

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEINEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

# Mémoire de Magister

Présenté par :

Mme : ABDELLI Nassima née TAZEROUTI

*En vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER*

*Filière : GENIE INDUSTRIEL*

*Option : Chimie Tannerie*

## TITRE DU MEMOIRE

**Traitement des effluents liquides de l'industrie du  
cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée**

*Devant le jury composé de :*

Mr HACHEMI	Messaoud	Pr	UMBB	Président
Mr AMRANI	Moussa	MC/A	UMBB	Rapporteur
Mr MAALLEM	Madani	MC/A	UMBB	Examineur
Mr KHODJA	Mohamed	Dr	CRD	Examineur

2011-2012



## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :  
A la mémoire de mon père,  
A ma chère mère,  
A mon mari  
A mes petits enfants  
A mon frère, et mes sœurs,  
A mon beau-père et ma  
belle-mère,  
A mes beaux-frères et mes  
belles-sœurs,  
A mes neveux et mes nièces,  
A toutes mes amies.*

## *Remerciements*

**J**e remercie **DIEU** tout puissant de m'avoir donné la foi, le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail et qui a mis dans mon chemin les bonnes personnes et m'a confié aux bonnes mains.

**J'**exprime mes vifs remerciements à Monsieur **AMRANI Moussa** Maître de conférence à l'université de Boumerdes, pour la confiance qu'il m'a témoigné en me proposant ce sujet, comme je lui exprime ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail.

**M**a profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur : **M. HACHEMI**, Professeur à la l'université de Boumerdes pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance.

**J**e tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : Monsieur : **M. MAALLEM**, Maître de conférences à l'université de Boumerdes et Monsieur : **M. KHODJA** Docteur, chercheur au niveau du centre de recherche et développement (CRD) Boumerdes.

**M**erci à toi mon mari . Tu as été à mes côtés durant toutes mes années de thèse, avec tes soutiens et tes encouragements

**D**urant ces années de recherche, j'ai particulièrement apprécié la complicité et L'amitié qui se sont créées au sein de la Faculté Des Sciences De l'Ingénieur Boumerdes : Karima, Baya, Nacira , Samira ,Amel, Sabrina et Salima ,je vous dit merci d'être à côté de moi et de m'avoir aider.

**M**es remerciements vont aussi à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ma formation et à la réalisation de ce travail; une mention spéciale à l'équipe du Département de Génie de Procédés Industriels de l'Université de Boumerdès qui a fait preuve de Compréhension dont la sympathie a rendu agréable le travail de recherche au sein du laboratoire.

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو وضع منهجية لا بجاد خصائص التنقية في وسط مائي لمادة التخشب المكبترة المنشطة و المحولة الى جاذب بتمين بقايا المانع الاسود المحضر لصناعة الورق من الحلفاء .

لدراسة التضمينات التطبيقية لهذه المادة الجديدة درسنا امتزاز الكروم(III) عن طريق محلول تركيبي كنموذج للتلوث . ثم عن طريق المحلول المأخوذ من السائل المنبعث من مدبغة رويبغة (TAMEG) المحمل بالكروم كدراسة تطبيقية و مقارنة . سرعة امتزاز الكروم (III) تمت باعتبار عدة عوامل فيزيو كيميائية : الحرارة , التركيز الابتدائي , مدة التلامس , مقدار الممتز و ال pH.

النتائج اثبتت تطبيقيا امتزاز الكروم (III) من طرف مادة التخشب هو اقصى عند  $PH=4$  و يكون احسن لما تكون كمية الممتز 5.2 غ/ل و تركيز ابتدائي للكروم (III) يساوي 90 مغ/ل في مدة 80 د. نتائج الامتزاز تطابق معادلات لانغمير, لاجرغرن و موريس وبار . لا يجاد عناصر التوازن: الكمية القصوى للامتزاز , طاقة الامتزاز, التفعيل و معامل التوازن.

تطبيقا لنموذج لانغمير للتوازن سمح بايجاد القدرة القصوى للامتزاز وهي 58,82 مغ/مع بمعامل دون ابعاد ما بين 0.03 و 0.06 اي  $R_L > 1$  وهذا يعني ان امتزاز الكروم(III) من طرف مادة التخشب نجح. العوامل الحرك-حرارية المحصل عليها تدل على ان سير الامتزاز كان تلقائي وناشر للحرارة و حراكيته عرفت بمعادلة الدرجة الثانية للاجرغران حيث معاملات سرعة الامتزاز عند التوازن تزداد في نفس الوقت مع ارتفاع درجة الحرارة. هذه الدراسة اثبتت ان مادة التخشب تملك قدرة كافية للامتزاز تسمح لها ان تكون مادة فاعلة واقتصادية لإزالة الكروم من المحاليل المائية

الكلمات الاساسية : المانع الاسود – مادة التخشب – تتمين – امتزاز- الكروم(III) – ايزوثرم – الحراكية - الازالة

## Résumé

Le but de ce travail consiste à une mise en œuvre des propriétés dépolluantes en milieu aqueux d'une lignine sulfatée et activée transformée en adsorbant (en valorisant un déchet de liqueur noire, faite pour la préparation du papier par l'Alfa)

En vue d'étudier les implications pratiques de ce nouveau matériau, nous avons étudié l'adsorption du chrome à partir d'une solution synthétique en tant que model de pollution, puis à partir de solution prélevée des effluents de tannerie (TAMEG)-Rouiba- chargés de chrome en tant qu'une étude applicable et confirmetable

La vitesse d'adsorption du chrome (III) sur la lignine activée a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres physico-chimique : la température, la concentration initiale en chrome, pH du milieu, temps de contact et de la dose de l'adsorbant. Les résultats sont vérifiés expérimentalement.

L'adsorption du Cr(III) sur la lignine est maximale en milieu acide pH= 4. L'adsorption est optimale avec une dose de lignine activée de 5.2g/l et une concentration initiale Cr(III) de 90 mg/l à un temps de contact maximal de 80 min. Les résultats d'adsorption du Cr(III) des solutions aqueuses sur la lignine sont exploités à l'aide des équations de Langmuir, de Lagergren et Morris – Weber, afin de déterminer les divers paramètres d'équilibre : la capacité maximale d'adsorption, l'énergie d'adsorption, d'interaction et d'activation et les constantes d'équilibre adsorbat-adsorbant. L'application du modèle de Langmuir pour les données expérimentales d'isotherme d'adsorption a permis d'obtenir une capacité maximale d'adsorption de 58,82 mg/g. Le paramètre sans dimension ( $R_L$ ) dont les valeurs se situent entre 0.03 et 0.06 ( $0 < R_L < 1$ ) signifie une adsorption du Cr(III) par la lignine réussie. Les différents paramètres thermo-dynamiques obtenus révèlent que ce processus d'adsorption est spontané et exothermique. Sa cinétique est décrite par l'équation du second degré de Lagergren dont les constantes de vitesse d'adsorption à l'équilibre augmentent en même temps que la température.

Cette étude prouve que la lignine possède un potentiel d'adsorption important lui permettant d'être un moyen efficace et économique pour l'élimination du Cr(III) des solutions aqueuses.

**Mots clés :** Liqueur noire, Lignine, Valorisation, Adsorption, Chrome (III), Isotherme, Cinétique, Elimination.

## Abstract

The aim of this work was an implementation of the depolluting properties in aqueous medium of a sulphated lignin produced from the cooking of the Alfa.

