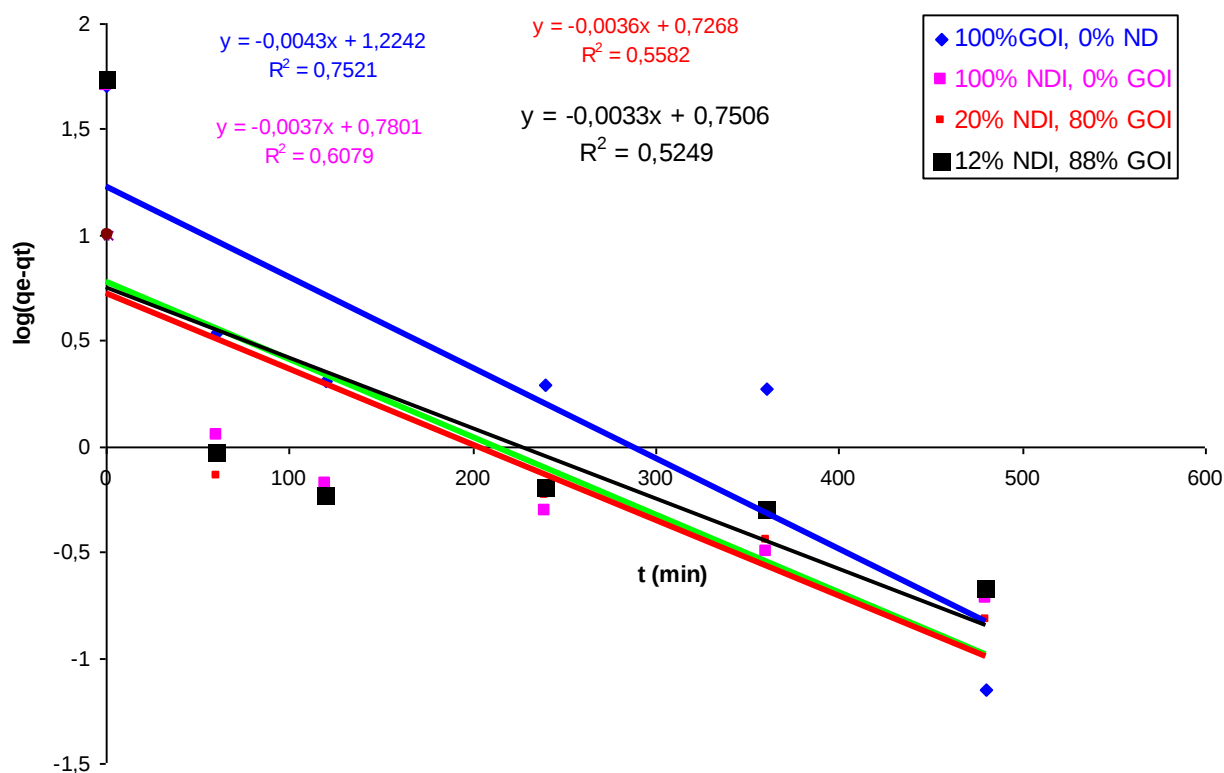


Figure N°26 : Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du chrome
($C_0=1007$ mg/l, $t=120$ min, $pH= 5.6$, $W= 350$ tr/min).

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle sont très divergentes. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible pour tous les mélanges utilisés. La valeur de la capacité de rétention à l'équilibre obtenue par le modèle augmente avec l'augmentation de grignons d'olives dans le mélange et avec la température.

La variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de régression R^2 ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs ne dépassent pas 0,75.

Enfin, nous pouvons conclure que la cinétique ne répond pas au modèle Lagergren (cinétique pseudo premier ordre).

3.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Il peut être décrit par la relation suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (VII.15)$$

Si cette équation est vérifiée, en traçant t/q_t en fonction de t (figure N°27), nous devons obtenir une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/(K_2 q_e^2)$.

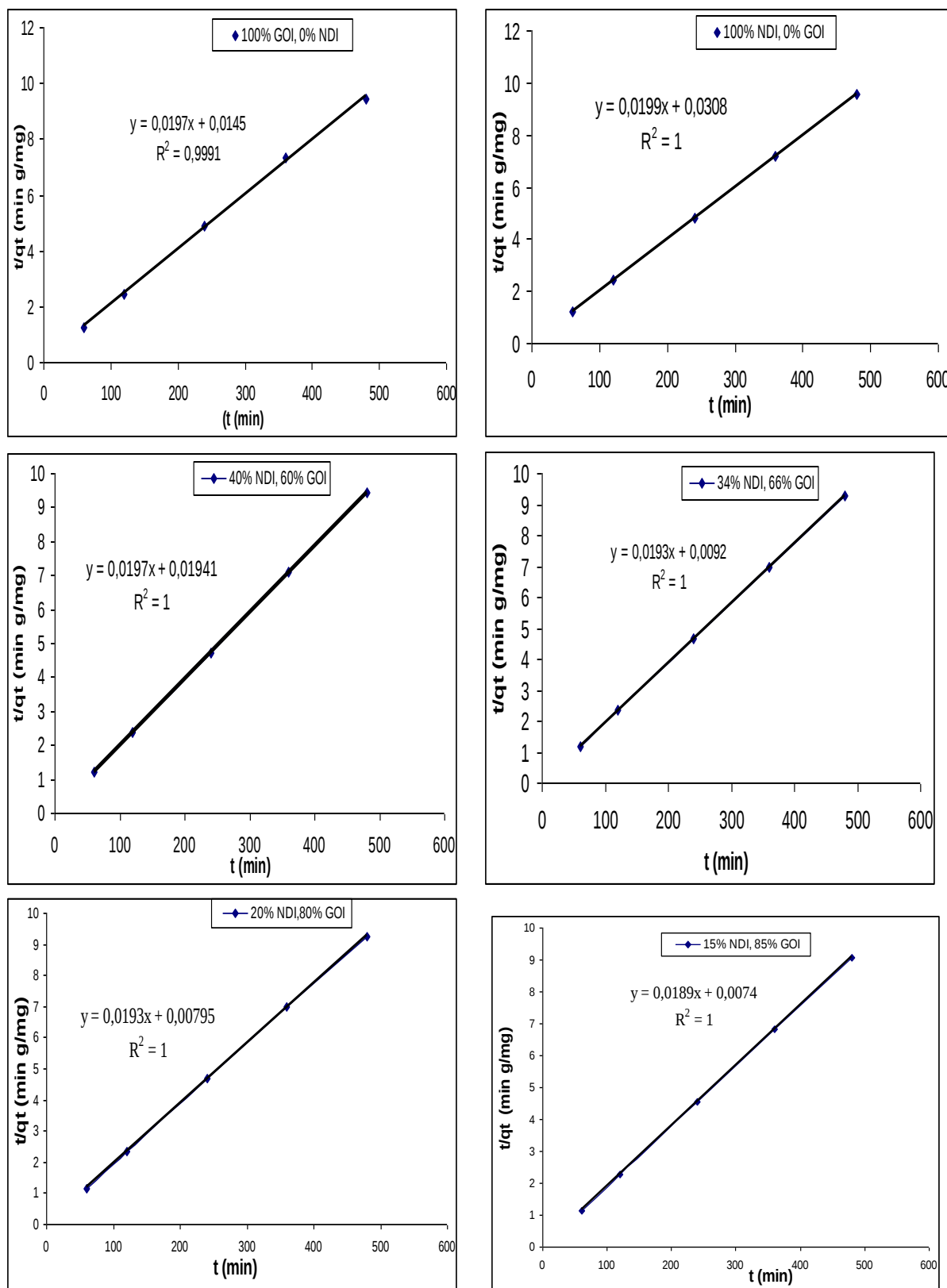


Figure N° 27.a: Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du chrome ($C_0=1007$ mg/l ; pH= 5.6 ; W= 350 tr/min).

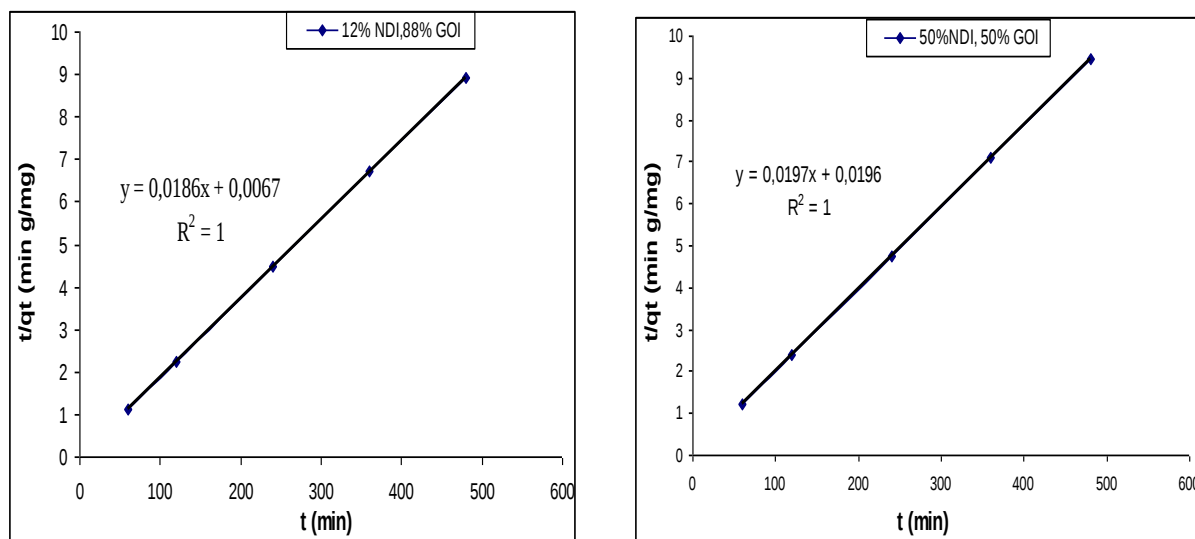


Figure N° 27.b : Cinétique du pseudo second ordre d'adsorption du chrome ($C_0=1007$ mg/l ; pH= 5.6 ; W= 350 tr/min).

Echantillon	T (°K)	$q_{e\text{ exp}}(\text{mg/g})$	$q_{e\text{ cal}}(\text{mg/g})$	$K_2 (\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	R^2
100% GOI, 0% NDI	283	44,8	44,59	3,00	1
	298	50,8	50,51	8,70	0,9991
	318	51,2	51,03	9,90	1
100% NDI, 0 %GOI	283	45,3	45,2	9,10	1
	298	50,4	50	12,90	1
	318	52,18	52,11	18,40	1
40% NDI,60 %GOI	283	46,9	46,7	11,00	1
	298	50,9	50,51	20,00	1
	318	53,2	52,94	29,40	1
34% NDI, 66 %GOI	283	47,8	47,6	11,10	1
	298	51,8	51,56	40,40	1
	318	53,65	53,51	40,70	1
20% NDI, 80 %GOI	283	49,3	49,25	12,70	1
	298	52	51,58	46,80	1
	318	55,25	55	48,10	1
15% NDI, 85 %GOI	283	52,2	52,11	14,80	1
	298	53	52,66	48,10	1
	318	56,55	56,25	52,30	1
12% NDI, 88 %GOI	283	52,7	52,38	19,80	1
	298	54	53,51	51,70	1
	318	57,5	57,22	53,70	1
50% NDI, 50 %GOI	283	46,4	46,26	9,70	0,9999
	298	51,8	50,51	19,80	1
	318	53,7	52,61	0,0208	0,9997

Tableau N° 22 : Paramètres du pseudo second ordre relative à l'adsorption du Chrome ($C_0=1007$ mg/l, pH=5,6 ; W= 350 tr/min)

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que la capacité d'adsorption ($q_{e \text{ exp}}$), pour différents mélanges, coïncide avec celles obtenues par le modèle.

Le facteur de corrélation est de l'unité (1) pour tous les mélanges et avec toutes les températures.

A titre d'exemple, dans le cas de mélange (12% NDI, 88% GOI), les valeurs d'adsorption calculées sont : (52.38 ; 53.51 et 57.22mg/g) pour des températures de (283°K, 298°K et 318°K) respectivement. Pour les mêmes températures, les valeurs expérimentales sont respectivement de (52.7 ; 54.0 ; et 57.5 mg/g).

La constante cinétique du mélange (12% NDI, 88% GOI), montre une rétention assez rapide ($k = 0.0198 ; 0.0517$ et 0.0537 g/mg min). Donc, nous concluons, que la d'adsorption du chrome, sur le mélange des grignons d'olive et noyaux de dattes, est un processus rapide et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2 plutôt que de l'ordre 1.

La constante cinétique (K_2) augmente avec l'augmentation du taux du grignon d'olives dans le mélange. Les valeurs de K_2 , à une température de 298 °K, sont (12.9×10^{-3} , 19.8×10^{-3} et 51.7×10^{-3}) pour [(100% NDI, 0% GOI), (50% NDI, 50% GOI) et (12% NDI, 88% GOI)] respectivement.

3.3. Modèle de la diffusion intra particule

Afin d'étudier la diffusivité du chrome entre les particules de différents mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes, nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris, représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + X_i \quad (\text{VII.16})$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

En traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$, suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Les courbes ci-dessous, présentent l'apparition de deux étapes d'adsorption du chrome sur le mélange des grignons d'olive et noyaux de dattes.

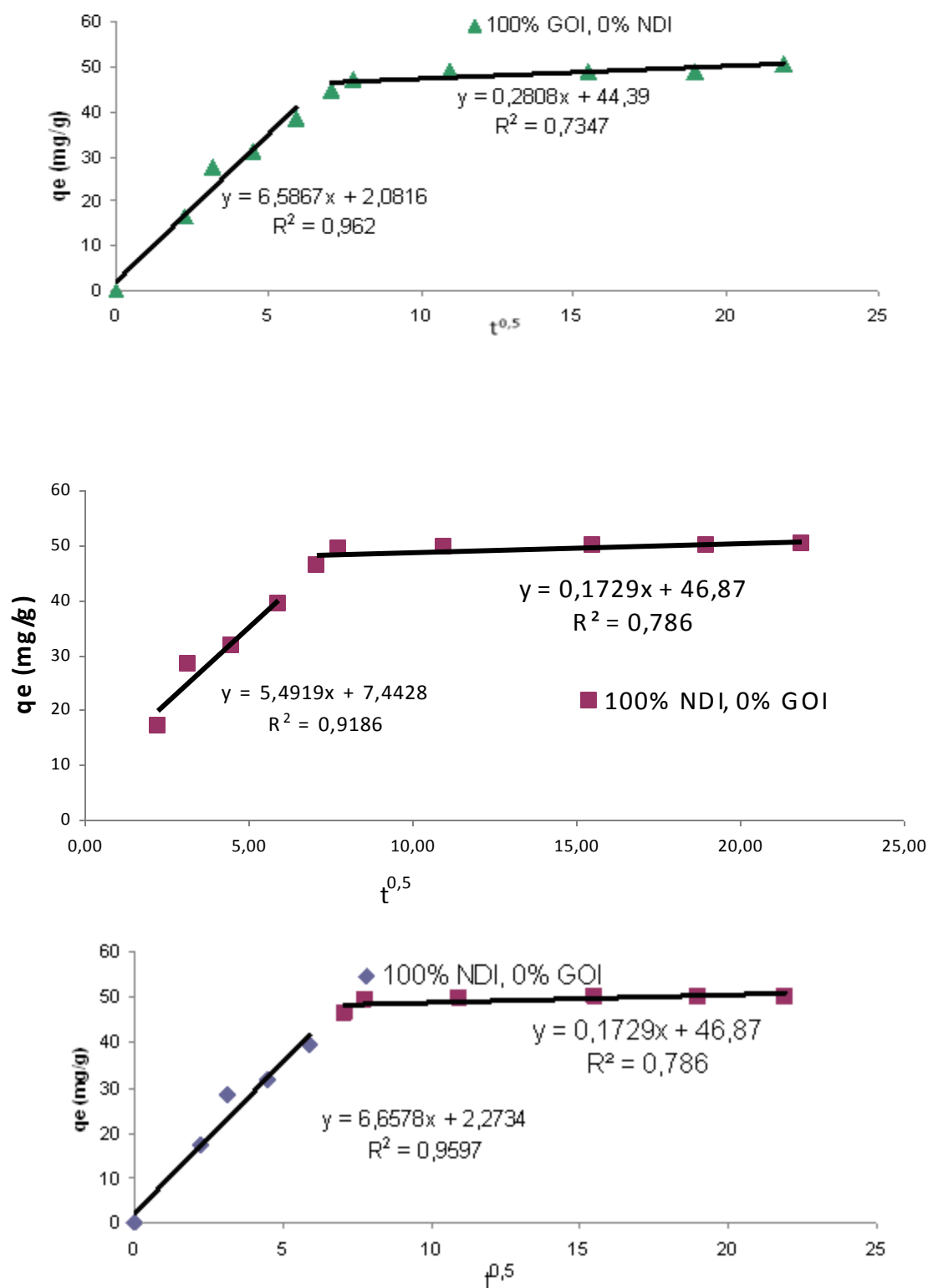


Fig N° 28.a : Modèle intra particules de diffusion ($C_0 = 1007\text{mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W = 350\text{ tr/min}$).

