

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'hamed Bougara de BOUMERDES

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire Présenté
Pour L'Obtention Du Diplôme De Master
En Chimie Analytique

Réalisé par :
Mlle BADACHE Mouni
Mlle GUERGOUR Sara Nassika

**Caractérisation et application des nanomatériaux pour la décontamination
des eaux chargées en chrome : Modélisation par plan d'expérience**

Les membres du jury :

M BOUZID	Président	UMBB - Boumerdes
Mme DIB	Examinatrice	UMBB - Boumerdes
Mme SAADI	Examinatrice	UMBB – Boumerdes
Mme HAMMADOU	Promotrice	UMBB - Boumerdes

Année Universitaire 2021 – 2022

Table des matières

Chapitre I : Pollution des eaux par les métaux lourds	8
I.1 Introduction	8
I.2 Origines des eaux usées	8
I.2.1 Les eaux usées domestiques	8
I.3 Différents type de polluant	8
I.3.1 Polluants inorganiques.....	9
I.4 Conséquences de la pollution par les métaux lourds.....	10
I.4.1 Conséquence sur la santé.....	11
I.4.2 Conséquences sur l'environnement	11
I.5 Traitements physicochimiques des eaux.....	13
I.5.1 Prétraitement	13
I.5.2 Traitement primaire.....	13
I.5.3 Traitement secondaire	14
I.5.4 Traitement tertiaire	15
I.5.5 Traitement biologique.....	15
I.6 Généralité sur Le chrome	16
I.6.1 Historique	16
I.6.2 Propriétés chimique et physique.....	16
I.6.3 Etats d'oxydation	18
I.6.4 Abondance du chrome (VI) dans la nature.....	20
I.6.5 Toxicité du chrome	21
I.6.6 Les procédés d'élimination du chrome (VI).....	21
I.6.8 Domaines d'application du chrome (VI).....	26
I.7 Conclusion.....	26
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les nanostructures carbonées	27
II.1. Introduction	27
II.2. Phénomène de l'adsorption.....	27
II.2.1. Adsorption Physique	28
II.2.2. Adsorption Chimique	28
II.2.3 Mécanisme de l'adsorption	29
II.2.4 Facteurs influençant l'adsorption	30
II.2.5 Capacité d'adsorption	31
II.2.6 Matériaux adsorbants	32
II. 3 Modèles d'adsorption	33

II.3.1 Les modelés cinétiques d'adsorption.....	33
II.3.2 Modèles d'isothermes d'adsorption.....	35
II.4 Adsorption sur des nanostructures de carbone.....	42
II.4.1 Formes allotropiques du carbone.....	43
II.4.2 Méthodes de synthèse.....	47
II.4.3 Purification des nanomatériaux de carbone.....	48
II.4.4 Propriétés et Applications des NTC et NSC.....	48
Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales.....	49
III.1 Introduction.....	50
III.2 Présentation du lieu de stage.....	50
III.3 Réactifs, matériels et techniques d'analyse.....	51
III 3.1 Réactifs chimiques.....	51
III.3.2 Appareils et instruments de mesure.....	51
III.3.3 Techniques de caractérisation.....	51
III.3.3.2 Spectrophotométrie ultraviolet/visible.....	52
III.3.3.6 Fluorescence X.....	56
III.3.3.7 Mesure de la surface spécifique (BET).....	56
III.3.3.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	57
III.3.3.9 Microscopie à balayage.....	58
III.4 Protocoles expérimentaux.....	59
III.4.1 Synthèse des nanostructures de carbone.....	59
III.4.1.1 Détermination des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant.....	59
III.4.2 Tests d'adsorption.....	60
III.5 Conclusion.....	63
Chapitre IV : Résultats et Discussions.....	64
IV.1 Introduction.....	64
IV.2 Caractérisation des nanostructures de carbone.....	64
IV.2.1 Propriétés physico-chimiques des nanosphères de carbone.....	64
IV.2.2 Analyse par granulométrie laser.....	65
IV.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	66
IV.2 .4 Analyse par diffraction des rayons X « RX ».....	66
IV.2.5 Analyse par fluorescence des rayons X (FX).....	68
IV.2.6 Analyse microscopique.....	69
IV.2.7 Analyse par EDAX-APEX.....	70
IV.2.8 Analyse BET.....	70

IV.3 Optimisation de l'adsorption du chrome sur les nanosphères	71
IV.3.1 Effet de la concentration initiale en chrome.....	71
IV.3.2 Effet de la quantité d'adsorbant.....	72
IV.3.3 Effet de la température.....	72
IV.3.4 Effet du pH	73
IV.3.5 Effet du temps de contact.....	73
IV.4 Caractérisation des nanosphères de carbone après adsorption par le microscope électronique à balayage (MEB)	74
IV.5 Analyse par EDAX après adsorption	75
IV. 6 Conclusion.....	75
Chapitre V : Optimisation du procédé d'adsorption du chrome via nanosphères de carbone	76
V.1 Introduction	76
V.2 Méthodologie du travail par MRE	76
V. 3 Les plans de surface de réponse	79
V. 3.1 Modèle mathématique	80
V.3.2 Matrices d'expériences.....	81
V.3.3 Points au centre du domaine	81
V.3.4 Isovariance par rotation.....	81
V.4 Plan d'expériences.....	82
V. 4.1 La sélection des facteurs influents la réponse et de leurs domaines d'études.....	82
V.4.2 Le choix de plan d'expérimentation et la réalisation des expériences.....	82
V. 5 Analyse statistique et optimisation	84
V.5.1 Analyse de variance	84
V.5.2 Vérification de l'adéquation du modèle	85
V.5.3 Génération d'équation du modèle de régression polynomiale	87
V.5.4 Représentation graphique du modèle.....	88
V.5.5 Optimisation.....	89
V.6 Conclusion.....	90
Conclusion Générale	91
Références bibliographiques	93

Dédicace

Me voilà à la fin d'une étape de ma vie, je fini mon mémoire de Master. Mais c'est aussi le commencement d'une autre étape et c'est dans ces moments-là de la vie qu'on doit penser aux personnes qui ont toujours été présentes pour nous soutenir et nous aimer. J'aimerai donc dédier ce modeste travail à ces gens-là, si chers et si précieux d'abord, à mes parents MOHAMED et AMEL, ces deux êtres si merveilleux qui m'ont donné la vie et surtout m'ont appris à l'affronter, je vous dis merci de n'avoir jamais cessé de croire en moi, de m'encourager et de m'aimer autant. Merci pour tous les sacrifices que vous faites quotidiennement pour moi.

A mes sœurs chéries SAADA, ELINE et SOFIA et mes frères CHAHINE,
CHAKIB et SAFOUANE pour leur amour et leur soutien.

J'aimerai aussi dédier ce travail à mon binôme qui m'a accompagnée tout au long de ces années d'études MOUNI.

A tous les bons moments partagés ensemble.

SARA

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents, qui m'ont poussé et motivé dans mes études, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mon frère, Yacine, ta bonté et tes encouragements ont été pour moi l'exemple de persévérance. Je trouve en toi le conseil d'un frère et le soutien d'un ami.

A Maminou, je profite de la présente occasion pour te remercier pour tout le soutien, la sympathie et l'amour que tu m'accordes. Que Dieu le tout puissant te comble de santé, de bonheur et te prouve une longue vie pleine de joie.

A ma meilleure amie, Lydia, en souvenir des moments heureux passés ensemble, avec mes vœux sincères de réussite, bonheur, santé et de prospérité.

A mon binôme, Sara, qui m'a accompagnée tout au long de ces années d'études. A tous les bons moments partagés ensemble.

A l'amour de ma vie, Adlene, je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux. Je te dédie ce travail avec mes vœux de réussite, de prospérité et de bonheur.

MOUNI

Remerciements

Nos vifs remerciements sont adressés à Madame S. Hammadou notre promotrice à l'UMBB, pour nous avoir guidés et soutenues dans l'élaboration de ce travail et pour la grande confiance qu'elle nous a accordé ainsi que son attention remarquable, ses conseils avisés, son aide précieuse et sa gentillesse. Grâce à elle nous avons pu bénéficier d'une belle expérience.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des enseignants du Département de chimie, ainsi qu'à BECHARI CHAHIRA pour son aide, son encouragement sans faille et ses précieux conseils.

On adresse également nos sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire au département de chimie UMBB, plus particulièrement à FARIDA MESTIFA et KARIM pour leur précieuse aide, leur accueil, leur sympathie et tous les moments passés ensemble.

Je prie les membres du jury de trouver ici le témoignage de notre reconnaissance et nos remerciements pour avoir bien voulu accorder leurs temps précieux pour expertiser et juger notre travail ;

Tant de personnes nous ont aidés à achever ce travail, nous souhaitons leur montrer notre reconnaissance ici ;

Introduction générale :

Les métaux lourds et plus particulièrement le Chrome, fait partie de ces substances qui ont fait leurs apparitions, en raison de nombreuses activités industrielles, à des concentrations anormalement élevées dans l'environnement. Son impact a eu pour conséquence un désordre environnemental engendrant un grand problème de pollution, surtout avec l'augmentation de la demande en eau, notamment dans le secteur agricole, de l'industrie et domestique qui consomment respectivement 70, 22 et 8% [1] de l'eau douce disponible, ce qui génèrent de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants, tels que les colorants et les métaux lourds, qui sont connus pour ne pas être biodégradables, et particulièrement nocifs pour l'être humain et l'environnement.

Face aux risques que présentent ces polluants, des normes et réglementations ont été mises en place pour assurer la protection de la santé publique et la survie de notre planète. Pour ce faire, de nombreuses méthodes et techniques de dépollutions ont été développées au cours de ces dernières années. Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques; parmi eux les procédés d'adsorptions, qui sont les plus attractifs et les plus utilisés en raison de leurs efficacités, sélectivités et leurs coût de revient faible. L'utilisation de charbons actifs comme adsorbants, présente un intérêt certain dans le traitement des eaux usées, grâce à sa disponibilité dans la nature, la rapidité de sa cinétique et sa surface spécifique élevée...etc.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'élimination du chrome, par des nanosphères de carbone issus d'une matière première (condensat) localement et largement disponible en Algérie produite du traitement de pétrole et gaz afin de décontaminer des solutions chargées en chrome. L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité des nouveaux nanomatériaux, dont les éléments nanostructure, elle est question d'actualité en ce moment vis-à-vis l'élimination de différents polluants présents dans l'environnement. Les recherches menées dans ce mémoire s'inscrivent dans ce contexte et visent à éliminer le chrome de solutions aqueuses via adsorption sur nanosphères de carbone.

Ce mémoire s'articule autour de deux grands volets :

- Le premier volet comporte deux chapitres qui présentent une synthèse bibliographique concernant la pollution par des composés organiques et inorganiques, ainsi que les différentes techniques de décontaminations dont l'adsorption aura un intérêt particulier.
- Le deuxième volet présentera les différentes méthodes expérimentales réalisées au laboratoire, compléter par la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.
- Ce manuscrit sera clôturé par une conclusion et des perspectives.

Chapitre I : Pollution des eaux par les métaux lourds

I.1 Introduction

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique ou de natures métalliques présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants, ou enfin, d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées, à savoir la précipitation, l'électrocoagulation et l'adsorption, sachant que cette dernière technique est très sollicitée.

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur l'origine de la pollution des eaux, les différents traitements réalisés en cas des eaux chargées en chrome.

I.2 Origines des eaux usées

Les eaux usées sont parfois qualifiées d'eaux grises lorsqu'il s'agit d'eaux peu chargées en matières polluantes, par exemple des eaux d'origine domestique résultant du lavage de la vaisselle ou des mains, des bains ou des douches. On parle d'eaux noires lorsqu'elles contiennent diverses substances plus polluantes ou plus difficiles à éliminer tels que des matières fécales ou tout type de sous-produit industriel. Suivant l'origine et la qualité de substances polluantes.

I.2.1 Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisse appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires [1]. Les eaux usées sont classées en eaux usées industrielles, eaux agricoles et en eaux pluviales.

I.3 Différents type de polluant

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution

chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [2]. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines. (Figure I.1).

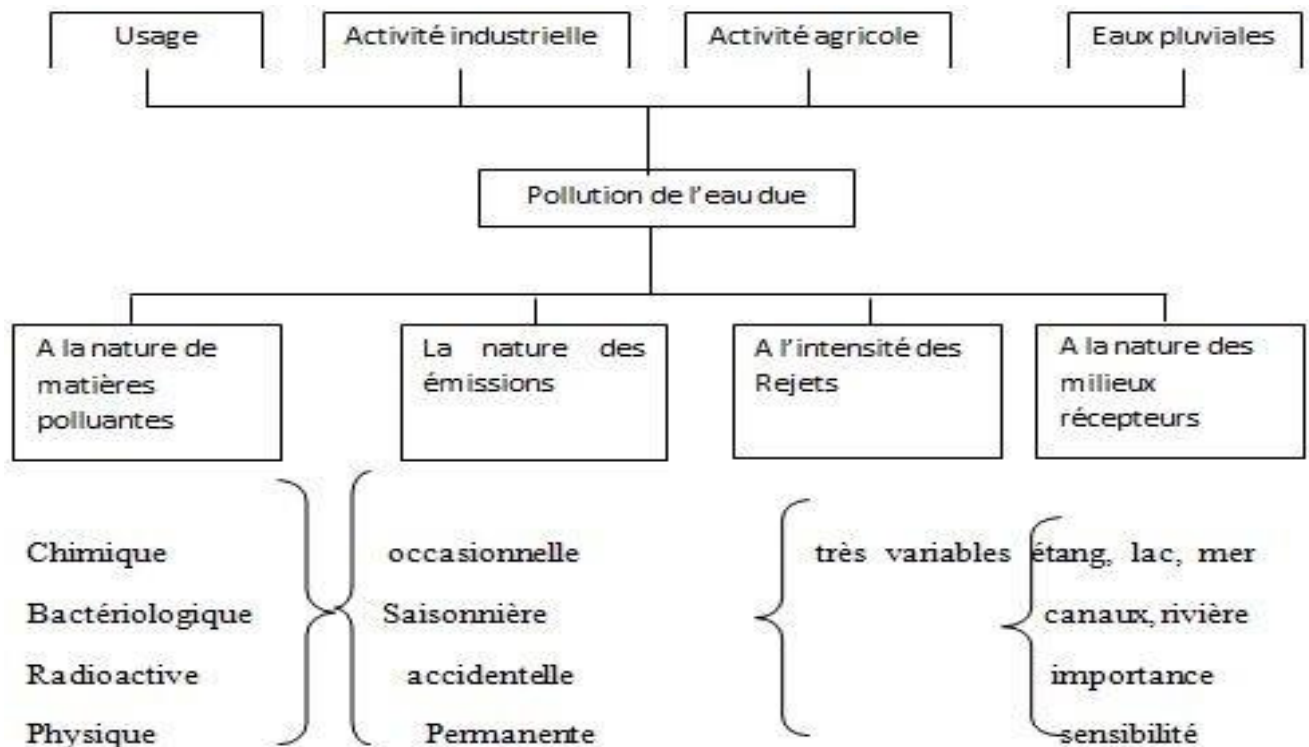


Figure I.1 : nature de la pollution des eaux.

On distingue généralement trois grands groupes de polluants : inorganiques, organométalliques et organiques.

I.3.1 Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De

nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [3]. Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes.

I.3.2 Les polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [4]

I.3.3 Les polluants organométalliques

Les polluants organométalliques sont des molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique (méthylmercure). Les grandes familles sont les organostanniques, les organomagnésiens, les organolithiens, les organocuivreux et cuprates, les organozinciques et les organomercuriels.

I.4 Conséquences de la pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- ✓ Tout métal ayant une densité supérieure à 5g/cm^3 .

- ✓ Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$). Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Néanmoins, certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles. Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc. Les métaux lourds ont un fort caractère bioaccumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme. Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité [5] est le suivant : $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{6+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

I.4.1 Conséquence sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont nombreux à savoir : l'irritabilité, la peur, la nervosité, l'inquiétude, l'instabilité émotionnelle, la perte de confiance, la timidité (symptôme principal chez les adolescents), l'indécision, la perte de la mémoire immédiate et toutes les sortes d'insomnie dépression ainsi que le fourmillement des mains, sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs et léger tremblement des mains. On peut encore citer, le saignement des gencives, les abcès buccaux, les vertiges, le sifflement dans les oreilles, les troubles de l'audition et les difficultés oculaires. Il peut y apparaître des allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait, des coliques et même des arythmies cardiaques dues aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque.

I.4.2 Conséquences sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles.

Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS. Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (voir tableau I.2), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie ainsi que la circulation routière génère des pollutions au plomb et zinc.

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [6]

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu,
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn,
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

I.5 Traitements physicochimiques des eaux

I.5.1 Prétraitement

Le prétraitement est conçu pour éliminer les éléments les plus rugueux qui pourraient interférer avec le traitement ultérieur et endommager l'équipement. Il s'agit des encombrants (tamisage), des sables et graviers (sablage) et des graisses (dégraissage graisse) [7].

- **Dégrillage** : Au cours du dégrillage, les eaux usées passent au travers d'une grille dont les barreaux, plus ou moins espacés, retiennent les matières les plus volumineuses. Ces éléments sont ensuite éliminés avec les ordures ménagères. [8]
- **Tamisage** : Le tamisage, qui utilise des grilles dont l'espacement est plus réduit, peut compléter cette phase de prétraitement. Cependant, il génère beaucoup plus de déchets [9].
- **Dessablage** : Le dessablage débarrasse les eaux usées des sables et des graviers par sédimentation. L'écoulement de l'eau à une vitesse réduite dans un bassin appelé "dessaleur" entraîne leur dépôt au fond de l'ouvrage. Ces particules sont ensuite aspirées par une pompe. Les sables récupérés sont essorés, puis lavés avant d'être soit envoyés en décharge, soit réutilisés, selon la qualité du lavage [9].
- **Dégraissage, déshuilage** : Le dessablage élimine le sable et le gravier des eaux usées par sédimentation. L'eau s'écoule à débit réduit dans des bassins appelés « dessaleurs », provoquant leur dépôt au fond des ouvrages. Ces particules sont ensuite pompées. Le sable récupéré est essoré et lavé avant d'être envoyé en décharge ou réutilisé, selon la qualité du lavage [9].

I.5.2 Traitement primaire

Le traitement "primaire" utilise des processus physiques de décantation et est moins susceptible d'être accompagné de processus physico-chimiques tels que la coagulation et la floculation. Ces traitements permettent d'éliminer 50 à 60 % des matières en suspension, mais sont souvent insuffisants pour répondre aux exigences de décontamination de la réglementation en vigueur. Jusqu'à 90 % des solides en suspension peuvent être éliminés par coagulation et floculation dans des bassins de décantation stratifiés. Les matières solides se déposent au fond d'un ouvrage appelé "décanteur" pour former des "boues primaires". Ce dernier est récupéré par un système de raclage. Ce traitement élimine 50 à 55 % des matières en suspension et réduit la DBO et la DCO d'environ 30 %. [10].

I.5.3 Traitement secondaire

- **Décantation :** Les eaux usées prétraitées contiennent encore des minéraux sédimentaires et de la matière organique, de sorte que la sédimentation est la séparation des deux phases par gravité et peut également être classée comme un processus mécanique. Le but de la décantation est de : éliminer la majeure partie de la contamination organique, réduire la charge sur tout traitement biologique, réduire le risque de colmatage [11].
- **Filtration :** C'est un procédé d'épuration des eaux usées pour consiste à insuffler de l'air sous pression pour faire remonter à la surface des espèces présentes sous formes colloïdales ou en suspension. Cette séparation qui peut être précédée par une coagulation est souvent facilitée par l'addition des produits tensioactifs. La filtration sert à séparer les matières en suspension du liquide par passage à travers une membrane ou un lit de matériaux granulaires qui retient les impuretés et laisse passer le liquide seul (filtrat) [11].
- **Coagulation- Floculation :** Certaines sources industrielles de polluants de l'eau se présentent sous la forme de suspensions colloïdales de petite taille de particules. Plus leur taille est petite, plus la force répulsive est importante, avec des tailles comprises entre 0,001 et 2 μ donnant des suspensions dites colloïdales stables non décantantes. La coagulation consiste à introduire dans l'effluent à traiter des produits généralement chargés négativement capables d'expulser des colloïdes, perturbant ainsi l'équilibre électrocinétique des particules en suspension. Il s'agit de neutraliser voire d'inverser la charge superficielle des matières en suspension. D'autre part, la floculation est l'agglomération de colloïdes expulsant, qui est le résultat d'une série de collisions successives favorisées par l'agitation mécanique. Ainsi, un floculant est un composé à effet pont entre les particules, qui améliore la vitesse de formation, la cohésion et la densité des floes. [11].
- **Flottation :** La flottation se trouve là où la décantation classique ne suffit plus. C'est le cas lorsque la différence de densité entre le solide et le fluide est faible. Avec la décantation inverse, la flottation sépare les solides en suspension (généralement finement dispersés dans l'eau) collectés à la surface libre de l'équipement, en utilisant la capacité de ce dernier à se fixer sur des bulles d'air de petite taille (généralement "l'air"), ce qui donne-t-il ont un aspect plus léger densité que le milieu [11].

I.5.4 Traitement tertiaire

- **Neutralisa :** Les effluents de certaines industries présentent des valeurs de pH incompatibles avec les normes de rejets dans le milieu naturel. En effet, la vie de ces milieux est comprise pour des $\text{pH} > 5,5$ et $\text{pH} < 8$. Si l'on se trouve à l'extérieur de la fourchette des valeurs fixées par législation ($5,5 < \text{pH} < 8,5$) il est nécessaire de procéder à une neutralisation au moyen de réactifs acides ou basiques [12].
- **Précipitation :** C'est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus des souvent minéraux présents dans les eaux usées. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant en veillant à satisfaire les conditions physicochimiques conduisant à une précipitation optimale. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des impuretés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité [12].
- **Oxydoréduction :** Les eaux résiduaires peuvent contenir des oxydants ou des réducteurs et des traitements oxydo-réducteurs peuvent alors être envisagés pour la dépollution. Les oxydants classiques utilisés pour les traitements des eaux sont : L'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes minéraux ou organiques et leurs sels [13].
- **Echange d'ions :** L'échange d'ions sur des résines constituées d'une charpente macromoléculaire tridimensionnelles présentant des groupes actifs ionisables pouvant échanger leurs contre ions avec ceux de la solution à traiter [13].
- **Désinfection :** La désinfection est l'opération par laquelle on détruit les germes pathogènes contenus dans les eaux usées industrielle par action directe d'un rayonnement UV ou de la température ou par action d'agent chimique tels que KMnO_4 , H_2O_2 , O_3 , [13].

I.5.5 Traitement biologique

L'épuration biologique s'applique aux composés oxydables qui, en solution ou en suspension, constituent souvent une part importante de la pollution des eaux. Les matières oxydables biodégradables sont celles qui peuvent être éliminées par les micro-organismes utilisés comme aliments. Ils sont finalement convertis en composants cellulaires et en déchets gazeux dissous ou solides. L'importance quantitative de ces matériaux est mesurée par la demande biochimique en oxygène (DBO), qui est la quantité d'oxygène nécessaire à la biodégradation des matériaux en acier inoxydable d'origine organique dans les eaux usées. Cette consommation d'oxygène est mesurée en cinq jours, puis on dit DBO5 [14].