To explore the practical implications of this new material, we studied the adsorption of chromium (III) from a synthetic solution as a mode' of pollution, and then removed from tannery effluent (TAMEG) Rouiba loaded chromium as a study of application and confirmation

The efficiency of adsorption of chromium on die activated lignin has been studied as a function of several physicochemical parameters: temperature, initial concentration of chromium, adsorbent dose, pH of the solution and contact rime. The results are verified experimentally.

The adsorption of Cr (III) is maximum at PH = 4. The optimum dose of activated lignin is 52 g/l and, an initial concentration of Cr (III) is 90 mg /l at contact rime of 80 min. The mas of chromium adsorption are activated by sulphate lignin are operated using the kinetic equations of Lagergren, Ho and McKay and Morris-Weber, to determine the various parameters of equilibrium; the equilibrium adsorption capacity and, the rate constant. The kinetic is described by the second-order equation with rate constants of adsorption increases along with temperature. Application of Langmuir model to the experimental data of adsorption isotherm yielded a maximum adsorption capacity of 58.82 mg / g. The dimensionless parameter ( $R_L$ ) whose values are between 0.03 and 0,06 ( $0 < R_L < 1$ ) means an adsorption of Cr (III) by the lignin successful. The various thermodynamic parameters obtained indicate that this adsorption process is spontaneous and exothermic.

This study demonstrates that activated sulphate lignin has a significant potential for adsorption whose allowing it to be an effective means for removing Cr (III) aqueous solutions.

**Key words:** Liquor, Lignin, Alfa, Valorization, Adsorption, Chromium (III), Isotherm.

# SOMMAIRE

Liste des figures .....	9
Liste des tableaux .....	9
<b>CHAPITRE I ADSORPTION .....</b>	<b>14</b>
I. Introduction .....	15
II. Définition générale de l'adsorption.....	15
II.1 L'adsorption physique (physisorption).....	15
II.2 L'adsorption chimique (Chimisorption) .....	16
II.3 Facteurs influençant l'adsorption.....	16
A.La surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant.....	16
B.Le pH.....	17
C.La température .....	17
D.La nature de l'adsorbant.....	17
E.Cas de mélanges .....	17
F.La polarité.....	18
III. Cinétique de l'adsorption.....	18
III.1 Cinétique du premier ordre.....	18
III.2 Cinétique du second ordre .....	19
III.3 Diffusion intraparticulaire .....	19
III.4. Mécanismes d'adsorption dans un matériau poreux.....	20
a.Diffusion externe du soluté.....	20
b.Diffusion interne dans la structure poreuse du solid .....	20
c.L'adsorption.....	20
IV. Isothermes d'adsorption :.....	21
IV.1 Les types d'isothermes.....	21
TYPE I.....	22
TYPE II.....	22
TYPE III .....	22
TYPE IV .....	23
IV.2 Les principales équations des isothermes d'adsorption.....	23
A. L'isotherme de LANGMUIR.....	24
B. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH: .....	25
C. Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs .....	27
V. Préparation de l'adsorbant .....	28
V.1. Choix du matériau d'origine.....	28
V.2. Carbonisation .....	28
V.3 Activation.....	28
a- L'activation physique .....	28
b- L'activation chimique.....	29

VI. Les différentes formes de l'adsorbant .....	29
VI.1. Adsorbant en poudre .....	29
VI.2. Adsorbant en grain .....	30
VII. Types d'adsorbants.....	30
<b>CHAPITRE II : LA LIGNINE .....</b>	<b>32</b>
I. Introduction : .....	33
II. Les lignines .....	33
III. Composition élémentaire et formule empirique de la lignine .....	34
IV. La structure de la lignine .....	37
IV.1. Biosynthèse des monolignols .....	39
IV.2. Groupements fonctionnels de la lignine .....	41
V. Propriétés chimiques de la lignine .....	42
V.1. Solubilité.....	42
V.2. La présence, des groupements polaires.....	42
VI. Propriétés physique de la lignine.....	42
VI.1. Poids moléculaire .....	42
VI.2. Comportement thermique.....	43
VII. Production de la lignine .....	43
VIII. Les principales voies de valorisation des lignines .....	44
VIII.1. Domaine énergétique .....	44
VIII.2. Charbon actif : .....	44
VIII.3. Fragmentation et conversion chimique.....	45
VIII.4. Macromolécules en solution .....	45
VIII.5. Autres domaines .....	45
<b>CHAPITRE III : LE CHROME.....</b>	<b>46</b>
Introduction.....	47
I.Propriétés du chrome.....	47
I.Abondance naturelle du chrome et source de pollution. ....	48
III. Etats d'oxydation du chrome .....	48
III.1 Chrome hexavalent, chrome (VI) .....	49
III.2 Le chrome trivalent.....	50
IV. Mobilité du chrome dans le sol .....	51
V. La toxicité du chrome .....	51
V.1 Chez les micro-organismes.....	51
V.2 Chez les végétaux .....	52
V.3 Chez les hommes et les animaux .....	52
<b>Chapitre IV: Partie Expérimentale .....</b>	<b>53</b>
<b>Matériels Et Méthodes .....</b>	<b>54</b>

<b>I- Préparation de l'adsorbant à base de la lignine</b> .....	55
<b>II-Méthodes de caractérisation de l'adsorbant</b> .....	57
II.1. Granulométrie : .....	57
II.2. Microscopie Electronique à Balayage.....	57
II.3. Détermination de la surface spécifique.....	58
II.4. Spectrométrie infrarouge.....	58
<b>III. Méthode d'adsorption du chrome:</b> .....	59
III.1 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire pour le Cr(VI) .....	59
IV-Préparation des échantillons.....	60
IV.I. Traitement des eaux de chrome.....	60
<b>Résultats Et Discussions</b> .....	62
I-Caractéristiques de l'adsorbant : La lignine sulfatée ( activée) .....	63
I.1. Caractéristiques physico-chimiques .....	63
I.2. Granulométrie.....	63
I.3. La microscopie Electronique à Balayage .....	65
I.4. Spectrométrie infrarouge .....	65
I.5. Analyse élémentaire .....	69
II- Caractérisation de l'effluent de tannerie.....	69
III- Adsorption du chrome (VI) et du chrome (III) sur la lignine activée .....	70
III.1. La capacité d'adsorption du chrome en fonction de la concentration .....	70
III.2. La capacité d'adsorption du chrome(III) en fonction du pH .....	72
III.3 Effet de la dose d'adsorbant .....	73
III.4 Influence du temps de contact sur l'adsorption du chrome en présence de la lignine activée. ....	74
IV-Isotherme d'adsorption.....	75
IV.1. Application de loi de LANGMUIR.....	76
IV.2. Application de loi de FREUNDLICH : .....	77
IV.3. Comparaisons avec d'autres adsorbants .....	79
V-Evaluation thermodynamique du processus d'adsorption.....	79
VI-Cinétique d'adsorption .....	81
VI.1. L'équation du premier ordre.....	81
VI.2. l'équation du second degré de Lagergren.....	83
VI.3. Diffusion intra - particulaire.....	86
VII-Traitement des effluents de tannerie avec de la lignine activée .....	88
VII.1. Eude de la cinétique d'adsorption du chrome des eaux résiduaires sur la lignine activée	88
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	91
<b>Références Bibliographiques</b> .....	92
<b>Annexe</b> .....	97