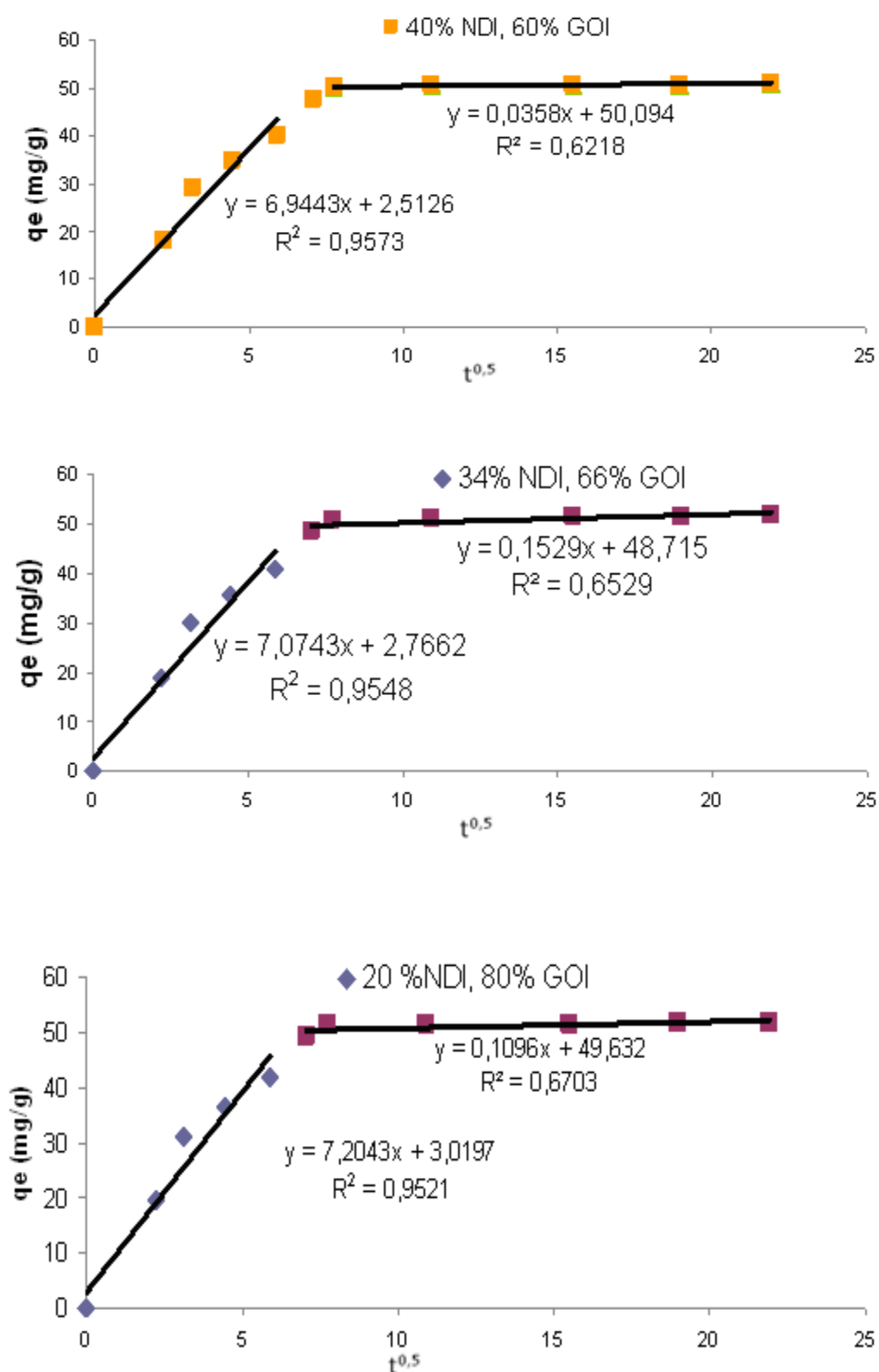


Fig N° 28 **b** : Modèle intra particules de diffusion ($C_0 = 1007\text{mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W = 350\text{ tr/min}$).

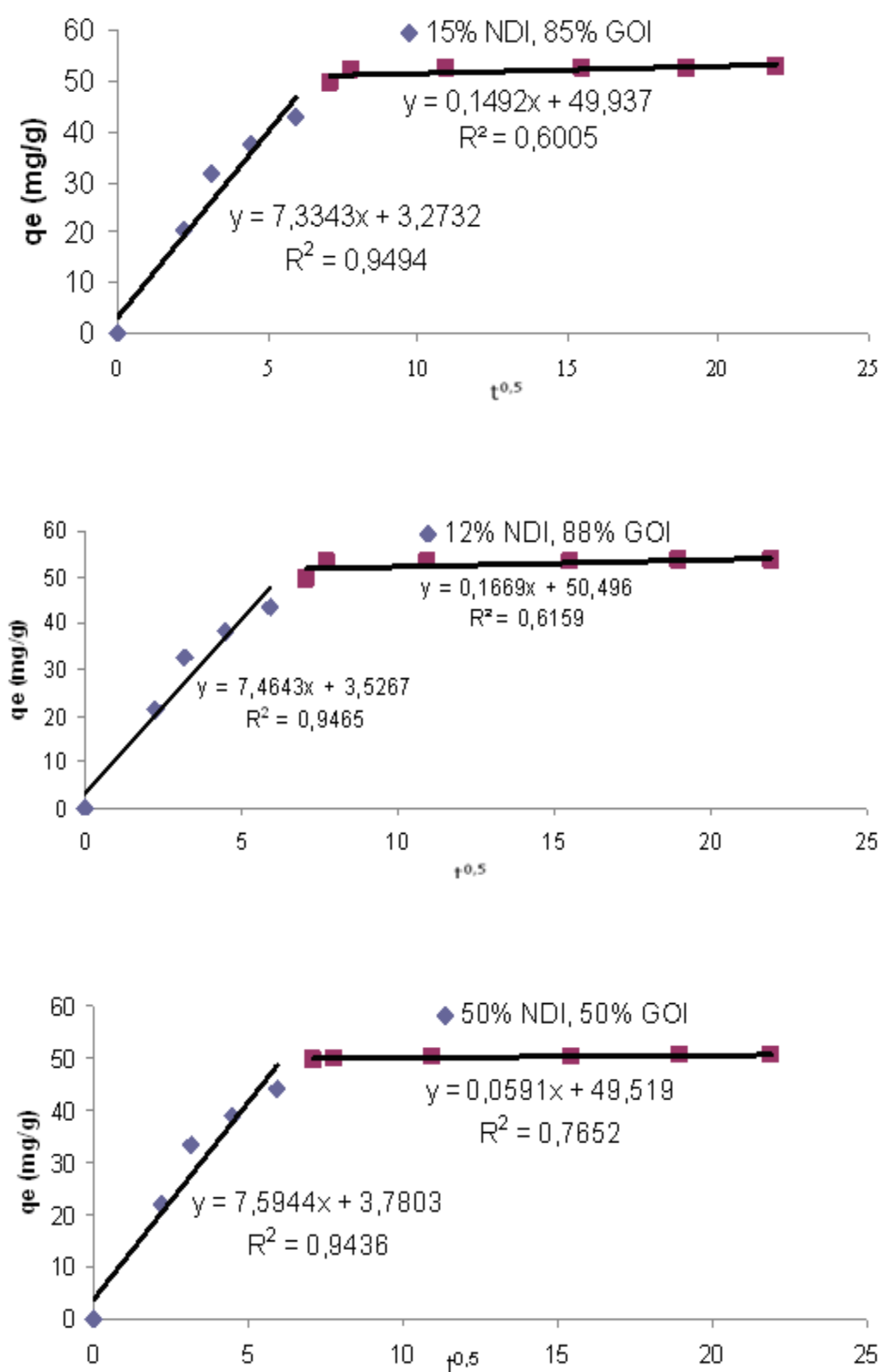


Fig N° 28.c : Modèle intra particules de diffusion ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W = 350 \text{ tr/min}$).

Les résultats de la diffusion intra particule, sont récapitulés dans le tableau suivant :

Echantillon	Temps (min)	$K_{int} (mg.g^{-1}.min^{-1/2})$	$X_i (mg.g^{-1})$	R^2
100% GOI, 0% NDI	< à 35	5,52	2,08	0,9620
	> à 35	0,28	44,39	0,7367
100% NDI, 0% GOI	< à 35	6,46	2,87	0,9186
	> à 35	0,17	46,87	0,786
40% NDI, 60% GOI	< à 35	6,94	2,51	0,9573
	> à 35	0,03	50,09	0,6218
34% NDI, 66% GOI	< à 35	7,07	2,77	0,9548
	> à 35	0,15	48,71	0,6529
20% NDI, 80% GOI	< à 35	7,20	3,02	0,9521
	> à 35	0,10	49,63	0,6703
15% NDI, 85% GOI	< à 35	7,33	3,27	0,9494
	> à 35	0,14	49,93	0,6005
12% NDI, 88% GOI	< à 35	7,46	3,53	0,9464
	> à 35	0,16	50,49	0,6159
50% NDI, 50% GOI	< à 35	7,59	3,78	0,9436
	> à 35	0,05	49,51	0,7652

Tableau N° 23 : Modèle intra particules de diffusion
($C_0 = 1007 mg/l$, $T = 25^\circ C$, $W = 350 tr/min$).

D'après les figures précédentes, on remarque l'apparition de deux phases : La première linéaire et la deuxième plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide [160].

Ces deux phases indiquent que le processus d'adsorption se déroule en surface et à la diffusion intra particulaire.

La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particule. Cette étape commence à prendre place jusqu'à 35 min. Et finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après 35 min.

On peut dire que le chrome est lentement transporté par le phénomène de diffusion intra particule dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des micropores.

La constante K_{int} est obtenue de la pente de la droite de la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intra particule.

La valeur du coefficient de diffusion est proportionnellement inverse avec l'épaisseur des couches limites X_i .

Le facteur de corrélation d'équation sur la phase linéaire est supérieur à 91% pour tous les mélanges. Par contre, le coefficient de corrélation, ne dépassant pas 78% pour la phase plateau.

La constante de diffusion intra particule augmente quand ($t < 35$ min), et diminue quand ($t > 35$ min), quand le taux de grignons d'olives dans le mélange augmente.

3.3. a. Coefficient de diffusion D_w

Le calcul du coefficient de diffusion des pores D à la température ambiante, sert à nous informer, si le processus est gouverné par la diffusion des pores. Il peut être déterminé de la formule suivante :

$$K_{int} = \left(\frac{12 q_e}{d_p} \right) \left(\frac{D_w}{\pi} \right)^{0,5} \quad (VII.17)$$

D_w = coefficient de diffusion dans le solide ($m^2 s^{-1}$)

d_p : Diamètre de la particule (m)

Un autre type de modèle de diffusion intra particulaire a été proposé par Urano et Tachikawa (1991)[161]. Les cinétiques d'adsorption sont modélisées selon l'équation suivante :

$$-\log_{10} [1 - (q/q_e)^2] = \frac{4(\pi)^2 \cdot D_i \cdot t}{2.3 d_p^2} \quad (VII.18)$$

D_i : coefficient de diffusion dans le solide ($m^2 s^{-1}$).

Le coefficient de diffusion intra particule D_i est déterminé des courbes $\log_{10} [1 - (q/q_e)^2] = f(t)$ ci-dessous : et les valeurs de K_w , D_i et D_w sont présentées dans le tableau N° .

La comparaison des valeurs des coefficients D_i et D_w avec celles des molécules dans l'eau ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), indique une faible diffusion intra particulaire. En conclusion, le transfert de masse externe des ions du Cr à travers le film de particules -liquide a été supposé l'étape de contrôle de vitesse dans le processus d'une sorption globale.

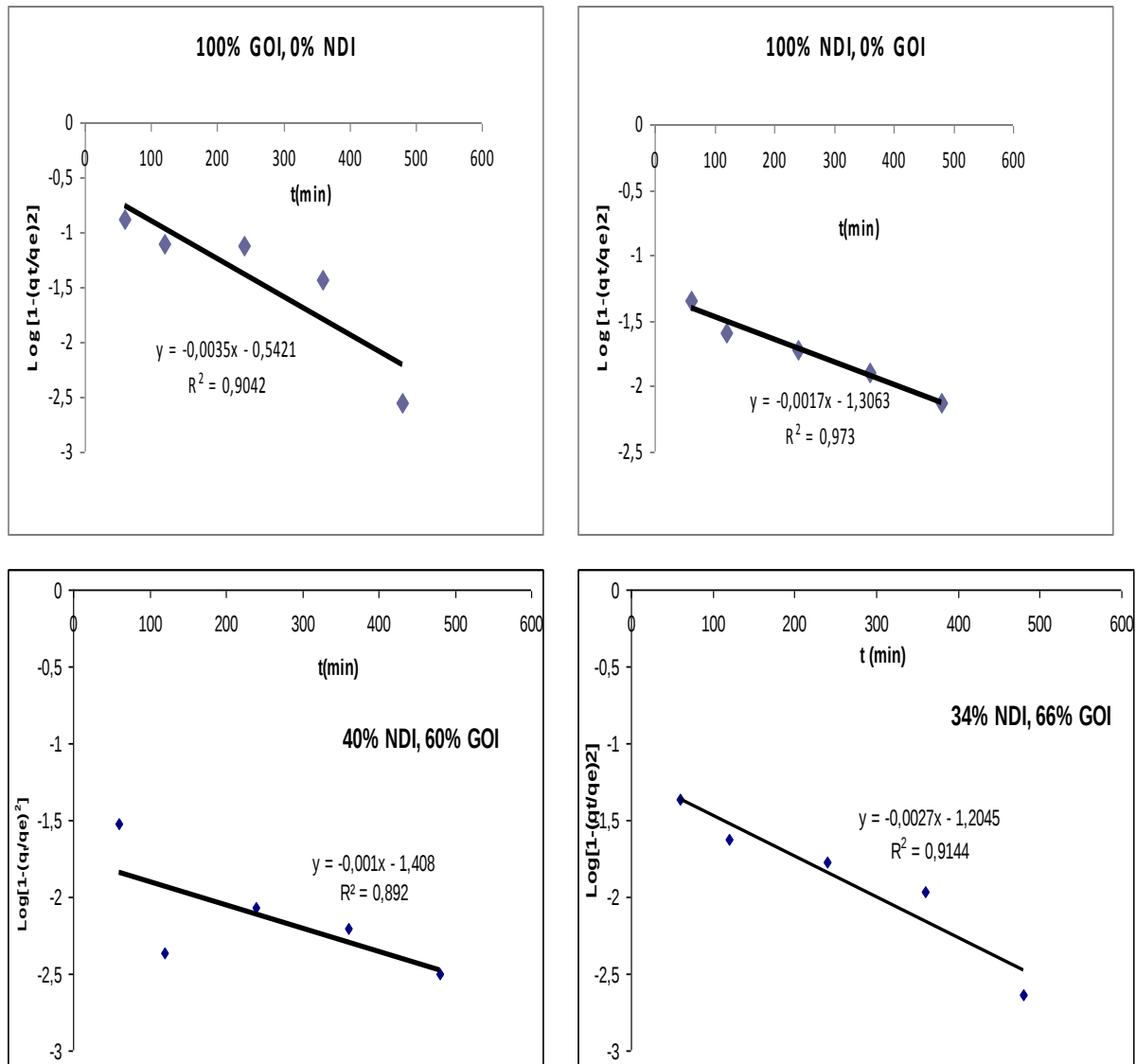


Figure N°29.a: Coefficients de diffusion K_w et D_i pour l'adsorption du Cr

($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 5,6$; $W = 350 \text{ tr/min}$; $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$)

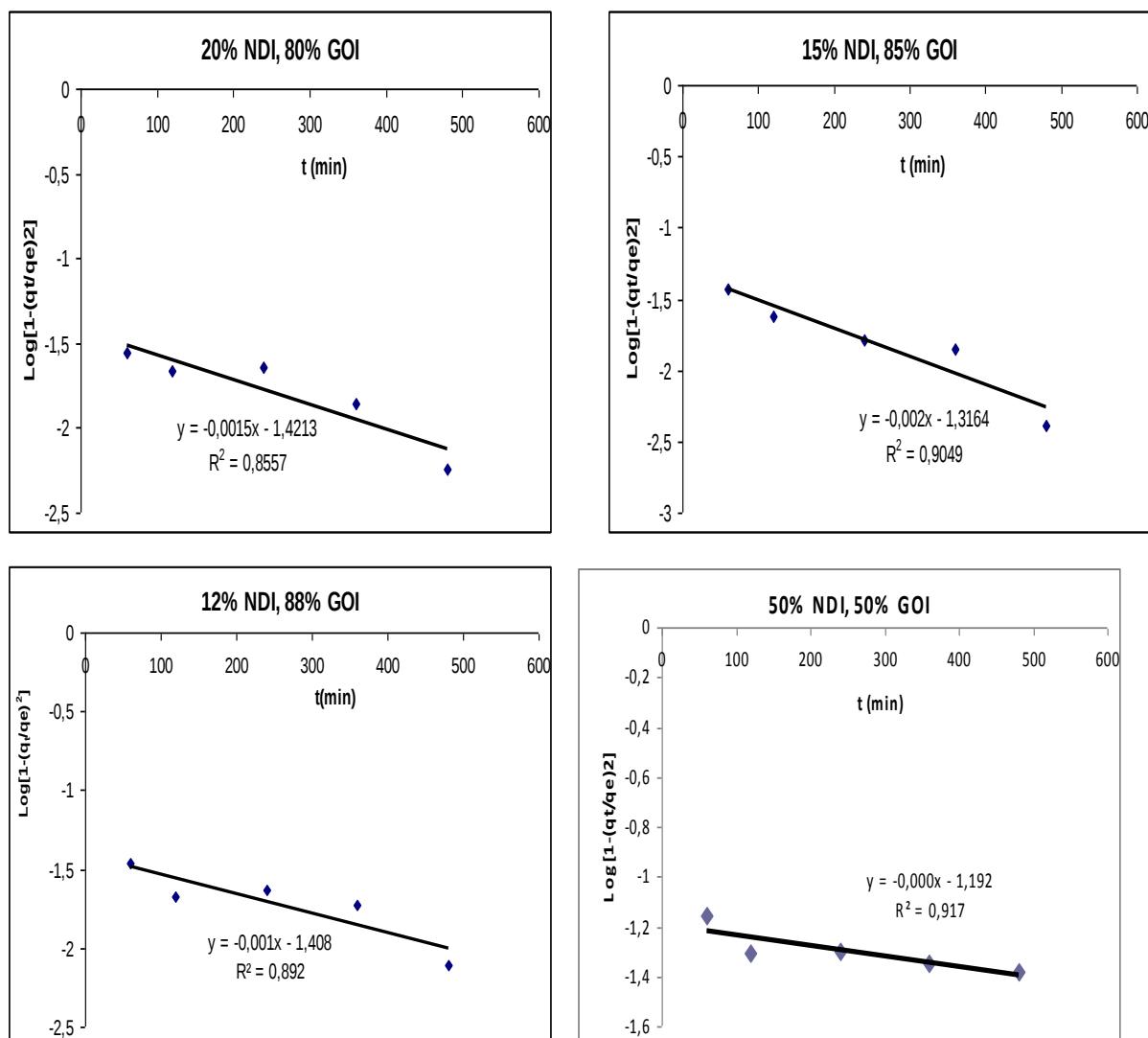


Figure N°29.b: Coefficients de diffusion K_w et D_i pour l'adsorption du Cr
 ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 5,6$; $W = 350 \text{ tr/min}$; $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$)

Le tableau N°24 donne les valeurs des coefficients de corrélation de différents mélanges de grignons d'olive et noyaux de dattes, ainsi que leurs coefficients de corrélation.