I.6 Généralité sur Le chrome

Le chrome est un métal naturel largement présent dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes (CrO_3 , FeO), PbCrO_4 et FeCr_2O_4 . À la fin du XVIII^e siècle, le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin l'a découvert dans un minerai de plomb appelé crocoïte ou chromate de plomb PbCrO_4 en Sibérie (Russie) [15]. Il existe sous deux formes : trivalent ou Cr(III) et hexavalent ou Cr(VI) . La majeure partie du chrome provient des minerais, dont le plus important et le plus abondant dans la croûte terrestre est la chromite ferreuse FeCr_2O_4 , qui existe sous forme trivalente. Le nom chrome tire son nom du mot grec "chroma", qui signifie couleur, qui était alors attribué à la splendide variété de ses composés [16,17]. Il fait partie du groupe chimique VI_B comprenant également le molybdène et le tungstène qui se caractérisent par des corps simples métalliques qui ont des points de fusion élevés, des pressions de vapeur parmi les plus basses, des faibles coefficients de dilatation thermique. Il se forme sur leur surface, à température ambiante, une couche d'oxyde protectrice entravant souvent les réactions chimiques destructrices. Toutes ces propriétés physiques et chimiques font du chrome l'un des métaux le plus utilisé dans l'industrie [18].

I.6.1 Historique

Le chrome a été découvert par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin en 1797. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (chroma en grec signifie couleur). Il est trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeOCr_2O_3), la chromitite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$) et la crocitite (PbCrO_4) [19]. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement exploité dans diverses applications industrielles utilisant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes [20]. Au vu de son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé de par le monde, par conséquent d'importantes quantités de déchets chromés sont produites chaque année et rejetées dans l'environnement [21].

I.6.2 Propriétés chimique et physique

Le chrome, de symbole chimique Cr , est le 24^{ème} élément dans le tableau périodique de Mendeleïev et se situe entre le vanadium et le manganèse. Le chrome est un métal dur, blanc

grisâtre. Il détient les propriétés d'un métal de transition de la première série (groupe VIB). Il a un poids atomique de 51,9961 u.m.a. une densité de 7,14, un point de fusion élevé de 1900°C, un point d'ébullition de 2642 °C, une dilatation thermique modérée et une structure cristalline cubique stable [22]. Comme tous les éléments de transition, Le chrome peut compter plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm). Les traces de chrome présentes dans les minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [23]. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO₃ concentré ou dilué. [24] Le tableau suivant présente les propriétés physiques du chrome.

Tableau I.3 : Propriétés physiques du chrome [25]

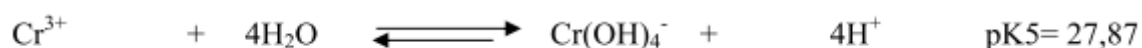
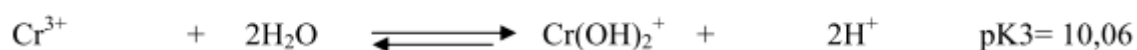
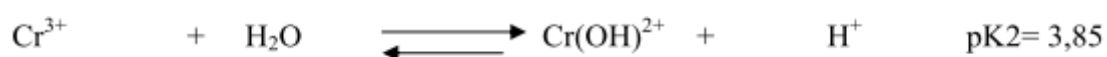
État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1 875 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol ⁻¹
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

I.6.3 Etats d'oxydation

L'isotope du chrome le plus abondant est le ^{52}Cr . 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.

a) Chrome trivalent Cr(III)

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes : $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être schématisés comme suit :



Le Cr(III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés. Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr(III) dans les eaux. La présence, la concentration et la forme de Cr(III) dans l'environnement dépendent de divers processus physiques : l'hydrolyse, la complexation, les réactions redox et l'adsorption.

A partir de ces équilibres et des valeurs des constantes correspondantes, le diagramme de distribution des espèces du Cr(III), en solution aqueuse, en fonction du Ph est présenté sur la figure suivante :

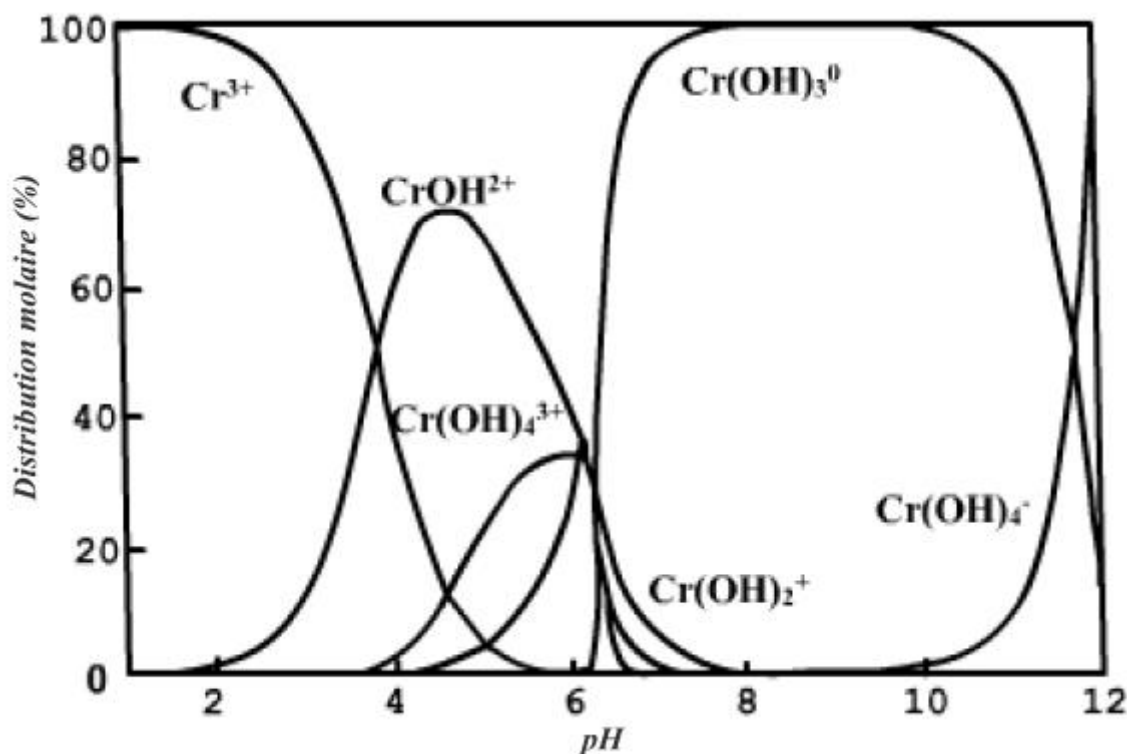


Figure I.1 : diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.

b) Chrome hexavalent Cr(VI)

Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [26]. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions. Son diagramme de prédominance et de distribution est représenté sur la figure I.2. La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (E et pH). 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). 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. 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 :

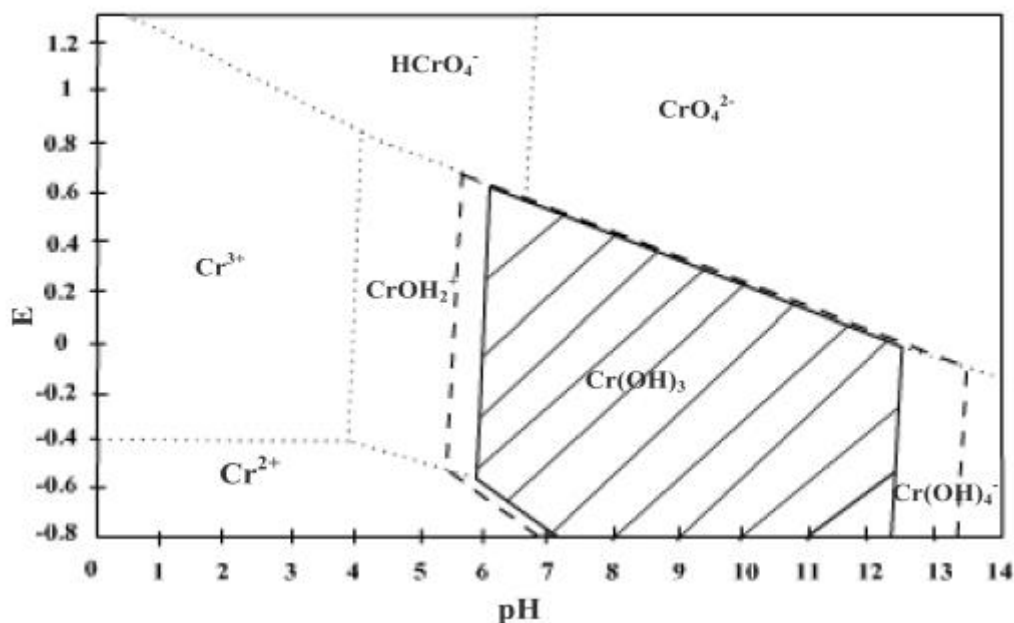
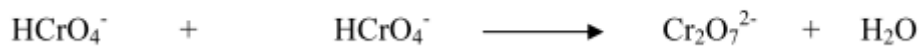


Figure I.2 : diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$.

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 [27]. La formation de ces produits permet le maintien de concentrations peu élevées en chromates dissous dans l'aquifère.

I.6.4 Abondance du chrome (VI) dans la nature

Le chrome occupe le 21ème rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. La concentration moyenne du chrome dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), le chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), chromate de sodium (Na_2CrO_4), chromate de strontium (SrCrO_4) et chromate de zinc (ZnCrO_4). Seul le minerai contenant plus de 40 % d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) peut être exploité industriellement. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert. Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie sous forme ionique (HCrO_4^- et CrO_4^{2-}).

I.6.5 Toxicité du chrome

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 [28]. 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 [29]. Généralement, la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg après ingestion, les premiers signes d'une gastroentrite hémorragique apparaissent, suivis 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 [30]. La CL 50 (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50 % de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg/Kg et est de 11 mg/Kg chez le lapin [31].

I.6.6 Les procédés d'élimination du chrome (VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été appliqués pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- ✓ Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- ✓ Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- ✓ Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- ✓ Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

I.6.6.1 Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont de plus en plus utilisés dans divers domaines tels que l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Nous distinguons trois groupes de processus en fonction de la nature de la force de transport de matière. Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit

de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration. Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse. Les procédés de dialyse, dans lequel la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Cette catégorie de procédés n'a jamais été testée pour l'élimination du chrome. Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- ✓ Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- ✓ La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- ✓ La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 m s⁻¹), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée.

I.6.6.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant du chrome (VI) comporte deux types : la première extraction liquide/liquide par solvant et extraction à membrane liquide.

- **Extraction liquide-liquide** : Un certain nombre d'extractants ont été utilisés pour l'extraction et l'élimination du chrome (VI) tels que le diéthyléther, l'isobutyl cétone, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butylphosphate (TBP), l'amine tertiaire Alamine, l'amine quaternaire (Aliquat) et l'oxyde de phosphine (Cyanex). Le méthylviolet et le diantipyrylméthane ont été également utilisés pour extraire le chrome (VI) quantitativement. [32].
- **Membrane liquide** : une membrane liquide est un système dans lequel la phase organique (non miscible à l'eau) est constituée d'un support dissous dans un diluant organique, séparant deux phases liquides aqueuses homogènes appelées phases source et puits. L'utilisation de membranes liquides pour séparer et récupérer le chrome (VI) a suscité l'intérêt ces dernières années, grâce à ses propriétés très favorable³⁰, telles que sa récupération du métal, la disponibilité commerciale d'extracteurs sélectifs, [33] etc. Ces dernières années, des progrès

significatifs ont été réalisés dans l'application des membranes liquides au niveau industriel.

I.6.6.3 Procédés d'échange d'ions

Ces procédés consistent à faire passer la solution à traiter sur un matériau susceptible d'échanger un ion (le plus fréquemment Na^+ ou H^+) avec le cation polluant. Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Le traitement des eaux par échange d'ions s'applique bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [34,35], mais il présente un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes à traiter sont importants et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé. Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants lignocellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz traitées par l'épichlorhydrine et l'hydroxyde de sodium [36] ou par l'acide tartrique [37].

I.6.6.4 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est exécutée à l'aide d'électrodes en aluminium ou en fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet de libérer des ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}) par oxydation à l'anode et des ions hydroxydes à la cathode. La formation d'hydroxydes métalliques $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$ favorise la formation de floccs. Ces groupements OH-hydroxyles acquiescent également la formation d'hydroxydes métalliques ($\text{M}(\text{OH})_n$) avec les ions métalliques (Mn^+) contenus dans la solution à traiter. En traitement de surface, la technologie peut être utilisée dans les eaux de rinçage, les bains de passivation et les bains de dépôt électrolytique après dégraissage ou décapage. L'un des avantages de cette technologie est la réduction des coûts d'exploitation par rapport aux procédés traditionnels qui nécessitent des ajouts périodiques de réactifs.

I.6.6.5 Précipitation chimique

La précipitation s'effectue en deux étapes [38,39]

- ✓ La première consiste à réduire le Cr (VI) en Cr (III), qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le Cr (VI). La réduction du Cr (VI) se déroule habituellement dans des conditions acides (pH 2-3).
- ✓ La deuxième correspond à la précipitation du Cr (III) dans un domaine de pH basique 8-10 pour former l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

I.6.6.6 Précipitation électrochimique

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. Les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de chrome résiduel est inférieure à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [40]. Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

I.6.6.7 Bio- réduction par les bactéries

La première étude sur la réduction du chrome (VI) par une culture bactérienne a été décrite en 1977 par Romanenko et Koren'kov. La souche isolée a été classée comme étant un *Pseudomonas dechromaticans*. Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés aux nombreuses autres bactéries, capables de réduire le chrome hexavalent [41], et proposent des techniques utilisant ces bactéries réductrices de chrome pour le traitement des effluents liquides, et plus récemment des sols pollués [42]. Le principal centre de recherche, pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réacteurs, où se déroulerait une phase de réduction du Cr(VI) par des bactéries immobilisées sur des surfaces, suivie d'une phase de décantation ou de filtration des précipitants de chrome trivalent. Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et de ne pas nécessiter de réactifs chimiques. L'inconvénient majeur est l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants). De plus, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir rigueur de la complexité de sa matrice et de sa diversité. Il est impossible de prévoir le comportement d'une souche bactérienne vivante dans ce type de milieu, dont les paramètres sont difficilement maîtrisables (pH, granulométrie, porosité, potentiel redox, taux d'oxygène, taux de matières organiques, autres polluants...). La réduction directe du chrome hexavalent par les bactéries, représentent un mécanisme naturel, potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés par du chrome.

I.6.7.8 Bio-sorption et Bio-remédiation

La découverte d'organismes pouvant utiliser le chrome et le rendre moins toxique a ouvert la voie à la mise au point de procédés de bio-remédiation notamment pour le traitement des effluents liquides. Pour que ces processus biologiques s'établissent, les organismes requièrent la présence de sels minéraux en tant que nutriments, de sources de carbone, d'azote et de phosphore pour leur métabolisme énergétique. D'autres facteurs comme la température, le pH, etc... ont une influence sur l'efficacité de ces processus.

Les procédés de bioaccumulation (biosorption) ont d'autres avantages comparés aux méthodes conventionnelles :

- Ils ne produisent pas des boues chimiques.
- Ils peuvent être très sélectifs et plus efficaces et faciles à manipuler.
- Ils sont aussi efficaces pour le traitement de grands volumes d'eaux usées contenant de faibles concentrations polluantes que pour le traitement de petits volumes d'eaux usées.

I.6.7.9 Adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption

²²²applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir :

- ✓ La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- ✓ La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange

I.6.8 Domaines d'application du chrome (VI)

Le chrome est l'un des métaux les plus largement exploités dans l'industrie en raison de sa solidité, sa dureté et sa résistance à sa corrosion qui le caractérisent. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, entièrement solubles, sont utilisés dans les industries du tannage, de la peinture et la teinture, des explosifs, de la céramique, du traitement du bois et du papier. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants dans la teinture, la céramique, la verrerie et la photographie. Cependant, un stockage insuffisant et des défauts de structure sont responsables de graves pollutions industrielles. Les sols sont les plus touchés, libérant 900 tonnes de chrome par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui en récupèrent environ 140 tonnes par an, et l'atmosphère qui en récupère 30 tonnes par an. Le chrome est largement utilisé dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome tel que l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est également utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de four, de mortiers et de produits moulés, ainsi que de matériaux de revêtement pour fermer les trous d'air et relier les briques de four. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr (VI), le contrôle de la corrosion Cr (III), le tannage Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr (VI) et la production de pigments Cr (VI) et Cr (III).

I.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 l'adsorption sur des matériaux à base de carbone. Dans la première partie de ce chapitre nous avons présenté les propriétés physicochimiques du chrome, ses principaux domaines d'application ainsi que les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques. Ensuite nous avons décrit de façon succincte les différents procédés de récupération du chrome tout en détaillant la description du procédé d'adsorption qui fait l'objet de notre étude. Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption du chrome sur les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude, il est nécessaire de caractériser ces adsorbants ainsi que déterminer les différents paramètres influençant sur l'élimination et l'extraction du chrome (VI).

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les nanostructures carbonées

II.1. Introduction

Ce chapitre constitue une seconde partie bibliographique exclusivement consacrée à la notion de l'adsorption. Il a pour objectif de décrire en détail les principes et les bases de l'adsorption des gaz sur les solides carbonés à surfaces uniformes. En particulier, il sera fait état de l'avancement des recherches concernant le phénomène d'adsorption et l'adsorption sur les nanostructures de carbone. Ces données bibliographiques seront nécessaires à la compréhension des résultats exposés au chapitre expérimentale de ce manuscrit.

II.2. Phénomène de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène très général qui peut être décrit comme l'accumulation d'une substance se produisant à l'interface entre deux phases, le plus souvent entre un solide et un fluide. Autrement dit, L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant ,donc tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbat. Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser à la fin du 19ème siècle pour indiquer qu'il s'agit d'un phénomène localisé sur une surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui correspond à l'accumulation d'une substance dans la masse du solide. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [43].

L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques ou inorganique non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau. [44]

On distingue deux types d'adsorption, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

II.2.1. Adsorption Physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible, peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches. [45]

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide,
- la diminution de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température,
- ✓ une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- ✓ l'énergie d'interaction est faible (jusqu'à 50 kJ), il n'y a pas formation de liaisons chimiques

II.2.2. Adsorption Chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [46]. L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. [47]

La chimisorption se caractérise par :

- ✓ un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide,
- ✓ l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température,
- ✓ la non réversibilité,
- ✓ l'énergie d'interaction est forte (40 à 400 kJ), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, donc il y'a formation de liaisons chimiques.

Tableau I-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [48].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée 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
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

II.2.3 Mécanisme de l'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce mécanisme s'opère sur quatre étapes

- ✓ **Étape 1** : Transfert externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser la couche de diffusion autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu.
- ✓ **Étape 2** : Transferts internes : transfert interne macroporeux et transfert interne microporeux. Le transfert de matière interne macroporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, généralement de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores. Le transfert de matière interne microporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores.
- ✓ **Étape 3** : Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.
- ✓ **Étape 4** : (très rapide) : l'adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant (dans les micropores).

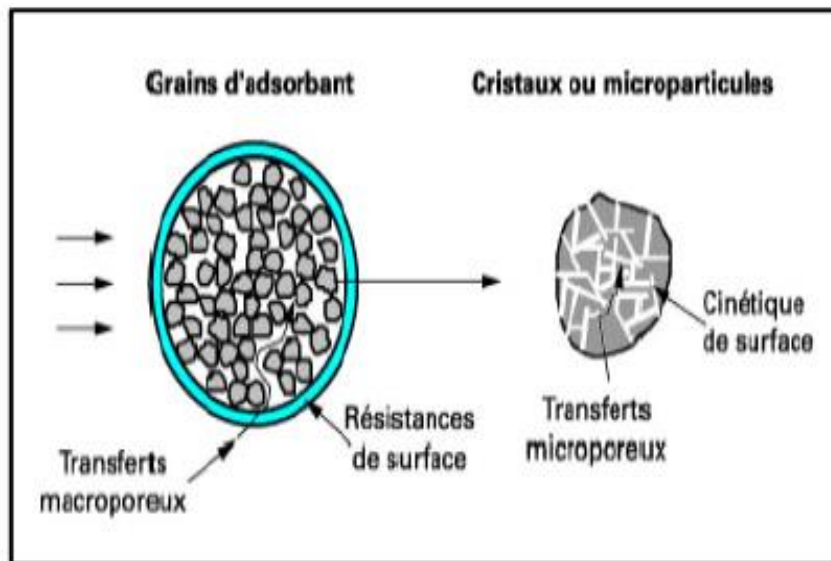


Figure II.1: Schéma du mécanisme d'adsorption [49].

II.2.4 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après : Surface spécifique; Porosité; Nature de l'adsorbât; Polarité; pH; Température. [50]

- **Température** : L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [51]. Autrement dit, l'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique.
- **pH du milieu**: Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. [52]
- **Structure des adsorbants** : La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté. Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles. La taille de leur particule fine, leur structure en feuillet et leur grande surface spécifique sont les principales propriétés qui leur confèrent une importante capacité

d'adsorption. Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Cette catégorie de solides sont essentiellement utilisés pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments [53].

- **Surface spécifique** : Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption sera meilleure. [52]
- **Nature et solubilité de l'adsorbat** : Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire. La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. On a constaté que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.
- **Polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

II.2.5 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = x / m \dots\dots\dots(II.1)$$

x : masse de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg). m : masse de l'adsorbant (g). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption.

Tableau II.2: Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC.

Type de matériaux	Diamètre des pores
Microporeux	0-2 nm
Mésoporeux	2-50 nm
Macroporeux	50-7500 nm
Mégaporeux	> 7.5 μm

II.2.6 Matériaux adsorbants

L'adsorbant est caractérisé par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques, qui vont conditionner sa capacité de sorption et sa sélectivité. L'une des principales propriétés se rapporte à la porosité du matériau qui est liée à sa surface spécifique. Une classification des matériaux poreux a été établie par l'IUPAC en fonction de la taille de leurs pores :

Les principaux adsorbants industriels sont:

- les Argiles et terres décolorantes
- les Gels de silice
- L'alumine et bauxite activées
- Les tamis moléculaires
- Les Charbons actifs

Tableau II.3: Propriétés physiques des différents adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)	Masse volumique apparente (kg.m^{-3})
Charbon actif	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Alumine active	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Adsorbant à base de polymères	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

Pour choisir un bon adsorbant :

- ✓ Il doit posséder une résistance mécanique, chimique et thermique élevée,
- ✓ Il doit posséder une grande surface spécifique pour avoir une grande capacité d'adsorption,
- ✓ Il faut que l'adsorbant soit chimiquement compatible avec l'adsorbat choisi et aille des pores de dimensions proches à celle des molécules de l'adsorbat,
- ✓ Il doit avoir une faible chaleur spécifique,
- ✓ Il doit être non toxique et non corrosif,
- ✓ Ne présentant aucune détérioration avec le temps et l'usage,
- ✓ Et présentant un coût abordable en étant largement disponible.

II. 3 Modèles d'adsorption

II.3.1 Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption émet l'évolution du processus d'adsorption des contaminants sur la surface adsorbante en fonction du temps. C'est un critère crucial qui est pris en compte pour l'évaluation des performances de l'adsorbant choisi. En effet, un bon adsorbant ne devrait pas seulement avoir une bonne capacité d'adsorption, mais aussi une bonne vitesse d'adsorption [54].

Dans la littérature différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés afin de modéliser la cinétique l'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

II.3.1.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été présenté par la relation de Lagergren, basé sur la quantité adsorbée; c'est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite comme suit/

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \dots\dots\dots(II.2)$$

Avec :

K1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹) ;

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 pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t \dots \dots \dots (II.3)$$

II. 3.1.2 Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est obéit à la relation suivante [54] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (II.4)$$

Avec :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg⁻¹ .min⁻¹).

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on trouve :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (II.5)$$

II.3.1.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, 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 [55].

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par [55]:

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + X_i \dots \dots \dots (II.6)$$

Tel que :

K_{int} : la constante de la diffusion intra-particulaire (mg/g min^{1/2}).

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

Les expressions mathématiques pour chaque modèle de la cinétique sont représentées dans le tableau.

Tableau II.4 : Principaux modèles cinétique.