## Liste des figures

- Fig I.1.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain
- Fig I.2.** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant
- Fig I.3.** Les principaux types d'isothermes
- Fig I.4 :** Modèle d'adsorption en monocouche
- Fig I.5 :** Isotherme de LANGMUIR
- Fig I.6 :** Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH
- Fig II.1 :** Monomères constitutifs de la lignine
- Fig II.2.** Mécanisme de formation des principaux radicaux issus de l'alcool coniférylique
- Fig II.3 :** Schéma simplifié de la lignine
- Fig II.4 :** Structure possible de la lignine
- Fig II.5 :** Liaisons possibles entre les polysaccharides pariétaux et les lignines de graminées
- Fig II.6.** Biosynthèse des monolignol
- Fig II.7 :** Schéma de l'autoclave utilisé pour la cuisson de la lignine.
- Fig III.1 :** Image d'un morceau de chrome cristallisé.
- Fig IV.1 :** Protocole opératoire de préparation de l'adsorbant à base lignine.
- Fig IV.2 :** Un granulomètre à laser de type mastersizer
- Figure IV.3:** Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (À dispersion d'énergie)
- Fig IV.4 :** Spectrophotométrie d'absorption moléculaire
- Fig IV.5 :** Filtration et récupération du filtrat.
- Fig IV.6 :** Répartition des grains de l'adsorbant en fonction de leur diamètre
- Fig IV.7 :** Photographie de la lignine sulfatée activée à la microscopie électronique à balayage (MEB)
- Fig IV.8 :** Spectre IR de l'adsorbant lignine activée.
- Fig IV.9 :** Taux de réduction du Cr (III) en fonction de la concentration initiale
- Fig IV.10 :** Effet de PH sur l'adsorption de Cr (III) sur la lignine activée
- Fig IV.11 :** Taux de réduction du Cr(III) et l'adsorbance spécifique en fonction de la dose de l'adsorbant
- Fig IV.12:** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures
- Fig IV.13 :** isotherme d'adsorption du chrome (III)
- Fig IV.14 :** Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR de l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures.
- Fig IV.15 :** Représentation linéaire de l'isotherme de FREUNDLICH de l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures.
- Fig IV.16 :** Représentation graphique de la variation de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du Cr(III) sur la lignine sulfatée
- Fig IV.17 :** Représentation linéaire de l'équation du premier degré à différentes températures
- Fig IV.18 :** Représentation linéaire de l'équation du second degré à différentes températures
- Fig IV.19:** Représentation linéaire de variation de  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$
- Fig IV.20 :** Courbes de Morris - Weber de l'adsorption du Cr(III) sur la lignine activée.
- Fig IV.21 :** Eude Comparative de la Cinétique d'adsorption du Cr (III) des eaux résiduaires et de la solution synthétique.
- Fig IV 22:** La courbe d'étalonnage.

## Liste des tableaux

**Tab : I.1** : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs.

**Tab : I.2** : Les avantages et les inconvénients des adsorbants en poudres

**Tab : I.3**: Les avantages et les inconvénients des adsorbants en grains

**Tab: I.4**: Les types d'adsorbants

**Tab II.1**: Groupes fonctionnels présents dans les lignines natives (pour 100 unités).

**Tab III.1** : Propriétés physique du chrome.

**Tab III.2** : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux.

**Tab IV.1** : Les propriétés physico-chimique de la lignine activée.

**Tab IV.2** : Résultats de l'analyse granulométrique de l'adsorbant.

**Tab IV.3** : Les bandes d'absorption infrarouge des groupements fonctionnels à la surface la lignine activée.

**Tab IV.4** : Analyse élémentaire de l'adsorbant.

**Tab IV.5** : la composition chimique de l'effluent de tannerie -TAMEG-(Rouiba)

**Tab IV.6** : La capacité d'adsorption du chrome en fonction de la concentration.

**Tab IV.7** : La capacité d'adsorption du chrome(III) en fonction du pH.

**Tab IV.8** : Intervalle de pH clé pour l'adsorption du chrome

**Tab IV.9** : La capacité d'adsorption du chrome(III) en fonction de la dose d'adsorbant.

**Tab IV.10** : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures

**Tab IV.11**: Paramètres des isothermes du Cr(III) étudiés dans l'eau par les modèles de Langmuir et Freundlich

**Tab IV.12** : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption ( $q_{max}$ ) du Cr(III) sur différents adsorbants.

**Tab IV.13** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Gr(III) par la lignine

**Tab IV.14** : Les valeurs de l'adsorption maximale du Cr(III) et les paramètres de l'équation du Premier ordre à différentes températures

**Tab IV.15** : Les valeurs de l'adsorption maximale du Cr(III) et les paramètres de l'équation du second degré à différentes températures

**Tab IV.16** Les valeurs de variation de  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$

**Tab IV.17** : les valeurs de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$

**Tab IV.18** : Les valeurs de variation de  $K_p$  en fonction de T.

**Tab IV.19** : les quantités à respecter pour doser le chrome (+6) par photomètre d'absorption

**Tab IV 20** : Résultats obtenus pour établir la courbe d'étalonnage



**Introduction générale**

## Introduction générale

La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure des autorités sanitaires internationales. Elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. Hormis les métaux, les métalloïdes et certains hydrocarbures, les pesticides sont les substances qui doivent être prioritairement recherchées dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain. En effet, de nombreuses molécules de cette famille de micropolluants sont suspectées d'être cancérogènes. La présence de ces produits dans les eaux de rejet est réglementée par les instances sanitaires internationales. Afin de se conformer à ces normes, les sociétés d'assainissement d'eau ont été obligées d'inclure dans leur filière de traitement des procédés pour les éliminer.

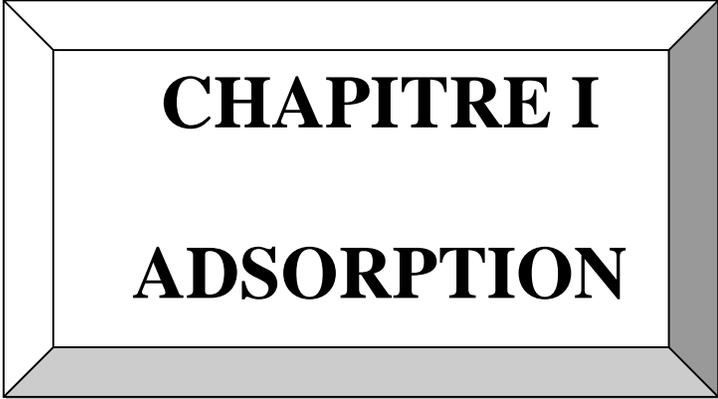
La méthode d'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains pour le traitement de cette pollution reste une méthode de choix pour son efficacité et sa simplicité. Mais l'application de cette technique reste freinée par le prix relativement élevé du matériau adsorbant. La recherche de produits de substitution de bon marché est une voie de plus en plus explorée par les scientifiques. Comme dans le monde d'importantes quantités de déchets riches en matière carbonée sont quotidiennement jetées et encombrant les décharges publiques ou sauvages ainsi que les milieux récepteurs d'eau, la valorisation de ces matières pourrait devenir une source de richesse.

L'objectif de ce travail est de valoriser un déchet industriel, la lignine sulfatée produite à partir d'Alfa, dans l'élimination par adsorption du chrome. L'utilisation de ce déchet est envisagée après traitement chimique d'épuration et d'activation.

La première partie présente une synthèse de données bibliographiques sur les techniques de production de l'adsorbant, les isothermes et les cinétiques d'adsorption ainsi que leur modélisation. Cette partie aborde également la composition de la lignine et son origine. La première partie présente enfin les rappels théoriques sur la forme, l'origine et le mode d'action du chrome, les dangers qu'ils présentent, ainsi que les différentes techniques de leur élimination.