<i>Echantillon</i>	$K_w \text{ (mg.g}^{-1}\text{s}^{-1/2}\text{)}$	$D_w \times 10^{-10} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$Di \times 10^{-10} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	R^2
100 GOI, 0% NDI	5,19	0,96	0,79	0,9042
100%NDI, 0% GOI	5,25	1	0,30	0,973
40%NDI, 60% GOI	5,29	0,99	0,099	0,892
34%NDI, 66% GOI	5,34	0,98	0,37	0,9144
20%NDI, 80% GOI	5,36	0,98	0,67	0,8557
15%NDI, 85% GOI	5,37	0,95	0,37	0,9049
12%NDI, 88% GOI	5,40	0,92	0,42	0,892
50%NDI, 50% GOI	5,27	0,95	0,49	0,917

Tableau N°24: Coefficients de diffusion K_w et Di
 ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 5,6$; $W = 350 \text{ tr/min}$; $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$)

Le coefficient K_w augmente avec l'augmentation de grignons d'olives dans le mélange, contrairement à Di , qui diminue avec l'augmentation du taux du grignon d'olive dans le mélange.

3.4. Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{VII.19})$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg) .

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente $(1/\beta)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $(\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta))$.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption, modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la figure N°30.

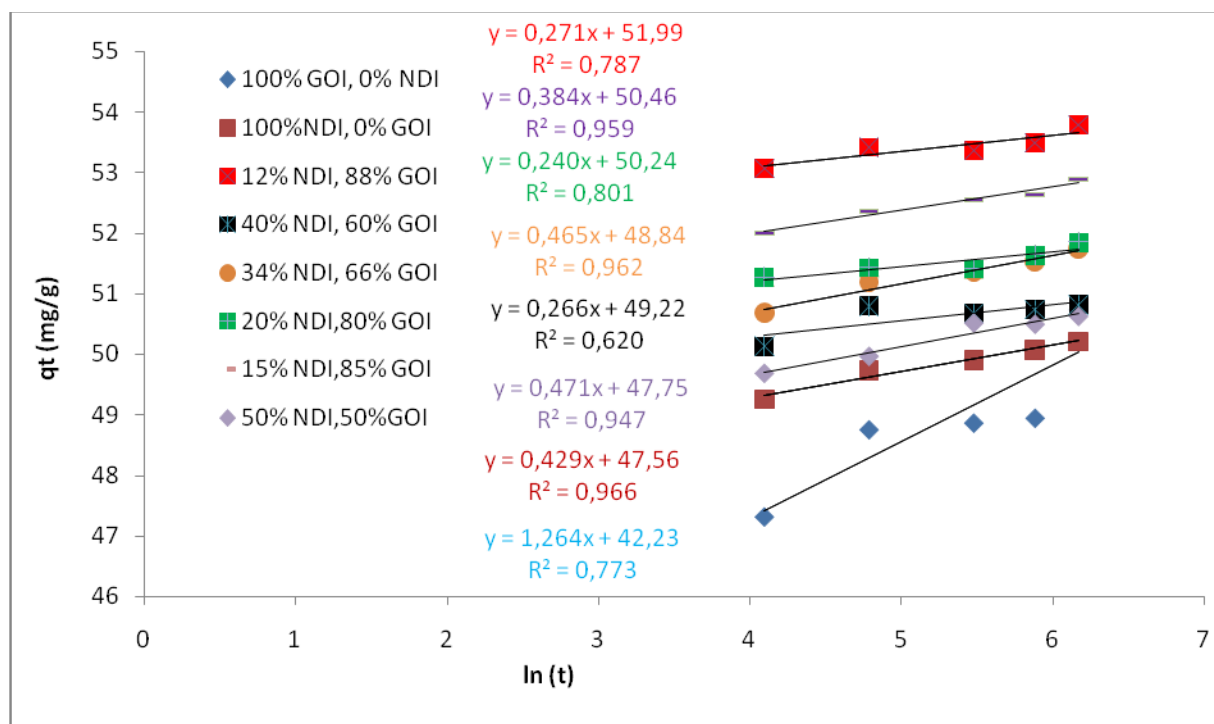


Figure N° 30: Modèle cinétique d'Elovich relative à l'adsorption du Chrome (pH=5,6 ; T= 298 °K, W= 350 tr/min)

Les constantes d'Elovich sont présentées dans le tableau N°25 ci-dessous :

Echantillon	α (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g. mg ⁻¹)	R ²
100% GOI, 0% NDI	5,62	3,69	0,773
100% NDI, 0% GOI	4,45	2,604	0,996
40% NDI, 60% GOI	1,96	4,16	0,62
34% NDI, 66% GOI	1,91	2,15	0,962
20% NDI, 80% GOI	6,10	3,76	0,801
15% NDI, 85% GOI	5,033	2,12	0,959
12% NDI, 88% GOI	6,017	2,33	0,787
50% NDI, 50% GOI	4,08	0,79	0,947

Tableau N°25 : Constantes d'Elovich (C₀= 1007 mg/l ; pH=5,6 ; T = 25°C ; W= 350tr/min)

Les coefficients de corrélation obtenus, sont un peu petits que ceux obtenus à l'aide des relations de freundlich et de Langmuir. Car plus on ajoute le grignon d'olive au noyau de dattes, le coefficient de régression diminue. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement des sites d'adsorption selon le modèle n'est pas vérifiée.

4. Etude thermodynamique

Introduction :

Le concept de thermo-dynamique suppose que dans un système isolé où l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue.

Les paramètres thermo-dynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide.

La variation d'énergie libre de Gibbs d'adsorption (ΔG) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (\text{VII.20})$$

La variation d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS), peut être obtenue à partir de la pente et l'interception de l'équation de Van't Hoff de (ΔG) en fonction de T :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{VII.21})$$

Le tracé des droites $\ln b = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine). (figure N° 31).

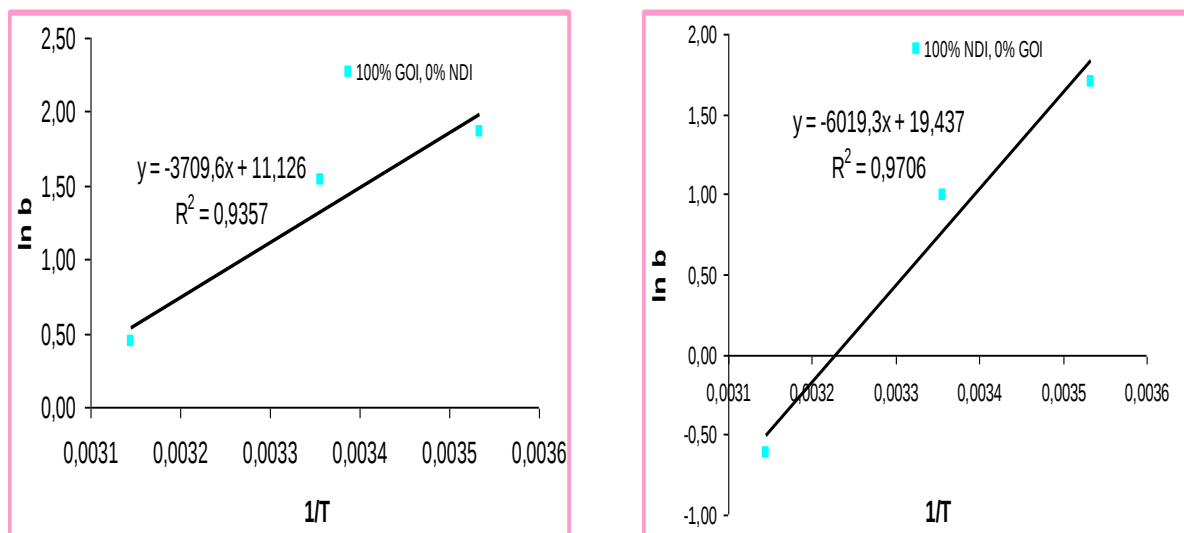


Fig N°31.a : Relation entre la constante d'équilibre ($\ln b$) et la température

($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5,6$, $W = 350 \text{ tr/min}$)

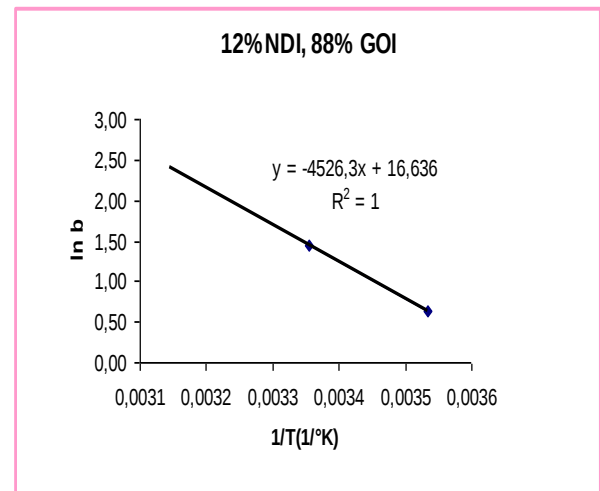
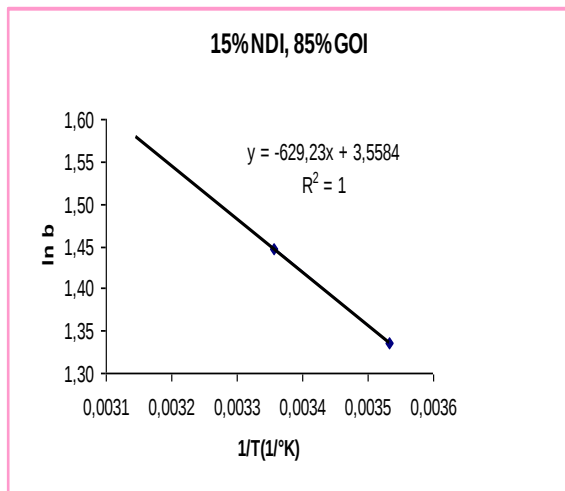
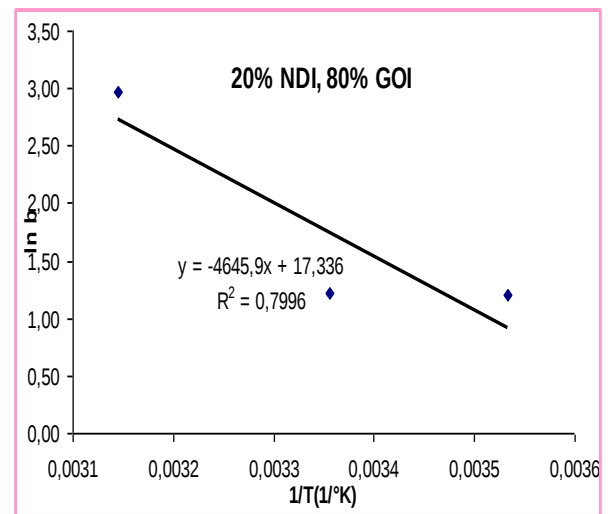
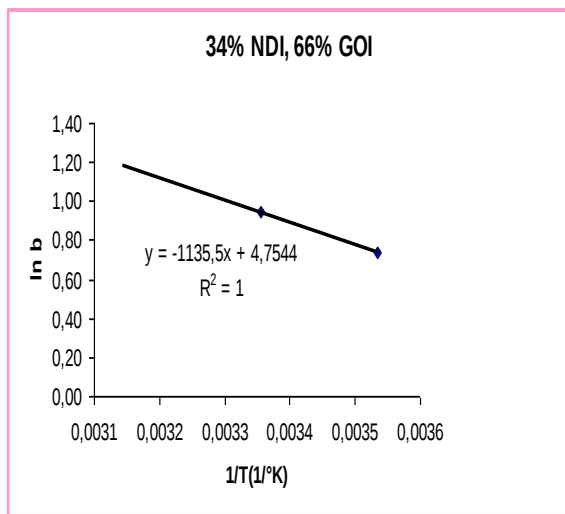


Fig N°31.b : Relation entre la constante d'équilibre ($\ln b$) et la température
($C_0=1007$ mg/l, pH =5,6, W = 350tr/min)

Nous constatons que :

- La valeur positive de ΔH pour les différents adsorbants indique la nature endothermique de l'adsorption.
- Les valeurs négatives de (ΔG) de l'adsorption du Chrome sur les différents mélanges d'adsorption, sont dues au fait que le processus d'adsorption était spontané avec une grande préférence du Chrome sur les mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes.

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure de désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, La valeur

positive de ΔS pour les différents adsorbants, reflète l'affinité du Cr, et indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide / liquide durant l'adsorption du Cr sur les différents mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes.

L'augmentation du taux de grignons d'olives dans le mélange favorise l'endothermicité de l'adsorption, la spontanéité du chrome sur le mélange et un désordre dans le sens de cette augmentation de grignons d'olives dans le mélange.

Le tableau N°26 présente Les valeurs des paramètres thermodynamiques de différents mélanges utilisés.

Echantillon	$1/T (^{\circ}C^{-1})$	$\ln b$	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R^2
100%GOI, 0%NDI	0,0035	4,094	-9,63	18,23	0,09	1
	0,0034	4,476	-9,82			
	0,0035	3,966	-11,83			
100%NDI, 0% GOI	0,0035	3,829	-9,55	18,24	0,098	1
	0,0036	4,057	-9,48			
	0,0031	4,449	-11,76			
40%NDI, 60% GOI	0,0035	5,709	-12,88	10,79	0,081	0,9607
	0,0036	5,336	-13,43			
	0,0031	5,198	-14,11			
34%NDI, 66% GOI	0,0035	3,992	-9,89	25,29	0,12	0,9208
	0,0036	4,839	-12,22			
	0,0031	5,194	-12,79			
20%NDI, 80% GOI	0,0035	4,700	-7,99	31,91	0,14	0,9121
	0,0036	3,488	-9,22			
	0,0031	3,228	-11,058			
15%NDI, 85% GOI	0,0035	2,466	-6,52	42,03	0,17	0,933
	0,0036	2,897	-7,18			
	0,0031	4,411	-10,85			
12%NDI, 88% GOI	0,0035	0,527	-1,31	88,29	0,314	0,9632
	0,0036	1,691	-4,47			
	0,0031	4,612	-10,38			
50%NDI, 50% GOI	0,0035	4,632	-8,06	29,08	0,13	0,8972
	0,0036	4,276	-10,06			
	0,0031	3,255	-12,25			

Tableau N°26 : paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du chrome par les mélanges des grignons d'olive et des noyaux de dattes.

4.a. Energie d'activation

L'énergie d'activation peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius [162]:

$$\ln b = \ln K' - E/RT \quad (\text{VII.22})$$

Où

K' : facteur pré exponentiel

E_a : L'énergie d'activation (K.J. mol⁻¹)

Le tracé de (Ln b) en fonction de (1/T) (voir figure N°31) permet d'identifier à partir de la pente de la droite de régression, la valeur de l'énergie d'activation E_a et à partir de l'ordonnée à l'origine, le facteur pré-exponentiel K' .

Les valeurs de l'énergie d'activation sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	T(°k)	k'(mol ² KJ ⁻²)	R ²	E _a (K.Jmol ⁻¹)
100% GOI, 0% NDI	283	-11110	0,9997	6,70
	298	-5429,6	0,9927	9,60
	318	-3898,3	0,9996	11,30
100% NDI, 0% GOI	283	-10614	0,9994	6,90
	298	-4635,9	0,9982	10,30
	318	-3442,9	0,9995	12,10
40%NDI, 60%GOI	283	-8528,1	0,9994	7,60
	298	-4555,2	0,9999	10,40
	318	-2809,9	0,9996	13,30
34% NDI, 66% GOI	283	-7468,2	1	8,10
	298	-4104,3	0,9994	11,00
	318	-2194,5	0,9987	15,00
20% NDI, 80% GOI	283	-6406,2	0,9998	8,80
	298	-3890,7	0,9999	11,30
	318	-1756,7	0,9988	16,8
15% NDI, 85% GOI	283	-4278,3	0,9995	10,80
	298	-3426,5	0,9995	12,10
	318	-1468,8	0,9989	18,50
12% NDI, 88 GOI	283	-3770,3	1	0,0115
	298	-2944,9	0,9996	0,01303
	318	-1247,5	0,9992	0,0200
50% NDI, 50% GOI	283	-10346	0,9997	0,0069
	298	-4650,1	0,9998	0,0104
	318	-3476,2	0,9998	0,0119

Tableau N°27 : Energie d'activation en fonction de la température

(C₀=1007 mg/l ; t =120min ; W=350tr/min)

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que :

- Le facteur pré-exponentiel augmente avec la température, et avec l'ajout progressive du grignon d'olive au noyau de datte (adsorbant mixte) ;
- L'énergie d'activation augmente avec l'élévation du taux de grignon d'olive dans le mélange d'adsorbants naturels (grignons d'olives et noyaux de dattes).

Dans l'adsorption physique les besoins énergiques sont faibles et l'énergie d'activation généralement n'est que de 4.2 kJ/mol, parce que les forces impliquées sont faibles. Cependant, l'adsorption chimique est spécifique et implique des forces plus fortes [163].

5. désorption

Une fois adsorbé sur les mélanges de grignons d'olives et noyaux de dattes, le chrome peut être récupéré par une désorption en milieu acide avec régénération des adsorbants.

5.1. Désorption du chrome avec l'utilisation d'acide EDTA

Le tableau N°30 donne les concentrations du chrome désorbées avec l'utilisation de l'acide EDTA.