Modèle	Expression mathématique	Tracé
Pseudo-premier ordre	$(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t$	$(q_e - q_t) \text{ vs } t$
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$
Diffusion intra-particulaire	$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i$	$q_t \text{ vs } t^{0,5}$

II.3.2 Modèles d'isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon activé et la concentration d'impuretés en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour parvenir à un tel résultat, on introduit des quantités connues de charbon activé dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impureté en solution. Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés.

Des différents types d'isothermes d'adsorption, on peut citer :

- **type L**, dite de « Langmuir », montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- **type S**, dite « sigmoïdale », indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat,
- **type C**, dite de « Constante de partition », est le signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

- **type H**, dite de « Haute affinité », indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

D'autre part, les résultats expérimentaux de l'adsorption sont souvent représentés sous forme d'isothermes d'adsorption qui décrivent à une température donnée l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre de la phase vapeur de l'adsorbat. Chaque point de l'isotherme correspond à un état d'équilibre thermodynamique du système comprenant l'adsorbant, la phase adsorbée et la phase vapeur de l'adsorbat. L'isotherme est caractéristique du couple adsorbat/adsorbant étudié. Selon les recommandations de l'IUPAC les pressions d'équilibre sont exprimées par leur valeur relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Les quantités adsorbées quant à elles doivent être normalisées par rapport à la masse de l'adsorbant. En outre les quantités adsorbées sont parfois données en termes de masses ou de volumes de gaz rapportés aux Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP). L'allure des isothermes d'adsorption physique est révélatrice des caractéristiques de la surface du matériau étudié. L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. La classification initialement proposée par Brunauer, Deming, Deming et Teller en 1940 comporte cinq types distincts d'isothermes [BRU-40a]. Un sixième type d'isothermes à marches observé par la suite et caractéristique des solides très homogènes a été rajouté à cette classification. Cette classification, reprise par l'IUPAC en 1985 [SIN-85], est représentée figure II.2

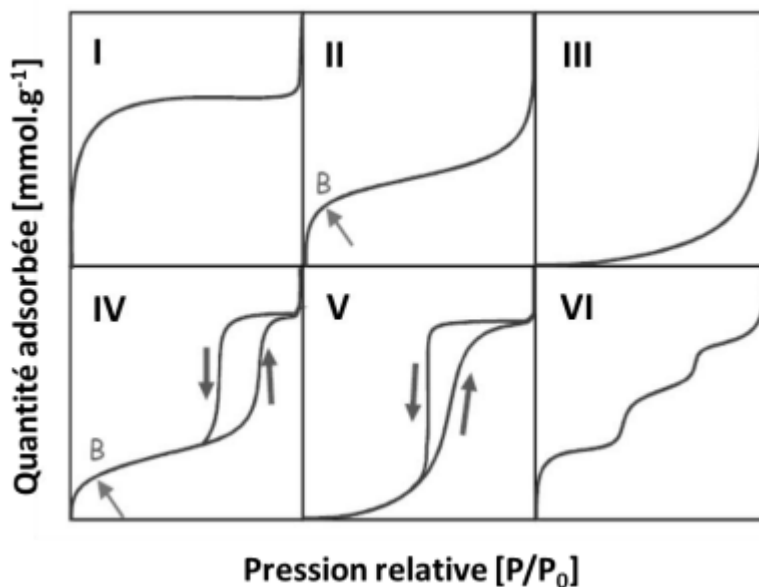


Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

Les six types d'isothermes présentent une asymptote verticale lorsque P/P_0 tend vers 1, c'est-à-dire lorsque la pression de gaz atteint la pression de vapeur saturante. Ceci traduit le fait que la totalité du gaz se liquéfie à l'intérieur de la cellule d'adsorption. La quantité de substance gazeuse tend vers l'infini.

- **Les isothermes de type I** sont caractérisées par la présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation ($P/P_0=1$). Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores, de dimension inférieure à 2 nm, à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. C'est une adsorption essentiellement monocouche.
- **Les isothermes de type II** sont très répandues et sont caractéristiques de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux. Le point B (figure II.2), qui correspond au remplissage d'une monocouche, peut être déterminé par la méthode empirique BET (Brunauer Emmett et Teller) qui sera décrite en partie V de ce chapitre. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.
- **Les isothermes de type III** correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface de l'adsorbant. Figure 10 - Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.
- **Les isothermes de type IV** ont la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses. Aux pressions relatives plus élevées, le tracé de la courbe dépend du chemin suivi (selon que l'on adsorbe ou que l'on désorbe) qui est communément appelé une boucle d'hystérèse. Celle-ci est le témoin du remplissage de mésopores et de la condensation capillaire. Les différentes formes possibles de la boucle d'hystérèse ;
- **Les isothermes de type V** correspondent au remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais dans le cas où les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles que les interactions adsorbant/adsorbant.
- **Les isothermes de type VI** sont des isothermes à « marches » caractéristiques de l'adsorption sur une surface uniforme et non-poreuse. Chaque marche correspond à l'adsorption d'une monocouche sur le support. Ces isothermes à marches sont obtenues, par exemple, dans le cas d'adsorption de gaz nobles sur du graphite exfolié. Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification visant à distinguer des

adsorbants typiques. En réalité les isothermes d'adsorption obtenues sont généralement plus complexes reflétant la diversité des adsorbants étudiés. Par ailleurs, il convient d'insister sur le fait qu'il est facile de prévoir l'allure d'une isotherme d'adsorption obtenue sur un adsorbant connu, comme le graphite par exemple, mais qu'il est rarement facile d'interpréter, avec une certitude absolue, les données expérimentales obtenues sur un adsorbant inconnu, ou peu connu [56].

II.3.2.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide ; qui est liée à la couverture des sites d'adsorption par une monocouche ; C'est un modèle simple qui est basé sur les conditions suivantes:

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. [55]

Il est décrit par l'expression suivante :

$$X = X_m \frac{bC}{bC + 1} \dots\dots\dots (II.7)$$

Avec :

x : Masse du soluté adsorbé (mg).

x_m : Masse de soluté pour former la monocouche.

b : constante.

C: concentration du soluté (mg/l).

Sa formule linéaire s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{qm} + \frac{1}{qm.b} \dots\dots\dots (II.8)$$

II.3.2.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés.

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de FREUNDLICH est la suivante :

$$\frac{x}{m} = KC^n \dots\dots\dots (II.9)$$

$\frac{x}{m}$: La quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

K, n : constante.

C : la concentration du soluté (mg/l).

D'où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque adsorbant à température T .

L'équation linéaire de Freundlich est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \dots\dots\dots (II.10)$$

II. 3.2.3 Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T)

L'isotherme de (BET) a été proposée en 1938. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- Formation de plusieurs couches successives de molécules sur l'adsorbant.
- la surface de l'adsorbant est plane.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- la chaleur d'adsorption de la 1ère couche est uniforme.
- la chaleur d'adsorption des couches suivantes est assimilée à la chaleur de liquéfaction.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K C_e X_0}{(C_s - C_e) \left[1 + \frac{(K-1)C_e}{C_s} \right]} \dots\dots\dots (II.11)$$

X0 : Masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon.

Cs : Concentration de saturation.

K : Coefficient déterminé empiriquement.

Ce : concentration à l'équilibre (mg/l).

On utilise la transformation de la (BET) suivante :

$$\frac{\frac{x}{m} C_e}{(C_s - C_e)} = \frac{1}{K X_0} + \frac{(K-1)}{K X_0} \frac{C_e}{C_s} \dots\dots\dots (II.12)$$

II.3.2.4 Isotherme de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\Theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \cdot \ln K_0 \cdot C_e \dots\dots\dots (II.13)$$

Θ représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\Theta = \frac{\left(\frac{x}{m}\right)}{\left(\frac{x}{m}\right)_0} \dots\dots\dots (II.14)$$

Ce: concentration à l'équilibre en (mg/l)

K0 : constante d'équilibre

ΔQ : variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g)

(x/m)0 : capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin a donné l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m}\right] = \left[\frac{x}{m}\right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 + \left[\frac{x}{m}\right] \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \cdot \ln C_e$$

Si on trace (x/m) = f (LnCe), on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K0 et ΔQ. [57]

II.3.2.5. Différentes méthodes

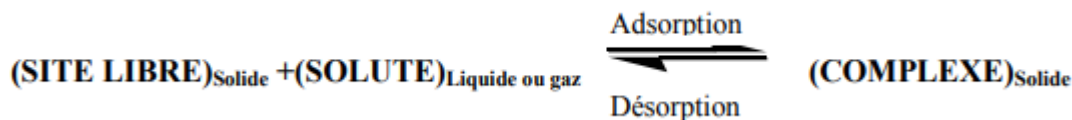
Le tracé d'une isotherme d'adsorption nécessite de connaître la quantité adsorbée en fonction de la pression relative de l'adsorbat gazeux. Les méthodes les plus couramment employées sont des méthodes gravimétriques et volumétriques.

- **Méthode gravimétrique** : La méthode de détermination gravimétrique est fondée sur la mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps dans des conditions ambiantes fixées. Dans ce cas, l'adsorbant est placé directement dans une balance prévue pour l'adsorption : la prise de masse de l'adsorbant peut alors être suivie en permanence pendant l'adsorption. Il est également nécessaire de mesurer la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée. Cette technique est bien adaptée à l'adsorption à température ambiante de vapeurs telles que l'eau, les alcools, les hydrocarbures, etc. Elle convient d'autant mieux que les masses molaires des substances adsorbables sont élevées. Cette méthode est ainsi inappropriée à l'étude de l'adsorption du krypton ou du diazote.
- **Méthode volumétrique** : Cette technique consiste à introduire une certaine quantité de gaz dans un volume étalonné à température constante. La pression initiale dans ce volume est mesurée. Cette quantité est ensuite introduite dans le volume de mesure, où se trouve l'adsorbant. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée : elle correspond à la pression d'équilibre thermodynamique. Pour chaque dose de gaz adsorbable introduite, la quantité adsorbée peut être calculée à partir des valeurs de pression initiale et finale à une température donnée. Cette méthode fondée sur l'introduction d'une succession de doses de gaz adsorbable permet de tracer l'isotherme d'adsorption « point par point ». Il est également possible d'introduire le gaz adsorbable de façon continue à condition que le débit d'introduction du gaz soit suffisamment faible pour que, à tout instant, la pression mesurée soit une pression d'équilibre pour l'adsorption [56].

La volumétrie d'adsorption est la méthode utilisée dans le cadre de ce mémoire. Elle sera décrite en détail dans la partie expérimentale

II.3.2.6 Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (argile, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisée par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K_0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k_1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k_{-1}).

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction (ΔG) est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stœchiométriques près. Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{complexe}} / a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}}) \dots \dots \dots (\text{II.15})$$

ΔG^0 = variation d'enthalpie libre standard $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

T = température absolue (K°) et a = activité (mol.L^{-1})

Avec : $\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_0$ Quand $\Delta G^0 < 0$ (ce qui implique $K_0 > 1$), la réaction est spontanée.

II.4 Adsorption sur des nanostructures de carbone

Cette partie sera consacrée aux méthodes de synthèse des nanomatériaux à base de carbone et travaux antérieurs réalisés sur l'adsorption de chrome à la surface des nanotubes et nanosphères de carbone, principalement étudiés dans ce mémoire.

Généralement, la section d'un faisceau de nanotubes de carbone présente un arrangement périodique de symétrie hexagonale. Dans le cas d'un faisceau idéal les différents sites d'adsorption (représentés figure II.3) correspondent aux :

- surfaces externes des CNTs à la périphérie du faisceau, notées E,
- rainures localisées entre deux CNTs externes adjacents, notées G (de l'anglais Groove),
- canaux ou sites interstitiels dans l'espace délimités entre trois CNTs voisins à l'intérieur d'un faisceau, notés CI,
- canaux centraux des CNTs, notés T.



- a) Représentation schématique d'un faisceau de nanotube de carbone et identification des quatre types de sites possibles au sein d'un faisceau
- b) Nanosphère de carbone

Figure II.3 : Structure de nanomatériaux de carbone étudiés dans ce manuscrit.

II.4.1 Formes allotropiques du carbone

Le carbone est l'un des éléments chimiques les plus abondants à la surface de la terre. Il constitue la matière première de nombreux composés organiques et minéraux. La particularité de cet élément vient de sa capacité à se lier de manière stable à deux, trois ou quatre atomes voisins. La configuration électronique du carbone étant $1s^2 2s^2 2p^2$, il possède quatre électrons non appariés sur sa couche de valence pouvant créer des liaisons covalentes par réorganisation des orbitales ou hybridation. Ces différents états d'hybridation du carbone sont à l'origine de la formation de ses formes allotropiques (figure 1), chacune d'entre elles étant caractérisée par une dimensionnalité variant de 3 à 0. Les deux formes les plus courantes du carbone sont le diamant, qui possède une structure tridimensionnelle (3D) générée par l'hybridation sp^3 , et le graphite bidimensionnel (2D) au sein duquel les atomes de carbone présentent une hybridation de type sp^2 . Les carbynes et les nanotubes de carbone (CNTs) sont des matériaux unidimensionnels (1D), grâce à une hybridation sp (carbynes) et sp^2 (nanotubes). Enfin, une combinaison entre les deux états du carbone sp^2 et sp^3 conduit à une variété allotropique 0D : le cristal de fullerite [56].

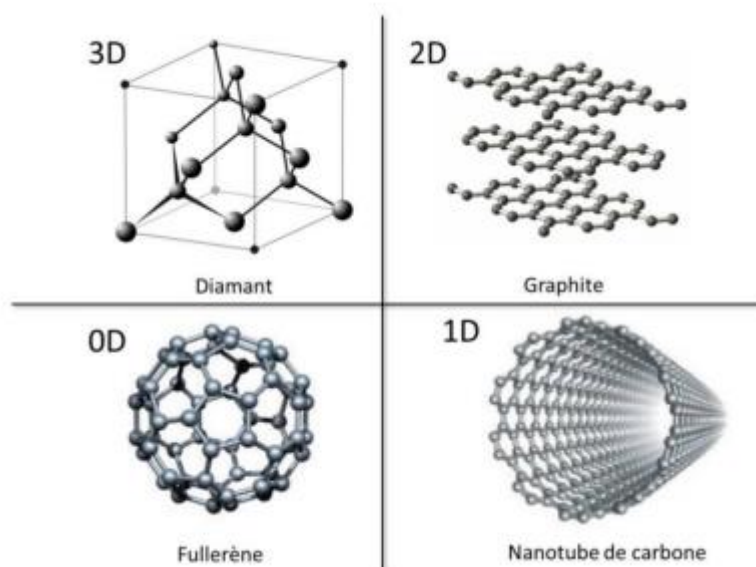


Figure II.4: Représentation des formes allotropiques du carbone et leur dimensionnalité

II.4.1.1 Les nanosphères de carbone

Depuis la découverte des fullerènes, les structures sphériques de carbone (CNSs) reçoivent une attention accrue de la communauté scientifique [58]. Les nanosphères de carbone, ces dernières décennies ont attiré énorme intérêt dans divers domaines et ont été reconnues comme une nouvelle classe de structure de carbone avec des propriétés uniques, telles que légèreté, haute résistance thermique et haute résistance mécanique [59,60]. L'appariement d'anneaux de carbone pentagonaux et heptagonaux peut entraîner la formation de nanosphères de carbone (NSC). Dans sa disposition sphérique, les feuilles de graphite ne sont pas des coques fermées mais plutôt des éclats ondulant qui suivent la courbure de la sphère, créant de nombreux bords ouverts à la surface. Contrairement au C60 chimiquement inerte [61].

Dans les années 1980, Inagaki et al [62] et Yamada et al [63] ont constaté la présence des sphères de carbone pendant les processus de carbonisation de certains composés organique. Cependant, une production ciblée de sphères de carbone de taille nanométrique uniforme commence à peine à attirer l'attention la communauté scientifique.

Les nanosphères de carbone sont des nanoparticules de carbone qui peuvent être conçues avec des morphologies mésoporeuses ou creuses [64]. Une classification de ces structures carbonées sphériques a été proposée par Inagaki [65] en fonction de leur texture nanométrique: c'est-à-dire des arrangements concentriques, radiaux ou aléatoires des couches de carbone sur la base du schéma et du degré d'orientation préférée de ces couches hexagonales des unités

structurelles de base (figure.5) . Ces textures régissent le comportement de graphitisation ainsi que diverses autres propriétés [66].

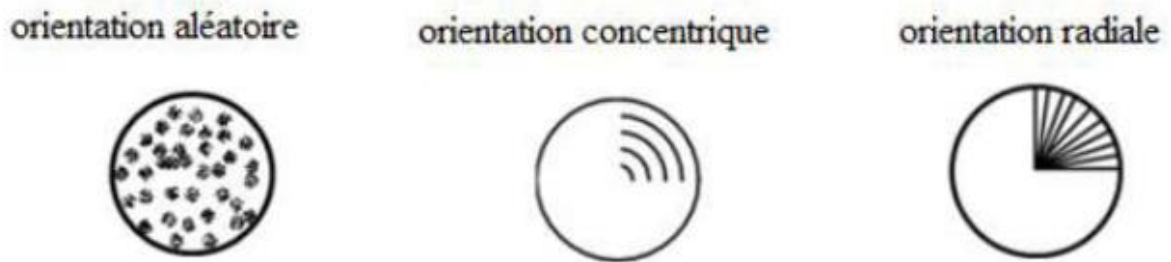


Figure II.5 : Orientations radiales, concentriques et aléatoires des couches dans des sphères de carbone selon Inagaki.

Les structures à forme carbone sphérique peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur taille, (i) les oignons de carbone bien graphitisées qui ont généralement des diamètres compris entre 2 et 20 nm; (ii) les billes de carbone d'un diamètre de un à plusieurs microns, et (iii) les sphères nanométriques de carbone qui présentent des structures moins graphitisées et ont des diamètres compris entre 50 nm et 1 μm [67].

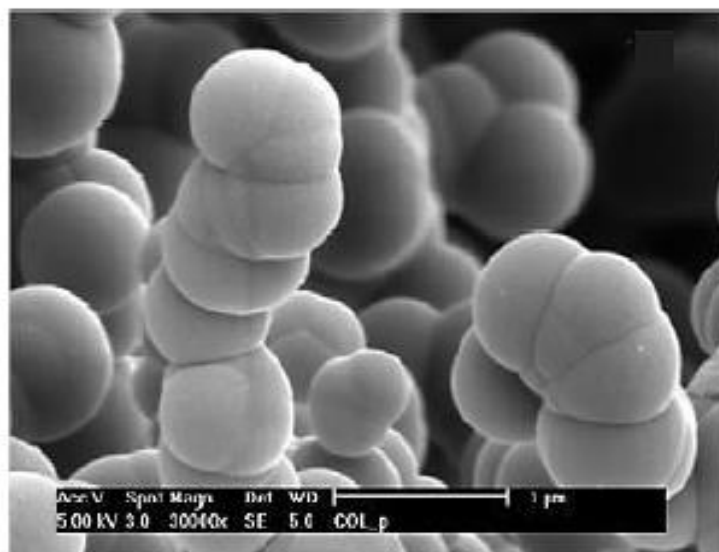


Figure II.6 : Image de MEB de carbone sphérique sous forme collier [66].

II.4.1.2 Les nanotubes de carbone

La structure des CNTs peut être décrite de manière simplifiée par un cylindre (ou plusieurs cylindres concentriques) de graphène. Comme mentionné précédemment, au sein d'un feuillet de graphène chaque atome de carbone est lié de façon covalente à trois atomes

voisins et adopte une hybridation sp^2 . Les CNTs peuvent être classés en deux grandes familles : les nanotubes de carbone mono-feuillet (ou Single Walled Carbon Nanotubes SWCNTs) et les nanotubes de carbone multifeuillets (ou Multi Walled Carbon Nanotubes MWCNTs).

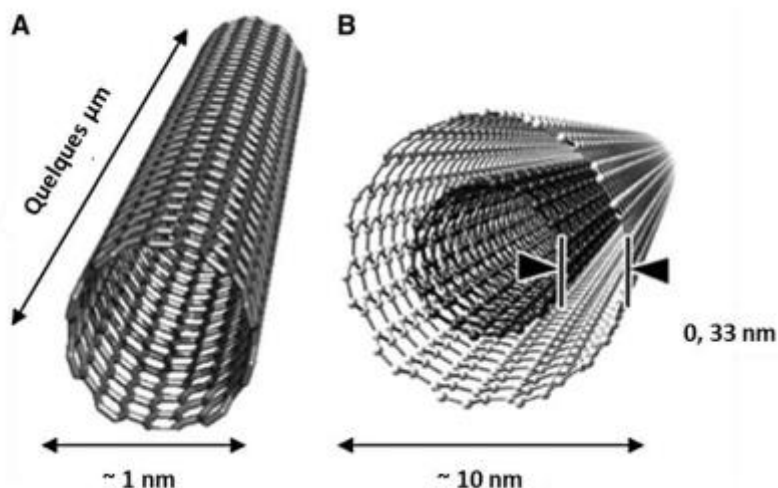


Figure II.7 : Représentation schématique et ordre de grandeur des dimensions pour A : un SWCNT et B : un MWCNT

Les nanotubes multi-feuillets (figure II.7 B) ont été les premiers à être observés après évaporation du graphite par arc électrique en 1991. Ces MWCNTs sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés de façon concentrique et espacés d'environ 0,33 nm. La Figure II.7 - Représentation schématique et ordre de grandeur des dimensions pour A : un SWCNT et B : un MWCNT. Le diamètre des MWCNTs varie, selon le nombre de feuillets, de 1,3 nm jusqu'à 100 nm et leurs longueurs peuvent atteindre le μm . Les nanotubes de carbone mono-feuillet (figure II.7 A) ont été découverts deux années plus tard en 1993 par Iijima et al. [Iij-93]. Leur structure peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. Le diamètre peut varier de 0,7 nm à 2 nm ou plus selon la méthode de synthèse utilisée, la longueur quant à elle peut atteindre plusieurs micromètres voire plusieurs centimètres. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité ou chiralité, qui fixe la structure du SWCNT. La chiralité permet de caractériser les différents types de SWCNTs existants et peut être représentée par un vecteur dont les coordonnées sont notées n et m .

L'intérêt porté aux CNTs est lié à la multiplicité de leurs propriétés et aux applications qu'ils pourraient générer. Leur polyvalence leur permet de toucher une large gamme de

domaines d'application allant du renforcement mécanique aux applications biologiques, en passant par le développement de systèmes optiques et électroniques.

II.4.2 Méthodes de synthèse

Il existe deux principales voies pour synthétiser des CNTs et des CNSs : la voie dite à « haute température » et celle à « moyenne température ».

II.4.2.1 La voie de synthèse à haute température

Elle consiste à vaporiser du graphite en le chauffant à très haute température, au-delà de 3000°C, puis à laisser le carbone se condenser dans une enceinte où règne un fort gradient de température et une pression partielle d'un gaz inerte tel que l'hélium ou l'argon. De telles températures peuvent être atteintes au sein d'arcs électriques, par laser pulsé ou par laser continu à dioxyde de carbone. Si l'on vaporise du graphite seul, on obtient des MWCNTs. Pour former des SWCNTs, un catalyseur métallique est indispensable. Les différentes méthodes utilisant ce principe se distinguent les unes des autres par le procédé de vaporisation du graphite mis en œuvre. Parmi les plus connues, on cite la synthèse par arc électrique et l'ablation laser [67, 68].