Dans la deuxième partie, nous exposons les produits, le matériel et le protocole expérimental préparation des solutions étalons, préparation de l'adsorbant, essais d'adsorption en réacteur discontinu et méthode analytique.

Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion sont présentés dans la troisième partie. Elle expose les résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption du Chrome sur la lignine activée. Elle donne aussi les résultats des isothermes d'adsorption ajustés selon les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les résultats de l'influence de la température, du PH, de la concentration de l'adsorbant et de l'adsorbat sur les capacités d'adsorption de la lignine activée, également ceux de l'étude de la cinétique d'absorption du chrome des eaux résiduaires de la tannerie de Rouiba (TAMEG) sont aussi présentés dans cette partie.



**CHAPITRE I**  
**ADSORPTION**

## I. Introduction

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme «absorption» qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [1].

Alors 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. Ce phénomène constitue «l'adsorption» [2].

## II. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant mettant en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation.

Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [3].

### II.1 L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide (adsorbant) et les molécules de gaz ou liquide (adsorbat).

L'adsorption physique repose sur le potentiel de pair  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires  $F(r)$  par

$$U(r) = - \int_{-\infty}^r F(r) dr \quad (1)$$

Ces forces mises en jeu se résument en :

(a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en  $1/r^6$ ;

(b) forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en  $1/r^6$  ;

(c) forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en  $1/r^6$ .

(d) forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules.

Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés.

## II.2 L'adsorption chimique (Chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec l'adsorbat. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [4].

## II.3 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont :

### A. La surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ) [5].

En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [6].

## **B. Le pH**

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels.

Une molécule neutre est mieux adsorbée, qu'une autre chargée et le pH très acide, diminue l'adsorption des particules.

Le rôle du pH est caractérisé par une compétition entre les ions  $H^+$  et les cations métalliques, et d'une fixation par échange d'ions sur la surface d'un adsorbant [5].

## **C. La température**

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. [5]. Pour cause d'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Pour cette raison il est préférable d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Des températures inférieures à 40°C sont préconisées [7].

## **D. La nature de l'adsorbant**

Toute surface solide y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse à l'échelle microscopique. Donc «tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis de même adsorbat.

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un rôle dans le processus d'adsorption [5], en particulier:

- Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques ;
- Le volume des pores et leur distribution ;
- La surface spécifique.

## **E. Cas de mélanges**

Dans le cas d'un mélange de métaux, la préférence d'un métal influence la compétition ou exclut la récupération d'un autre métal dans la solution [8].

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [5].

## F. La polarité

Un soluté polaire aura d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [3].

L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [6].

## III. Cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [9].

D'après Laa [10], la vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbât à travers la couche limite (première étape) et / ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape).

La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante ; divers modèles cinétiques sont proposés.

### III.1 Cinétique du premier ordre

L'équation différentielle de Lagergren (1898) qui régit la cinétique d'adsorption du premier ordre est la plus utilisée [11, 12] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (2)$$

où :

$Q_e$  et  $Q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à un instant  $t$ ,  $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'équation permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés.

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant  $t$  de :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (3)$$

### III.2 Cinétique du second ordre

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre est de la forme suivante [13] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

$K_2$  : est la constante de vitesse du second ordre (g/mg.min).

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (5)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (6)$$

### III.3 Diffusion intraparticulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par la fonction [11, 12] :

$$Q_t = K_p t^{1/2} \quad (7)$$

Où :

$Q_t$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg/g)

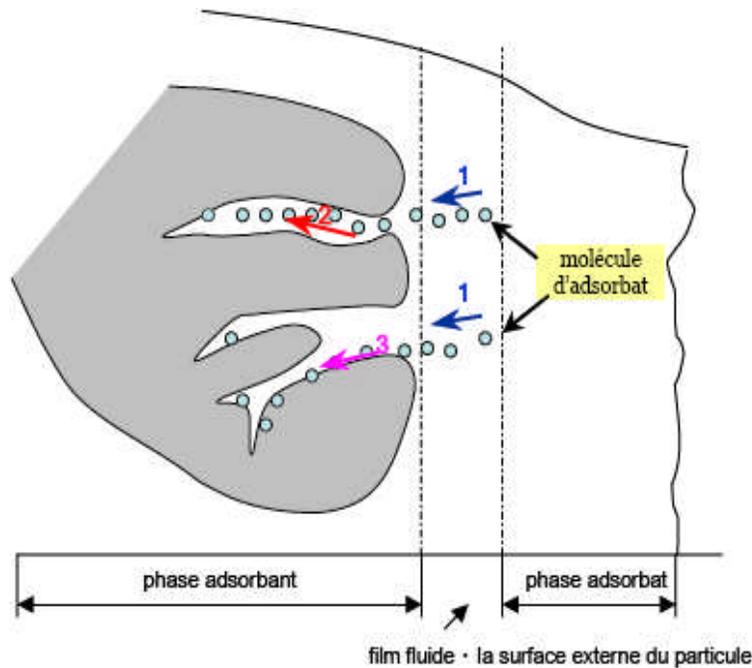
$K_p$  : constante de vitesse de diffusion inter particulaire (mg/g. min).

En conclusion, la cinétique d'adsorption d'un soluté est étudiée pour déterminer le modèle d'adsorption. Elle nous permet surtout de connaître le temps d'équilibre nécessaire à la mesure de l'isotherme en question.

### III.4. Mécanismes d'adsorption dans un matériau poreux

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes :

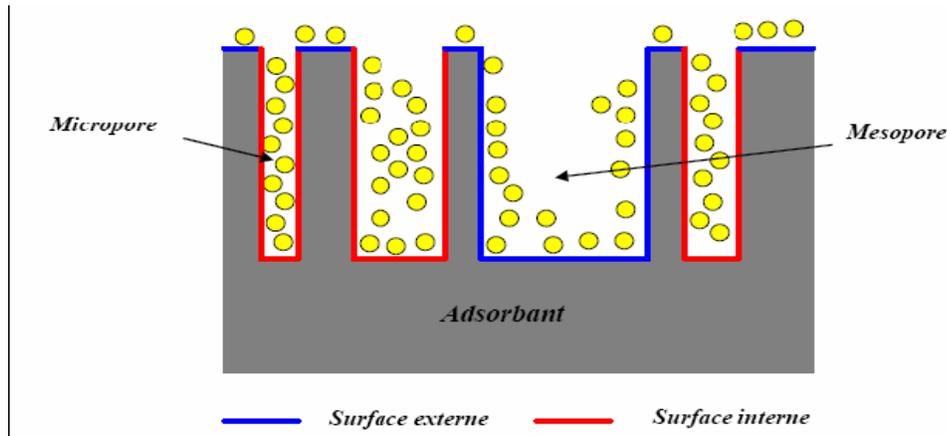
- a. **Diffusion externe du soluté** : les molécules de soluté traversent les couches limites situées autour des grains d'adsorbant avant d'atteindre leur surface. **(fig I.1)**



**Fig I.1.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [2].

*1- diffusion externe ; 2 - diffusion interne (dans les pores) ; 3 - diffusion de surface.*

- b. **Diffusion interne dans la structure poreuse du solide** : cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. C'est l'étape la plus lente et constitue donc l'étape limitant de la cinétique d'adsorption. **(fig I.2)**
- c. **L'adsorption** : cette troisième étape est très rapide pour le système d'adsorption physique ; elle constitue une étape non limitant de la cinétique d'adsorption.