	Concentration du chrome désorbée en (mg/g)							
<i>t</i> (min)	100%OI, 0% NDI	100%NDI, 0% GOI	50%NDI, 50%GOI	40%NDI, 60% GOI	34%NDI, 66%GOI	20%NDI, 80% GOI	15%NDI, 85%GOI	12%NDI, 88%GOI
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	38,36	41,64	42,75	43,06	43,75	44,46	45,09	46,79
120	39,83	42,53	43,36	43,93	44,50	45,06	45,89	47,10
240	40,15	44,52	43,86	44,15	44,95	45,28	46,29	47,19
360	40,43	43,08	44,02	44,37	45,47	45,78	46,66	47,62
480	42,18	44,51	44,60	45,05	46,26	46,58	49,63	48,49

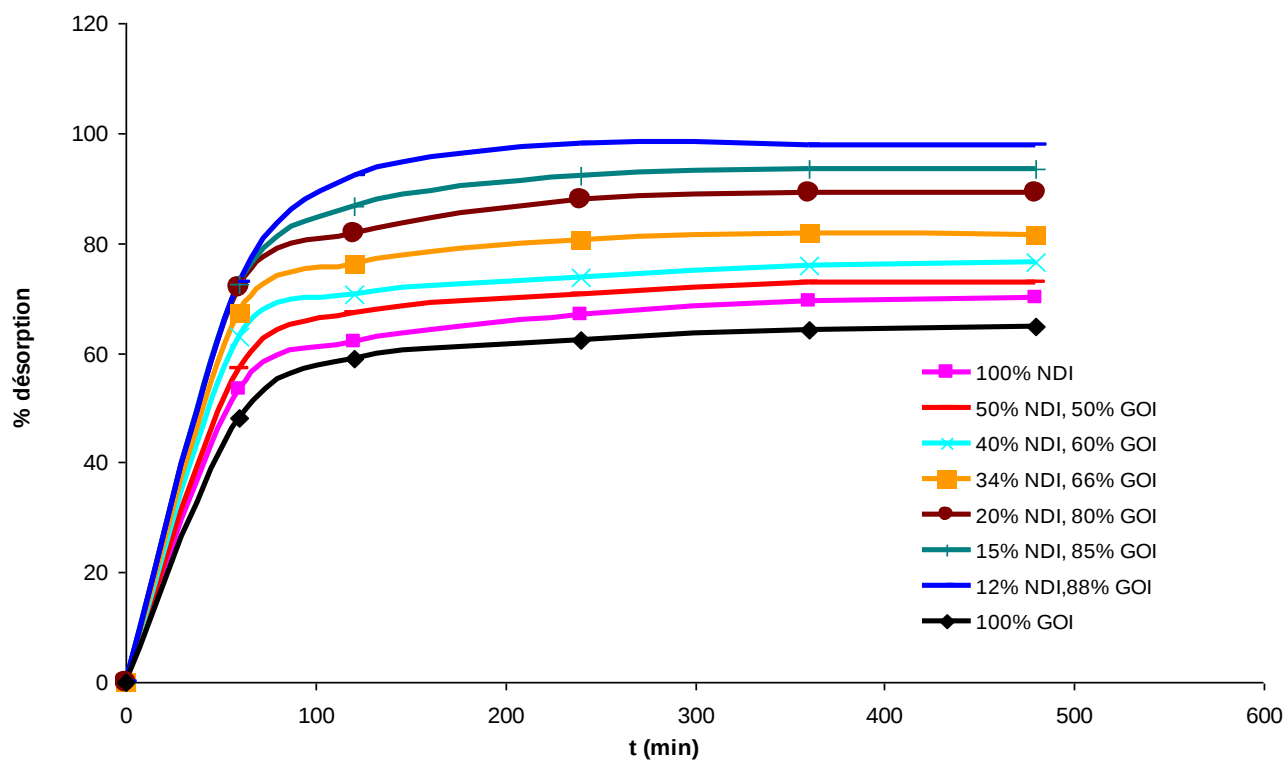
Tableau N° 28 : Désorption du chrome en fonction du temps avec l'utilisation EDTA
(T= 25°C, pH = 5.6 ; W=350 tr/min).

Les valeurs du chrome désorbées, avec l'utilisation de l'acide EDTA, en pourcentage, sont données dans le tableau suivant.

5.1.a. % du Chrome désorbé avec l'utilisation d'acide EDTA

(min)	100%GOI, 0% NDI	100%NDI, 0% GOI	50%NDI, 50%GOI	40%NDI, 60%GOI	34%NDI, 66%GOI	20%NDI, 80%GOI	15%NDI, 85%GOI	12%NDI, 88%GOI
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	81.01	84.54	85.58	85.90	86.33	86.72	86.72	87.28
120	81.72	85.52	85.85	86.5	86.85	87.63	87.63	88.18
240	82.18	86.22	86.71	87.13	87.53	88.08	88.08	88.45
360	82.63	86.03	86.97	87.45	88.27	88.66	88.66	89.04
480	83.15	86.92	87.97	88.65	89.41	89.84	89.84	90.15

Tableau N° 29 : % de désorption du Chrome avec l'utilisation EDTA
($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.6$; $W = 350 \text{ tr/min}$).



1Figure N° 32 : % de désorption du chrome avec EDTA, en fonction du temps
($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.6$; $t = 6 \text{ h}$; $W = 350 \text{ tr/min}$).

5.2. Désorption du chrome avec l'utilisation d'acide HNO_3

Le tableau N°30 donne les concentrations du chrome désorbées avec l'utilisation de l'acide HNO_3 .

	Concentration du chrome désorbée en (mg/g)							
t (min)	100% GOI 0%NDI	100% NDI 0% GOI	40% NDI, 60% GOI	34% NDI, 66% GOI	20% NDI, 80% GOI	15% NDI, 85% GOI	12% NDI, 88% GOI	50% NDI, 50% GOI
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	20,81	24,81	29,42	31,92	34,69	35,62	36,51	26,47
120	26,71	28,84	33,81	36,85	39,90	43,20	47,11	31,89
240	28,48	31,34	35,27	39,23	42,97	46,35	50,18	33,57
360	29,41	32,75	36,38	39,97	43,48	47,05	50,12	34,32
480	29,51	33,03	36,69	39,99	43,65	47,28	50,56	35,04

Tableau N° 30 : Désorption du chrome en fonction du temps avec l'utilisation HNO_3
($T = 25^\circ C$, $pH = 5.6$; $W = 350$ tr/min).

5.2.a. % du Chrome désorbé avec l'utilisation d'acide HNO_3

t (min)	100%GOI, 0% NDI	100%NDI, 0% GOI	50%NDI, 50%GOI	40%NDI, 60% GOI	34%NDI, 66%GOI	20%NDI, 80%GOI	15%NDI, 85%GOI	12%NDI, 88%GOI
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	52.01	50.38	63.00	65.32	66.85	67.68	68.50	68.81
120	52.27	51.02	63.15	66.57	67.52	68.09	68.35	68.81
240	52.51	52.88	63.20	66.67	67.95	68.50	68.50	69.11
360	53.0	53.35	63.35	67.42	68.37	68.75	68.73	69.34
480	53.03	53.53	63.58	68.05	68.60	68.87	69.17	69.53

Tableau N° 31 : % de désorption du Chrome avec l'utilisation HNO_3
($T = 25^\circ C$, $pH = 5.6$; $t = 6h$; $W = 350$ tr/min).

- La capacité de désorption du chrome augmente avec l'augmentation du temps et au bout de 60 min (pour EDTA) et 90min (pour HNO_3).
- La concentration du chrome désorbée dans la solution augmente avec l'augmentation du temps et ceci avec les deux complexants (EDTA et HNO_3), et

pour les différentes proportions du mélange d'adsorbants (grignons d'olive et noyaux de dattes).

- *D'après les résultats présentés dans les tableaux ci-dessus, nous constatons que L'EDTA désorbe mieux que l'acide nitrique (HNO_3) ;*
- *Le taux de désorption du chrome augmente avec l'augmentation du taux de grignon d'olive dans le mélange d'adsorbant (grignon d'olive et noyaux de dattes).*

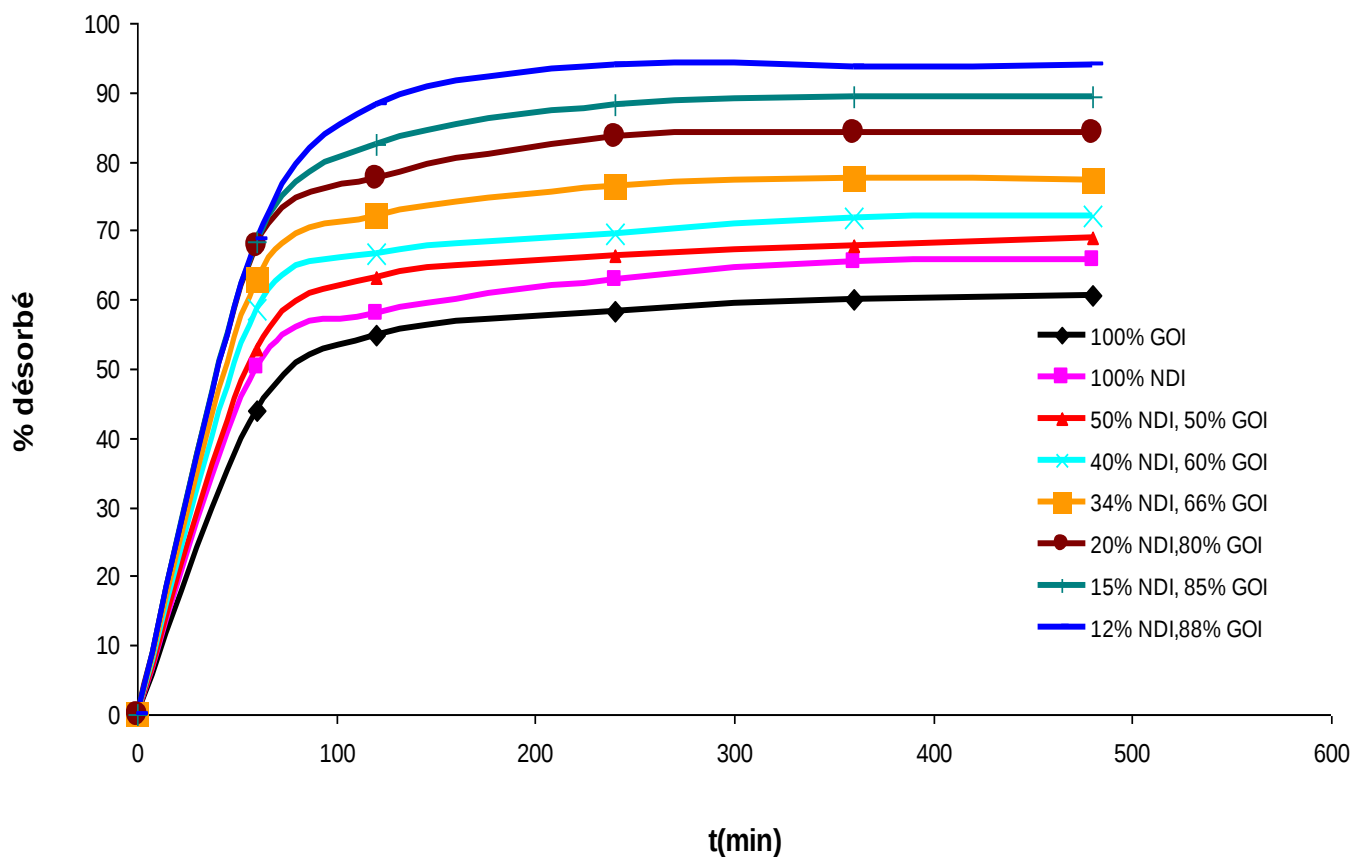


Figure N° 33 : % de désorption du chrome avec HNO_3 , en fonction du temps

($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.6$, $W = 350 \text{ tr/min}$).

- *L'allure des graphes montrés dans la figure N° 33 est similaire à celle obtenue en cinétique.*
- *Le tableau des résultats montre que les mélanges de grignons d'olive et de noyaux de dattes (adsorbants) peuvent être employés pour au moins trois cycles d'adsorption-désorption sans perdre leur efficacité de désorption du chrome. Ainsi, des*

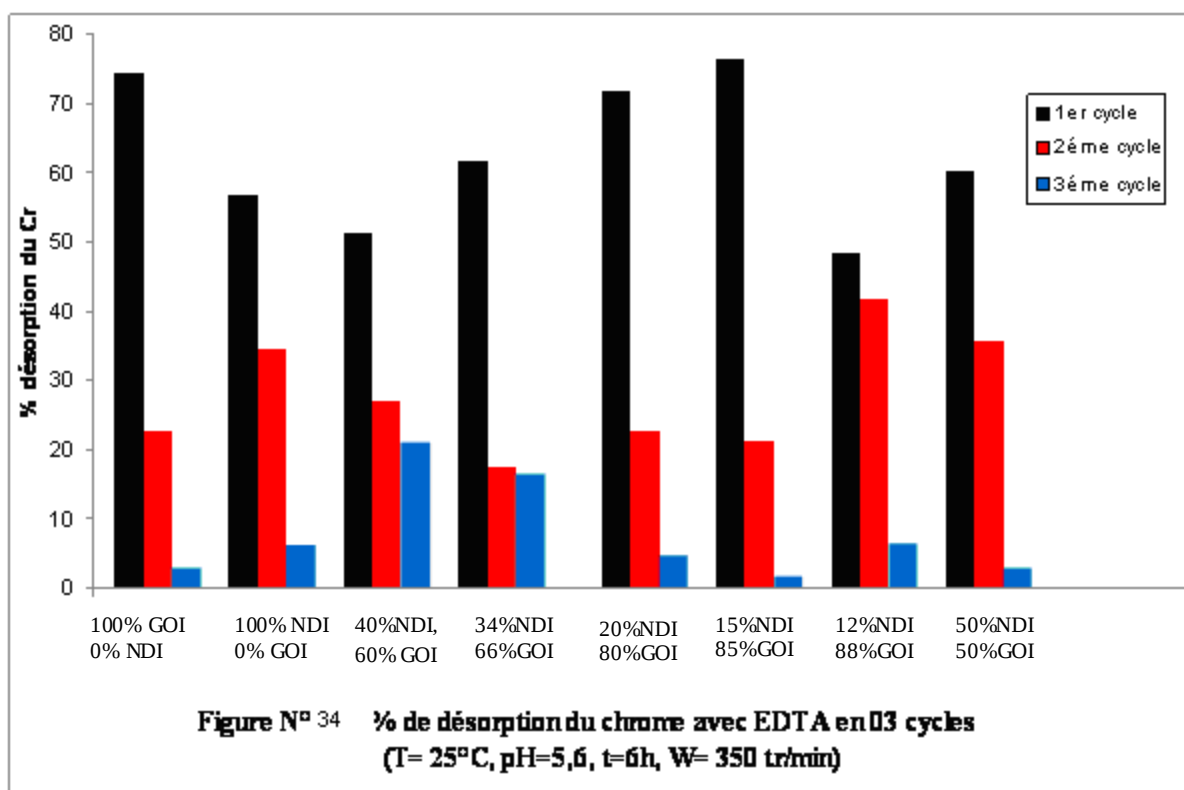
rendements se situant entre 95,89% et 99,86% pour les cas de (34%NDI, 66% GOI) et (100% GOI, 0% NDI) respectivement, ont été obtenus lors des trois essais consécutifs avec l'utilisation d'acide EDTA, et 68,68% et 92,54 pour les mélanges (100% NDI, 0% GOI) et (12%NDI, 88% GOI) respectivement, avec l'utilisation de l'acide nitrique (HNO_3).

5.3. cycles de désorption du chrome

5.3.1. Cycles de désorption avec l'utilisation d'acide EDTA

			Cycle de désorption du chrome							
			1		2		3			
<i>Echantillon</i>	<i>Cr_{ads}</i> (mg)	<i>%Cr_{ads}</i>	<i>Cr_{dés}</i> (mg)	<i>% Cr_{dés}</i>	<i>Cr_{dés}</i> (mg)	<i>%Cr_{dés}</i>	<i>Cr_{dés}</i> (mg)	<i>%Cr_{dés}</i>	<i>Cr_{tot dés}</i> (mg)	<i>%Cr_{tot dés}</i>
100%GOI, 0% NDI	5,129	96	3,805	74,19	1,16	22,62	0,157	3,06	5,122	99,86
100% NDI, 0% GOI	5,136	96,13	2,91	56,66	1,78	34,66	0,327	6,37	5,017	97,68
40% NDI, 60% GOI	5,154	96,47	2,64	51,22	1,39	26,97	1,08	20,95	5,11	99,15
34% NDI, 66% GOI	5,162	96,61	3,18	61,60	0,91	17,63	0,86	16,66	4,95	95,89
20% NDI, 80% GOI	5,166	96,69	3,71	71,82	0,14	2,71	1,16	22,45	5,01	96,98
15% NDI, 85% GOI	5,187	97,08	3,95	76,15	1,11	21,40	0,09	1,74	5,15	99,29
12% NDI, 88% GOI	5,200	97,33	2,52	48,46	2,17	41,73	0,33	6,35	5,02	96,54
50% NDI, 50% GOI	5,134	96,09	3,09	60,19	1,83	35,64	0,16	3,12	5,08	98,95

Tableau N° 32 Tableau récapitulatif de la désorption du chrome en trois cycles, avec l'utilisation de l'acide EDTA ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$; $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.6$; $t = 6\text{h}$; $W = 350 \text{ tr/min}$).



5.3.2. Cycles de désorption avec l'utilisation d'acide HNO_3

			Cycle de désorption du chrome							
			1		2		3			
Echantillon	Cr_{ads} (mg)	%Cr _{ads}	$Cr_{dés}$ (mg)	%Cr _{dés}	$Cr_{dés}$ (mg)	%Cr _{dés}	$Cr_{dés}$ (mg)	%Cr _{dés}	Cr_{tot} dés(mg)	%Cr _{tot} dés
100%GOI, 0% NDI	5,118	95,79	2,63	51,39	0,97	18,21	0,27	5,28	3,87	75,62
100% NDI, 0% GOI	5,154	96,46	1,74	31,73	1,62	30,25	0,18	3,49	3,54	68,68
40% NDI, 60% GOI	5,175	96,86	1,43	26,29	1,44	27,83	1,21	22,56	4,08	78,84
34% NDI, 66% GOI	5,181	96,97	2,08	37,68	1,36	26,25	0,71	13,22	4,15	80,10
20% NDI, 80% GOI	5,188	97,10	2,59	46,89	0,82	12,14	0,63	11,84	4,04	77,87
15% NDI, 85% GOI	5,193	97,19	2,81	51,22	0,91	16,99	0,29	5,58	4,01	77,22
12% NDI, 88% GOI	5,295	99,10	2,83	52,53	1,99	37,32	0,08	1,51	4,90	92,54
50% NDI, 50% GOI	5,147	96,33	2,47	45,93	1,67	31,23	0,06	1,17	4,20	81,60

Tableau N° 33 : Tableau récapitulatif de la désorption du chrome en trois cycles, avec l'utilisation de l'acide HNO_3 ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$; $T = 25^\circ\text{C}$, $pH = 5.6$; $t = 6\text{h}$; $W = 350 \text{ tr/min}$).