II.4.2.2 La voie de synthèse à moyenne température

Ce sont les techniques dites de dépôt en phase vapeur catalytique ou CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition). Des hydrocarbures comme le méthane ou l'éthylène, qui constituent la source de carbone, sont décomposés à la surface de particules d'un catalyseur métallique, dans un four chauffé modérément. Selon la température, on obtient soit des CNSs, ou des MWCNTs (500-900°C) ou des SWCNTs (750-1200°C). Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite ensuite à la surface de la particule et cette condensation aboutit à la croissance de structures tubulaires graphitisées. Cette technique était déjà utilisée pour la synthèse des fibres de carbone. Elle a été adaptée à la synthèse des MWCNTs par décomposition catalytique d'acétylène sur des particules de fer à 700°C. Il existe une multitude de protocoles qui ont été décrits avec divers systèmes support/catalyseur/précurseur, par exemple silicium poreux/Fe/éthylène ou silice mésoporeuse/Fe/acétylène. Dans certains cas le catalyseur peut constituer également le précurseur de carbone comme le ferrocène ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Les échantillons de SWCNTs et CNSs principalement utilisés dans le cadre de ce travail ont été préparés par la méthode CCVD de condensat algérien.

II.4.3 Purification des nanomatériaux de carbone

Pour répondre aux vastes applications potentielles et pour étudier les propriétés physiques et chimiques fondamentales des nanomatériaux de carbone, une purification hautement efficace tels que préparés est donc très importante. Les fullerènes peuvent être facilement éliminés en raison de leur solubilité dans certains solvants organiques. Le carbone amorphe est également relativement facile à éliminer en raison de sa haute densité de défauts, qui lui permettent de s'oxyder dans des conditions douces. Les impuretés métalliques sont généralement des résidus des catalyseurs de métaux de transition [69]. Ces particules métalliques sont parfois encapsulées par des couches de carbone graphitiques ou incorporés dans les nanomatériaux [70].

Les méthodes de purification des nanomatériaux peuvent être classées fondamentalement en deux catégories, à savoir chimique, physique et une combinaison des deux. En général, les plus, il est peu coûteux et non toxique, capable d'éliminer les catalyseurs métalliques et aucune impureté secondaire n'est introduite [71]. Le traitement des nanostructures de carbone à l'aide de l'acide nitrique chaud conduit à une élimination efficace des impuretés métalliques et de carbone graphitique amorphe [72].

II.4.4 Propriétés et Applications des NTC et NSC

En raison des propriétés mécaniques, structurelles, chimiques, thermiques et optiques uniques de NTC et des NSC, plusieurs études sont en cours de développement et leur exploitation à travers une large gamme d'applications continue d'augmenter. [73,74,75]. Il existe d'énormes demandes de nanomatériaux de carbone à la fois comme matériaux de recherche et comme applications industrielles à grande échelle, ces nanomatériaux peuvent être appliqués dans les dispositifs électriques et thermiques, comme adsorbants stockage d'énergie, comme des matériaux composites, et comme supports catalytiques, dans traitement de l'eau, en médecine, etc [76].

Les nanotubes de carbone sont des formes tubulaires, une structure unique aux propriétés thermiques, électriques et mécaniques exceptionnellement élevées [77,78]. Ils sont plus solides que l'acier et plus durs que le diamant; ils ont une conductivité électrique supérieure à celle du cuivre et une stabilité thermique supérieure à celle des autres formes de carbone [79].

Cependant, leur application a été plutôt problématique en raison de leur forte intention de former des agrégats dans une variété de milieux tels que l'eau, les solvants organiques et les composites polymères [80]. D'autre part, les propriétés exceptionnelles des CNTs (pourront

être mises à profit de manière optimale à condition de résoudre deux principales difficultés. La première concerne la présence d'impuretés dans les échantillons de CNTs à l'issue de leur préparation. La deuxième concerne leur assemblage en faisceaux, notamment pour les SWCNTs. Ces deux limitations concomitantes constituent un réel frein pour les applications potentielles citées précédemment.

Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés. Nous présentons en premier lieu, les techniques du dosage du chrome en l'occurrence la spectroscopie d'absorption atomique et la spectrophotométrie ultraviolet/visible. Ainsi nous évoquons les techniques de caractérisation des solides : la diffraction des rayons X, MEB et FTIR. Nous donnons également un aperçu sur la mesure de la granulométrie, la fluorescence X et de la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du chrome (VI) sur les nanostructures de carbone. Les paramètres opératoires étudiés lors de l'adsorption du chrome sur des nanomatériaux du carbone sont :

- Le temps d'agitation,
- la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique.
- la masse initiale de l'adsorbant.
- Le pH initial de la phase aqueuse.

Enfin, les conditions opératoires ont été optimisées par les plans factoriels.

La méthodologie globale du travail est présentée sur le diagramme suivant :

III.2 Présentation du lieu de stage

Depuis sa création en 1973, la direction du laboratoire des hydrocarbures a vécu plusieurs phases : elle a d'abord bénéficié du patrimoine humain et matériel des laboratoires de la division hydrocarbures installés à HYDRA et assurant déjà un soutien scientifique dans le domaine de recherche et de l'exploitation des hydrocarbures.

En 1975 le laboratoire central des hydrocarbures a été transféré à BOUMERDES par la décision n° A-001 (R7) et ses efforts ont portés sur l'installation et la mise en service des équipements ce qui a permis à la plupart des laboratoires d'être opérationnels en 1976-1977. En 2009 la nomination du CRD a subi un changement radical, l'élément de plus important de cette nouvelle organisation de l'ex CRD fut l'implication de la coordination laboratoires HMD implantée à Hassi-Massoud qui dirige pour sa part la cothèque centrale.

III.3 Réactifs, matériels et techniques d'analyse

III.3.1 Réactifs chimiques

Les réactifs utilisés dans cette étude sont d'une haute pureté (réactifs pour analyse). Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Réactifs chimiques utilisés dans ce travail.

Réactif	Formule Chimique	Fournisseur
Potassium Dichromate	$K_2Cr_2O_7$	REACHIM
Potassium Nitrate	KNO_3	BIOCHEM
Sodium hydroxide pellets	NaOH	BIOCHEM
Acide hydrochlorique	HCl	SIGMA-ALDRICH

III.3.2 Appareils et instruments de mesure

- Micro burette, Micro pipette de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 μ L
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (HANNA instruments),
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique de type Balance analytique (OHAUS, Pioneer),
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (Dlabtech),
- Un aimant permanent pour la récupération des extractants magnétiques de la phase aqueuse. - Vortex de marque (IKA).

III.3.3 Techniques de caractérisation

III.3.3.1 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons. L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière.

Selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a , au trajet optique b et à la concentration c .

$$A = a.b.c.....(III.1)$$

Où $A = \log I_0/I$

I = intensité après absorption par les atomes.

I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre d'émission optique de type Optima 8000 et de marque PerkinElmer.

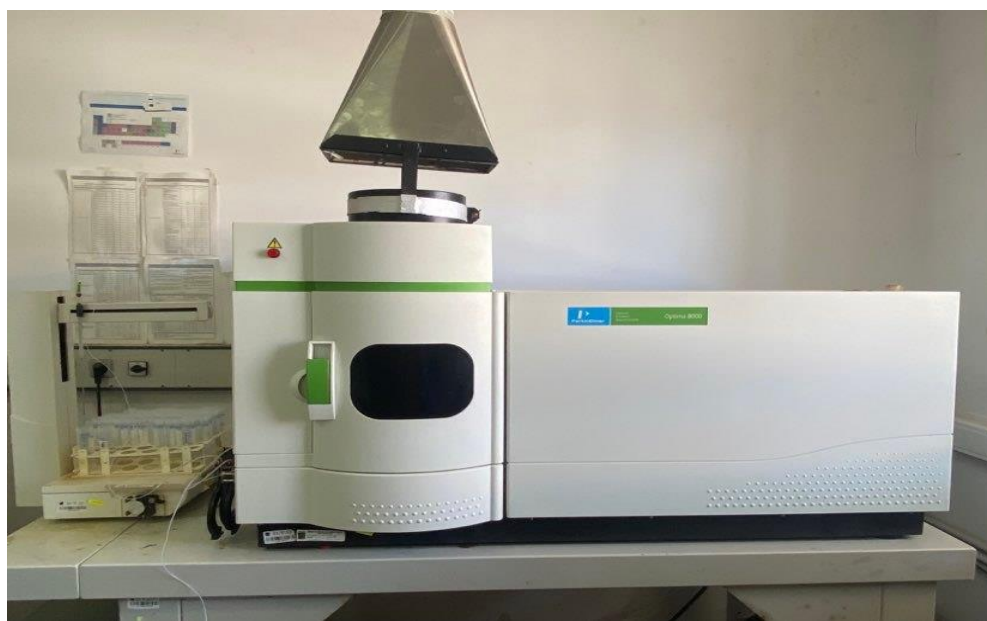


Figure III.1 : spectromètre d'émission optique.

III.3.3.2 Spectrophotométrie ultraviolet/visible

Cette technique est une méthode de dosage directe qui ne nécessite pas la détermination de standard. Pour l'expérimenter, nous avons utilisé un spectromètre thermospectronic (He) dont le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur donnée qui traverse

l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \mu.l.c..... (III.2)$$

Avec :

A : densité optique, nombre sans dimension ;

μ : coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

l : longueur de la cuve, dans notre cas $l = 1 \text{ cm}$;

C : concentration de l'espèce à doser.



Figure III. : UV SPECTROPHOTOMETER de type UV-1800

L'analyse a été réalisée en utilisant un UV SPECTROPHOTOMETER de type UV-1800 et de marque SHIMADZU.

Le spectre UV-visible du chrome hexavalent solubilisée dans l'eau est caractérisé par une bande d'adsorption de longueur d'onde égale à 512 nm. Par ailleurs, nous avons vérifié que l'absorbance à 512 nm varie linéairement avec la concentration du chrome (figure III.3).

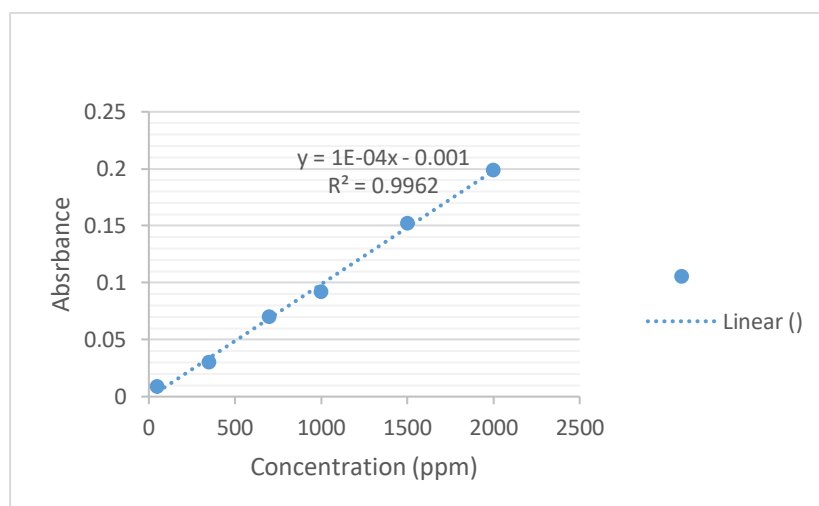


Figure III.3: courbe d'étalonnage : variation de l'absorbance en fonction de la concentration en chrome.

III.3.3.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre dont la longueur d'onde est $\text{Cu K}\alpha = 1,542 \text{ \AA}$. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots \dots \dots (\text{III.3})$$

Où : n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l ($\text{\AA}$)

θ : Angle de diffraction ($^\circ$)

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical : EMPYREAN, travaillant sur la radiation monochromatique $\text{K}\alpha_1$ du Cuivre ($1,5406 \text{ \AA}$). Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement

diffracté, il sera possible de mesurer les angles 2θ pour chaque famille de plans réticulaires. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (microcristallinité) ou même d'une structure amorphe.



Figure III.4 : Diffractomètre de rayons X.

III.3.3.5 Granulométrie par diffraction laser

Cette méthode granulométrique repose sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui intervient quand le diamètre des particules est supérieur à au moins cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphère lisse, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction θ au diamètre d des particules et à la longueur d'onde du faisceau :

$$\sin \theta = 1.22 \lambda / d \dots \dots \dots (III.4)$$

L'absorbance des particules dans une classe de taille donnée est déduite du nombre de photons détectés à l'angle de diffraction correspondant. Pour des faibles tailles, il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de réfraction du rayon incident et c'est la théorie de Mie qui est appliquée.

Le granulomètre utilisé est un appareil de type LA 950. Il est équipé d'une source LASER He-Ne ($\lambda=630\text{nm}$) d'une puissance de 2 mW. Les échantillons à analyser passent dans une cuve à circulation, évitant ainsi des mesures erronées dues à des phénomènes de sédimentation. Trois

lentilles de focales différentes permettent d'observer des particules de taille comprise entre 100 nm et 600 μm . La détection des ondes diffractées se fait au moyen de 32 photodiodes disposées sur le détecteur en arcs de cercles concentriques déterminant 32 classe de taille. Ces dernières sont exprimées en échelle logarithmique : les distributions obéissent à la loi Log normal. Le sommet de la couche ou médiane est également D 50.

III.3.3.6 Fluorescence X

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon. Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivie d'une analyse statistique

L'appareil utilisé est de type Bruker-Axs : S8 TIGER et comprend : un générateur, un spectromètre séquentiel SRS 1 avec passeur à 10 positions, une baie de mesure transistorisée, et un tabulateur de programmation type K.



Figure III.6 : Spectromètre de Fluorescence X.

III.3.3.7 Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer

Emett et Teller en 1938. La mesure est réalisée avec un appareil de marque Pore Size Micrometric - 9320, USA, par construction de l'isotherme 12 point. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à 200°C pendant une durée de 5 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide 195 °C.



Figure III. : Analyseur BET.

III.3.3.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le spectrophotomètre infrarouge IRTF-ATR utilisé pour la détermination des fonctions principales de l'adsorbant est de marque «Perkin Elmer». L'analyse est effectuée sur des pastilles de 1 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur obtenues par un mélange de 2 mg de l'adsorbant avec 98 mg de KBr. L'enregistrement du spectre absorbance en fonction du nombre d'onde $A = f(1/\lambda)$ permet de mettre en évidence la présence des bandes caractéristiques de l'adsorbant.



Figure III.8 : Le spectrophotomètre infrarouge.

III.3.3.9 Microscopie à balayage

Le MEB utilisé est de marque FEI (Département Géologie, CRD-Sonatrach.Boumerdes), modèle QUANTA 650, l'analyse MEB permet l'observation à haute résolution dans des conditions dites environnementales avec une pression de gaz dans la chambre pouvant aller jusqu'à 26 mbar, les analyses ont été utilisées avec une énergie variant entre 1 KeV et 5 KeV. Le principe de la technique est basé sur la focalisation d'un faisceau lumineux vers l'échantillon à travers un système optique composé de fentes, l'échantillon absorbe une certaine quantité de la lumière due au phénomène d'absorption et réfléchit une autre quantité grâce à son pouvoir réflecteur. Cette réflexion dépend de la composition et de la nature de l'échantillon, elle se traduit par des contrastes de différentes intensités formant ainsi des images. Cette analyse nous renseigne sur la forme, la couleur et la microstructure des différentes phases formées.



Figure III.9 : Le microscope à balayage.

III.4 Protocoles expérimentaux

III.4.1 Synthèse des nanostructures de carbone

Dans ce travail, les nanostructures de carbone (CNSs) ont été synthétisées au laboratoire synthèse pétrochimique par Boufadès et al [81]. Par la même méthode de la décomposition catalytique d'hydrocarbures liquides (le condensat de gaz naturel) au sein d'un réacteur sous atmosphère inerte (azote, N₂), le condensat se décompose en molécules gazeuses. Le précurseur catalytique (catalyseur à base de fer et nickel) se décompose dans la phase gazeuse et conduit ainsi à la génération massive de nanoparticules catalytiques par germination homogène. Ces dernières initient alors la décomposition catalytique de l'hydrocarbure, en produisant un dépôt solide de carbone avec un rejet de sous-produits gazeux. Nous introduisons, la charge préparée précédemment (condensat+solution catalytique) est injectée continuellement avec un débit de 80 mL/min dans le réacteur chauffé à la température de la réaction 1000°C sous atmosphère d'azote durant 2h (0.34 ml/min). Après la réaction, le four refroidi jusqu'à la température ambiante. Un matériel noir a été formé sur le mur intérieur du tube en quartz. Les nanomatériaux ont été lavés par une solution de toluène plusieurs fois pour l'élimination des fullerènes (C₆₀, C₇₀) et les impuretés solubles dans le toluène (hydrocarbures aromatiques polycycliques), puis filtré et séché. Ensuite, les nanostructures de carbone prétraitées ont été purifiées par une solution d'un mélange d'acide afin d'éliminer les impuretés insolubles dans le toluène (des particules de graphite, des particules métalliques de catalyseur (recouvertes de feuillets graphitiques). Enfin, Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diverses techniques.

III.4.1.1 Détermination des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant

III.4.1.1.2 Taux des cendres et le pourcentage en matières organiques

Le taux des cendres est un critère très utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans le matériau de départ. Lorsque le pourcentage des cendres est élevé il est conseillé de nettoyer le produit de départ. Il est à signaler que la température à fixer pour la détermination de ce paramètre varie généralement en fonction de la nature de l'échantillon, elle varie de 400 jusqu'à 1000°C pendant une durée allant jusqu'à 16 heures, et parfois le traitement se fait par palier de température. Une prise d'essai de masse mo (5 g) de l'adsorbant est introduite dans un creuset en porcelaine de masse Po (g) propre. La masse totale du creuset

et la prise d'essai après séchage dans une étuve à une température de 110 °C pendant 12 heures est noté P 1 (g). Le creuset contenant la masse m_o est placé dans un four à moufle à une température de 550 °C pendant 6 heures jusqu'à ce que la couleur devienne blanchâtre. Le creuset est retiré puis laissé refroidir dans un dessiccateur pendant 15 minutes. Ce refroidissement est très important pour une reproductibilité de la mesure de la masse P2 (creuset contenant les cendres). Le pourcentage de la matière organique MO (%) est donné par les relations (5 et 6).

$$MO (\%) = [(P_1 - P_2) / (P_1 - P_o)] \times 100 \dots\dots\dots(III.5)$$

$$MO (\%) = [(m_o - m') / m_o] \times 100 \dots\dots\dots(III.6)$$

m_o (g) : masse initiale avant séchage, prise d'essai

m' (g) : masse obtenue après traitement à 550 °C, m' est inférieure à m_o

P_o (g) : masse de la capsule vide

P₁ (g) : masse de la capsule contenant la masse initiale m_o, avant séchage

P (g) : masse de la capsule contenant la masse initiale m', après séchage

Le taux des cendres (%) est donné par la relation (3).

$$\text{Taux des cendres (\%)} = 100 \% - MO (\%).$$

III.4.1.1.3 Détermination du pH isoélectrique (pH zpc)

Des volumes de 20 mL d'une solution de KNO₃ (0.01 M) sont introduits dans des béchers. Le pH (initial) de chacune des solutions est ajusté à un pH variant de 1 à 14 par ajout de HCl ou de NaOH concentré pour éviter l'effet du volume. Une masse de 0.1 g d'adsorbant est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixe. Ces derniers sont soumis à une agitation magnétique durant 24 heures à 20 °C.

III.4.2 Tests d'adsorption

Le mélange des nanostructures de carbone est mis en contact avec la solution du chrome de potassium (K₂Cr₂O₇), à raison de 0,1 g d'adsorbant pour 15 mL de la solution du chrome. Le mélange est maintenu en suspension sous agitation magnétique suffisante maximale pour assurer une bonne homogénéité du système. Nous émettons l'hypothèse que le rapport masse d'adsorbant sur le volume de solution reste constant dans le bécher.

- Le pH-mètre utilisé est de type Metrohm, muni d'une électrode combinée en verre Orion pH Ross 8102. L'électrode est remplie avec une solution de KCl (3 M). Le Ph-mètre est étalonné avec des solutions tampon Orion de pH 4,01, 7,01 et 12,01.
- La filtration est effectuée à l'aide d'un système de filtration utilisant un filtre millopore 0,22 μm .
- L'agitation des réacteurs est effectuée à l'aide d'un agitateur mécanique.

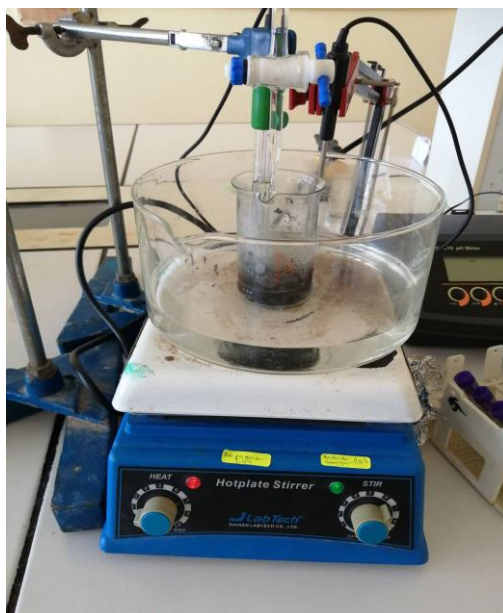


Figure III.10 : Test d'adsorption

III.4.2.1 Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le chrome (VI)) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

III.4.2.2 Influence de la concentration initiale en chrome

L'influence des concentrations initiales en chrome hexavalent a été étudiée par la même procédure indiquée au paragraphe III.4.2, en considérant la gamme des concentrations

suivante : 50 ppm, 350 ppm, 700 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm et 2000 ppm, et en fixant le temps de contact à 1h. Le pH initial est maintenu fixe à 5.8.

III.4.2.3 Influence de la quantité de l'adsorbant

Lors de l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant sur l'élimination du chrome absorbé, nous avons testé les quantités suivantes : 0.1g, 0.2g, 0.3g, 0.4g, 0.5g et 0.6 g, tout en respectant les conditions mentionnées dans le paragraphe III.4.2.

III.4.2.4 Influence de la température

L'effet de la température a été également étudié, en introduisant 15mL des solutions du chrome et 0.1 g de l'adsorbant dans des béchers, plongées dans un bain thermostat. Le pH de chaque solution est maintenu fixe à 6.3. Les températures testées et prises en compte sont : 25°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C et 60°C pour une durée de 1h. Les solutions obtenues sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible de pour déterminer la concentration résiduelle du chrome.

III.4.2.5 Influence du pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux, en effet il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations. L'étude de l'adsorption du Cr(VII) sur les nanomatériaux est effectuée, pour des valeurs de pH comprises entre 1.5 et 10. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (0.1 N) ou de l'acide chloridrique (0.1 N), et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

III.4.2.6 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante (20°C) dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 0.3 g d'adsorbant dans un volume de 15 mL de la solution du chrome à une puissance maximale jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La phase solide et la phase liquide sont séparées par filtration. Le chrome restant en équilibre est analysé par la spectrométrie d'absorption atomique ou par l'UV-Vis à la longueur d'onde maximale appropriée.

Le rendement d'élimination du chrome est calculé d'après la formule suivante :

$$R \% = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100$$

Avec :

R : le rendement d'élimination du cadmium (%).

C₀ : concentration initiale du cadmium (mg/l).

C_i : concentration résiduelle du cadmium (mg/l).

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_{ad} = (C_0 - C_r) \cdot V / m \dots \dots \dots (III.7)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_{ad} : Quantité de chrome unité de masse de solide (en mg.g⁻¹).

C₀ : Concentration initiale (mg.l⁻¹)

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg.l⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (l)

m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe : Q_{ad} = f(C₀) ou Q_{ad} = f(C_e).