**Fig I.2.** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [2].

AL-ASHEH et al (1998) [14] ont étudié la participation des constituants majeurs (lignine, carbohydrates et protéines) dans les processus d'adsorption, ainsi que l'implication des groupements fonctionnels amines et carboxyles. Le mécanisme proposé passe par un échange d'ions. Les métaux lourds s'adsorbent en formant des liaisons ioniques dans le cas d'échange avec les cations alcalins et alcalino-terreux et covalentes pour le proton.

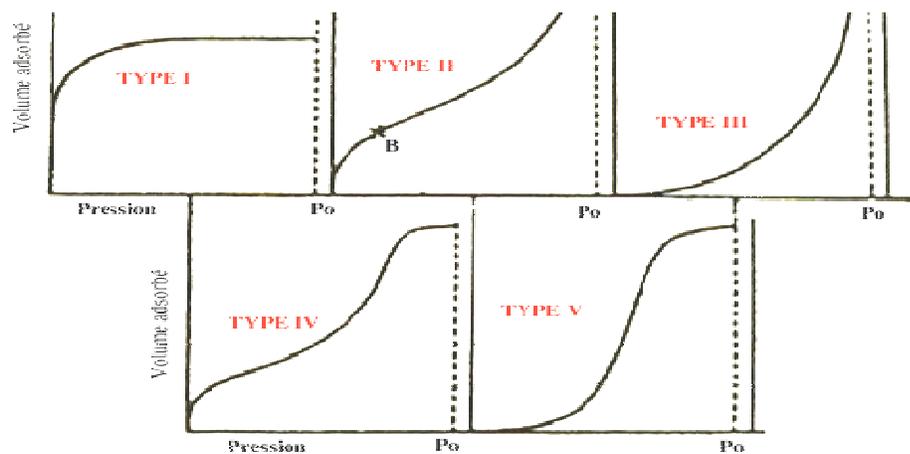
La microscopie électronique secondaire (SEM) a été appliquée pour l'analyse d'un adsorbant en bois avant et après adsorption pour localiser les sites actifs d'adsorption de l'adsorbant. Les rayons X (EDX) ont été employés pour confirmer l'identité du métal dans les différentes parties de la cellule. Les micrographies ont montré que les cellules de l'adsorbant après l'adsorption étaient plus denses que les cellules avant l'adsorption.

#### IV. Isothermes d'adsorption :

Une méthode relativement simple pour mettre en évidence le pouvoir adsorbant d'un matériau vis-à-vis d'une substance, c'est-à-dire à obtenir la quantité adsorbée en fonction de la concentration (ou de la pression partielle) du polluant dans le fluide à traiter.

##### IV.1 Les types d'isothermes

Brunauer a défini 5 principaux types d'isothermes qui sont présentés dans la **figure I.3**.



**Fig I.3.** Les principaux types d'isothermes [5].

### **TYPE I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à la fonction d'une monocouche complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à  $24 \text{ \AA}$ . Les diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que la dimension de la molécule d'adsorbat.

### **TYPE II**

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme (B) indique que la première couche est totalement saturée. La polycouche peut alors se produire et le nombre de polycouche peut être important. Cette isotherme est obtenue pour les solides peu poreux ou ayant des pores de diamètre supérieur à  $200 \text{ \AA}$ .

### **TYPE III**

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couche polymoléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Les isothermes de type I, II, III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption.

**TYPE IV**

Elle est fréquente et s'obtient pour les solides poreux dont le diamètre de pores varie entre 15 et 1000Å°.

Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Lorsque la pression augmente, il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Quand les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains faibles par rapport à la surface totale des pores. La quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de l'adsorption, on observe un phénomène appelé « **hystérésis** » la courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption [5].

**IV.2 Les principales équations des isothermes d'adsorption**

Une isotherme est obtenue à partir d'essais expérimentaux effectués à température constante. On introduit des quantités connues d'un adsorbant dans les volumes de fluides à traiter.

Au bout d'un temps de contact suffisant, on mesure la concentration résiduelle de polluant en solution. On cherche à établir une relation entre la phase solide et la phase liquide.

La masse de polluant adsorbée sera égale à :  $X = (C_o - C_e) V$  (8)

**X** : masse d'impureté adsorbée (mg).

**C<sub>o</sub>** : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

**V** : volume de solution (L).

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de X/m en fonction de C<sub>e</sub>.

**M** étant la masse d'adsorbant utilisé.

Les deux isothermes les plus connues sont celles de LANGMUIR et de FREUNDLICH [15].

## A. L'isotherme de LANGMUIR

L'isotherme de LANGMUIR a été proposée en 1918. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

(a) L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche

(fig I.4)

(b) Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;

(c) Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

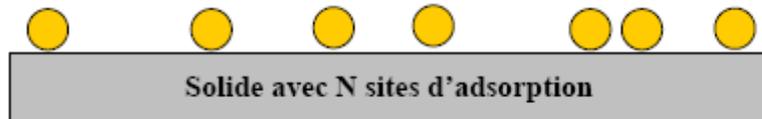


Fig I.4 : Modèle d'adsorption en monocouche [4].

L'équation de LANGMUIR est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

a, b : constantes déterminées expérimentalement.

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

X : quantité d'impuretés fixées ( mg ou mol/l).

m : masse du matériau adsorbant (g).

Linéarisation : en inversant l'équation. ( 9 )

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a b C_e} \quad (10)$$

En remplaçant par  $q_e$ ,  $q_m$ ,  $k_L$  :

$$\frac{x}{m} = q_e \quad a = q_m \quad b = k_L$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L C_e} \quad (11)$$

$k_L$  : Constante d'équilibre thermodynamique de LANGMUIR (l/mg)

$q_m$  : Capacité d'adsorption maximale par unité de masse d'un adsorbant (mg/g)

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

L'équation (11) est celle d'une droite d'ordonnée  $q_e$  et de l'abscisse  $\frac{1}{C_e}$  (fig I.5)

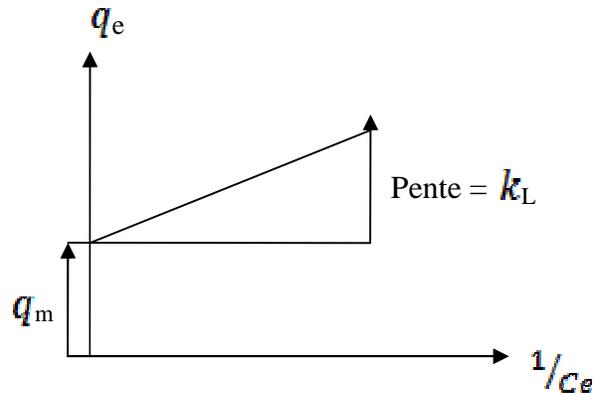


Fig I.5 : Isotherme de LANGMUIR [15].

## B. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH:

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926. Elle est également utilisée pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales. Elle repose sur les hypothèses suivantes [16].