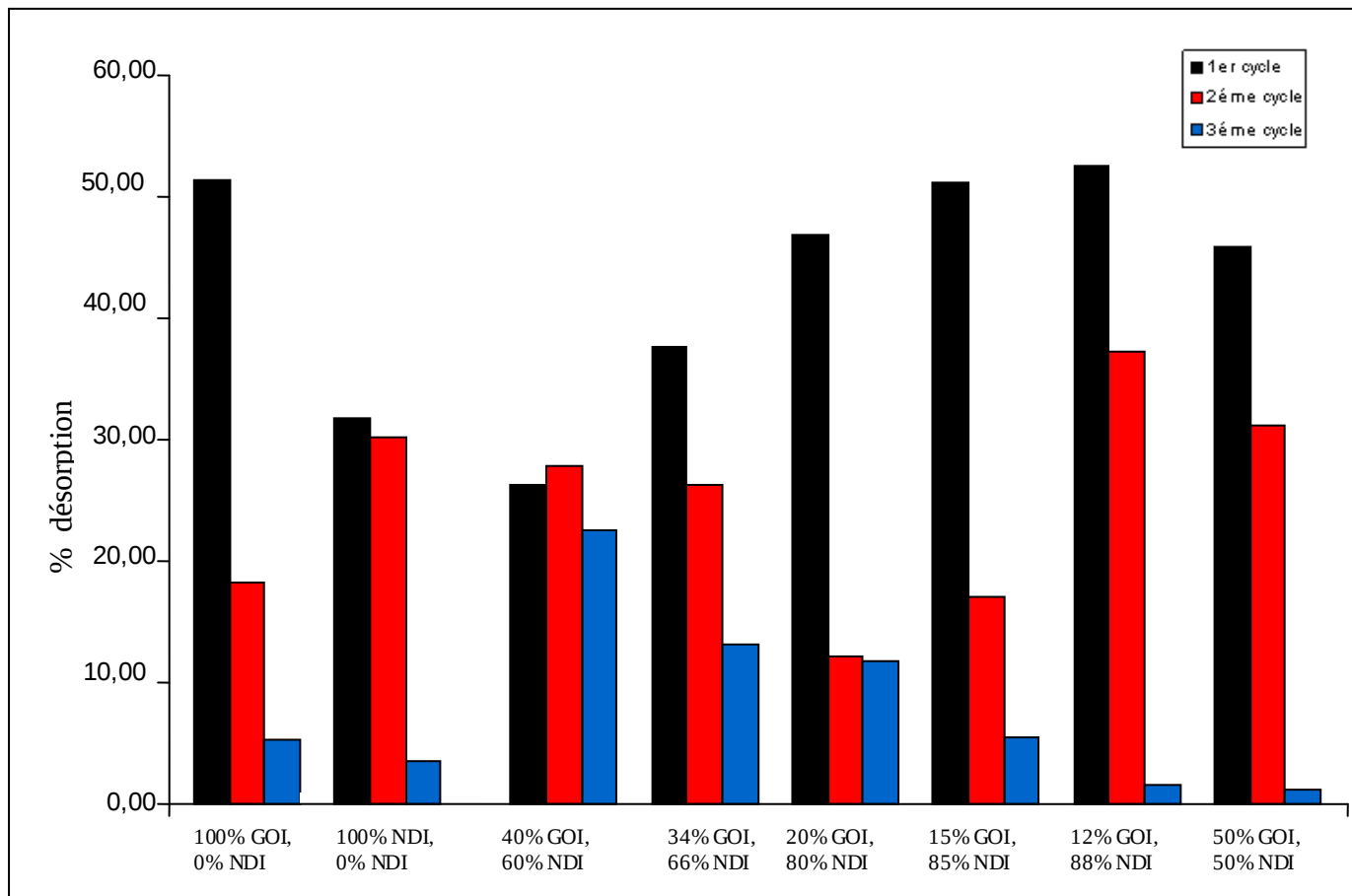


Figure N° 35 : % de désorption du chrome avec HNO_3 en 03 cycles
($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.6$, $t = 6\text{h}$, $W = 350\text{ tr/min}$)

- le taux de désorption du chrome, en fonction du temps, avec l'EDTA, augmente avec l'ajout du grignon d'olive jusqu'à atteindre une valeur constante à partir de laquelle, on aura un palier, donc, elle correspond au temps d'équilibre de désorption.
- Le taux de désorption du chrome avec le mélange (grignons d'olive et noyaux de dattes) est supérieur par rapport à ce que ces matériaux utilisés séparément.
- Le taux de désorption avec l'utilisation d'EDTA est supérieur par rapport à l'utilisation de l'acide HNO_3 . (donc EDTA est un très bon extractant du chrome par rapport à HNO_3).
- le pourcentage du chrome désorbé passe de (68.68% à 92.54%) quand le taux du grignon d'olive dans le mélange passe (de (0% à 88%), avec l'utilisation de l'acide

nitrique, et (de 97.68 % à 99.29%), quand le grignon d'olive dans le mélange passe (de 0% GOI à 85% GOI) quand la quantité du grignon d'olive dans le mélange passe de 0% à 85%.

- Le taux du chrome désorbé et extrait des solvants, passe de (68.68% à 92.54%) et de (97.68% à 99.29%) quand le pourcentage du grignon d'olive dans le mélange est de (0% à 88%) et (0% à 85%), avec l'utilisation de l'acide acétique (HNO_3) et l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) respectivement.

Chapitre

VIII

Etude de l'adsorption du chrome sur colonne

Etude de l'adsorption du chrome sur colonne

1. Paramètres de sorption

1.1. Influence du débit

Le débit d'alimentation est un paramètre très important, qui influe sur la capacité de l'adsorbant [164].

Afin d'étudier l'effet du débit sur l'adsorption des ions du Cr sur l'adsorbant (mélange du grignon d'olive et du noyau de datte), nous avons opté pour les conditions opératoires ci-dessous :

- Concentration initiale de la solution à traiter $C_0 = 1007 \text{ mg/l}$
- Débit d'alimentation $D = 3; 5,8; 9$
ml/min
- pH de la solution à traiter $\text{pH} = 5,6$
- Quantité de l'adsorbant utilisée $M = 10 \text{ g}$
- Hauteur de lit $H = 2 \text{ cm}$
- Température $T = 25 \text{ C}^\circ$

Les courbes de percée concernant l'étude de l'influence du débit d'alimentation sont représentées sur la figure N° 36.

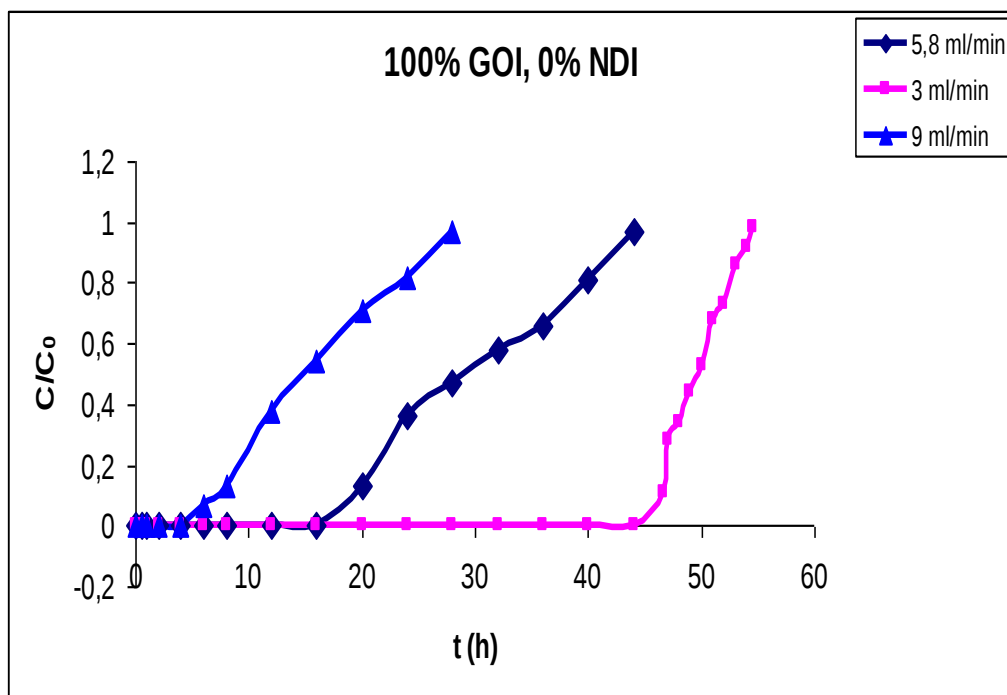


Figure N°36 (a) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation.
($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=5.6$, $H=2\text{cm}$, $T= 25\text{C}^\circ$).

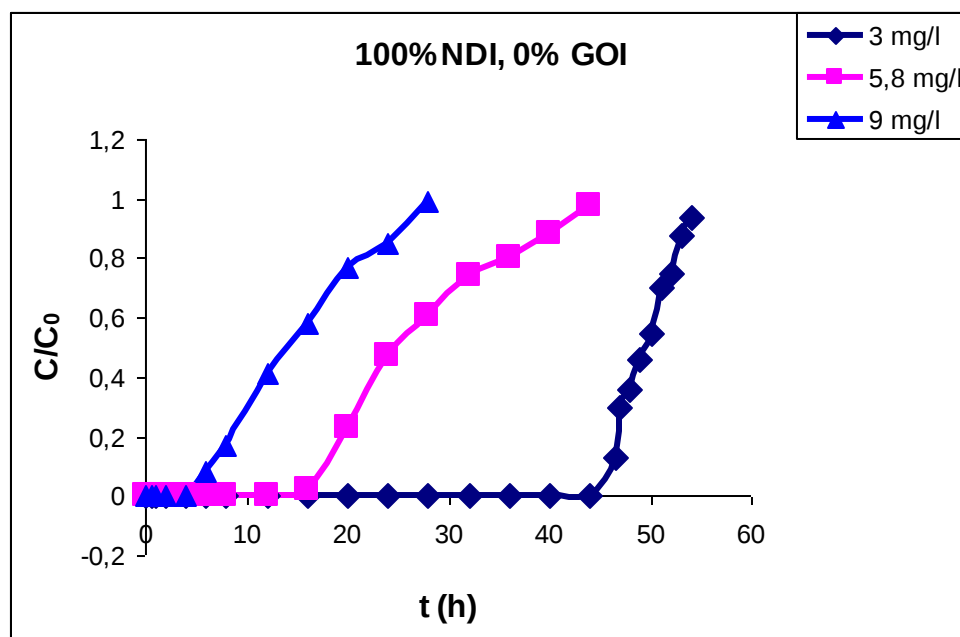


Figure N°36(b) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation.
($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH}=5.6$, $H=2\text{cm}$, $T= 25\text{C}^\circ$).

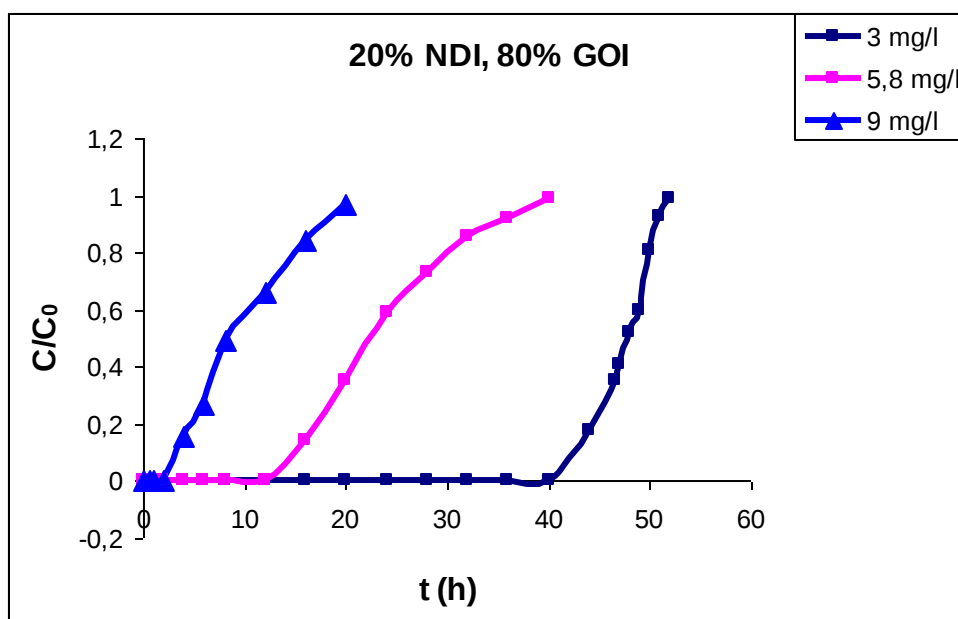


Figure N°36 (c) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation.
($C_0 = 1007$ mg/l, pH=5.6, $H=2$ cm, $T= 25C^\circ$).

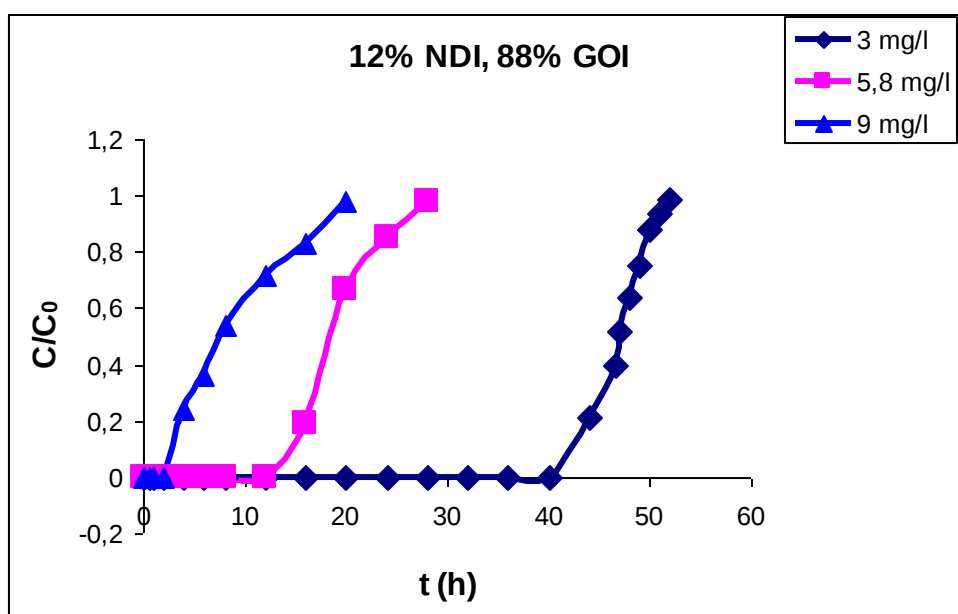


Figure N° 36 (d) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation. ($C_0 = 1007$ mg/l, pH=5.6, $H=2$ cm, $T= 25C^\circ$).

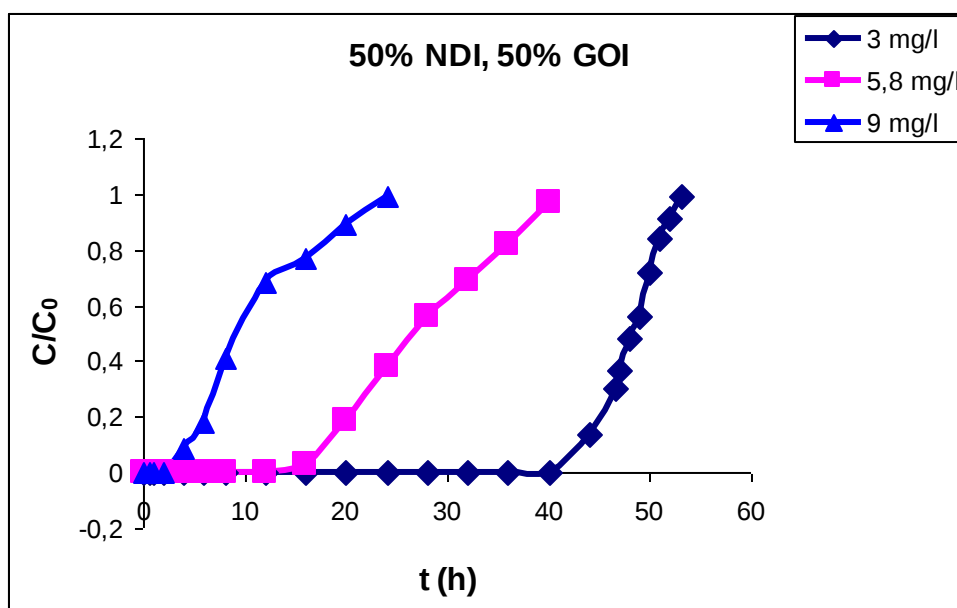


Figure N° 36 (e) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation. ($C_0 = 1007$ mg/l, pH=5.6, $H=2$ cm, $T= 25^\circ\text{C}$).

Les valeurs expérimentales obtenues à partir des courbes de percée relative à l'influence du débit de solution du chrome sur le mélange du GOI et NDI sont présentées dans le tableau ci-dessous.

<i>Paramètre</i> <i>Echantillon</i>	<i>Débit</i> <i>(ml/min)</i>	<i>t_p (h)</i>	<i>t_s (h)</i>	<i>m₀(mg)</i>	<i>m (mg)</i>	<i>m_{ad} (mg)</i>
100% GOI, 0% NDI	3	46	54	9786,08	8336,29	1449,79
	5,8	16	44	15416,10	5605,85	9810,24
	9	4	28	15222,79	2174,68	13048,11
100% NDI, 0% GOI	3	44	54	9786,08	7973,84	1812,23
	5,8	16	44	15416,10	5605,85	9810,245
	9	4	28	15222,79	2174,68	13048,11
20% NDI, 80% GOI	3	40	52	9423,63	7248,95	2174,68
	5,8	12	40	14014,63	4204,39	9810,24
	9	2	20	10873,42	1087,34	9786,08
12% NDI, 88% GOI	3	40	50	9061,18	7248,95	1812,23
	5,8	12	28	9810,24	4204,391	5605,854
	9	2	20	10873,42	1087,34	9786,08
50% NDI, 50% GOI	3	40	50	9061,18	7248,95	1812,23
	5,8	16	40	14014,63	5605,85	8408,78
	9	2	24	13048,11	1087,34	11960,76

Tableau N°34 : Valeurs expérimentales obtenues à partir des courbes de percée relatifs à l'influence du débit de solution du chrome sur le mélange du GOI et NDI .

($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $H = 2 \text{ cm}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus (tableau N° 34), montrent que la capacité d'adsorption de la biomasse diminue avec l'augmentation du débit.

1.1.1. Application du modèle de Thomas

L'application du modèle de Thomas, nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques du modèle.

Le modèle de Thomas est caractérisé par les courbes de $\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = f(t)$.

Ces courbes sont présentées dans la figure N° 37 ci-dessous.