III.5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'exposer les protocoles opératoires effectués dans le cadre de ce travail et d'évaluer par des techniques sophistiquées des adsorbants (issus du condensat algérien) adaptés, peu coûteux, simple et très efficace pour éliminer les métaux lourds des eaux usées afin de réduire davantage sa charge polluante et de recycler. Généralement, il est prouvé que les principaux paramètres permettant d'évaluer la performance des adsorbants sont les suivants :

- ✓ Sa cinétique d'adsorption
- ✓ Son adsorption à l'équilibre
- ✓ Ses caractéristiques de sélectivité et sa capacité de régénération.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1 Introduction

Le présent chapitre traite de l'application des nanomatériaux à base de carbone. Ces matériaux obtenus par CCVD sont employés en vue de traiter les eaux usées par adsorption du chrome hexavalent en milieu aqueux à partir d'une solution aqueuse et dans le cadre d'une expérience discontinue. Des essais visant à déterminer l'efficacité de l'adsorption pour la fixation de ces cations métalliques ont été réalisés à différentes températures. L'impact des paramètres d'adsorption tels que le pH de la solution initiale, le temps de contact, la concentration initiale et température ont été investigués.

IV.2 Caractérisation des nanostructures de carbone

Une caractérisation précise de l'échantillon brut est nécessaire à une bonne analyse et une compréhension des mécanismes mis en jeu lors d'une application ultérieure de ces nanosphères. L'étude qualitative et quantitative de l'échantillon est lancée en utilisant diverses techniques à savoir : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), méthode de Brunauer, Emette et Teller (BET), la fluorescence X (FX), diffraction des rayons X (DRX) et analyse élémentaire CHN.

IV.2.1 Propriétés physico-chimiques des nanosphères de carbone

Les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant CNS sont consignées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques des nanosphères de carbones

Type d'adsorbant	pH	Taux de cendre (g)	Taux d'humidité (%)	Masse volumique apparente (g/cm ³)
NCS	6.53	99.97	16.49	1.0138

IV.2.1.1 Détermination du pH isoélectrique pH (ZPC)

Le pH isoélectrique $pH(zpc)$ correspond au point où la charge totale de l'adsorbant est nulle. Il est déterminé selon la méthode de « Cerovic », par le tracé de la courbe $pH \text{ final} = f(pH \text{ initial})$. Le $pH(zpc)$ représente le point de la courbe où le $pH \text{ final}$ est égal au $pH \text{ initial}$. Le $pH(zpc)$ de l'adsorbant vaut 6,02, il est déduit graphiquement de la figure IV.1

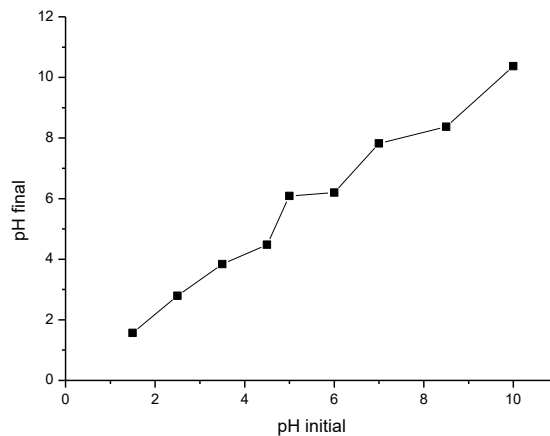


Figure IV.1 : Détermination du pH isoélectrique $pH(zpc)$

IV.2.2 Analyse par granulométrie laser

La granulométrie possède un effet important sur la capacité d'adsorption, les différentes granulométries obtenues après pyrolyse, traitement et purification des nanosphères varient d'une population de grains variant entre $2.97\mu m$ et $517.20\mu m$, avec une taille médiane de $88.23\mu m$ (Figure IV.2).

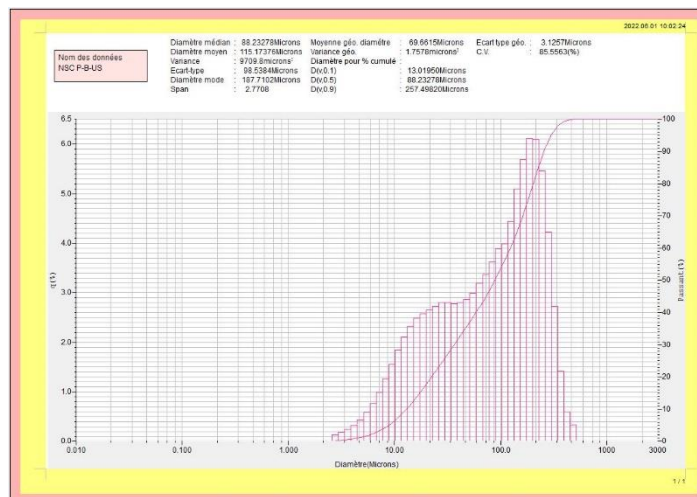


Figure IV.2 : Distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon nanosphères utilisées dans ce travail.

IV.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'adsorbant est caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sur des pastilles à base de KBr. La figure IV.1.1 représente le spectre IRTF de l'adsorbant CNS.

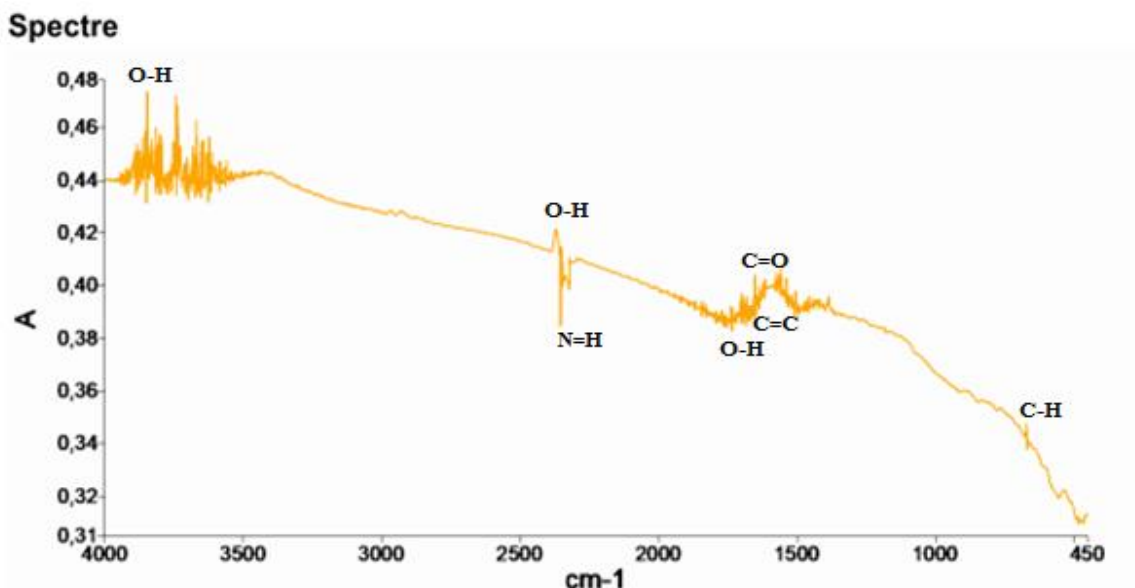


Figure IV.3 : Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des nanosphères.

La figure IV.3 illustre la présence de fines pics d'adsorption attribuées à l'existence des fonctions organiques telles que (-C=O , -OH , -C=C , cycle aromatiques, les hétéroatomes...). Ces groupements fonctionnels sont responsables des forces d'attraction entre les sites chargés positivement de l'adsorbant et les charges négatives ou des doublets libres des hétéroatomes de l'adsorbat. La nature des bandes caractéristiques est identifiée selon la table internationale « Interpreting, Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra volume 1 ».

IV.2.4 Analyse par diffraction des rayons X « RX »

La figure IV.4 représente le diffractogramme de l'adsorbant. L'échantillon solide finement broyé ($<60\mu\text{m}$) est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. 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 ; celle-ci est régie par :

La loi de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$

où λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés.

Le diffractogramme ainsi obtenu, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X est interprété. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-2 et ICSD (Powder Diffraction File - Inorganic crystal structure database) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Diffractomètre utilisé est de marque PANalytical : EMPYREAN, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 Kv. Les conditions expérimentales de l'analyse sont :

Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å] : 1,5418

Angle de départ [$^{\circ}2\theta$.]: 2, 9000

Angle final [$^{\circ}2\theta$.]: 70, 0000

Taille du pas [$^{\circ}2\theta$.] : 0,0130

Temps du pas [s] : 122.1450

L'acquisition des données est faite par le logiciel DataCollector de PANalytical. Par contre le traitement des données est réalisé grâce au logiciel HighScore Plus de PANalytical

Le diffractogramme présenté dans la figure IV.4 montre que l'échantillon de CNS présente une certaine cristallinité, les atomes présentent une structure régulière et périodique dans la maille élémentaire car il y a apparition des pics caractéristiques de la structure.

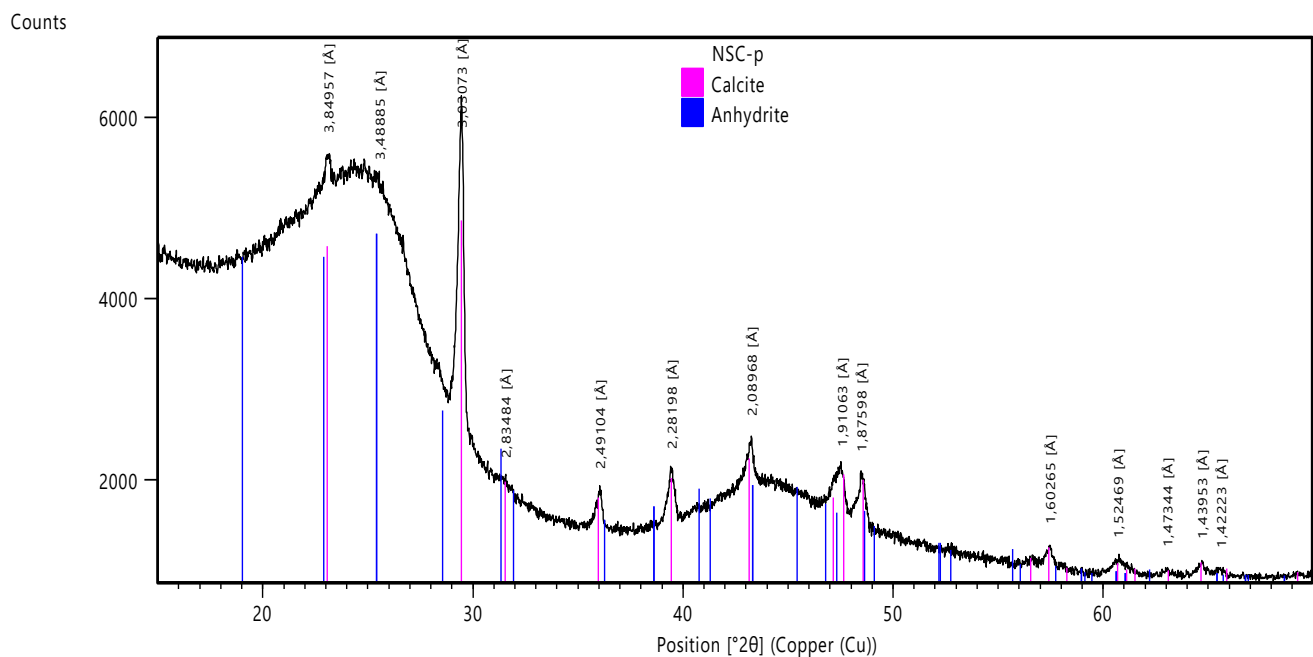


Figure IV.4 : Diffractogramme de l'adsorbant.

IV.2.5 Analyse par fluorescence des rayons X (FX)

L'échantillon naturel et pressé est utilisé pour l'analyse des éléments majeurs et en traces. La pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon analysé. Spectromètre séquentiel utilisé e(à dispersion de longueur d'onde) est de marque Bruker-Axs : S8 TIGER. Anode en rhodium. Les données sont traitées par le logiciel Spectra plus. La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur). La perte au feu (PAF) est obtenue par calcination de l'échantillon dans un four à 1050°C pendant deux heures, elle exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité, CO₂, matière organique etc.). Les résultats de l'analyse chimique exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon sont portés sur le tableau IV.4

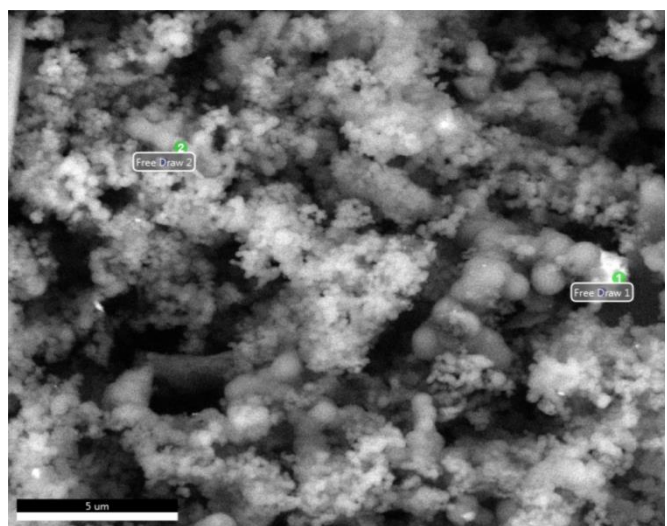
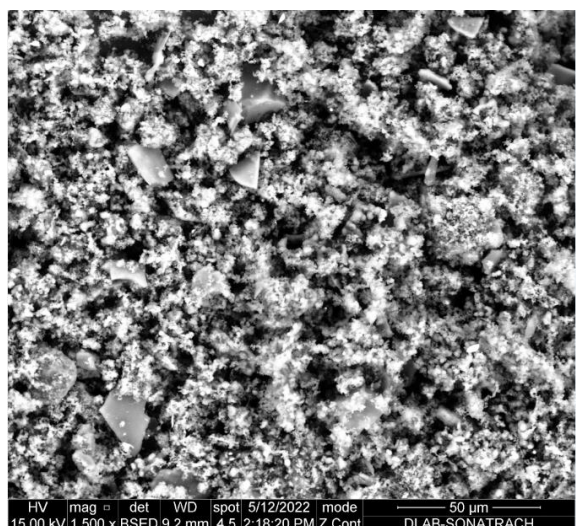
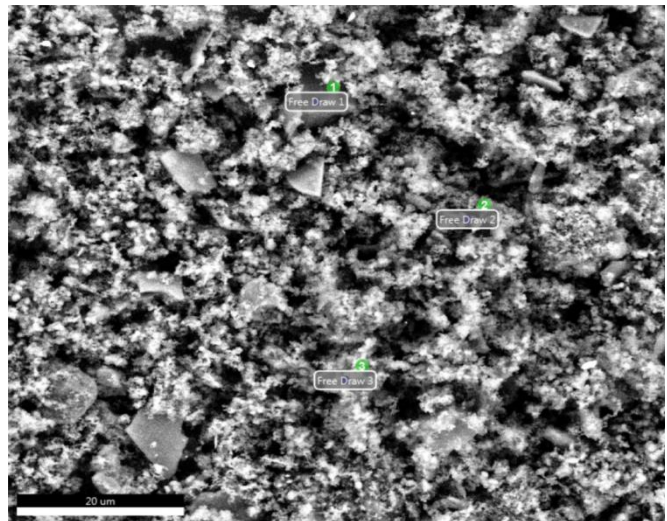
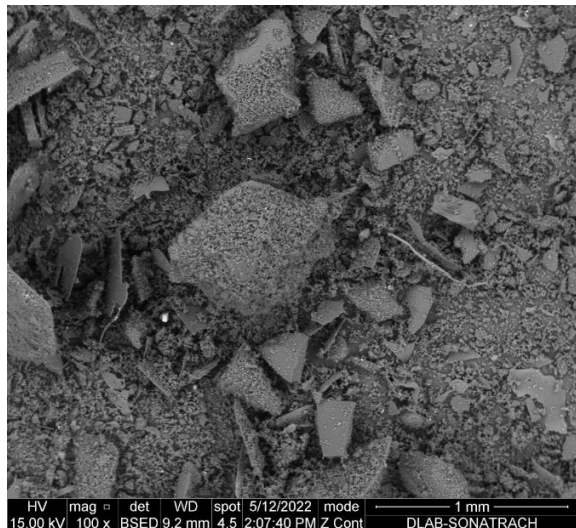
Tableau IV.4 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) de l'échantillon NCS.

Désignation	
NSC-p	
Na ₂ O	<0,01
MgO	0,0200
Al ₂ O ₃	0,0085
SiO ₂	0,02
P ₂ O ₅	0,02
SO ₃	0,08
K ₂ O	0,0800
CaO	0,44
TiO ₂	<0,01
MnO	<0,01
Fe ₂ O ₃	0,03
V ₂ O ₃	<0,001
Cr ₂ O ₃	<0,001
NiO	0,0062
CuO	0,0100
ZnO	0,0060
Rb ₂ O	<0,001
SrO	<0,001
ZrO ₂	<0,001
MoO ₅	<0,001
BaO	<0,001
PbO	<0,001
Nb ₂ O ₅	<0,001
CoO	<0,001
WO ₃	<0,001
Br	<0,01
Cl	0,10
PAF	97,67
TOTAL	98,39

Le tableau IV.4 montre que l'adsorbant préparé est riche en éléments minéraux. Parmi ces éléments quantifiés sous forme d'oxydes nous pouvons citer : SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ et K₂O, le reste de la composition de l'adsorbant représente les éléments mineurs. L'enrichissement avec ces oxydes possédant des structures cristallochimiques cubiques et cubiques à faces centrées, révèle l'existence dans l'enchainement de motifs de base de la structure des tétraèdres, des octaèdres ou la présence des deux motifs à la fois.

IV.2.6 Analyse microscopique

L'échantillon a été caractérisé par microscopie électronique à balayage. Les images de microscopie obtenues à plusieurs grossissements sont présentées figure IV. .



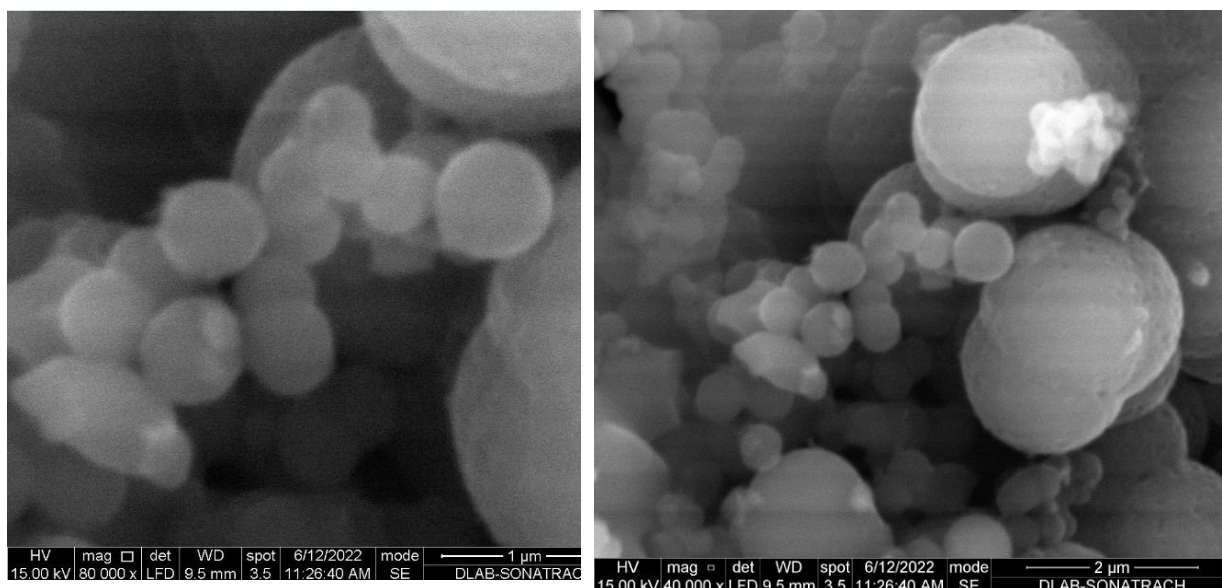


Figure IV.5 : Image MEB des échantillons CNS

A faible grossissement, l’aspect très hétérogène de l’échantillon est mis en évidence. Les échantillons coexistent sous forme des particules sphériques.

IV.2.7 Analyse par EDAX-APEX

L’analyse EDAX-APEX révèle que les échantillons des nanosphères de carbone sont de carbone et la présence d’oxygène est due au traitement des NCS par les solutions acides.

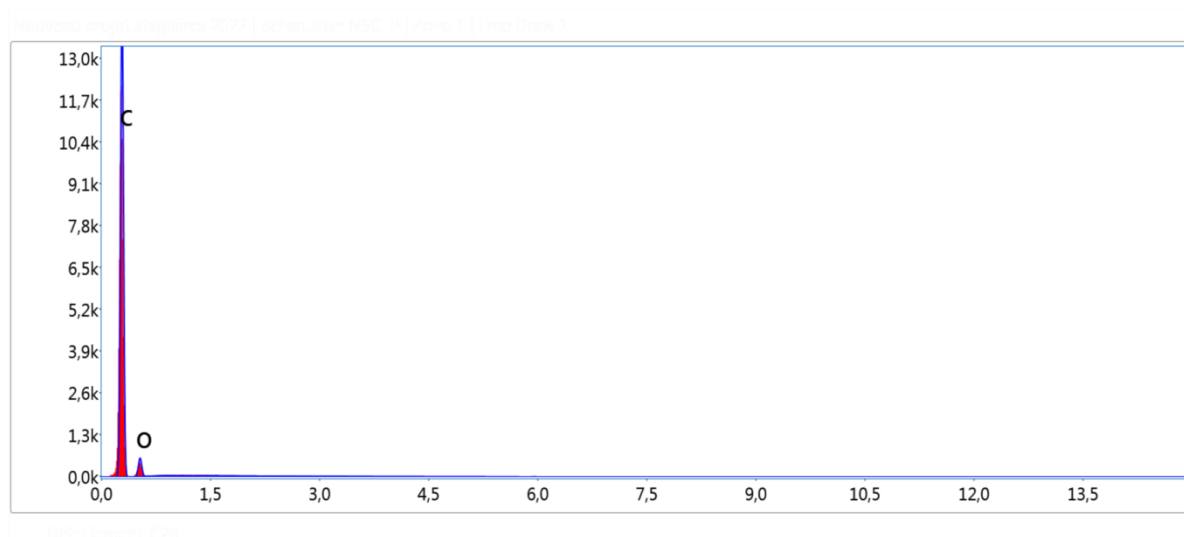


Figure IV.6 : Spectre EDAX-APEX des NCS.

IV.2.8 Analyse BET

Les résultats de la mesure des surfaces spécifiques de l’adsorbant nanosphères de carbone sont regroupés dans le tableau IV.2. Les mesures ont été faites dans les conditions suivantes :

température de chauffage 230 °C et un temps de dégazage de 16 h. L'interprétation des courbes de sorption et de désorption selon les douze points de mesures ont conduit aux résultats regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Détermination de la surface spécifique par la méthode de (B.E.T)

Caractéristiques	Nanosphères de carbone
Surface spécifique (m ² /g)	95,93
Diamètre moyen (Å)	29,19
Volume moyen des pores (mL/g)	0,1

IV.3 Optimisation de l'adsorption du chrome sur les nanosphères

Dans cette partie, nous exposerons l'effet des paramètres influents sur la capacité d'adsorption du chrome par l'adsorbant CNS, et qui sont le pH du milieu, la concentration initiale en chrome, la température, le temps de contact et la dose de l'adsorbant.

IV.3.1 Effet de la concentration initiale en chrome

L'effet du temps et de la concentration initiale en chrome hexavalent sur la capacité d'adsorption est représenté par la figure IV.6.

La figure IV.6 montre que la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration initiale en Cr⁺⁶. En effet, la quantité maximale adsorbée (72 mg. g⁻¹) correspond à la concentration initiale la plus élevée (2000 ppm). Cette augmentation est attribuée aux forces d'attraction électrostatiques et à l'affinité d'adhésion entre les ions Cr +6 et les sites de l'adsorbant.