- 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 :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (12)$$

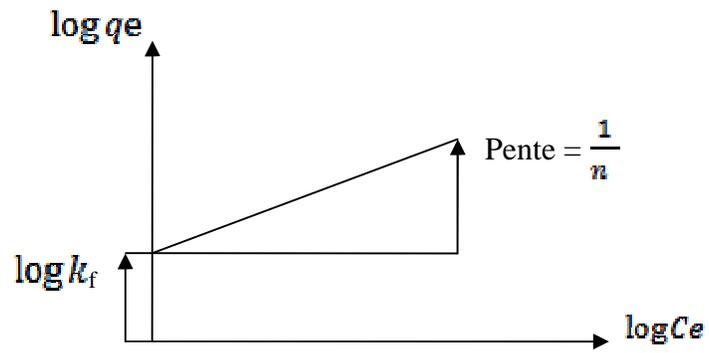
$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (13)$$

$K_f$  et  $n$  : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné pour un soluté donné

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse d'un adsorbant (mg/g)

$C_e$  : Concentration d'adsorption à l'équilibre (mg/l)

L'équation (13) est celle d'une droite d'ordonnée  $\log q_e$  et de l'abscisse  $\log C_e$  (fig I.6).



**Fig I.6 :** Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH [15].

Il existe d'autres modèles d'adsorption parmi eux sont représentés dans le tableau I.1 ci-dessous

## C. Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs

Nom du modèle	Equation	Description
Brunauer-Emmet-Teller	$q = \frac{q_{\max} \cdot K_1 \cdot C}{(1 - K_2 \cdot C) \cdot (1 + (K_1 - K_2) \cdot C)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant-adsorbé et entre les molécules adsorbées)
Langmuir-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \frac{(K \cdot C)^\gamma}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
Fowler-Guggenheim	$C = \frac{\frac{q}{q_{\max}}}{K \cdot \left(1 - \frac{q}{q_{\max}}\right)} \cdot e^{-\frac{Z \cdot E}{R \cdot T} \cdot \frac{q}{q_{\max}}}$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
Jovanovic	$q = q_{\max} \cdot \left(1 - e^{-K \cdot C}\right)$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées
Jovanovic-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \left(1 - e^{-(K \cdot C)^\gamma}\right)$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
Radke-Prausnitz	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
Tóth	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]^{1/\gamma}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène

Tab I.1 : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs [17].

\*  $q_{\max}$  représente la quantité adsorbée à saturation de la monocouche.

## **V. Préparation de l'adsorbant**

### **V.1. Choix du matériau d'origine**

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des adsorbants. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignine, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café ou de la pyrolyse de boues activées [18].

L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [19].

### **V.2. Carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>/g). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.

### **V.3 Activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

#### **a- L'activation physique :**

Elle permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO<sub>2</sub>, l'air ou des mélanges de ces gaz.

**b- L'activation chimique** : est un autre procédé d'activation des adsorbants.

Elle consiste à imprégner le matériau de départ dans une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. L'adsorbant est ainsi obtenu en une seule étape.

Suite à l'activation, l'adsorbant acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de la réaction et de la température pendant cette étape [19].

## VI. Les différentes formes de l'adsorbant

### VI.1. Adsorbant en poudre

L'adsorbant en poudre se présente sous forme de particules de dimension comprise entre 10 et 50µm est le plus souvent utilisé en en combinaison avec les traitements de fabrication. Il est introduit en continue dans l'eau avec eux (boue).

Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels adsorbants sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

L'utilisation des adsorbants en poudre dans la boucle de recirculation d'un ultrafiltre permet une élimination des matières organiques dissoutes, complémentaire de la membrane, c'est le procédé cristal [20,21].

Les avantages et les inconvénients de ce type d'adsorbant sont représentés dans le **tableau I.2**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les adsorbants en poudre sont environ 2 à 3 fois moins chers que les adsorbants en grains (peu couteux)</li> <li>- Leur dosage en quantité réglable peut</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La régénération est impossible</li> <li>- Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés</li> <li>- La détection des points de pollution est</li> </ul>

<p>suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Leur cinétique d'adsorption est rapide</li> <li>- Favorise la décantation</li> <li>- Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduit quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation.</li> </ul>	<p>problématique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- La concentration applicable est limitée à 80 mg/l</li> <li>- Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosages discontinus ou de faible importance.</li> </ul>
---	---

**Tab I.2.** Les avantages et les inconvénients des adsorbants en poudres [21]

## VI.2. Adsorbant en grain

L'adsorbant granuleux s'utilise sous forme de lits filtrants. C'est le procédé logique d'extraction par adsorption, au fur et à mesure que la concentration de l'eau en produits adsorbables diminue est mise en contact avec des couches de l'adsorbant de plus en plus pur. Il faut cependant tenir compte du fait que le lit filtrant constitue une barrière efficace contre une vague de pollution. **Le tableau I.3** représente les avantages et les inconvénients du charbon actif en grain [20]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'adsorbant granuleux est utilisé sous forme de lit filtrant.</li> <li>- Il est facile à manipuler.</li> <li>- Sa régénération est possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La cinétique d'adsorption est lente.</li> <li>- Il est plus couteux que l'adsorbant en poudre.</li> </ul>

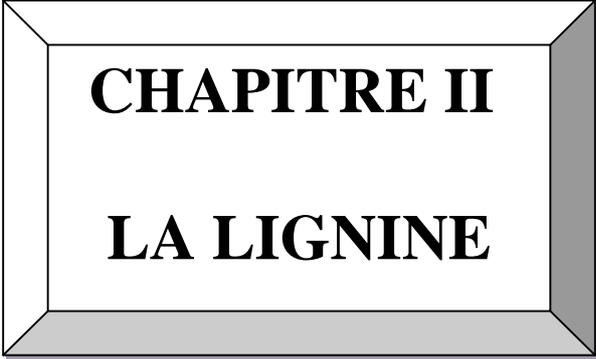
**Tab I.3.** Les avantages et les inconvénients des adsorbants en grains [20].

## VII. Types d'adsorbants

Plusieurs matériaux sont utilisés comme adsorbant. Les caractéristiques des plus répandues, sont données dans le **tableau I.4**.

Types d'adsorbants	caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Obtention
Les charbons actifs	-Charbon ou matériau végétal.	- préparation par pyrolyse -valorisation de quelques matériaux (dérivé du bois)
Les zéolites	-Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale ( $AlO_2 M, n SiO_2$ )	-Cristaux de synthèse - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les alumines activées	$Al_2O_3, 0.5 H_2O$	-produit de synthèse. -surface couverte de groupements ALOH -Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. -Adsorption amorphe, moyennement polaire et hydrophiles. -Surface spécifique 150 à 300 $m^2/g$
Les gels de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	-procédé hydrothermal (formation du $[Si(OH)_4]$ puis polycondensation progressive) - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. -surface spécifique de l'ordre 350 à 800 $m^2/g$
Le noir animal	Os d'animaux	-Carbonisation en absence d'air. -Surface spécifique de l'ordre de 120 $m^2/g$
Les argiles activées	-Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolites	-Produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

**Tab I.4.** Les types d'adsorbants [5].

A 3D rectangular frame with a white interior and a gray shadow on the right and bottom sides. Inside the frame, the text "CHAPITRE II" and "LA LIGNINE" is centered.

**CHAPITRE II**

**LA LIGNINE**

## I. Introduction :

Le mot « **lignine** » est un nom générique pour désigner un ensemble de polymères polyphénolique, de masses moléculaires élevées , de composition et de structures variables et complexes ;

La lignine joue un rôle physiologique très important dans les tissus cellulaires en permettant aux fibres cellululosiques de se maintenir, liées les uns aux autres. Ceci confère aux plantes une forte résistance aux attaques physico-mécaniques dues à la pluie, aux vents et à la neige, les lignines sont donc assimilées au ciment de la plante.