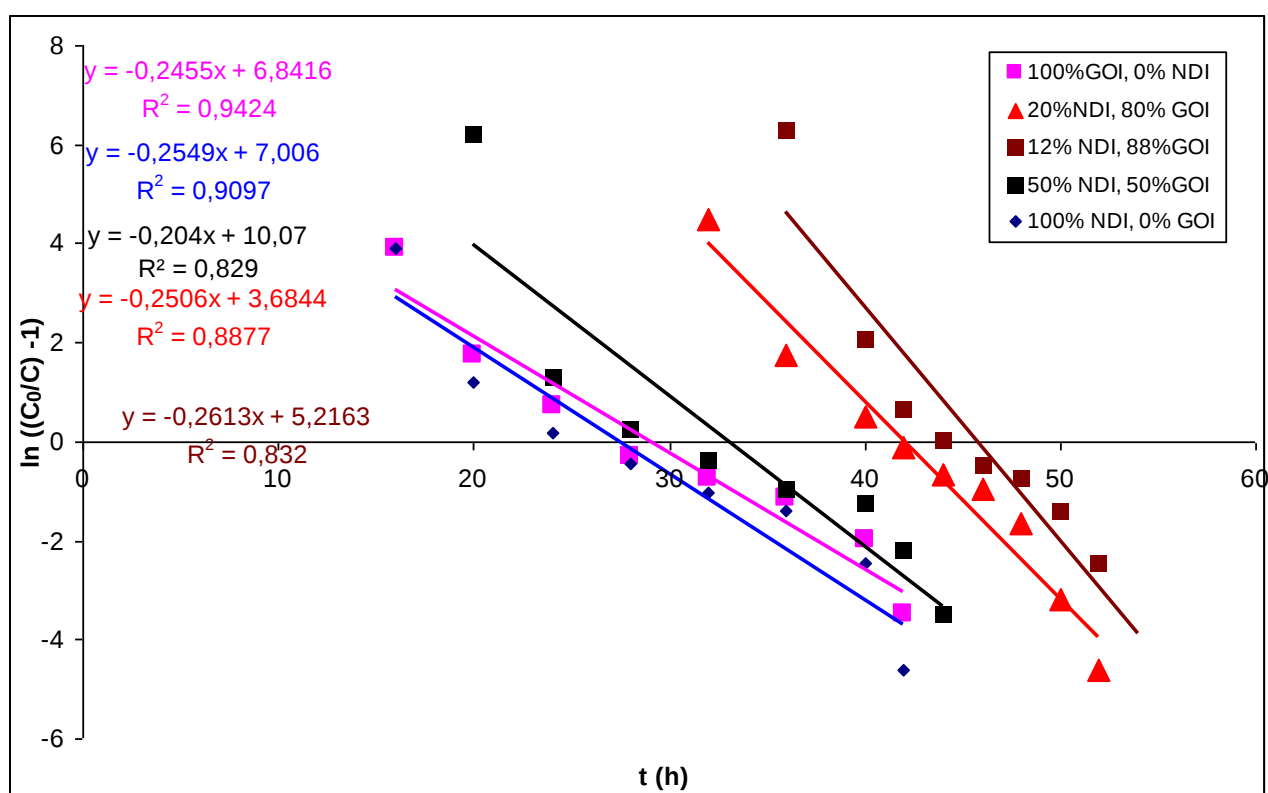


Figure N°37 : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation.

$(C_0 = 1007 \text{ mg/l}, \text{pH}=5.6, H=2 \text{ cm}, T= 25^\circ\text{C})$.

<i>paramètre Echantillon</i>	<i>Débit (ml/min)</i>	<i>$K_{Th} (l.mg^{-1}h^{-1}) \times 10^{-5}$</i>	<i>$q_0 (mg/g)$</i>	<i>R^2</i>
<i>100% GOI, 0% NDI</i>	3	22	1547,56	0,8383
	5,8	24	976,44	0,9424
	9	11	5028,93	0,886
<i>100% NDI, 0% GOI</i>	3	22	1534,95	0,8459
	5,8	25	963,03	0,9097
	9	10	5251,01	0,8801
<i>20% NDI, 80% GOI</i>	3	22	1504,81	0,9514
	5,8	20	699,46	0,832
	9	9,5	5136,21	0,9081
<i>12% NDI, 88% GOI</i>	3	19	1562,16	0,9777
	5,8	38	926,08	0,829
	9	7,35	6300,80	0,9229
<i>50% NDI, 50% GOI</i>	3	21	1524,92	0,9296
	5,8	25	515,14	0,8877
	9	10	5032,11	0,8337

Tableau N° 35 : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation.

($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $H = 2\text{cm}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

A partir des résultats obtenus (Tableau N°45), nous constatons que:

- ✚ la capacité d'adsorption du chrome est proportionnellement inverse au débit d'alimentation
- ✚ la constante de Thomas est maximale à une valeur du débit de 5,8 ml/min, et minimale à une valeur du débit augmentée à 9 ml/min, pour tous les mélanges 'adsorbants utilisés.
- ✚ Le coefficient de régression R^2 est supérieur à 90% pour la majorité des mélanges, avec un débit de 5.8 ml/min.

1.2. Influence de la hauteur du lit

L'accumulation des métaux lourds sur la colonne à lit fixe dépend largement de la quantité du biosorbant [165].

Afin d'étudier l'effet de la hauteur de lit sur l'adsorption du chrome sur la biomasse (mélange du grignon d'olive et du noyau de datte), nous avons opté pour les conditions opératoires ci-dessous :

- | | |
|---|-------------------------------|
| • Hauteur de lit variable | $H = 2 ; 4 ; 6 \text{ cm.}$ |
| • Concentration initiale de la solution à traiter | $C_0 = 1007 \text{ mg/l.}$ |
| • Débit d'alimentation | $D = 5,8 \text{ ml/min.}$ |
| • pH de la solution à traiter | $pH = 5,6.$ |
| • Quantité de la biomasse utilisée | $M = 10 ; 20 ; 30 \text{ g.}$ |
| • Température | $T = 25^\circ\text{C}.$ |

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure N°38.

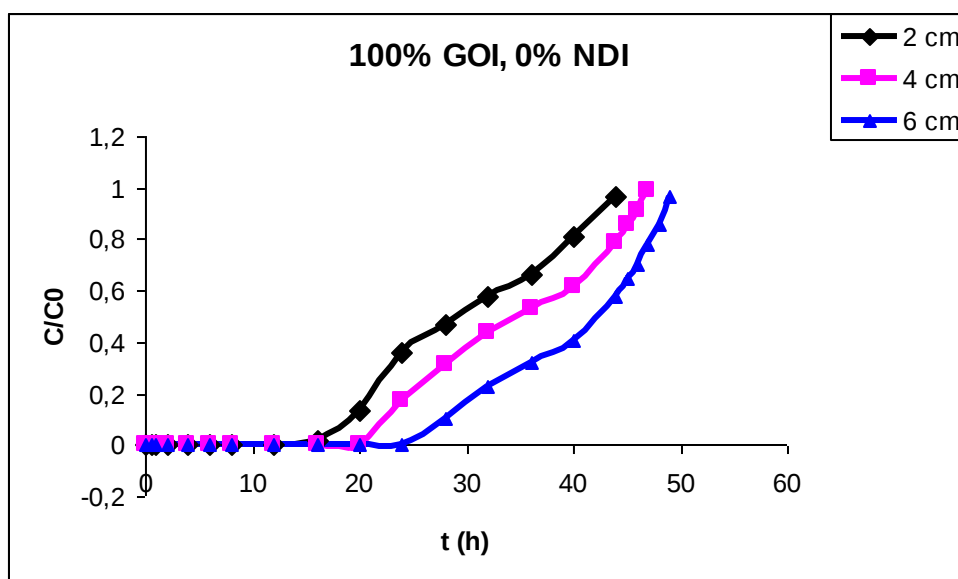


Figure N° 38 (a) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur du lit.
($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $D = 5.8 \text{ ml/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

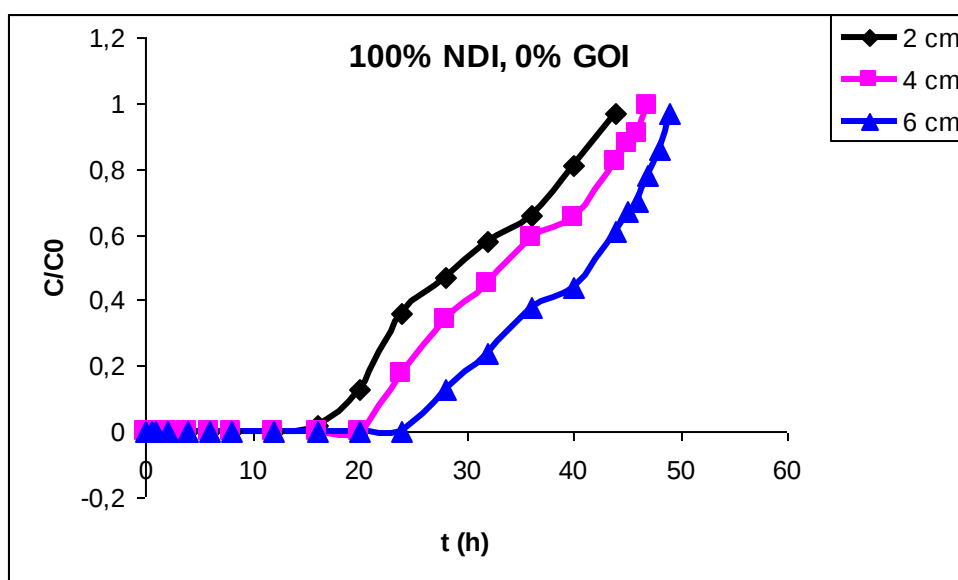


Figure N° 38 (b) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur du lit.
($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $D = 5.8 \text{ ml/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

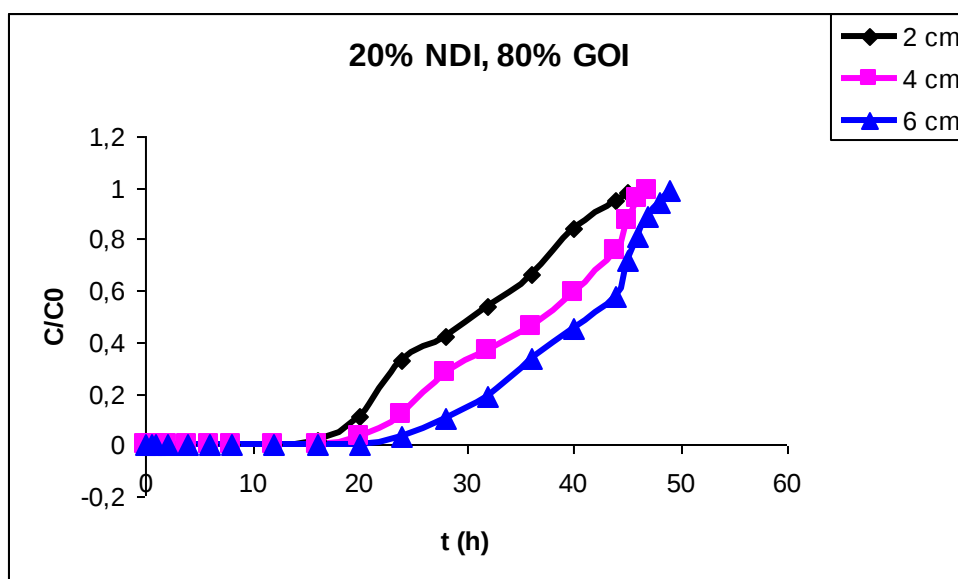


Figure N° 38(c) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur du lit.
 ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $D = 5.8 \text{ ml/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

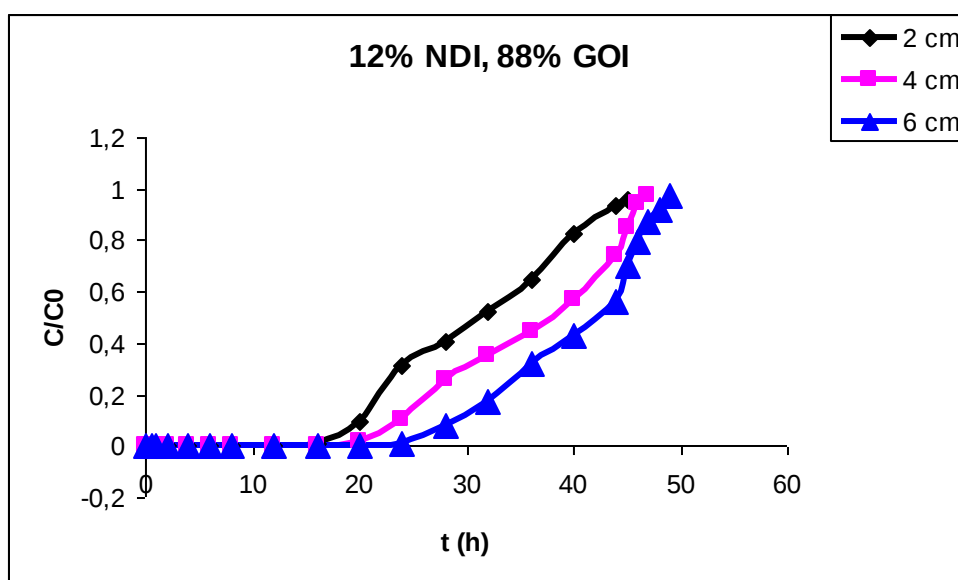


Figure N° 38(d) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur du lit.
 ($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.6$, $D = 5.8 \text{ ml/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

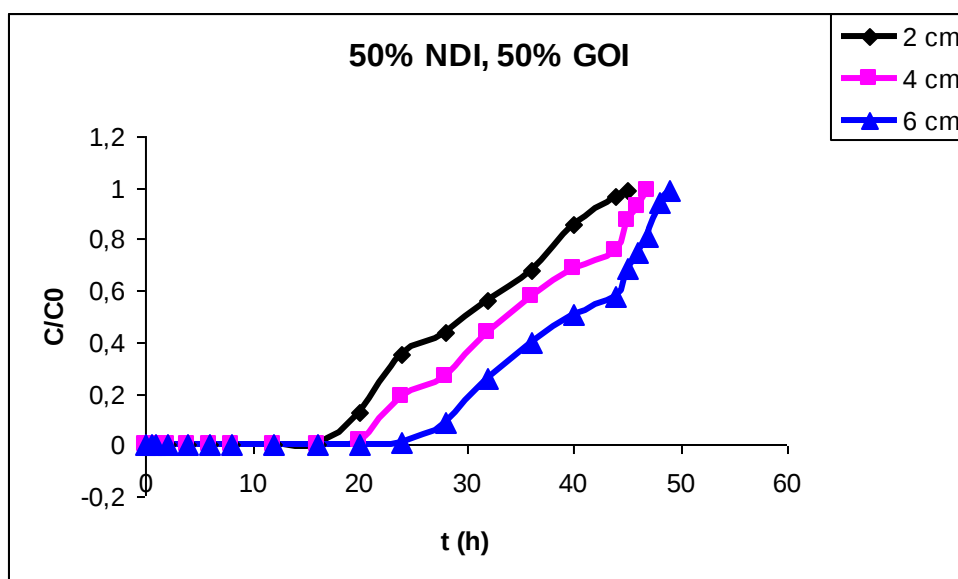


Figure N° 38 (e): Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur du lit.
($C_0 = 1007 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5,6$, $D = 5,8 \text{ ml/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

A partir de la figure N°36, nous déduisons les valeurs suivantes :

paramètre Echantillon	Hauteur du lit (cm)	t_p (h)	t_s (h)	m_0 (mg)	m (mg)	m_{ad} (mg)
100% GOI, 0% NDI	2	14	44	15416,10	4905,12	10510,97
	4	20	47	16467,19	7007,31	9459,88
	6	24	49	17167,93	8408,78	8759,1482
100% NDI, 0% GOI	2	14	44	15416,10	4905,12	10510,97
	4	20	47	16467,19	7007,31	9459,88
	6	24	49	17167,93	8408,78224	8759,14
20% NDI, 80% GOI	2	14	44	15416,10	4905,12	10510,97
	4	17	45	15766,46	5956,22	9810,246
	6	23	47	16467,19	8058,41	8408,782
12% NDI, 88% GOI	2	16	45	15766,46	5605,85	10160,61
	4	20	47	16467,19	7007,31	9459,88
	6	24	49	17167,93	8408,78	8759,14
50% NDI, 50% GOI	2	16	45	15766,4667	5605,85	10160,6
	4	20	46	16116,83	7007,31	9109,51
	6	24	48	16817,56	8408,78	8408,78

Tableau N° 36 : Valeurs expérimentales obtenues en fonction de la hauteur du lit.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de la biomasse augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de nombre des sites d'adsorption, favorisant l'augmentation de la rétention des cations Cr.

L'application des modèles de BDST, nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques du modèle.

paramètre Echantillon	Hauteur du lit (cm)	K_a ($l\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	q_0 (mg/g)	R^2
100% GOI, 0% NDI	2	0,00023143	15256,05	0,925
	4	0,00024471	8652,64	0,804
	6	0,00024168	6699,90	0,847
100% NDI, 0% GOI	2	0,0002452	14903,6	0,939
	4	0,00023831	8514,18	0,822
	6	0,00023083	6619,346	0,837
20% NDI, 80% GOI	2	0,00024062	15437,31	0,95
	4	0,0002578	8705,51	0,88
	6	0,00028365	6475,01	0,882
12% NDI, 88% GOI	2	0,00024814	16006,26	0,93
	4	0,00024459	8989,99	0,922
	6	0,00027278	6647,87	0,9368
50% NDI, 50% GOI	2	0,00031818	15608,5	0,886
	4	0,00025654	8657,68	0,877
	6	0,00030166	6562,28	0,863

Tableau N0 37: Application du modèle de BDST. Aux résultats obtenus à partir de courbe de percée relatifs à l'influence de la hauteur de lit.

A partir des résultats obtenus (Tableau N°42), nous constatons que l'application du modèle de BDST donne des valeurs de la capacité d'adsorption de la biomasse proches de celles obtenues expérimentalement.

1.3. Influence de la concentration initiale

La concentration initiale en métal joue également un rôle très important dans le processus de fixation des métaux lourds, et par conséquent sur la vitesse de biosorption.

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en chrome de la solution à traiter sur l'adsorption des ions du Cr, nous avons opté pour les conditions opératoires ci-dessous :

Concentration initiale de la solution à traiter $C_0 = 712; 1007; 1246.58 \text{ mg/l.}$

- Débit d'alimentation $D = 5,8 \text{ ml/min.}$
- pH de la solution à traiter $\text{pH} = 5,6.$
- Quantité de la biomasse utilisée $M = 10 \text{ g.}$
- Hauteur de lit $H = 2 \text{ cm.}$
- Température $T = 25\text{C}^\circ.$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure N°35.