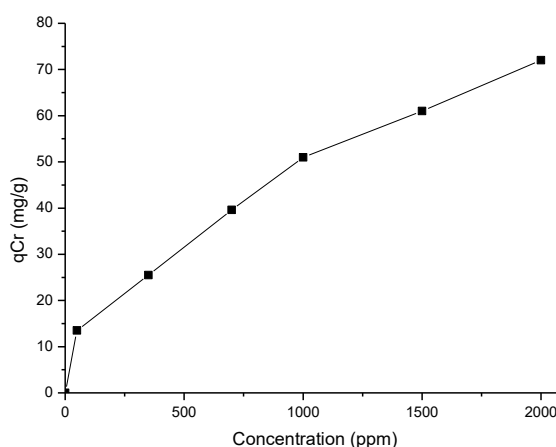


Figure IV.6 : Effet de la concentration en chrome sur la quantité adsorbée du chrome.

IV.3.2 Effet de la quantité d'adsorbant

La figure IV. représente l'effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption des ions Cr par les nanosphères de carbone.

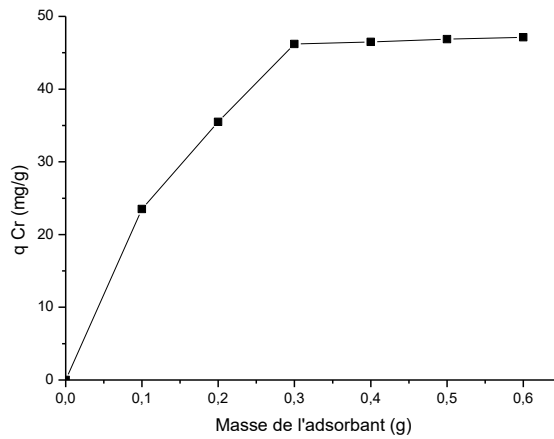


Figure IV.7 : Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du chrome.

La courbe montre une augmentation du taux de rétention du chrome avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Ajoutée jusqu'à 0,3 g. La capacité d'adsorption pour des doses de l'adsorbant variant de 0,1 à 0,3 g, elle atteint une capacité d'adsorption maximale (46 mg/g) pour une dose 0,3 g. L⁻¹, qui est la dose optimale dans notre cas.

IV.3.3 Effet de la température

La figure IV.8 Représente l'effet de la température sur la quantité adsorbée du chrome.

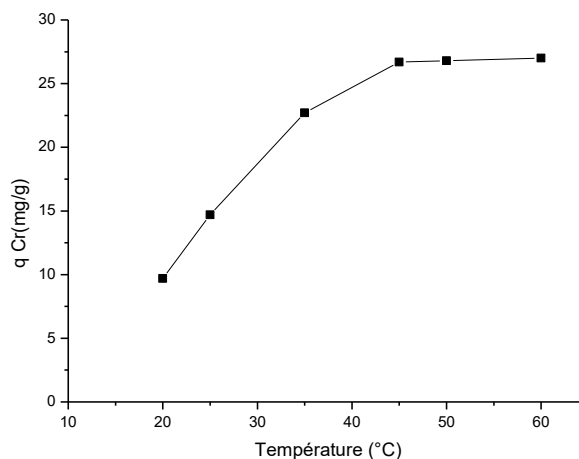


Figure IV.8 : Effet de la température sur l'adsorption du chrome.

Il apparaît clairement sur la figure IV.8 que l'augmentation de la température favorise la rétention du chrome, ce qui traduit un processus d'adsorption endothermique. Pour des considérations économiques, la température prise optimale est 45°C.

IV.3.4 Effet du pH

La figure IV.9 illustre l'effet du pH sur la quantité adsorbée en chrome hexavalent.

Selon le pH, l'adsorbant peut être chargé positivement ou négativement. La connaissance du point isoélectrique ($\text{pH ZPC} = 6.02$) permet de savoir pour quel pH l'adsorbant sera chargé positivement ou négativement. Par conséquent, pour un pH supérieur à 7.05, l'adsorbant présente une prédominance de charges négatives et une prédominance de charges positives pour un pH inférieur au point isoélectrique.

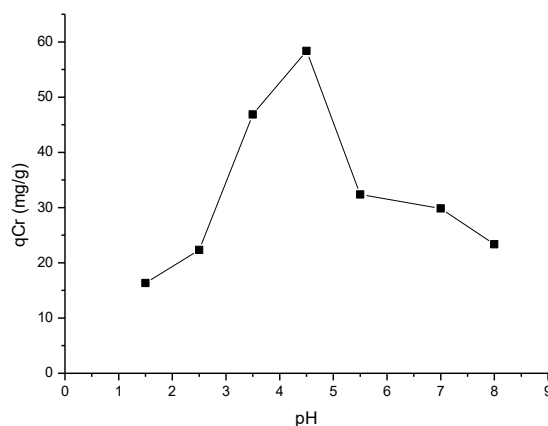


Figure IV.9 : Effet du Ph sur le taux de rétention du chrome.

Selon la figure IV.9, à $\text{pH} < 5.5$ la quantité du métal fixé par l'adsorbant augmente continuellement pour qu'elle devienne optimale à un pH de 5.5 et pour cette valeur l'adsorbant porte des charges positives à cause de l'ajout des ions H^+ ainsi que la charge surfacique de l'adsorbant. La présence de ces charges favorisera d'avantage l'adsorption de Cr par des forces d'attraction électrostatiques et par conséquent favorise l'adsorption du chrome qui existe sous forme anionique dans ce domaine de pH.

IV.3.5 Effet du temps de contact

La figure IV.10 représente l'effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du métal.

L'allure de la courbe illustrée sur la figure IV.10, montre une adsorption maximale à 45 min, puis un palier indiquant une saturation d'adsorption du chrome. Le premier palier de la courbe

a lieu quelques minutes (45 min) et la deuxième phase de saturation est observée de 45 min jusqu'à 130 min.

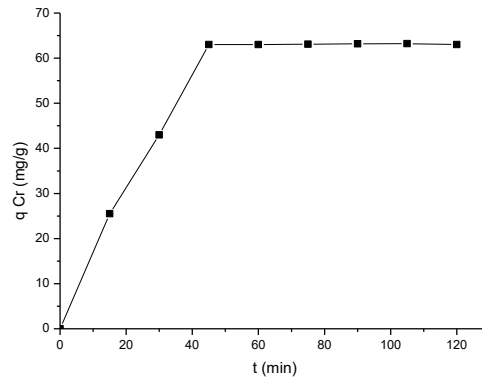


Figure IV.10 : Effet du temps de contact sur le taux de rétention du chrome.

Les valeurs optimales des différents paramètres étudiés sont regroupées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Valeurs optimales des différents paramètres

Paramètre	Valeur optimale
Concentration	700 ppm
Masse de l'adsorbant	0.3 g
Température	45°C
pH	4.5
Temps	45 min

IV.4 Caractérisation des nanosphères de carbone après adsorption par le microscope électronique à balayage (MEB)

Des tests d'adsorption du chrome via les nanosphères de carbone ont été faite afin de caractériser la morphologie de l'adsorbant utilisé.

La figure IV.11 Représente l'état de surface de l'adsorbant à différents grossissements après adsorption, les micrographies d'échantillon montrent que les pores ainsi que les cavités sont occupées par la solution chromée et que la surface présente globalement des agrégats nanosphériques. Les surfaces intergranulaires des grains sont occupées. Néanmoins, quelques interstices sont inoccupés et ceci est dû probablement aux forces de répulsion de charges de même nature ou à la dimension insuffisante pour recevoir l'adsorbat.

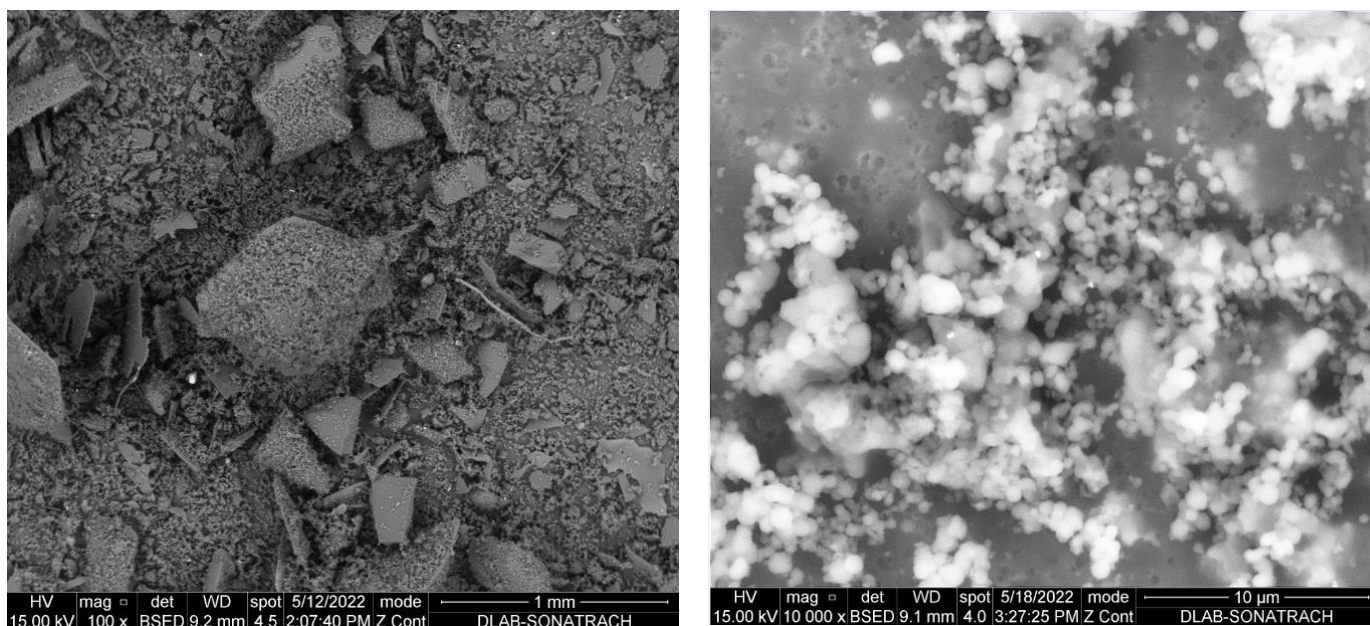


Figure IV.11 : Micrographie de l'adsorbant après adsorption.

IV.5 Analyse par EDAX après adsorption

L'analyse EDAX révèle la présence du chrome dans la composition chimique des nanosphères après adsorption.

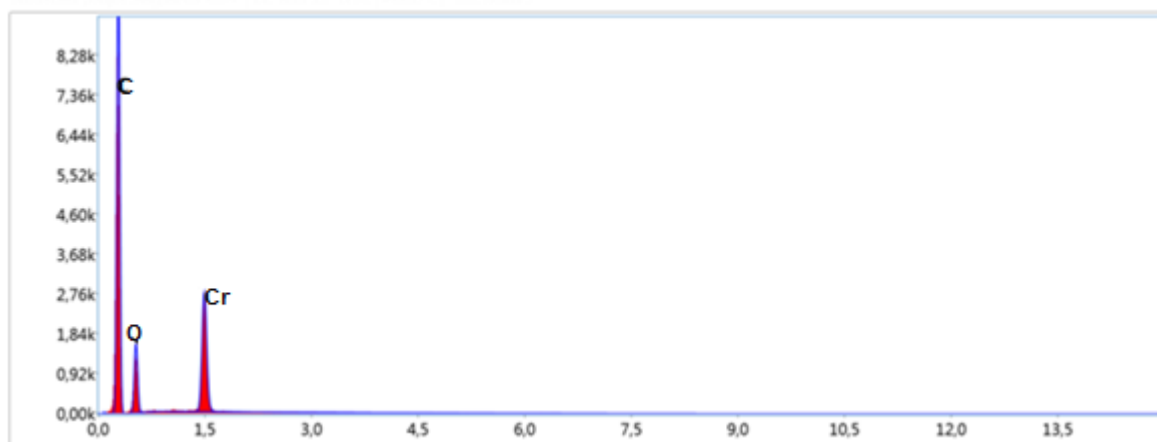


Figure IV.12 : Analyse EDAX des nanosphères après adsorption.

IV. 6 Conclusion

Nous pouvons conclure que l'adsorbant préparé possède de bonnes propriétés adsorbantes (porosité, surface spécifique, groupements fonctionnels...). De plus, il peut constituer un nouveau matériau à faible coût issu d'une matière localement disponible. Par conséquent, il est plus attrayant sur le plan économique pour contribuer à la dépollution des effluents industriels.

Chapitre V : Optimisation du procédé d'adsorption du chrome via nanosphères de carbone

V.1 Introduction

L'utilisation des plans d'expériences dans l'optimisation du processus d'adsorption du chrome via nanosphères de carbone a été étudiée. Les plans des expériences appelée aussi la méthodologie de la recherche expérimentale (M.R.E) est une stratégie qui permet de choisir judicieusement les essais à réaliser pour répondre aux questions posées avec un maximum de précision. Applicable à toutes les disciplines dans l'industrie comme dans la recherche scientifique, la MRE montre que la qualité de l'information ne dépend pas du nombre d'expériences et que toute la qualité de l'information est dans l'organisation des essais. Les de la méthodologie de la recherche expérimentale ou plan d'expérience sont regroupés en cinq classes :

- ✓ **Recherche exploratoire** : C'est le cas où nous sommes confrontés à une méconnaissance totale du domaine. La MRE propose des techniques pour cadrer la démarche ; potentiellement influents ceux qui le sont réellement ;
- ✓ **Etude quantitative des facteurs** : Elle permet de déterminer l'effet de chaque facteur et celui des éventuelles interactions entre ces facteurs ;
- ✓ **Surfaces de réponses** : la modélisation du phénomène permet d'accéder par le calcul à la valeur de la réponse (ou des réponses) en tout point du domaine expérimental avec une précision égale à celle qu'on obtiendrait si on faisait l'expérience ;
- ✓ **Mélange** : dans ce cas, les facteurs correspondent aux proportions des différents constituants du mélange. Le modèle mathématique validé permettra de calculer en tout point du domaine expérimental la valeur de la réponse [33-37].

V.2 Méthodologie du travail par MRE

Les plans d'expériences obéissent à des règles mathématiques très strictes. Le modèle mathématique postulé permet de déterminer une relation entre deux types de grandeurs : la réponse (ou les réponses) et les facteurs. Dans toutes les études expérimentales, pour que l'interprétation et la décision soient de qualité, il est nécessaire de respecter la démarche suivante :

- Définition de l'objectif.
- Choix des réponses expérimentales.
- Définition des facteurs.
- Définition du domaine expérimental d'intérêt.
- Elaboration de la stratégie expérimentale.
- Matrice d'expériences.
- Plan d'expérimentation.
- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations désirées
- Interprétation des résultats.

Lors de l'optimisation d'un procédé par plan d'expérience on doit définir des étapes suivantes :

- **Réponse** : c'est la grandeur qu'on mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable », on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs.
- **Facteur** : La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur sur la réponse, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut. Si l'étude comporte plusieurs facteurs, chacun d'eux aura son domaine de variation. Pour avoir une même représentation pour tous les facteurs, par convention, on note [35-40] :

- Niveau bas (-1)
- Niveau haut (+1)

Les facteurs étudiés dans cette partie sont :

- Concentration
- Masse de l'adsorbant
- Température
- pH
- Temps

- **Domaine expérimental d'intérêt** : C'est le domaine expérimental possible. Il représente la combinaison des domaines de variation de chacun des facteurs. Toutes les informations issues des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine.
- **Variables centrées réduites** : Soit A la variable naturelle ou réelle et X la variable codée correspondante. Le niveau bas (A-) de la variable naturelle correspond à X= -1 et le niveau haut (A+) à X= +1. Le passage de la variable naturelle A à la variable codée X est donné par la relation :

$$X = \frac{A-A_0}{pas}$$

Où :

$$A_0 = \frac{A_+ + A_-}{2}$$

$$pas = \frac{A_+ - A_-}{2}$$

- **Matrice d'expériences** : Une matrice d'expériences est un objet mathématique qui représente sous forme codée les expériences à réaliser. Elle est constituée de N lignes correspondant à N expériences et k colonnes correspondant à k variables. Une même matrice d'expériences peut être utilisée dans divers domaines.
- **Plan d'expérimentation** : Le plan d'expérimentation correspond à la traduction de la matrice d'expériences en variables réelles. C'est un tableau qui comporte N lignes et k colonnes L'expérimentateur doit examiner le plan d'expérimentation pour voir si toutes les expériences sont réalisables et ne présentent pas de danger [41].
- **Criblage de facteurs** : Les matrices de Hadamard sont les matrices les plus utilisées pour un criblage de facteurs. Ce sont des matrices dont les niveaux de chaque facteur ne prennent que deux états distincts notés (-1) et (+1). Elles permettent d'estimer le poids de chacun des k facteurs en N expériences avec une variance :

$$\text{Var}(bj) = \sigma^2 / N$$

Bj : estimation du poids du facteur j.

σ^2 : la variance des réponses.

N : nombre d'expériences à réaliser.

Pour k facteurs à deux niveaux, le nombre d'expériences N à réaliser est toujours un multiple de 4. Il doit aussi satisfaire la condition : $N \geq k+1$.

L'algorithme de la construction des matrices de Hadamard est le suivant :

- écrire la première ligne ou la première colonne
- les autres lignes ou colonnes sont générées par rotation circulaire à gauche où à droite ou vers le haut, ou vers le bas
- on s'arrête à la $(N-1)$ ième ligne
- La dernière ligne ne comporte que des -1
- supprimer les colonnes superflues et garder le nombre de lignes.

Pour identifier les facteurs influents, on peut utiliser, soit l'approche de Lenh, Normal Plot & Half Normal Plot ou encore l'approche de Pereto [41-42].

V. 3 Les plans de surface de réponse

Les plans d'expériences sont des techniques qui permettent de quantifier les effets de divers facteurs sur une ou des réponses et de les optimiser dans des domaines expérimentaux bien déterminés. On organise une suite d'essais consistant à manipuler les facteurs afin de décrire la méthode permettant d'obtenir la réponse optimale. La méthodologie de surface de réponse fait partie des plans d'expériences utilisés pour l'optimisation. C'est une modélisation empirique technique consacrée à l'évaluation de la relation d'un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlés et observés avec les résultats.

Parmi les trois types de plans de surface de réponse couramment utilisés à savoir les plans de Box-Behnken, les plans de Doehlert et les plans composites centrés, nous avons choisis le troisième type. Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. En effet, ces plans nous donnent la possibilité de commencer l'étude avec un nombre minime d'expériences. Ensuite, si le modèle est validé l'étude s'achève le plus souvent sinon, nous avons la possibilité d'ajouter d'autres expériences sans perdre les résultats des essais réalisés précédemment. Les essais supplémentaires permettent d'établir un modèle du second degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile. Les plans composites présentent donc trois parties :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
- Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

L'objectif visé lors d'une étude de surface de réponse peut être de :

- Optimiser (maximiser/minimiser) une ou plusieurs réponses,
- Trouver un compromis satisfaisant entre plusieurs réponses,
- Construire une cartographie de la variation d'une réponse dans un plan.

La recherche d'un optimum nécessite généralement d'avoir délimité, au préalable, une zone probable d'appartenance d'une solution au problème. C'est pourquoi, une étude préliminaire des effets des facteurs (criblage ou étude quantitative) est souvent nécessaire et permet parfois d'apporter des premiers éléments de réponse [34, 37, 41-45].

V. 3.1 Modèle mathématique

Les modèles mathématiques utilisés sont souvent des modèles polynômiaux car ils sont faciles à traiter en utilisant le calcul matriciel. Ils sont simples et permettent une démarche séquentielle. Le polynôme utilisé est rarement du premier degré. Il est généralement du second degré :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + \dots + b_kX_k + b_{12}X_1X_2 + \dots + b_{(k-1)k}X_{k-1}X_k + b_{11}X_1^2 + \dots + b_{kk}X_k^2$$

Le nombre de coefficients p du modèle est donné par la relation :

$$p = 1 + 2k + k(k - 1)/2$$

V.3.2 Matrices d'expériences

Le domaine expérimental dans les surfaces de réponses peut être de forme cubique, sphérique ou même quelconque. Généralement, on utilise un domaine expérimental cubique lorsque la région à étudier est bornée par des contraintes individuelles. Dans les matrices sphériques, les points expérimentaux sont disposés sur une sphère. Les matrices d'expériences utilisées varient avec le modèle postulé. Dans le cas où le modèle est un polynôme du second degré, les matrices utilisées sont [42-47].

➤ **Domaine expérimental sphérique** : on distingue alors :

- Matrices d'expériences composites
- Matrices d'expériences Doehlert
- Matrices de Box Behnken
- Matrices d'expériences hybrides

➤ **Domaine expérimental cubique** : on a :

- Matrices d'expériences de Box Behnken
- Matrices d'expériences composites
- Hoke D6

V.3.3 Points au centre du domaine

Il est toujours nécessaire dans l'étude des surfaces de réponses de réaliser des expériences au centre du domaine qui permettront de [42-43].

- Avoir certaines propriétés comme l'orthogonalité, l'isovariance par rotation, la précision uniforme ...etc
- Obtenir une information sur la variabilité de la réponse expérimentale (estimation de la variance expérimentale)
- Tester la validité du modèle postulé.

V.3.4 Isovariance par rotation

La fonction de variance dépend des coordonnées du point pour lequel la valeur de la réponse est calculée. Nous ne pouvons pas comparer les valeurs calculées au point A et au point B si les variances en ces points sont différentes. Une première approche consiste à rendre l'erreur de prédiction identique pour tous les points situés à égale distance du centre du domaine, c'est-à-dire rendre la fonction de variance indépendante de l'orientation. Cette propriété appelée isovariance par rotation est très importante [40,41].

V.4 Plan d'expériences

Pour la méthodologie surface de réponses (MSR) plusieurs étapes sont impliquées dans l'application des plans composite centré (PCC) en tant qu'outil d'optimisation.

V. 4.1 La sélection des facteurs influents la réponse et de leurs domaines d'études

Le plan d'expérimentation comprenant les différentes combinaisons des facteurs étudiés avec les valeurs des réponses observées est répertorié dans le tableau V.1. La réponse étudiée est la quantité du chrome adsorbée.

Le plan d'expérimentation est basé sur un plan composite centré pour 5 facteurs X1, X2, X3, X4 et X5, est constitué de 50 essais. Y est la réponse du système c'est la quantité du chrome adsorbée.

Tableau VI.1 : Les facteurs indépendants et leurs niveaux codés et réel pour le PCC.

Facteur			Concentration	Masse de l'adsorbant	Température	pH	Temps	Quantité adsorbée
Symbole			[Cr]	m _{Cr}	T	pH	t	q _{Cr}
Unité			Ppm	g	°C	/	min	mg/g
Code			X1	X2	X3	X4	X5	Y
Niveau de facteur	Plus bas	-1,41 (- α)	200	0.1	20	2.5	10	
	Bas	-1	400	0.2	30	3.5	20	
	Centre	0	700	0.3	45	4.5	45	
	Haut	+1	1000	0.4	60	5.5	70	
	Plus haut	+1,41 (+ α)	1200	0.5	70	6.5	80	

V.4.2 Le choix de plan d'expérimentation et la réalisation des expériences

Le plan composite centré fractionnaire représente un bon choix en raison de son efficacité élevée par rapport au nombre d'essais nécessaires [40], c'est un outil très efficace pour l'adaptation des modèles de second ordre [47]. Le PCC a été sélectionné pour déterminer les conditions optimales pour l'adsorption du chrome sur les nanomatériaux. Une valeur de $\alpha = 1,414$ pour cinq facteurs afin d'assurer l'orthogonalité du PCC. Les expériences de plan composite centré sont conçues et déterminées par le logiciel Design-Expert. Pour un plan composite centré fractionnaire à cinq facteurs et pour estimer leurs l'effet sur la réponse nous devons réaliser 50 expériences pour déterminer les conditions opératoires optimales pour maximiser la quantité du chrome adsorbée.