Au cours de ses expériences fondamentales, PAYEN avait déjà reconnu que la substance ligneuse contient à côté de l'hydrate de carbone encore d'autre corps SCHULZE [22] , en 1857, trouva dans le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium un moyen approprié pour dissoudre et extraire ces substances incrustante du bois .Il leur donna le nom de « **lignine** »

De très nombreuses recherches ont été effectuées pour élucider la structure et les propriétés de la lignine, sans résultat définitif. C'est surtout FREUDENBERG, qui s'est acquis une première formule de la lignine en 1968 pour une lignine de bois tendre (Epicia) [23].

## II. Les lignines

Les lignines constituent, après la cellulose, le deuxième biopolymère terrestre le plus abondant, soit approximativement 30 % du carbone organique dans la biosphère. La capacité des plantes à synthétiser les lignines a été essentielle pour leur adaptation et leur évolution d'un environnement aquatique vers un environnement terrestre [24].

Les lignines se déposent principalement dans les parois des cellules des tissus impliqués dans le support mécanique comme le sclérenchyme et des tissus conducteurs comme le xylème ou le phloème. Chez les plantes vascularisées, les lignines confèrent la rigidité aux tissus de soutien, l'imperméabilité aux vaisseaux du xylème et forment une barrière physico-chimique contre les micro-organismes pathogènes [25].

La quantité et la structure des lignines varient en fonction de l'appartenance taxonomique, de l'espèce végétale, des tissus considérés, des types cellulaires de la zone pariétale considérée, du stade de développement, des conditions environnementales et des facteurs

de stress. La composition et la quantité de lignines synthétisées varient également en fonction de la période de l'année et des contraintes physiques auxquelles peut être soumise la plante telles que le vent ou la rencontre d'un obstacle [26, 27].

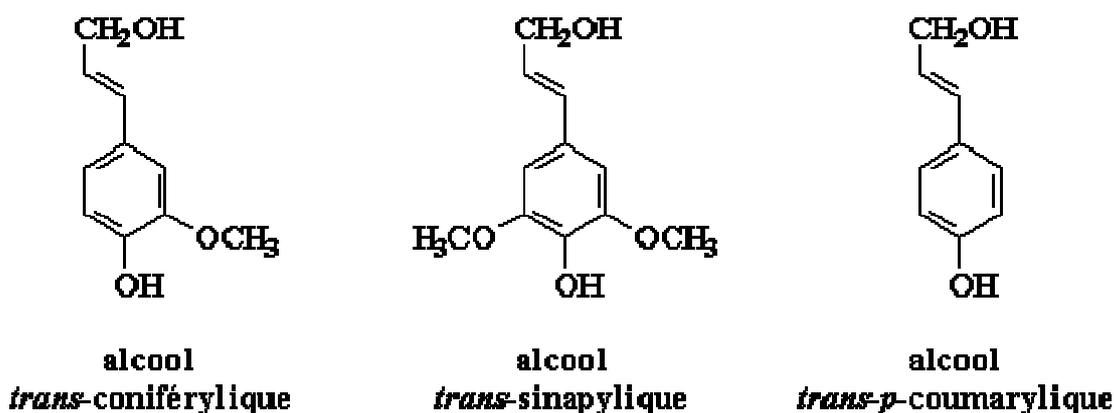
### III. Composition élémentaire et formule empirique de la lignine

La composition de la lignine est différente suivant les espèces végétales, et pour le même végétal, elle varie selon qu'il s'agisse de lignine de la lamelle ou de celle des parois des fibres. Elle résulte de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques (**fig II.1**)

- -alcool coniferylique
- -alcool p-coumarylique
- -alcool sinapylique

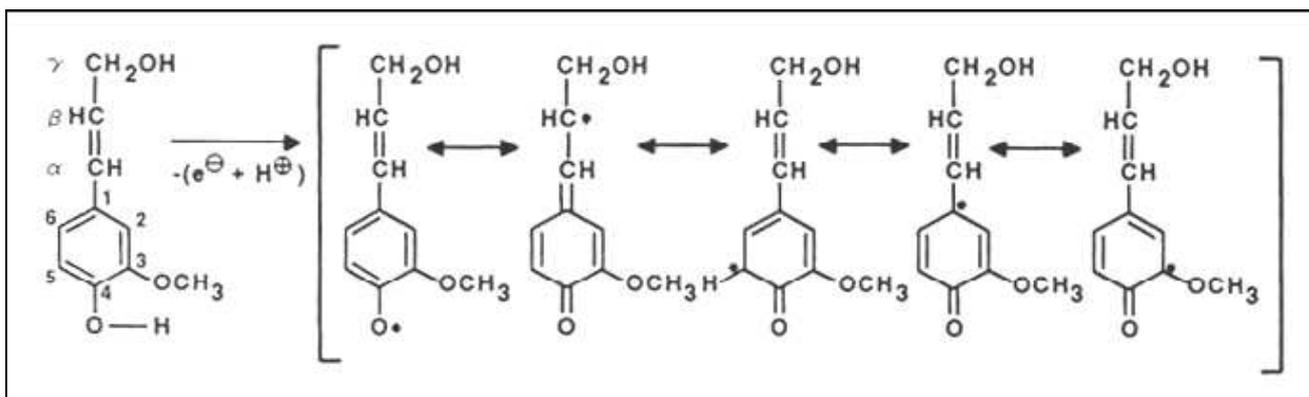
La biosynthèse de ces alcools s'effectue en une séquence d'étapes induites par des enzymes. À partir d'un acide aminé aromatique, la phénylamine intervient :

- ✓ La création de la double liaison (CH=CH).
- ✓ L'introduction de groupements hydroxyles (OH) sur le noyau aromatique.
- ✓ La transformation de ces groupements en substituant méthoxyles (OCH<sub>3</sub>)



**Fig II.1** : Monomères constitutifs de la lignine

La lignification est un processus au cours duquel les monolignols sont couplés entre eux par un mécanisme radicalaire initié par des peroxydases [25] voir (**FigII.2**)



**Fig II.2.** Mécanisme de formation des principaux radicaux issus de l'alcool coniférylique [28].

Les liaisons inter-monomériques les plus fréquentes chez les angiospermes (les lignines de bois de feuillus ou «hard Wood») sont les liaisons de type non condensé (alkyl aryl éther  $\beta$ -O-4).

Les autres liaisons inter-monomériques sont de type condensé carbone - carbone ( $\beta$ -5,  $\beta$ -1,  $\beta$ - $\beta$ , 5-5). Elles sont abondantes dans les lignines de Gymnospermes (les lignines de bois de conifère ou «soft Wood») où le carbone C5 peut être engagé dans une liaison C-C (**Fig II.3**).