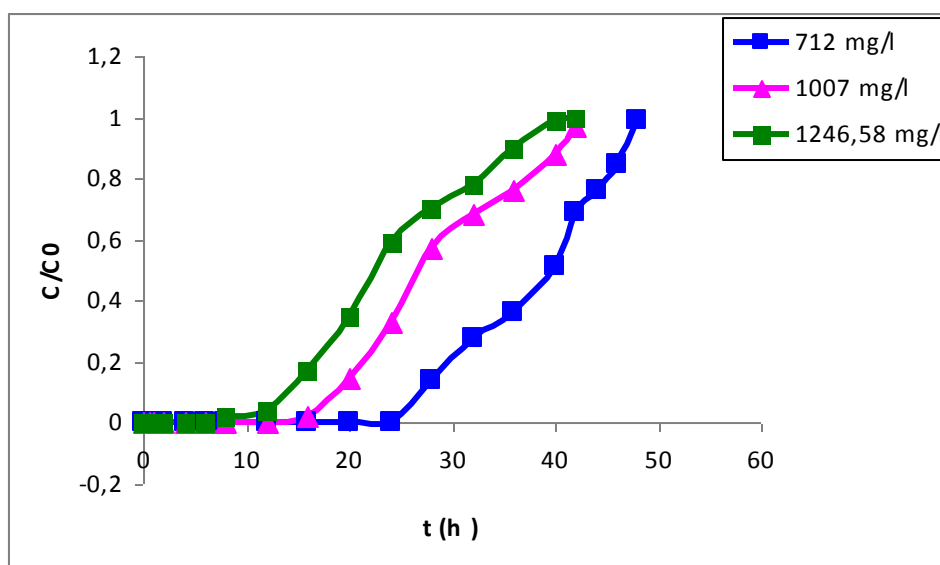


Figure N° 39(a) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'absorption des ions du Cr.

($\text{pH}=5,6$, $D=5,8\text{ml/min}$, $T= 25\text{C}^\circ$, $M=10\text{g}$, $H= 2\text{cm}$).

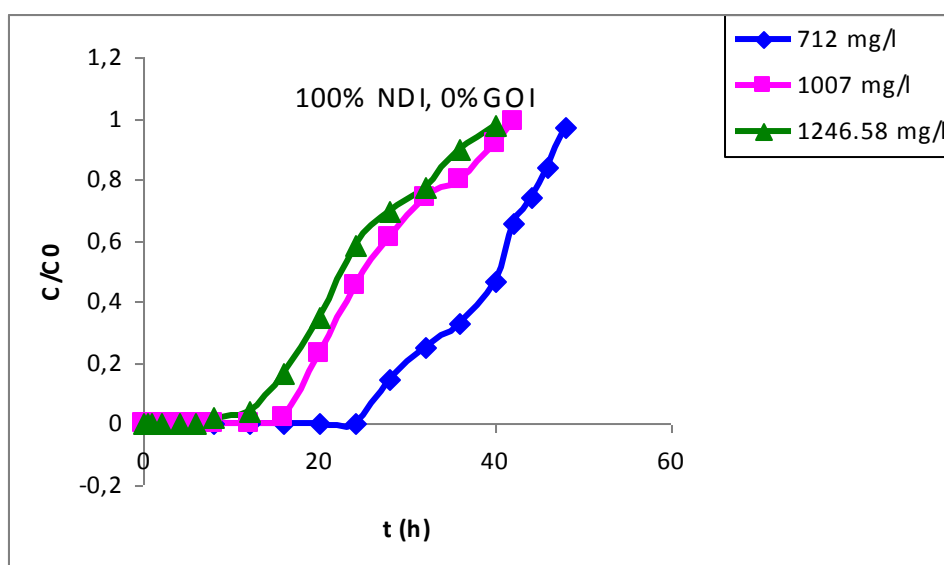


Figure N° 39 (b) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'absorption des ions du Cr.
($pH=5.6$, $D=5.8\text{ml/min}$, $T= 25C^\circ$, $M=10g$, $H= 2cm$).

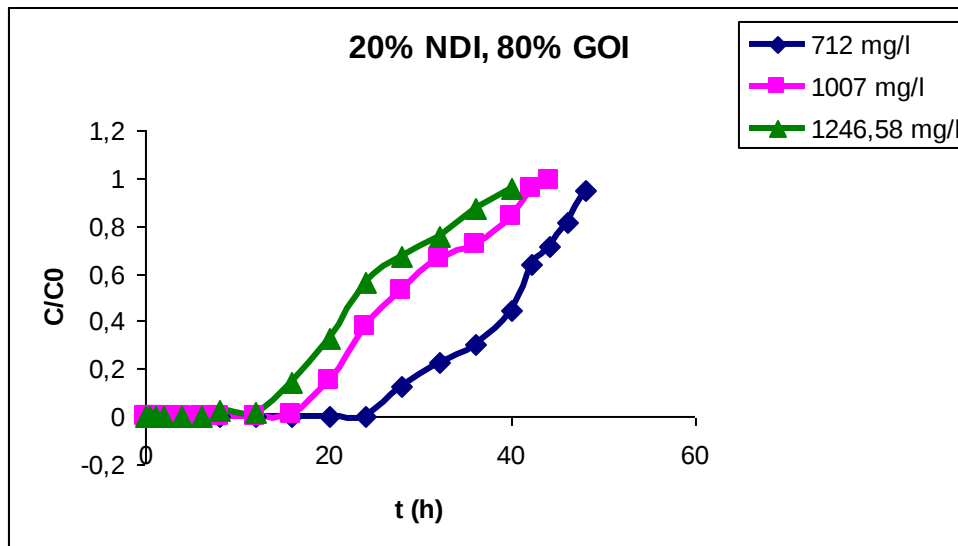


Figure N° 39 (c) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'absorption des ions du Cr.
($pH=5.6$, $D=5.8\text{ml/min}$, $T= 25C^\circ$, $M=10g$, $H= 2cm$).

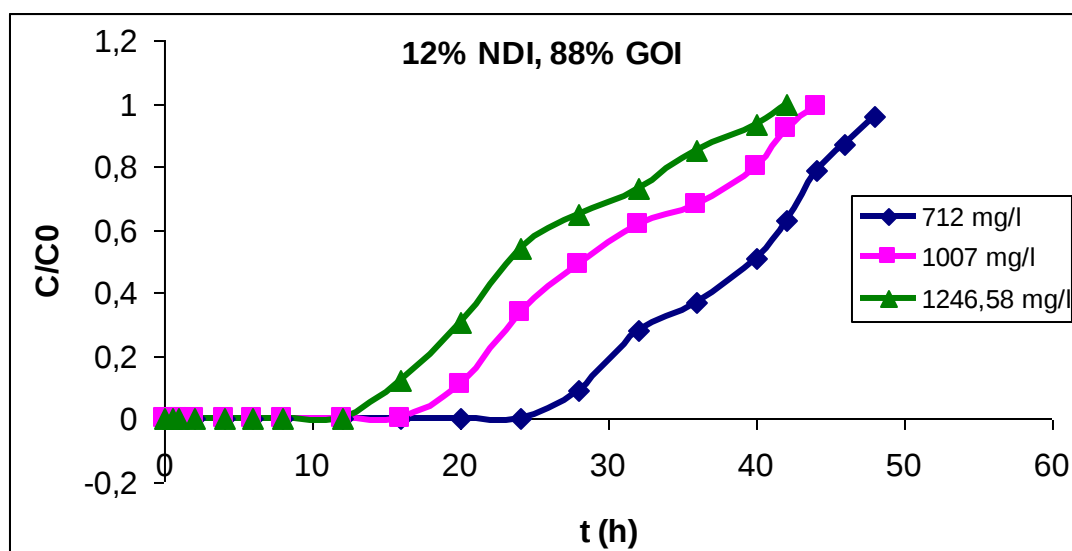


Figure N°39 (d) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'absorption des ions du Cr.
(pH=5.6, D=5.8ml/min, T= 25C°, M=10g, H= 2cm).

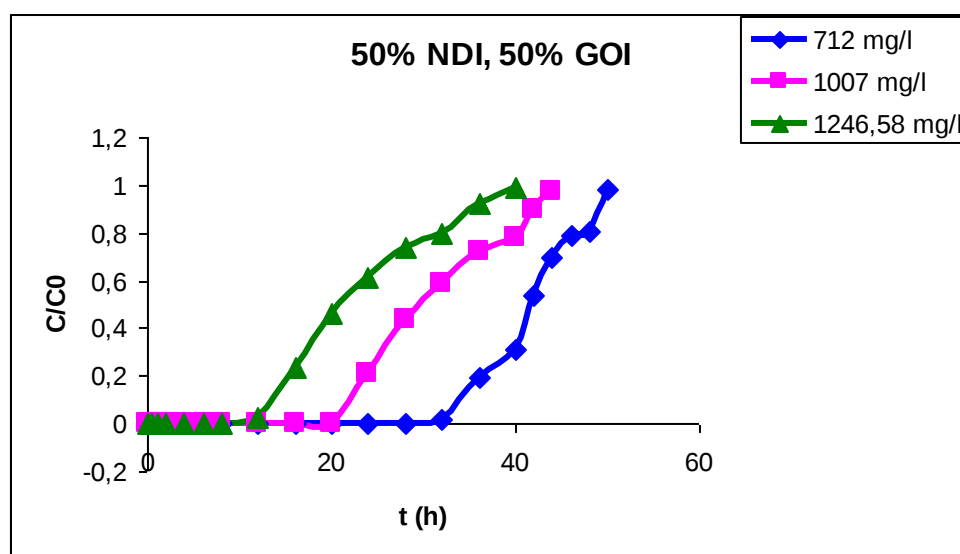


Figure N°39 (e) : Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'absorption des ions du Cr.
(pH=5.6, D=5.8ml/min, T= 25C°, M=10g, H= 2cm).

D'après les résultats obtenus, nous constatons ce qui suit :

- *lorsqu'on augmente le débit d'alimentation, c'est à dire diminution du temps de séjour des molécules du soluté dans la colonne, donc la vitesse d'échange diminue d'où une diminution de la hauteur de la ZTM., et donc une perte d'efficacité en adsorption.*
- *L'augmentation de la hauteur du lit, entraînant un nombre de sites plus importants, donc une augmentation de la capacité d'adsorption du chrome.*
- *qu'en augmentant les débits d'alimentation, la hauteur de transfert diminue, la vitesse d'échange augmente, ce qui permet à la vitesse de saturation du lit d'augmenter.*
- *En augmentant la hauteur du lit, la hauteur de la ZTM augmente, c'est-à-dire que la vitesse d'échange soluté –solide diminue.*
- *Plus la quantité du grignon d'olive dans le mélange est importante, plus le temps de percée devient inférieur et plus la capacité de rétention augmente. Ceci est valable pour tous les paramètres étudiés, ce qui indique, que l'augmentation du taux de grignons d'olive dans le mélange, améliore le nombre de sites actifs.*
- *Le débit augmente, le temps de percée et la rétention diminuent.*
- *L'augmentation de la hauteur du lit, donne une augmentation du temps de percée et de la capacité d'adsorption du chrome*

Conclusion Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude a montré la possibilité d'élimination du chrome présent dans les eaux résiduelles sur des adsorbants naturels fabriqués localement, à partir des mélanges de grignons d'olive et noyaux de dattes, par activation chimique en présence de H_3PO_4 . Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir de deux matériaux naturels, un matériau homogène avec des caractéristiques adsorptives plus performantes.

- Les adsorbants obtenus ont des caractéristiques physico-chimiques proches de celles des charbons commerciaux notamment l'indice d'Iode (entre 113.03 et 787.4mg/g) et l'indice de phénol (entre 22.86 et 58.42mg/g).
- Au cours de cette étude, nous avons constaté, que plus le taux de grignon d'olive augmente dans le mélange d'adsorbant fabriqué (grignon d'olive et noyau de datte), plus la capacité d'adsorption augmente, avec tous les paramètres et dans les deux systèmes considérés à savoir : système ferme (batch) et système dynamique (colonne).
- Il est aisément compréhensible que le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent en augmentant la dose d'adsorbant ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité de Chrome adsorbé.
- IL s'avère d'après les résultats obtenus, que Le pH et la concentration initiale de la solution sont des facteurs déterminants pour le degré d'adorption du chrome. Car quand la concentration initiale du chrome dans la solution passe de 356mg/l à 1246.58mg/l, la capacité d'adsorption du chrome passe de 46.49mg/g à 57.39mg/g, pour le mélange de (12% NDI, 88% GOI) et de 49.74mg/g à 53.42mg/g à un pH=5 considéré optimum, et pour le même mélange.
- Il est notable qu'un pH acide a un effet favorable sur le processus d'adsorption, de même qu'une élévation de la température.

- L'adsorption du chrome est un processus rapide (temps d'équilibre est de 120min, pratiquement pour tous les mélanges), et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique de d'ordre 2.
- La valeur trouvée pour l'énergie d'activation et pour tous les mélanges considérés, est relativement faible, de l'ordre de 20Kj/mole, ce qui laisse supposer que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion intra particulaire.
- Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR), Temkin, Toth, Harkins–Jura et Halsey ont été utilisés pour décrire l'adsorption du Chrome
- L'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du Chrome sur les différents adsorbants, avec des coefficients de corrélation pour les études linéaires, dépassant 95%.
- L'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, endothermique avec une grande préférence du Cadmium sur les adsorbants.
- Les essais d'élution et de réutilisation des adsorbants ont démontré que ces adsorbants, fabriqués à base du mélange du grignon d'olive et du noyau de datte, peuvent être employés pour au moins trois cycles d'adsorption - élution sans perdre leurs propriétés d'enlèvement du chrome.
- Ces résultats démontrent le grand potentiel des adsorbants actifs préparés à partir du mélange du grignon d'olive et noyau de datte, par activation de H_3PO_4 , en tant qu'adsorbants peu coûteux pour le traitement économique des effluents industriels.

L'application du modèle de Thomas permet d'estimer les capacités d'adsorption du chrome.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux métallifères.

Références Bibliographiques

- [1]- **Naseem, R0, Tahir, S.S.**, 2001. *Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent*. *Water Res.* 35 (16), 3982 – 3986.
- [2]- **Mimane, G., Benghalem, A., Zaouaoui Rabah, M.**, 2000. *Étude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée*. Université de Sidi Bel – Abes, 2000.
- [3] - *les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. SENAT. org. Mai 2006.
- [4]- **Vertigo**. « la revue en science de l'environnement, vol N°2, Septembre 2006.
- [5]- **DINETTO, M.**, 1997. « Dossier SAM – les métaux lourds » Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1997.
- [6]- **JUSTE. C.**, « Valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines », (1979), *Trib. Cebedeau*, 432, pp 461-467.
- [7]- **KLEIN.L.A., LAND. M et NASH. N., J.Watt, PCF.**, (1974), 46 (12), 2653-2662.
- [8] -**GALLOO. J.C et GUILLERMO. R.**, *Analysis.*, (1989), 17 (10), 576-580.
- [9] -**VIALA. A, BOURBON. D., SAUVRE. J.M., SEGUY. M., SCHREIBER. E et VANDAELE .J.**, (1979), *Rev. Pollut. Atmosphérique F.R.A.*, 82, 159
- [10] -**O.M.S.**, « The Hazards to health of persistant substances in water » (April 1972) *HELINSKI*, 159.
- [11]- **Krystek, P. and R. Ritsema** (2007). "Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment." *International Journal of Mass Spectrometry* 265(1): 23-29.
- [12]- **LOSI. M. E. AMRHEIN. C. FRANKENBERGER. Jr. WT.**, « Environmental biochemistry of chromium », (1994), *Reviews of enironmental and Toxicologiy*, 136, 91 –121.
- [13]- **BENABEN. P.**, « chromage », *Technique de l'Ingénieur.*, M 1615
- [14]- **Techniques de l'ingénieur**, « Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, w 8000.
- [15]- **Jancovic. S.** « Manuel de chimie de l'environnement », **OMS**, Genève (1974).
- [16]- **Meink. J, Stoof. N, Kohlschutter. J.** « Les eaux résiduaires industrielles ». Ed, Masson. (1982), Paris.

- [17]- **CRINE, M., 2003.** « *Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement* ». Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie. Belgique, 2003.
- [18]- **M. DORE,** *Chimie des oxydants de traitement des eaux* Ed Lavoisier, Paris 1989.
- [19]- **D. BENEDETTO, Dossier SAM.** *Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés.* Centre SPIN. Ecole des mines de Saint- Etienne, CANADA, 1997
- [20]- *les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.* SENAT. org. Mai 2006.
- [21]- **Journal officiel.** Décret exécutif N° 93- 160 V, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 juillet 1993.
- [22]- **Organisation Mondiale de la Sante** *Directive qualité pour l'eau de boisson O.M.S,* 2^{ème} Ed, Genève, 2000
- [23] **Lorhiois. M, Richard. G, Sutter. B.** « *Guide d'analyse des eaux rejets de traitement de surface* » .Ed, Lavoisier (1990).Paris.
- [24]- **Peterlene. W.S, Winkler – Hechenleitner. A.A, Pineda. .A.G,** 1999. «*Adsorption of Cd(II) and Pb(II) on to functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, Bioresour.*». Technol. 68: 95 – 100.
- [25]- **Kim HY, Lee SB and Jang BS-Sub** *chronic inhalation toxicity of soluble hexavalent chromium trioxide in rats.* Arch Toxicol 2004, 78 (7): 363-8.
- [26]- **Vertigo.** « *la revue en science de l'environnement, vol N°2, Septembre 2006.*
- [27]- **Rai D., Sass B.M., Moore D.A.** (1987)- *Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide.* Inorg. Chem., 26, 345-349.
- [28]- **Benarda, A.** 2003. « *Le plomb et le chrome dans les ciments : spéciation et modélisation du transfert au cours de lixiviation* ». Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France. 296p.
- [29]- **Avena M.J., Giacomelli C.E., De Pauli C.P.** (1996)- *Formation of Cr (III) hydroxides from chrome alum solutions: Precipitation of active chromium hydroxide.* J. Colloid Interface Sci., 180, 428-435.
- [30]- **CHIFFOLEAU. J.F.** *Le chrome en milieu marin* IFREMER N°8, France 1994
- [31]- **Alloway B.J.** (1995)-*Heavy metals in soils. Second edition.* Blackis Academic and Professional, London, 368.
- [32]- **Govindaraju K** (1984)- *Compilation of working values and sample description for 170 International reference samples of mainly silicate rocks and minerals.* Geostandards Newsletter, (VIII).