Tableau V.2 : Matrice des expérimentations

Run	Factor 1 A:[Cr]	Factor 2 B:Adsorbent dose	Factor 3 C:Temperature	Factor 4 D:pH	Factor 5 E:Time	Response 1 Cr Adsorbed amount
	ppm	G	°C		min	
1	400	0,4	60	5,5	20	64,5
2	700	0,3	45	2,5	45	53,2
3	1000	0,2	60	3,5	20	32
4	700	0,3	45	7	45	56
5	700	0,3	45	4,5	45	7 3
6	400	0,2	60	5,5	70	58,6
7	1000	0,4	60	3,5	70	57,5
8	1000	0,2	30	5,5	70	69,2
9	400	0,2	30	5,5	20	45,67
10	700	0,3	45	4,5	45	74,83
11	700	0,3	45	4,5	45	72,9
12	1000	0,4	60	5,5	70	60,6
13	700	0,3	80	4,5	45	57
14	400	0,2	30	3,5	70	43,4
15	700	0,3	45	4,5	45	76
16	700	0,3	45	4,5	110	62
17	400	0,4	60	3,5	70	57
18	700	0,3	45	4,5	45	74
19	1000	0,4	60	3,5	20	58
20	1000	0,4	60	5,5	20	59,7
21	1000	0,2	30	3,5	70	56,85
22	1000	0,2	60	3,5	70	55,32
23	700	0,3	45	4,5	45	72,91
24	400	0,2	60	3,5	20	33,5
25	1000	0,2	30	5,5	20	49
26	400	0,4	60	3,5	20	60,85
27	1000	0,2	30	3,5	20	31
28	1000	0,4	30	3,5	70	50,67
29	400	0,2	30	3,5	20	26
30	700	0,3	20	4,5	45	56
31	400	0,4	60	5,5	70	59,33
32	700	0,3	45	4,5	45	73,1
33	400	0,2	60	5,5	20	49,7
34	1000	0,4	30	3,5	20	37
35	1000	0,2	60	5,5	70	67
36	1000	0,4	30	5,5	20	40
37	700	0,3	45	4,5	45	74
38	1000	0,2	60	5,5	20	49,42
39	400	0,2	60	3,5	70	43
40	700	0,1	45	4,5	45	58,56
41	700	0,3	45	4,5	45	73,54
42	700	0,3	45	4,5	20	67
43	400	0,4	30	3,5	70	43,87
44	400	0,4	30	3,5	20	45
45	400	0,4	30	5,5	70	45,12
46	1400	0,3	45	4,5	45	23,9
47	400	0,2	30	5,5	70	60,56
48	1000	0,4	30	5,5	70	45
49	700	0,5	45	4,5	45	67
50	400	0,4	30	5,5	20	47,5

V. 5 Analyse statistique et optimisation

V.5.1 Analyse de variance

L'adéquation des modèles est justifiée par l'analyse de variance (ANOVA). L'apparition d'un seul facteur dans un terme signifiait que c'est un effet du facteur principal, deux facteurs impliquent un effet d'interaction de deux facteurs et un terme d'apparence facteur du second ordre indique l'effet quadratique. Le modèle quadratique utilisé tel que sélectionné par le logiciel pour la réponse (tableau V. 3).

Tableau V.2 : Analyse de la variance et effets des coefficients du modèle qui relie les réponses aux facteurs.

	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
	Mean vs Total	1,548E+05	1	1,548E+05			
	Linear vs Mean	1697,65	5	339,53	1,88	0,1168	
	2FI vs Linear	1742,44	10	174,24	0,9566	0,4970	
	Quadratic vs 2FI	6091,48	5	1218,30	348,46	< 0.0001	Suggested

La signification du modèle, de chaque facteur et des interactions est vérifiée à l'aide d'un test de Fisher F. Plus la valeur F est grande plus la probabilité «Prob>F» est petite, les plus significatifs sont le modèle correspondant et les coefficients principaux. Si la valeur de «Prob>F» est inférieure à 0,05, alors le modèle est significatif à un intervalle de confiance de 95 %. Les valeurs F du notre modèle est de 348,46 pour la quantité adsorbée en chrome, ce qui implique que le modèle est significatif. Comme règle pratique, le modèle est statistiquement significatif si la valeur de F calculée est au moins de trois à cinq fois plus grande que la valeur théorique. Les valeurs de « Prob> F » inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs à 95 %, dans notre cas.

Les résultats de l'ANOVA pour l'équation quadratique sont présentés dans le tableau V.3 L'ANOVA suggère que l'équation et la relation réelle entre la réponse et les variables significatives sont adéquates avec la valeur de P inférieur à 0.0001, ce qui indique que le modèle peut être considéré comme statistiquement significatif (la valeur de P doit être inférieure à 0.05 dans le modèle). Les valeurs P inférieures à 0,0500 indiquent que les facteurs du modèle sont significatifs. Dans ce cas, A, B, C, AB, D, AB, AE, BC, BD, BE, CE, DE, A², B², C², D² et E² sont des termes de modèle significatifs. Les valeurs supérieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs.

Tableau V.3 : signification des paramètres et leurs interactions sur la quantité du chrome adsorbée

Model	F-value	p-Value
A-[Cr]	136,31	0,0039
B-Adsorbent dose	9,85	< 0.0001
C-Temperature	43,84	< 0.0001
D-pH	172,70	< 0.0001
E-Time	188,00	< 0.0001
AB	197,24	< 0.0001
AC	36,68	0,4260
AD	0,6519	0,1235
AE	2,52	< 0.0001
BC	41,16	< 0.0001
BD	121,23	< 0.0001
BE	120,73	< 0.0001
CD	153,62	0,7488
CE	0,1045	0,0004
DE	16,39	0,0288
A ²	5,30	< 0.0001
B ²	812,25	< 0.0001
C ²	84,83	< 0.0001
D ²	241,77	< 0.0001
E ²	265,78	< 0.0001

V.5.2 Vérification de l'adéquation du modèle

La qualité d'ajustement du modèle est indiquée par le coefficient de détermination R^2 , pour un modèle avec une bonne efficacité de prédiction, la valeur de R^2 devrait être proche de 1,0. Le modèle présente un coefficient de détermination assez élevé ($R^2 = 0,9895$ pour la quantité du chrome adsorbée (Voir tableau V.4). Cela signifie que 98 % de la variabilité des réponses peut être expliquée par les modèles postulés. Cependant, l'efficacité de la prédiction du modèle ne doit pas être évaluée uniquement par R [36]. La valeur de R^2 doit être comparée à R^2 ajusté qui reflète le nombre de facteurs de l'expérience. La valeur R^2 ajustée diminue souvent si des facteurs statistiquement non significatifs sont ajoutés dans le modèle. Lorsque R^2 et R^2 ajustés diffèrent considérablement, il y a de fortes chances que des termes non significatifs est inclus dans le modèle, dans notre cas les coefficients R^2 et R^2 ajusté sont proche 1,00 pour le modèle étudié. D'autre part R^2 ajusté et R^2 prédit devrait être en accord étroit l'un avec l'autre. Pour notre cas, le R^2 prédite de 0,9581 correspond raisonnablement à R^2 ajusté de 0,9822 pour la quantité adsorbée. Une autre statistique utilisée pour mesurer la capacité prédictive d'un modèle est la précision adéquate. La précision adéquate mesure le rapport signal sur le bruit, un rapport

supérieur à 4 est souhaitable. Notre rapport est de 41,978 en indiquant un signal adéquat, ce modèle peut être utilisé pour calculer les réponses dans le domaine expérimental.

Tableau V. 4 : Les coefficients statistiques pour valider les modèles.

Std. Dev.	1,87		R²	0,9895
Mean	55,64		Adjusted R²	0,9822
C.V. %	3,36		Predicted R²	0,9581
			Adeq Precision	41,9776

Les valeurs prédites et expérimentales sont proches comme indiqué dans la figure V.1 (les réponses expérimentales tracées en fonction des réponses prédites) et la corrélation entre les données prédites et expérimentales est évident comme suggéré par la valeur R^2 (0,9895). Les points sont raisonnablement proches d'une ligne droite. Donc nous pouvons utiliser l'équation de modèle empirique pour calculer les valeurs prédites dans n'importe quel point du domaine d'étude. D'après les valeurs de ces coefficients statistiques (R^2 , R^2 Ajusté, R^2 prédite, précision adéquate et la corrélation entre les données prédites et expérimentales) nous avons confirmé que notre modèle est valide pour calculer les réponses dans le domaine expérimental fixé.

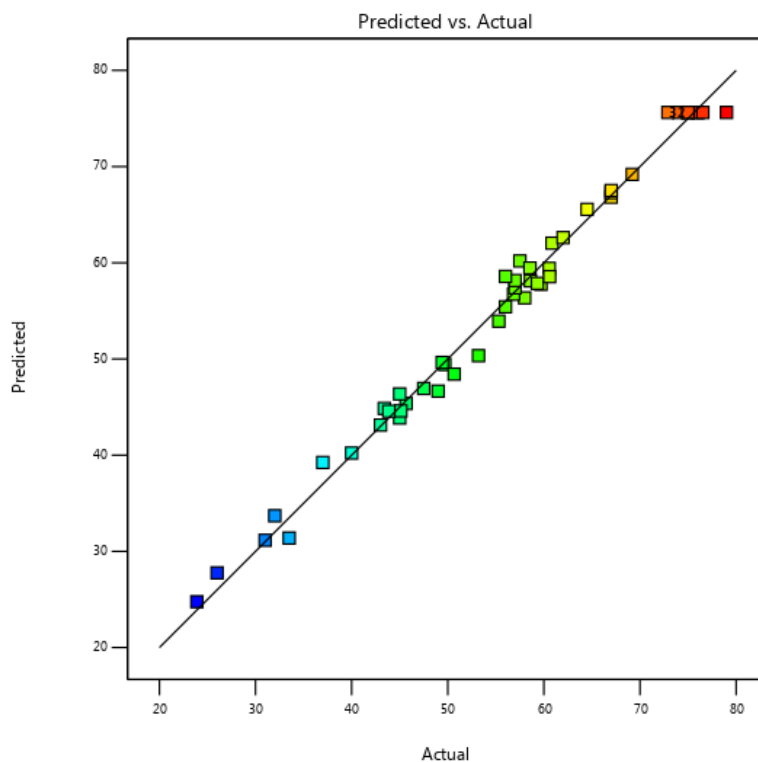


Figure V.1: Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales pour la quantité du chrome adsorbée.

V.5.3 Génération d'équation du modèle de régression polynomiale

Sur la base des résultats des expériences effectuées, l'équation polynomiale du second ordre a été obtenue à l'aide du logiciel Design-Expert 13 afin d'évaluer les effets des facteurs sur les réponses comme indiqué dans l'équation polynomiale suivante :

$$Y(\text{Cr Adsorbed amount}) = f(X) = 75,63 + 1,02 A + 1,95 B + 3,95 C + 3,99 D + 4,47 E - 2,001 AB + 2,12 AE + 3,63 BC - 3,63 BD - 4,096 BE - 1,33 CE - 0,76 DE - 9,78 A^2 - 3,065 B^2 - 4,903 C^2 - 4,32 D^2 - 3,64 E^2.$$

L'effet des paramètres opératoires sur le taux d'adsorption du chrome par le design expert sont montrés dans la figure suivante :

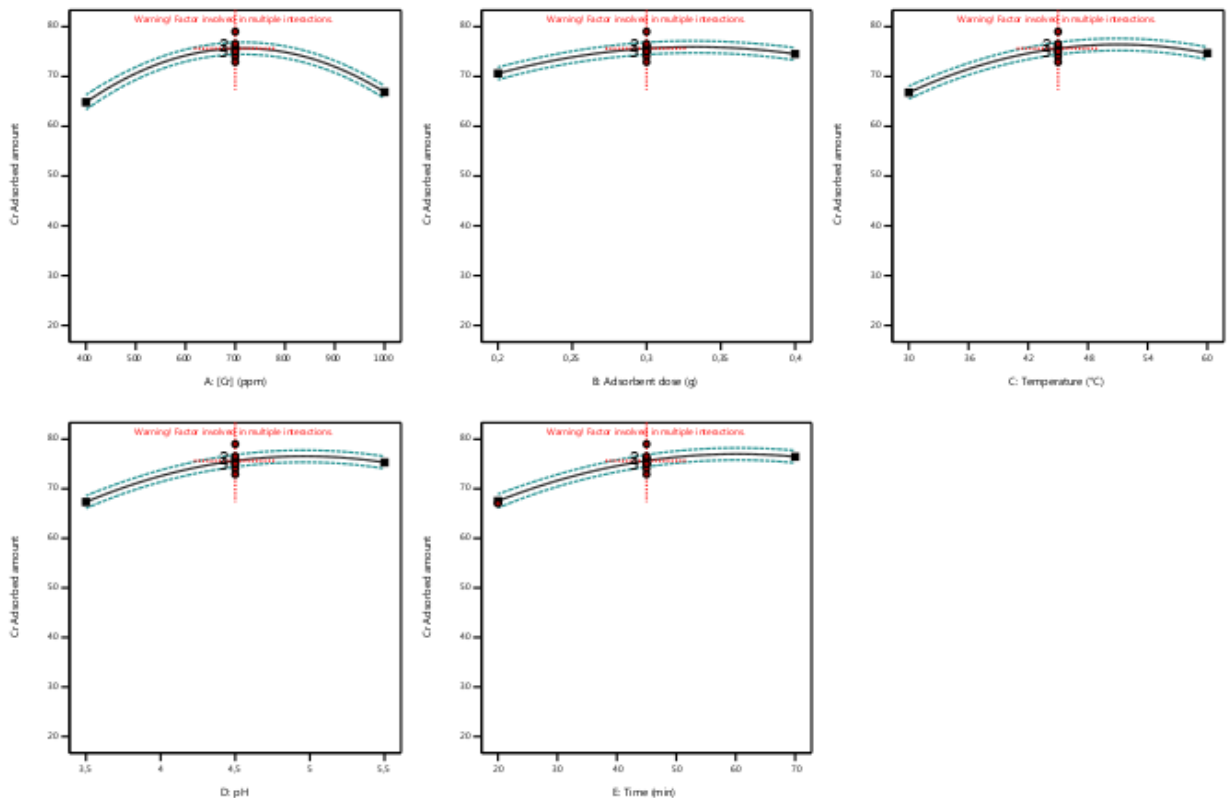


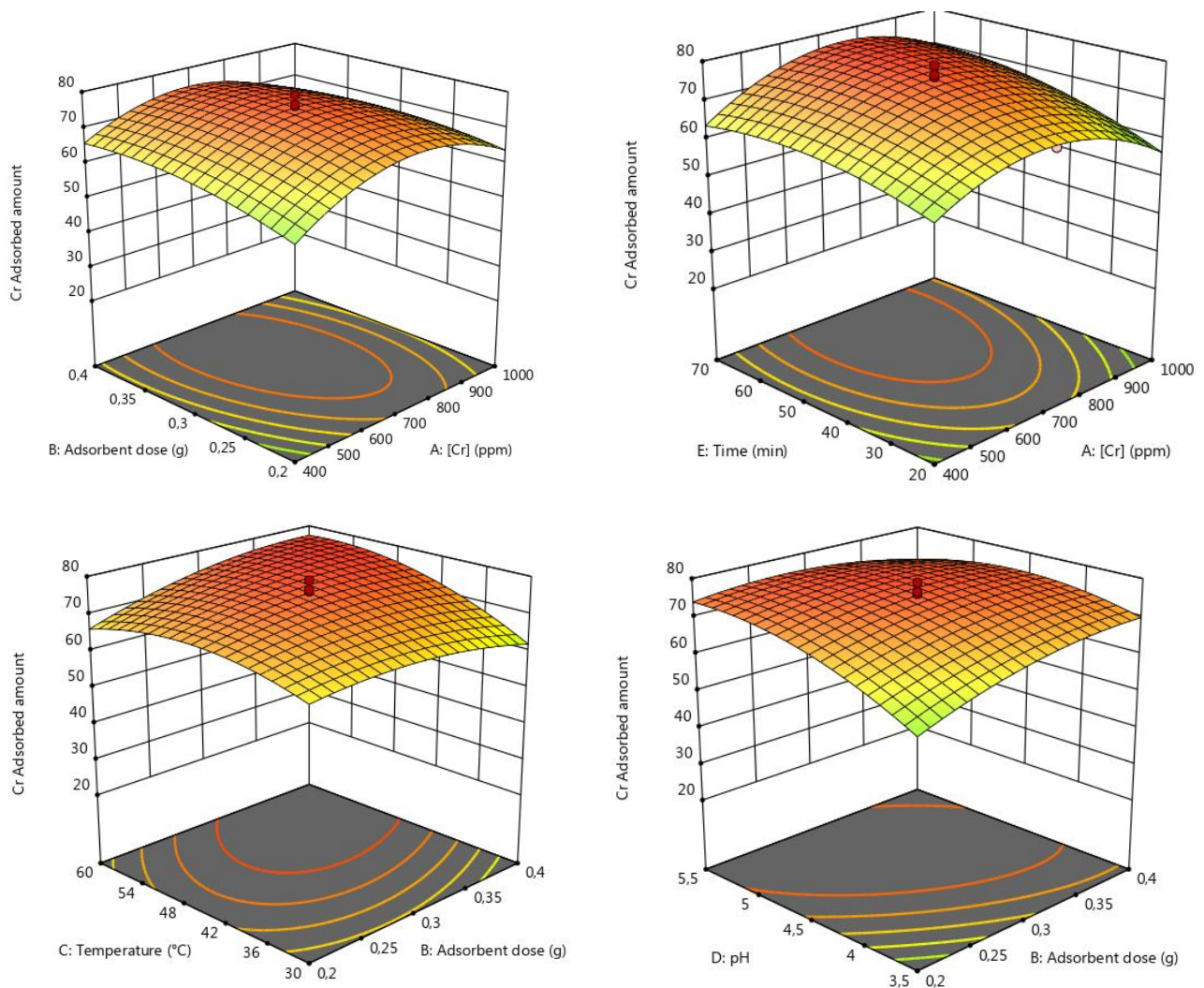
Figure V.2 : Interaction entre les différents facteurs influençant l'adsorption du chrome via nanosphères de carbone.

Nous constatons que Les valeurs prédites et expérimentales sont proches comme indiqué dans la figure V.2 (les réponses expérimentales tracées en fonction des réponses prédites) et la corrélation entre les données prédites et expérimentales est évident comme suggéré par la valeur R^2 .

V.5.4 Représentation graphique du modèle

Dans la MSR, la visualisation du modèle de régression peut être obtenue à l'aide de représentation graphique des réponses en surfaces et en contours. La représentation graphique tridimensionnelle des modèles ajustés est appelée surface de réponses, alors que la représentation graphique en deux dimensions est appelé courbe de contour. Ces graphiques sont utiles pour comprendre la nature de la variabilité des réponses en fonction des facteurs [36].

Les figures V. 3 présentes les différents profils des courbes de réponse en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes aux l'interaction entre les facteurs influençant l'adsorption du chrome via nanosphères de carbone.



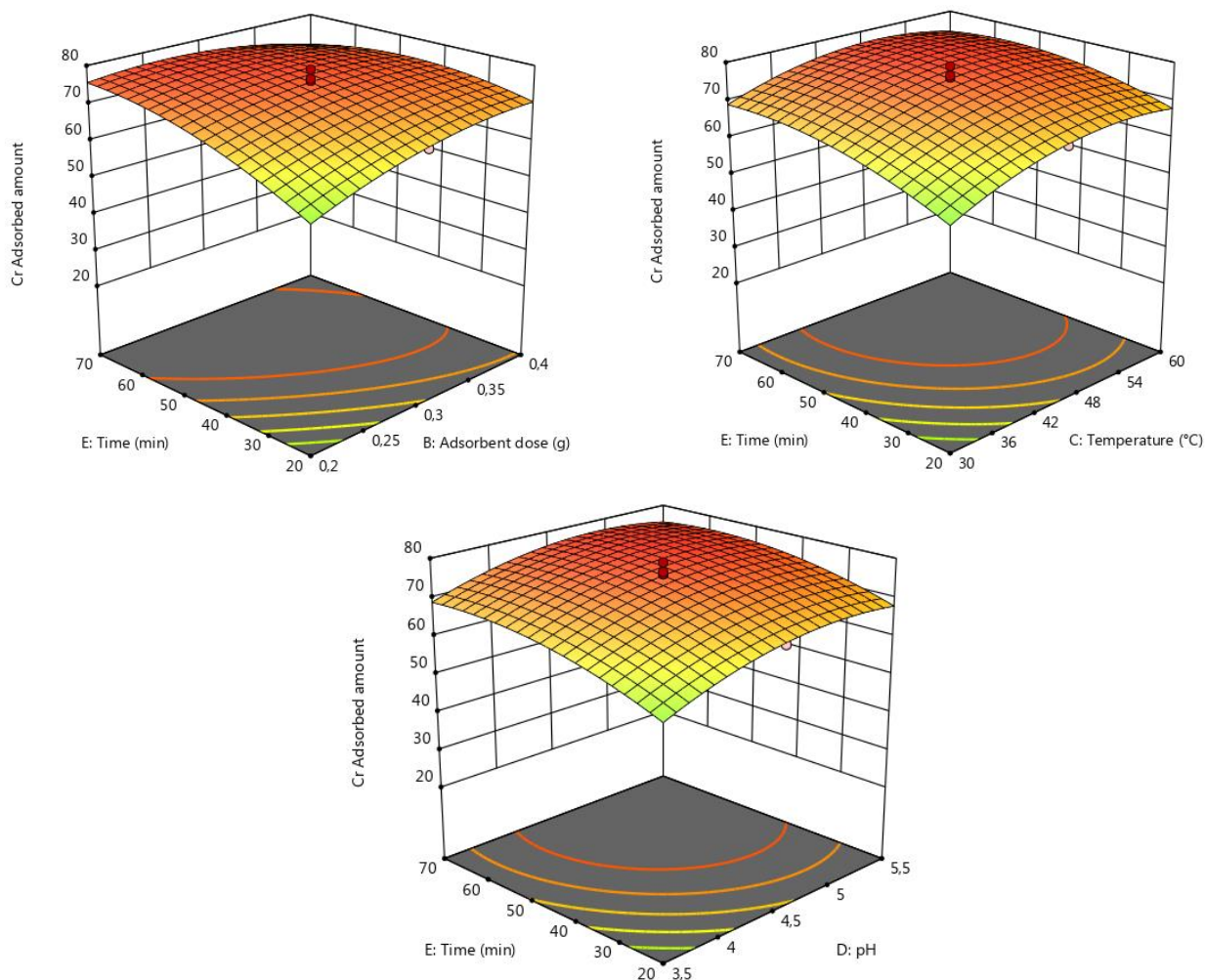


Figure V.3 : Différents profils des courbes de réponse en surface correspondantes aux l'interaction AB, AE, BC, BD, BE, CE et DE pour l'adsorption du chrome via nanosphères.

A partir des figures précédentes, on peut obtenir les conditions optimales de l'adsorption du chrome. Le point maximum se trouve dans le domaine expérimental et où les courbes affichent des ellipses ou des cercles.

V.5.5 Optimisation

Les surfaces de réponse peuvent être analysées pour obtenir des réponses maximales ou minimales et les conditions optimales correspondantes. Avec des réponses multiples, les conditions optimales peuvent être remplies (satisfaites) lorsque tous les paramètres répondent (se rencontrent) simultanément aux critère de désirabilité (critères de souhaitables) [36]. Les conditions optimales peuvent être obtenues en superposant graphiquement les contours des surfaces de réponse des modèles de régression dans un graphique de superposition. L'optimisation graphique affiche l'aire des valeurs de réponse possibles dans l'espace factoriel

et les régions correspondant aux critères d'optimisation. Quand il y a plus de trois facteurs indépendants, il sera difficile de trouver les conditions qui satisfont simultanément toutes les réponses. Ici, l'utilisation de la méthodologie multicritère peut être suivie. La fonction de désirabilité est la méthodologie multicritères la plus couramment utilisée. En cela, chaque réponse est convertie en une fonction de désirabilité individuelle qui varie entre 0 et 1. Si la réponse est à sa cible, alors la fonction de désirabilité est 1 et si une réponse est en dehors d'une région acceptable, alors la fonction de désirabilité est 0. Le processus d'optimisation simultané est réduit pour trouver les niveaux de facteurs donnant le maximum souhaitable [46].