- [33]- **Mazet. M, farkhani. F, Baudu. M.** « Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques ». *Wat. Res.* Vol. 28, No. 7, pp, 1609-1617(1994).
- [34]- **Alloway B.J. (1995)**- *Heavy metals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368.*
- [35]- **Richard F.C., Bourg A.C.M. (1991)**- *Aqueous geochemistry of chromium. A review. Water Research, 25(7), 807-816.*
- [36]- **Palmer C.D., Wittbrodt P.R. (1991)**- *Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. Environmental Health Perspectives, 92, 25-40.*
- [37]- **Milacic R., Stupar J. (1995)**- *Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge- amended soils. Environmental Science and Technologie, 29, 506-514.*
- [38]- **Eid A.H., Keshtkar H., Zahir K.O. (1996)**- *Characterization and treatment of the soil of an industrial site contaminated with chromium (VI). J. Environ. Sci. Health, (A31), 1, 227-247.*
- [39]- **(Edition 1987)**- *Institut National de Recherche et de sécurité, Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique, 180.*
- [40]- **Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T. (1994)**- *Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. J. Enviro. Qual., (23), 141- 1150.*
- [41]- **Puls R.W., Clark D.A., Paul C.J, Vardy J. (1994)**- *Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. Journal of Soil Contamination, (3), 2, 203-224.*
- [42]- **Weckhuysen B.M., Wachs C.P., Schoonheydt R.A. (1996)**- *Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. Chem. Rev., 96, 3327-3349.*
- [43]- *Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement.*
- [44]- **Weber. w.j, .vanvielt. B.M** *Ann. Arbor.Sci.Publ.,Ann.Arbor,1,15,1980*
- [45]- **Jermouni S. (1996)**- *Contribution à l'Etude de la Resistance au Chrome des Bactéries, Isolées des Rejets de Tannerie de la Ville de Fes. Thèse de 3^{ème} Cycle, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fes.*
- [46]- **Leonard, Lauwerys. (1980)**- *Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. Mut. Res., 76, 227-239,*
- [47]- **Mancuso T.F. (1991)**- *Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.*

- [48]- **Adamson I.Y.R., Bowden D.H. (1978)**- The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30, 35-42.
- [49]- **De Flora S., Wetterhahn K.E. (1989)**- Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemi Reports*, 7, 169- 244.
- [50]- **Otabbong E. (1990)**- Chemistry of Cr in some swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, 21(9,10), 687- 703.
- [51]- **Schubert G.E., Sinner E., Otten G. (1997)**- Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion. *Virch. Arch. Abt. Path. Anat.*, 353, 207-220.
- [52]- **Norseth T. (1981)**- The coarcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*, 40, 121- 130.
- [53]- **Langmuir, I., 1916**. The constitution and fundamental properties of solids and liquids., *Am.J. Chem.Soc.*, 38: 2221-2295.
- [54]- **Freundlich, H. 2000**, Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig,
- [55]- **Lyva-ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-coronado R.M., Mendoza-Barron J. (1995)**-J. Chem. Tech. Biotechnol. 62, 64-67.
- [56]- **Charles F., Base Jr., Robert E.M.** The Hydrolysis of cations. a Wiley- Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York. London. Sydney. Toronto.
- [57]- **Daigle R.P., Benett D. (1986)**- Effluent chrome recovery at thru-blu. *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 81, 305-311.
- [58]- **Boast D.A. (1988)**- large scale chrome recovery from chrome wash liquors. *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 83, 17-23.
- [59]- **Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940**. Recent modifications to langmuir isotherms., *Acta physiochim USSR.*, 12: 217-225.
- [60]- **McIntyre G., Rodrigues J.J., Thackston E.L. Wilson D.J. (1983)**- Inexpensive heavy metal removal by foam flotation. *J. Water Pollution Control Federation*, 55, 1144-1149.
- [61]- **HAND D.W., CRITTENDEN J.C, ASCE M., THACKER W.E. (1983)**, User-oriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model, *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), 82-101.

- [62]- **Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V.**, (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl .Akad. Nauk Sssr*, **55**: 327-329.
- [63]- **HAMDAOUI O., NAFFRECHOUX E.** (2007b), Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, *Hazardous Materials*, **147**, 401-411.
- [64]- **Rudzinski, W., Plazinski W.** (2007) *J. Phys. Chem. C*.111, 15100-15110.
- [65]- **Hinz, C.**, Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99, p. 225 (2001).
- [66]- **Srivastava, V.C., Swammy, M. M., Mall, I.D., Prasad, B. and Mishra, I.M.** (2006). Adsorptive removal of Phenol by Bagasse flies ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics: *Colloids Surf. A Physicochem Eng. Aspects*. 272: 89 – 104
- [67]- **Hamdaoui O., Naffrechoux E.** (2007b), Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, *Hazardous Materials*, **147**, 401-411.
- [68]- **Rudzinski, W., Plazinski W.** (2007) *J. Phys. Chem. C*.111, 15100-15110.
- [69]- **KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. and RAMAMURTHY, V.** Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling. *Process Biochemistry*, July 2005, vol. 40, no. 8, p. 2865-2872
- [70]- **Gimbert. F, Morin. N, Renault. F, Badot. F.M, Crini.G.** (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system : in *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 157, p. 34-46.
- [71]- **Sing, D. K., Vidal-Madjar, A., Lecavelier des Etangs, A., Désert, Ballester, G., & Ehrenreich, D.** 2008, *ApJ*, 686, 667
- [72] - **Ho. YS, McKay G.** Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads Sci Technol* 1998;16:943–55.
- [73]- **Duong, D.D.**, (ed.) (1998). *adsorption analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press.
- [74] - **Harkins, W.D., Jura, E.J.**, (1944). The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids. *J. Chem. Phys.*, **12**: 112-113.
- [75] - **Halsey, G.**, (1948). Physical Adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.*, **16**: 931-937.
- [76] - **Khan S.A., Rehman R., Khan M.A.** (1995): Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Manag.*, **15**: 271–282.

- [77] - **Ho. YS, McKay G.** Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads Sci Technol* 1998;16:943–55.
- [78] - **Lopez. A, Iguaz. A, Esnoz. A and Virseda. P.** 'Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market', *Drying Technology*, Vol. 18, pp.995 - 1006, 2000.
- [79]- **Weber. w.j, .vanvielt. B.M** *Ann. Arbor.Sci.Publ.,Ann.Arbor*,1,15,1980
- [80]- **Elovich. S. Y. and Larionov. O. G**, Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209 (1962).
- [81]- **Mechaels. S**, "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", *engineering and process development*, vol. 44, N°8, pp.1922-1929, 1952.
- [82] -**Bouregghda. M. M.** "Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles", *thèse de Magister, université M'Hamed Bougara*
- [83]- **Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. (2002)**- A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46.
- [84]- **R. R. Navauo, K. Sumi and M. Matsumura** ; "Heavy Metal sequestration properties of a New Amine-Type Chelating Adsorbent" ; Published by Elsevier Science ltd, Wat. Sci. Tech., vol.38, N°4-5, p 195-201, IAWQ, 1998.
- [85]- **Zoulalian. A.** « Transfert de matières et de chaleur au sein des adsorbants ». *Technique de l'ingénieur* N° (J 1302-1).
- [86]- **Hawari. H, Mulliga. C. N.** « Biosorption of lead (II), Cadmium (II), copper (II) and Nickel (II) by anaerobic granular biomass», *Bioresource Technol*, 97. p 692–700 (2005)
- [87]- **Nursel Pekel, Nurettin Sahiner, Olgun Güven** ; "Development of new chelating hydrogels based on N-vinyl imidazole and acrylonitrile"; Elsevier Science ltd, *Radiation Physics and chemistry* 59, p 485-491, 2000.
- [88]- **Besseling, N. A. M.** *Theory of Hydratation Forces between Surfaces. Langmuir.* 1997, 3, 2113 – 2122.
- [89]- **Bontoux, J.** ; "Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles, eaux usées, eaux de boissons qualité et santé" ; 2ème édition entièrement revue et complétée ; Edition CEBE DOC, Apr, liège, 63 p, 1993.
- [90]- **Tufenkji, N.; Elimelech, M.** Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions. *Langmuir.* 2004, 20, 10818 – 10828

- [91]- **DEJARDINS. R.**, 1997. « le traitement des eaux », 2eme édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal.
- [92]- **Gupta S, Babu BV.** Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem. Eng. J.* 2009;150:352-365.
- [93]- **Jeon C, Park KH.** Adsorption and desorption characteristics of mercury(III) ions using aminated chitosan bread. *Water Res.* 2005;39:3938-3944.
- [94]- **Aldor. I, Fourest. E, Volesky. B.** Desorption of cadmium from algal biosorbent, *Can. J. Chem. Eng.* 73 (1995) 516–522.
- [95]-**Cossich ES, Da Silva EA, Tavares CRG, Cardozo L, Ravagnani TMK** (2004), Biosorption of chromium(III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a Fixed-Bed Column, *Adsorption*, **10(2)**, 129–138.
- [96] - **Bucheli-Witschel et Egli**, 2001.Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids, *FEMS Microbiology Reviews* 25, 69-106.
- [97] - **Wasay S.A. ,Barrington S., Tokunaga S.**, 2001. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns, *Water, Air and Soil Pollution* 127, 301-314.
- [98] - **Tandy S. , Bossart K. , Mueller R. , Ritschel J. , Hauser L. , Schulin R. ,Nowack B.**,2004.Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents, *Environmental Science and Technology* 38, 937-944
- [99] - **Luo C.,Shen Z.,Li X.**, 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTAand EDDS, *Chemosphere* 59, 1-11.
- [100] - **Leštan D. ,Kos B.**, 2005. Soil washing using a biodegradable chelator, dans : Nowack B.,VanBriesen J.M., *ACS Symposium Series* 910, *Biogeochemistry of chelating agents*, OxfordUni. Press, Oxford, pp. 383-397.
- [101] - **Kim C., Lee Y., Ong S.K.**, 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere* 51, 845-853.
- [102]- **Gurses et al.**, 2006. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. *J. Hazard. Mater.* 131
- [103]- **Mohanty. K et al.**, 2005. Removal of Chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with Zinc chloride *Chem. Eng. Sci.* 60, 30- 49.
- [104]- **Hsieh C.T., et Teng, H.**, « Liquid-phase adsorption of phenol onto activated Carbons prepared with different activation levels». *J. Colloid Interf. Sci.*, 230, pp 171 – 175, 2000.

- [105]- **COUGNAUD Anthony, FAUR-BRASQUET Catherine, LE CLOIREC Pierre.** *Modelisation de l'adsorption dynamique de pesticides sur filtre a charbon actif a l'aide de reseaux de neurones*, Ecole des Mines de Nantes,
- [106]- **BRASQUET C., LE CLOIREC P.** (2000), *Experimental data modelling using classical models and neural networks*, *Chemical Engineering Science* , **55** , 2767-2778.
- [107]-**Freundlich, H.** 2000, *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, Germany.
- [108]-**Van Bemmelen J.M.** (1888), *Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption*
- [109]- **Khezami. L, Capart. R,** *Production du charbon actif à partir de bois thermo-compressé et autres déchets végétaux*, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, **90**(2003), 533-540.
- [110]- **Selvi, K., S. Pattabhi et K. Kadirvelu,** *Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon*. *Bioresource Technology*, 2001, **80**, 87-89.
- [111]- **Garg V K, Amita M, Kumar R, Gupta R,** 2004. *Basic dye (Methylene Blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood sawdust*. *Dyes and Pigments*,
- [112]- **Benefield, L.D., Judkins. J.F et Weand. B.L,** 1982, *Process Chemistry for Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ
- [113]- **Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F., Toro, L.,** 2003. « *Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling*». *Chemical Engineering Science* **58**: 4709 – 4717.
- [114]- **Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J.,** 2006. *Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by olive stone waste*. *Separation and Purification Technol.* **50**: 132-140.
- [115]- **Yanru, X. Li., Zhexian xuan, T., Liu, Y., Luo, F.,** 2006. «*Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution*». *Separation and purification Technology*.
- [116]- **Doyurum, S., Celik, A.,** 2006. «*Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake*». *Journal of Hazardous Materials B***138**: 22 – 28.

- [117]- **kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H., et Celik. A.**, 2008. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technol.* 99 : 492-501.
- [118]- **Rajesh, N., Mishra, B. G., Pareek, P. K.**, 2008. «Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complexe on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite – silica gel) column». *Spectrochimica Acta Part A* 69: 612 – 618.
- [119]- **Nuhoglu, Y., Malkoc, E.**, 2008. «The thermodynamic and kinetic studies for environmentalaly friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory». *Bioresource Technology* 100: 2375 – 2380.
- [120]- **Rauf Iftikhar, A., Nawaz Bhatti, H., Asif Hanif, M., Nadeem, R.**, 2008. «Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass». *Journal of Hazardous Materials* 161: 941 – 947.
- [121]- **Teutli-Sequeira, A., Solache-Rios, M., Olguin, M.T.**, 2008. « Influence of Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and NH₄⁺ on the sorption behaviour of Cd²⁺ from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material». *Hydrometallurgy*.
- [122]- **Wang, X. S., Li, Z. Z., Sun, C.**, 2009. «A comparative study of removal of Cu (II) from aqueous solutions by locally low-cost materials : marine macroalgae and agricultural by-products». *Desalination* 235, 146 – 159.
- [123]- **Rifaqat Ali Khan Rao, Moonis Ali Khan**, 2009. «Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetic, thermodynamics and environmental effects». *Physicochemical and Engineering Aspects* 332, 121 – 128.
- [124]- **Li, Q., Chai, L., Yang, Z., Wang, Q.**, 2009. «Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions». *Applied surface science* 255: 4298 – 4303.
- [125]- **Sengil, I. A., Ozacar, M., Turkmenler, H.**, 2009. «Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto volonia tannin resin». *Journal of Hazardous Materials* 162: 1046 – 1052.

- [126]- **Baysal, Z., Cinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., Dogru, M.,** 2009. «Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass». *Journal of Hazardous Materials* 161, 62 – 67.
- [127]- **Badie S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy,** 2002. «Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid». *Microporous Mesoporous Materials* 52, 105 – 117.
- [128]- **Fawzi- Banat, B. Al-bashir, S.Al-Asheh, O. Hayajneh,** Adsorption of phenol by Bentonite Jordan university of Science and Technology, (1999).
- [129]- **Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F.,** 2004. «Role of chemical activation in the development of carbon porosity». *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241, 15 – 25.
- [130]- **Houcine, G., Abdelmottaleb, O.,** 2005. «Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique». *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92.
- [131]- **Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A., Maestri, D. M.,** 2006. «Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells». *Industrial Crops and Products* 23, 23 – 28.
- [132]- **Galiatsatou, P., Metaxas, M., Kasseloui-Rigopoulou, V.,** 2001. « Mesoporous activated carbon from agricultural byproducts». *Mikrochim. Acta* 136, 147 – 152.
- [133]- **Ubago-Petrez, R., Carrasco-Marin, F., Fairen-Jimenez, D., Moreno-Castilla, C.,** 2006. «Granular and monolithic carbons from KOH-activation of olive stones». *Microporous and Mesoporous Materials* 92, 64 – 70.
- [134]- **Redad. Z., Gerente, C., Andres, Y., Le Cloirec, P.,** 2002. «Valorisation d'un sous produit de l'industrie sucrière: mise en oeuvre dans un procédé de traitement d'eaux usées industrielles». *Ecole des Mines de Nantes, GEPEA UMR 6144*. 287p.
- [135]- **Griffon R A., Anna K.AU., Frost R.R.** (1977)- Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. *J. Environ. Sci. Health*, A12(8), 431-449.
- [136]- **Loizidou M., Haralambous K.J., Loukatos A., Dimitrakopoulou D.** (1992)- Natural zeolites and ion exchange behaviour towards chromium. *J. Environ. Sci. Health*, A27(7), 1759-1769.

- [137] *P. Lafrance et M. Mazet, 'Rétention de Substances Humiques sur Charbon Activé en Poudre, Etude de la Modification de Quelques Caractéristiques Physico-Chimiques du Milieu lors de l'Adsorption', Revue Française des Sciences de l'Eau, N°5, pp. 291 - 310, 1986.*
- [138]- **HAMDAOUI O, NAFFRECHOUX E.** - (2007) - Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon. Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. *Journal of Hazardous Materials* doi : 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
- [139]- **Sips, R.J., 1948.** On the structure of a catalyst surface. *Chem. Phys.* 16, 490.
- [140]- **Jin, Y. and K.H. Row,** "Adsorption Isotherm of Ibuprofen with Molecular Imprinted Polymer", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.22, No.2, pp.264-267 (2005).
- [141]- **Karadag D** (2007). Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified
- [142]- **Radke, C. J. and Prausnitz, J. M.** (1972) Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11,445-451.
- [143]- **Kumar and K. Porkodi,** Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 143, Issues 1-2, 8 May 2007, Pages 311-327
- [144]- **Fritz, W. y Schlunder, E.U., 1974.** Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 29, 1279-1282.
- [145]- **Jossens, L., Prausnitz, J.M., Fritz, W., Schlunder, E.U. and Myers, A.L.** (1978) *Chem. Eng. Sci.* 33, 1097.
- [146]- **Kislev.A.V.** vapour adsorption in the formation of adsorbate mol.complexes on the surface. *Kolloid.Zhur.*1958 20 348-388.
- [147]- **HILL.T.L.** Localized and mobile adsorption and absorption. *J. Chem. Phys.*, 1946, 14, 1441.
- [148]- **Fowler, R.H. and E.A. Guggenheim,** 1965. *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [149]- **TIEN C.** (1994), *Adsorption calculations and modelling*, Butterworth – Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA, USA.
- [150]- **Murali.V., and Aylmore, L.A.G.** (1983). Competitive adsorption during solute transport in soils.1. Mathematical models *Soil Sci.*135, 143-150.
- [151] **Baral, S. S.; Dasa, S. N.; Rath, P.,** (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust., *Biochem. Eng. J.*, 31 (3), 216–222.

- [152] - **Achraf C., Jacques B., Kacemi Kacem E. L., and Bouchaib M. A.**, “Comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite”, *J. Hazardous Mater.*, vol. 95 (1–2), vol. 29–46, Nov. 11, 2002.
- [153] - **Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. (2001)**- Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto expanded perlite. *The I.J of Environmental Studies*, 4, 1097-1104.
- [154] - **Ramos R.L., Martinez A.J., Guerrero-Coronado R. M. (1994)**- Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon. *Water Science and Technology*, 30(9), 191–197.
- [155]- **Hameed.B. H**, 2009. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 344–350.
- [156]- **Langmuir, I.**, 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids., *Am.J. Chem.Soc.*, 38: 2221-2295.
- [157] - **Kim C., Lee Y., Ong S.K.**, 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils, *Chemosphere* 51, 845-853.
- [158]- **Temkin, M.J., Pyzhev, V.**, 1940. Recent modifications to langmuir isotherms., *Acta physiochim USSR.*, 12: 217-225.
- [159]- **Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V.**, (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl.Akad. Nauk Sssr*, 55: 327-329.
- [160]- **Axtell.N. R, Sternberg.S.P.K, Claussen.K**, 'Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*', *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 41–48.
- [161] - **Urano, K., Tachikawa, H.**, Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by new adsorbent-2 Adsorption rates and breakthrough curves. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 1991, 30, 1897-1899.
- [162]- **Hameed.B. H**, 2009. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 344–350.
- [163] - **Li, Q.; Zhai, J.; Zhang, W.; Wang, M.; Zhou, J.**, (2007). Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk., *J. hazard. Mater.*, 144 (1), 163-167.
- [164] **Han.R, Zhang.J, Zou. W, Xiao. H, Shi, L.Hongmin** .Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B133, p. 262–268 (2006)
- [165]- **Vijayaraghavan. K, Jegan. J. B, Palanivelu. K, Velan. M.** Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, 60, p. 419–426. (2005).