Tableau V.5 : Les conditions optimums et les réponses proposées par le logiciel Design-Expert.

Facteur	[Cr] (ppm)	Masse NCS (g)	T (°C)	pH	t (min)	qCr (mg/g)
Valeur	643,255	0,400	59,061	4,598	20,620	75,082

En utilisant le logiciel Design-Expert 13 : la méthode d'optimisation numérique dans le CCD est utilisée pour définir les conditions optimales de notre processus. Le tableau V.5 présente les conditions optimales qui maximisent la réponse (quantité du chrome adsorbée). D'après les expériences effectuées dans des conditions opératoires et en comparant les résultats proposés par le logiciel (théoriques) avec les résultats expérimentaux, on constate que :

- La quantité du chrome adsorbée calculée par le modèle est de 75,082, qui est proche de la valeur mesurée expérimentalement (74,83).

V.6 Conclusion

Grâce à l'analyse de variance (ANOVA) par l'équation de régression polynomiale du second ordre, il a été montré que le temps de contact entre les chrome et les CNS, la température, la masse des NCS, le pH et la concentration en chrome avaient des effets significatifs sur l'efficacité d'adsorption. L'optimisation du processus a été réalisée et une quantité maximale adsorbée du chrome prédite de 75,082 mg/g a été obtenu à température de 59 °C, pH=4,59 durant un temps de 20 min, avec une quantité de 0.4 g de l'adsorbant (CNS). L'étude de l'effet des conditions expérimentales d'adsorption par optimisation par Design Expert 13 a montré que RSM combiné avec une conception CCF fournit une méthodologie très fiable et précise avec une quantité adsorbée du chrome très appréciable.

Conclusion Générale

La nanotechnologie est une nouvelle approche liée à la compréhension et à la maîtrise des propriétés de la matière à l'échelle nanométrique. Elle apporte des solutions possibles à toute une série de problèmes actuels par le biais de matériaux, composants et systèmes plus petits, plus légers, plus rapides et plus efficaces. Les nanoparticules, jonction entre l'échelle atomique et le matériau, ont des particularités structurales très spécifiques. En effet, contrairement aux matériaux classiques, les nanoparticules voient leurs propriétés changer en fonction de leur taille. Elles sont soumises à la fois aux phénomènes de la physique classique et à ceux de la physique quantique lorsqu'elles sont de très petite taille. La nanotechnologie devrait également apporter une contribution essentielle à la résolution de problèmes mondiaux et environnementaux en réalisant des produits et des processus destinés à un usage plus spécifique, en économisant des ressources et en réduisant le volume des déchets et des émissions.

L'élimination des polluants est une étape indispensable dans n'importe quelle industrie et prend de plus en plus d'importance dans le monde. Pour répondre aux préoccupations économiques et environnementales liées à l'obtention des produits non-polluants, plusieurs méthodes chimiques, physiques ou biologiques sont en application. Parmi ces méthodes, l'adsorption s'avère une solution prometteuse pour le traitement des différents polluants organiques et inorganiques. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour éliminer des polluants a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés utilisant les nanomatériaux sont en plein essor.

L'objectif de cette étude est de tester des nanomatériaux issus d'une matière première (condensat) localement et largement disponible en Algérie produite du traitement de pétrole et gaz de décontaminer les solutions chargées en chrome ; dont les éléments nanostructure, elle est question d'actualité en ce moment vis-à-vis l'élimination de différents polluants métalliques.

Au cours des travaux de ce mémoire, nous avons appliqué des nanosphères de carbone (de diamètre <200 nm) pour l'élimination du chrome via adsorption. Les recherches menées par ce travail ont pour but d'améliorer la capacité d'adsorbant et d'affiner les conditions opératoires afin d'optimiser les performances de l'adsorption du chrome via nanosphères de carbone.

Dans une première partie, les nanosphères ont été caractérisés par :

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les groupements fonctionnels. Les fonctions existantes à la surface de l'adsorbant sont principalement des hydroxyles, de méthyle, d'éthyle et de cétone, ces groupements jouent le rôle de sites d'adsorption.
- Diffraction des rayons X pour déterminer la structure cristalline.
- Fluorescence X pour déterminer la composition semi quantitative.
- Analyse par B.E.T pour déterminer la surface spécifique
- MEB pour comparer les pores avant et après adsorption.
- EDAX pour déterminer les pourcentages en élément chimique.

Dans la deuxième partie de ce travail, on s'intéresse à l'élimination du chrome via les nanosphères de carbone. La fixation du chrome sur l'adsorbant a permis de confirmer l'importance de certains paramètres expérimentaux à savoir la concentration initiale du polluant, la dose de l'adsorbant, la température, le pH du milieu réactionnel et le temps du contact. La capacité d'adsorption maximale q_{max} obtenue à pH=4,5 est de 74,83mg/g pour une concentration en chrome de 700 ppm et une dose des nanosphères de carbone de 0,3 g à T = 45°C, t= 45 min.

Dans la dernière partie, nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse basée sur le plan composite centré en tant qu'outil chimiométrique d'optimisation de l'adsorption. L'optimisation des facteurs significatifs pour obtenir les meilleurs résultats concernant la quantité adsorbée de chrome et obtenir un modèle prédictif qui représente de manière adéquate les changements des réponses, en fonction des facteurs d'entrées. Les valeurs des coefficients statistiques (R^2 , R^2 Ajusté, R^2 prédite, précision adéquate et la corrélation entre les données prédites et expérimentales) confirment que nos modèles sont valides pour calculer les réponses dans le domaine d'étude. La méthode d'optimisation numérique dans CCD par Design Expert 13 a été utilisée pour définir les conditions optimales de notre processus. Ainsi, les conditions optimales de fonctionnement ont été estimées à 0.4 g de l'adsorbant, à température de 59 °C, pH=4,59 durant un temps de 20 min, avec une quantité maximale d'adsorption du chrome de 75,082 mg/g.

En perspectives, nous recommandons de faire une étude cinétique, thermodynamique et hydrodynamique afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et d'éliminer d'autres types de polluants organiques et inorganiques

Références bibliographiques

- [1] Claude Faurie, Christiane ferra Paul Médori Jean Dévaux ; 1998 : «Ecologie –France 4^{eme} Edition Duodi. 238-239PP.
- [2] Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [3] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).
- [4] Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [5] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, et C. Moreno-Castilla. Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions. Langmuir., 1998, Vol. 14, p.1880-1886.
- [6] J.M. Brignon, L. Malherbe et S. Soleille. Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadrent sur l'eau – Fiches de données technico-économiques. Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004-59520, (2005).
- [7] F. Meinck, H. Stoof et H. Kohlshutter. Les eaux résiduaires industrielles. Ed. Masson. Paris. 1977.
- [8] J. Perrin et J.P. Scharff. Chimie industrielle tomeII. Ed. Masson. France. 1995.
- [9] J. P. Bechac, P. Boutin, B. Mercier et P. Nuer. Traitement des eaux usées. Ed. Eyrolles. Paris. 1984.
- [10] R. Colas. La pollution des eaux. Paris. 1977.
- [11] V. Springer. Technologie des eaux résiduaires. Paris. 1990.
- [12] C. Cadot. Génie de l'environnement, Les traitements de l'eau, procédés physicochimique et biologique. Cours et problèmes résolus. Ed. Ellipse. Paris. 1999.
- [13] Mémento technique de l'eau. Ed. Lavoisier, Tec et doc. Paris. 1989.
- [14] M.S. Ouali. Procédés unitaires biologiques et traitement des eaux. Office des publications universitaires. Alger 2004
- [15] Risikesh Thakur, G. D. Sharma, B. S. Dwivedi, S. K. Khatik, Jr. of Industrial Pollution Control, 23 (2) (2007) 209-215.
- [16] Eleni Vaiopoulou, Petros Gikas, A review, Water Research, 46 (2012) 549-570.
- [17] M. E. Losi, C. Amrhein, W. T. Frankenberger Jr, Environmental Toxicology and Chemistry, 13 (1994) 1727-1735.

- [18] Leticia Torres Rodríguez, Juan Manuel Vargas Morales, Juan F. Cárdenas-González, María de Guadalupe Moctezuma-Zárate, International Journal of Applied Science and Technology, 5(2015) 45-52.
- [19] Chromium in sewage sludge applied to agricultural land. Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles (1988).
- [20] (1997) « chromage », Technique de l'Ingénieur., M 1615.
- [21] Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Mémoire de magister, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2011).
- [22] Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de gascogne. Thèse de doctorat, université de Toulouse (2008).
- [23] Heavy Metals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London 368 (1995).
- [24] Etude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption Des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels. Thèse de doctorat, université M'hamed Bougara, Bouverdes (2012).
- [25] I. M. Trifi, thèse de Doctorat en cotutelle, (2012). Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Université Tunis El Manar et Université Paris-Est Créteil ICMPE.
- [26] A. Logeswari, S.Mano, A.Merly Xavier, M.Thirumarimurugan, T.Kannadasan. Removal of Chromium from Synthetic Tannery Effluent by Using Bioadsorbents. IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT), 2013, Vol. 3, Issue 1. P. 72-76.
- [27] M. Marcelo-Sena. S. Scarminio, E. Collins et H. Collins. Speciation of aqueous chromium (VI) solutions with the aid of Q-mode factor analysis followed by oblique projection. Talanta, 2000, Vol. 53, p. 453–461.
- [28] A. Prasad. Role of chromium compound in diabetes. Indian Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2016, Vol. 3(1), p.17-23.
- [29] R P Wedeen et L F Qian. Chromium-induced kidney disease. Environ Health Perspect., 1991, Vol. 92, p.71–74.

- [30] S. De Flora. Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. *Carcinogenesis*, 2000, Vol. 21, Issue 4, p. 533–541.
- [31] V. Balachandar, M. Arun, S. M. Devi et coll. Evaluation of the genetic alterations in direct and indirect exposures of hexavalent chromium [Cr(VI)] in leather tanning industry workers North Arcot District, South India. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2010, Vol. 83, Issue 7, p. 791–801.
- [32] Rao. V.M and Sastri. M.N, *Talanta*, 27 (1980) 771–777.
- [33] Bringas. E., Ibanez. R., Ortiz. I. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 2-10.
- [34] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent : à critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technologie*, 2001, Vol. 77, p. 247-255.
- [35] T.G. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon et S.Y. Thomas Choong. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 2005, Vol.175, Issue.3, p. 305-316.
- [36] U. Kumar, M. Bandyopadhyay .Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresour Technol.* 2006, Vol.97(1), p.104-9.
- [37] K.K. Wong, C.K. Lee, K.S. Low et M.J. Haron. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 2003, Vol.50 (1), p. 23-8.
- [38] Eary. L. E., Davis. A., *App. Geochem.*, 22 (2007) 357-369.
- [39] San Roman. M. F., Bringas. E., Ibanez. R., Ortiz. I. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 2-10.
- [40] L. E., Davis. A., *App. Geochem.*, 22 (2007) 357-369.
- [41] Gvozdyak P.I., Mogilevich N.F., Rylskii A.F., Grychenko N.I., 1986. Reduction of hexavalent chromium by collection strains of bacteria. *Microbiology*, 6, pp 962–965.
- [42] Salunkhe P. B., Dhakephalkar P.K., Paknikar K.M., 1998. Bioremediation of hexavalent chromium in soil microcosms. *Biotech. Lett.*, vol. 20, n°8.

[42] 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. Environ. Qual., 23, pp 141- 1150

[42] Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T., 1994. Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. Environ. Toxic. And Chem., vol. 13, n°11, pp 1727-1735.

[42] Losi M.E., Amrhein C.Jr, Frankenberger W.T., 1994. Environmental Biochemistry of Chromium. Reviews of Environ. Cont. And Toxic., vol 136, pp 91-121.15.

[43] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>

[44] N.GHALMI et A. SIFER,(2006) " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives " .Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès.

[45] N.Gherbi (2008), 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine.

[46] A. MEKARZIA. (2000) " Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique.

[47] Rachidi M. H. (1994). Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.

[48] OUSLIMANI N (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement, université de BOUMERDES, pp : 24-25.

[49] CHAWKI DJELLOUL expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorant en sciences en chimie industrielle (2014).

[50] E.ERRAIS (2011), 'Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques', mémoire de doctorat, Université de Strasbourg.

[51] Cardot C. (1999). Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses.

[52] Bouchemal F et Achour S. (2007). Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss Journal n° 6, 81-89.

[53] Yassine BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse.

[54] 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.

[55] Masschelein W.J, Denis M. et Ledent R, J. Water and Sewage Works, 8, 69-72 (1977).

[56] Émeline Rémy. Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisations de surface. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. ffNNT : 2013LORR0262ff. fftel-01750609f].

[57] Edline F, « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie », édition cebedoc editeur 2ème édition, liegep. 251 à 271, (1992).

[58] SERP, Ph, FEURER, R., KALCK, Ph, et al. A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres. Carbon, vol. 39, no 4, p. 621-626, 2001.

[59] MAHAL, Ehab SA, SONSUDINB, Faridah, AL-MUTLAQA, S. S., et al. Core Shell Carbon Nanospheres Synthesis via Semi-Chemical Vapor Deposition Method. Int. J. Sci. Eng. Res, vol. 5, p. 392, 2014.

[60] KANG, Jun, LI, Oi Lun, et SAITO, Nagahiro. Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. Carbon, vol. 60, p. 292-298, 2013.

[61] NIETO-MÁRQUEZ, Antonio, ROMERO, Rubí, ROMERO, Amaya, et al. Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications. Journal of Materials chemistry, vol. 21, no 6, p. 1664-1672, 2011.

[62] INAGAKI, M., KURODA, K., et SAKAI, M. Pressure carbonization of polyethylenepolyvinylchloride mixtures. Carbon, vol. 21, no 3, p. 231-235, 1983.

[63] YAMADA, Kenjiro et TOBISAWA, Shotaro. Structure and formation process of carbon blacks formed by decomposing SiC powder using a conically converging shock-wave technique. Carbon, vol. 27, no 6, p. 845-852, 1989.

- [64] Chengwei Wang, Carbon Nanomaterials for Energy Storage, Actuators and Environmental Applications , ARIZONA STATE UNIVERSITY , 2015.
- [65] Michio Inagaki , Advanced Carbon Materials , Handbook of advanced ceramics , Elseiver , 2013.
- [66] FRUSTERI, L., CANNILLA, C., BARBERA, K., et al. Carbon growth evidences as a result of benzene pyrolysis. Carbon, vol. 59, p. 296-307, 2013.
- [67]DESHMUKH, Amit A., MHLANGA, Sabelo D., et COVILLE, Neil J. Carbon spheres. Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 70, no 1-2, p. 1-28, 2010.
- [68] Manawi, Yehia M., Samara, Ayman, Al-ansari, Tareq, et al. A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. Materials, vol. 11, no 5, p. 822,2018.
- [69] KUKOVECZ, A., KONYA, Z., NAGARAJU, N., et al. Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol–gel silica–aluminas. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 2, no 13, p. 3071-3076, 2000.
- [70] HOU, Peng-Xiang, LIU, Chang, et CHENG, Hui-Ming. Purification of carbon nanotubes. carbon, vol. 46, no 15, p. 2003-2025, 2008.
- [71] MAHALINGAM, P., PARASURAM, B., MAIYALAGAN, T., et al. Chemical Methods for purification of carbon nanotubes—a review. J. Environ. Nanotechnol, vol. 1, no 1, p. 53-61, , 2012.
- [72] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. carbon, vol. 46, no 6, p. 833-840, 2008.
- [73] MOHAN, Anu N. et MANOJ, B. Synthesis and characterization of carbon nanospheres from hydrocarbon soot. Int. J. Electrochem. Sci, vol. 7, no 10, p. 9537-9549, 2012.
- [74] KIM, Ki-Eun, KIM, Kang-Jin, JUNG, Woo Sung, et al. Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene. Chemical physics letters, vol. 401, no 4-6, p. 459-464, 2005.
- [75] ESTEVES, Laura M., OLIVEIRA, Hugo A., et PASSOS, Fabio B. Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. Journal of industrial and engineering chemistry, vol. 65, p. 1-12, 2018.

- [76] FIYADH, Seef Saadi, ALSAADI, Mohammed Abdulhakim, JAAFAR, Wan Zurina, et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production*, vol. 230, p. 783-793, 2019.
- [77] Speight, James G. *Handbook of petroleum product analysis*. John Wiley & Sons, 2015.
- [78] Fasesan, S. O., Olukini, O. O., et Adewumi, O. O. Characteristics of gas condensate. *Petroleum science and technology*, vol. 21, no 1-2, p. 81-90, 2003
- [79] LIU, Xuguang, YANG, Yongzhen, LIU, Hongyan, et al. Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of deoiled asphalt. *Materials Letters*, vol. 61, no 18, p. 3916-3919, 2007.
- [80] HOSSEINZADEH, Hossein, PASHAEI, Shahryar, HOSSEINZADEH, Soleyman, et al. Preparation of novel multi-walled carbon nanotubes nanocomposite adsorbent via RAFT technique for the adsorption of toxic copper ions. *Science of the Total Environment*, vol. 640, p. 303-314, 2018.
- [81] Djamila Boufades, Souad Hammadou Née Mesdour, Anissa Moussiden, Hafsa Benmebrouka, Claire Hérold, et al.. One-step synthesis and characterization of carbon nanospheres via natural gas condensate pyrolysis. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Taylor & Francis, 2020, 28 (9), pp.716-723. [ff10.1080/1536383X.2020.1750383](https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1750383)ff. [ffhal-03063877](https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1750383)
- [82] W. Tinsson, *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*, Springer, 2010, pp. 77-114.
- [83] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod Paris, 2006.
- [84] C. Lalanne, S. Georges, C. Pallier, *Statistiques Appliquées a l'Expérimentation en Sciences Humaines*, LENA CNRS, 2005.
- [85] A.T. Nair, A.R. Makwana, M.M. Ahammed, *Water Science and Technology* 69 (2014) 464-478.
- [86] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences-3ème édition*, Dunod, 2006.
- [87] S. Guvercin, A. Yildiz, *Sigma Journal Of Engineering And Natural Sciences-Sigma*

Muhendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi 36 (2018) 113-121.

[88] B. Gidwani, A. Vyas, Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology 44 (2016) 571-580.

[89] M. Asadollahzadeh, H. Tavakoli, M. Torab-Mostaedi, G. Hosseini, A. Hemmati, Talanta 123 (2014) 25-31.

[90] R.G. Brereton, Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant, John Wiley & Sons, 2003.

[91] M. Preu, D. Guyot, M. Petz, Journal of Chromatography A 818 (1998) 95-108.

[92] E. Martendal, D. Budziak, E. Carasek, Journal of Chromatography A 1148 (2007) 131-136.

[93] G.E. Box, Biometrics 10 (1951) 16-60.

[94] S.L. Ferreira, W.N. Dos Santos, C.M. Quintella, B.c.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, Talanta 63 (2004) 1061-1067.

[95] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Talanta 76 (2008) 965-977.

[96] T.K. Trinh, L.S. Kang, Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 1126-1135.

ملخص :

تعد إزالة الملوثات خطوة أساسية في أي صناعة وتزداد أهمية في جميع أنحاء العالم. يجب أن تقدم تقنية النانو مساهمة أساسية في حل المشكلات العالمية والبيئية من خلال تحقيق المنتجات والعمليات لاستخدام أكثر تحديداً ، وتوفير الموارد وتقليل حجم النفايات والانبعاثات. في هذا البحث ، قمنا باختبار الغلاف النانوي الكربوني من مادة خام (مكثف) محلياً ومتوفر على نطاق واسع في الجزائر من معالجة النفط والغاز من أجل إزالة التلوث من معالجة المحاليل المحملة بالكروم. تميزت الأغلفة النانوية . أدت اختبارات الامتزاز التجريبية إلى إزالة أكثر من 74 مجم / جرام من **FTIR** و **FX** و **XRD** و **SEM-EDAX** الكروم من المحلول في ظل الظروف المثلى: الرقم الهيدروجيني = 4.5 ، وتركيز الكروم 700 جزء في المليون ، وجرعة درجة مئوية و $r = 45$ دقيقة. تم استخدام منهجية سطح الاستجابة القائمة $T = 45$ من كرات الكربون النانوية 0.3 جم عند تحديد الظروف المثلى لعمليتنا. وهكذا ، تم تقدير ظروف **Design Expert 13** على اتفاقية مكافحة التصحر بواسطة التشغيل المثلى عند 0.4 جم من المادة الماصة ، عند درجة حرارة 59 درجة مئوية ، ودرجة الحموضة = 4.59 لمدة 20 دقيقة ، مع أقصى قدر من امتصاص الكروم 75.082 مجم / جم.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون النانوي ، الكروم ، **MRS** ، **CCD** ، القدرة على الامتزاز.

Résumé : L'élimination des polluants est une étape indispensable dans n'importe quelle industrie et prend de plus en plus d'importance dans le monde. La nanotechnologie devrait apporter une contribution essentielle à la résolution de problèmes mondiaux et environnementaux en réalisant des produits et des processus destinés à un usage plus spécifique, en économisant des ressources et en réduisant le volume des déchets et des émissions. Dans ce travail de mémoire, nous avons testé des nanosphères de carbone issus d'une matière première (condensat) localement et largement disponible en Algérie produite du traitement de pétrole et gaz afin de décontaminer traitement des solutions chargées en chrome. Les nanosphères ont été caractérisés par MEB-EDAX, DRX, FX, et FTIR. Les tests expérimentaux d'adsorption ont conduit à éliminer plus de 74 mg/g du chrome de la solution aux conditions optimales : pH=4,5, une concentration en chrome de 700 ppm, une dose des nanosphères de carbone de 0,3 g à $T = 45^{\circ}\text{C}$ et $t = 45$ min. La méthodologie des surfaces de réponse basée sur la CCD par Design Expert 13 a été utilisée pour définir les conditions optimales de notre processus. Ainsi, les conditions optimales de fonctionnement ont été estimées à 0.4 g de l'adsorbant, à température de 59°C , pH=4,59 durant un temps de 20 min, avec une quantité maximale d'adsorption du chrome de 75,082 mg/g.

Mots-clés : adsorption, nanosphères de carbone, chrome, **MRS**, **CCD**, capacité d'adsorption

Abstract: The removal of pollutants is a necessary step in any industry and is becoming increasingly important worldwide. Nanotechnology is expected to make an essential contribution to solving global and environmental problems by realizing products and processes for more specific use, saving resources and reducing waste and emissions. In this thesis work, we tested carbon nanospheres derived from a raw material (condensate) locally and widely available in Algeria produced from oil and gas processing in order to decontaminate chromium loaded solutions. The nanospheres were characterized by SEM-EDAX, DRX, FX, and FTIR. The experimental adsorption tests led to the removal of more than 74 mg/g of chromium from the solution at the optimal conditions: pH=4.5, a chromium concentration of 700 ppm, a dose of carbon nanospheres of 0.3 g at $T = 45^{\circ}\text{C}$ and $t = 45$ min. The CCD-based response surface methodology by Design Expert 13 was used to define the optimal conditions for our process. Thus, the optimal operating conditions were estimated at 0.4 g of the adsorbent, at temperature of 59°C , pH=4.59 during a time of 20 min, with a maximum chromium adsorption amount of 75.082 mg/g.

Keywords: adsorption, carbon nanospheres, chromium, **SRM**, **CCD**, adsorption capacity