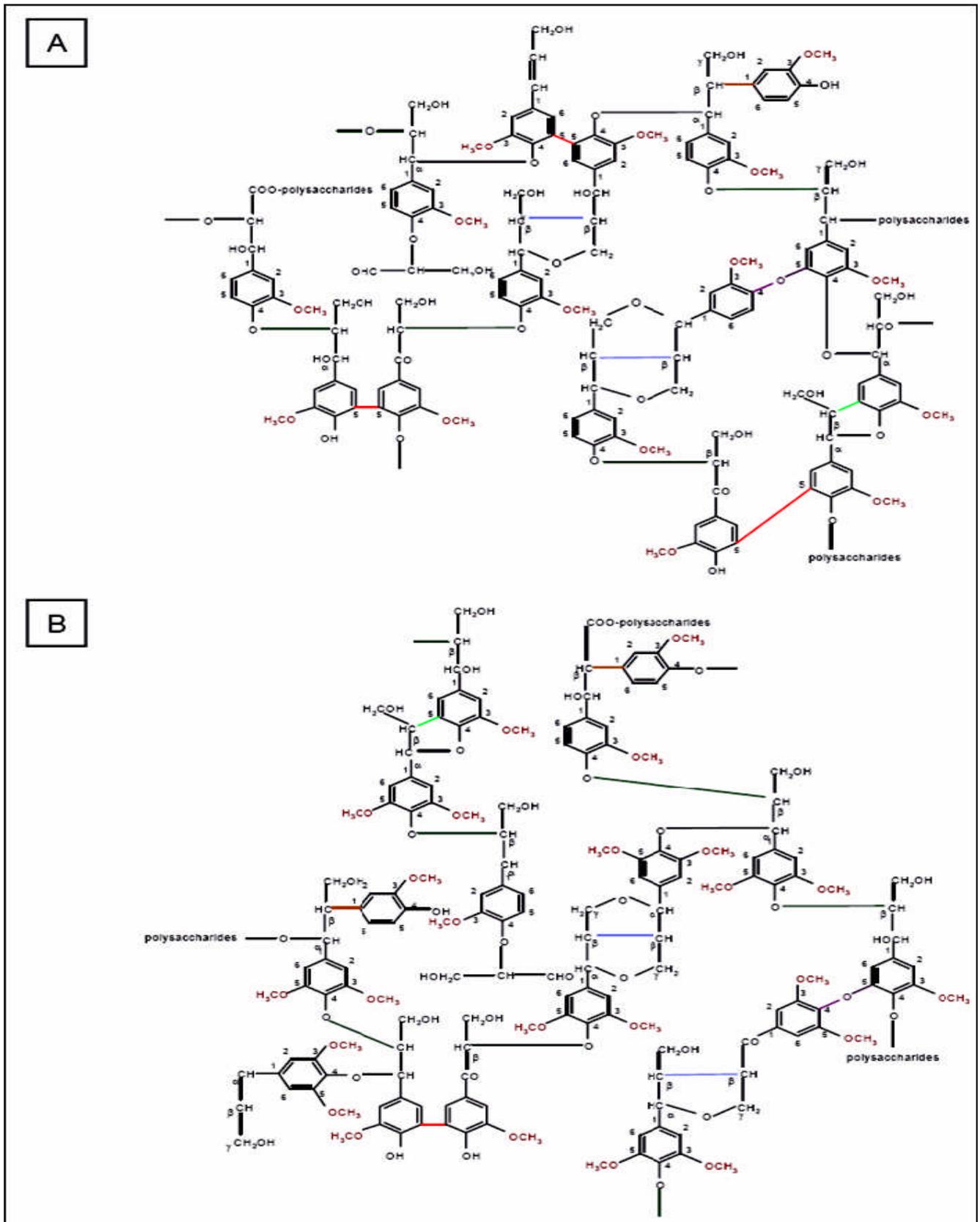


Fig II.3 : Schéma simplifié de la lignine [29].

A: Lignines de Gymnosperme.

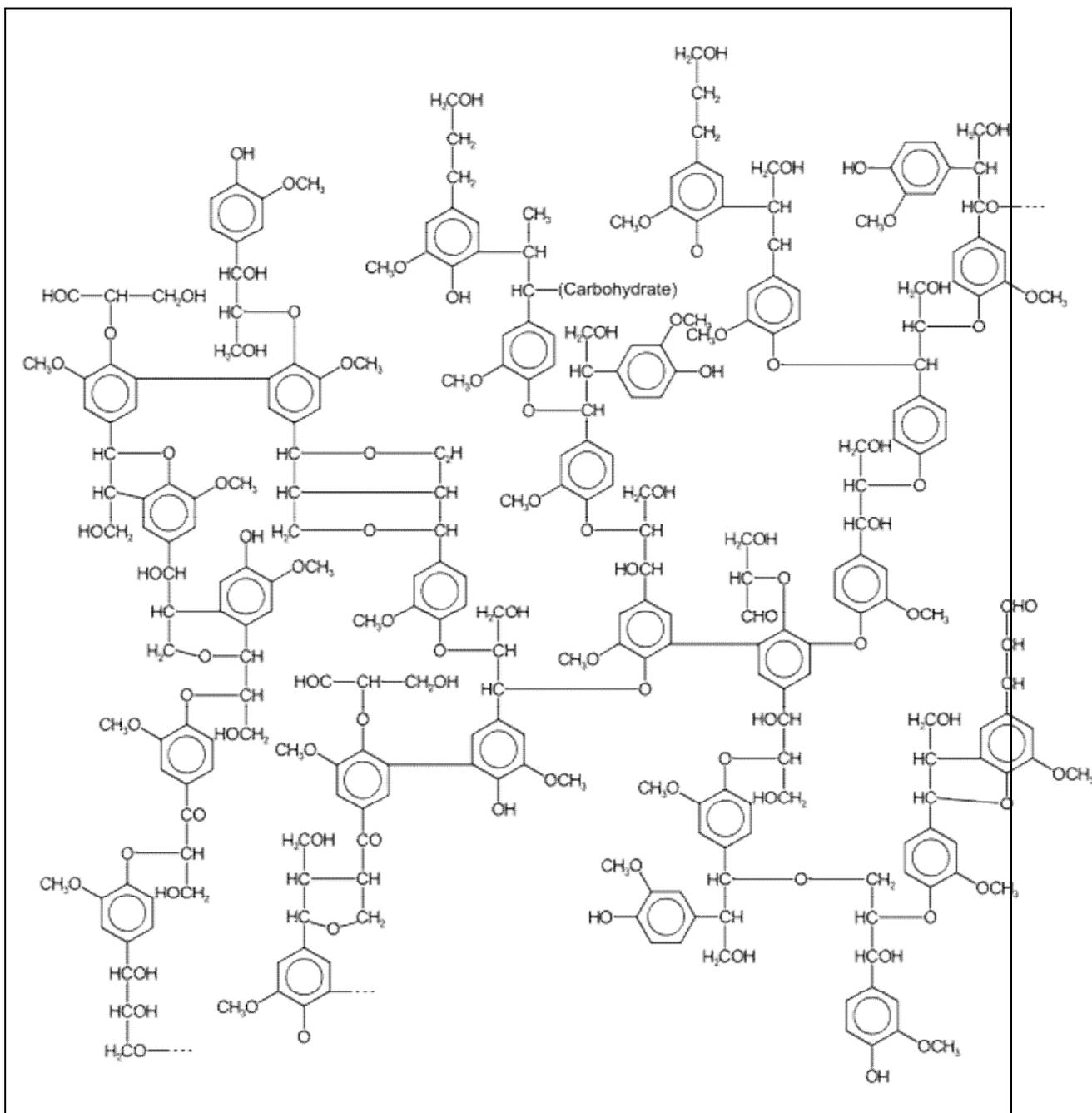
B: Lignines d'Angiosperme.

#### IV. La structure de la lignine

La structure fondamentale de la lignine est caractérisée par des unités à répétition de type phénylpropane, Ces dernières sont reliées entre elles par des liaisons C-C ou C-O (éther) [30]

KLASON [31] fut le premier à émettre l'hypothèse selon laquelle la lignine est un polymère constitué d'unité phénylpropane lorsqu'il isola deux composés du type phénylpropane à savoir l'alcool coniférylique et l'alcool hydroxy-coniférique dans sa structure.

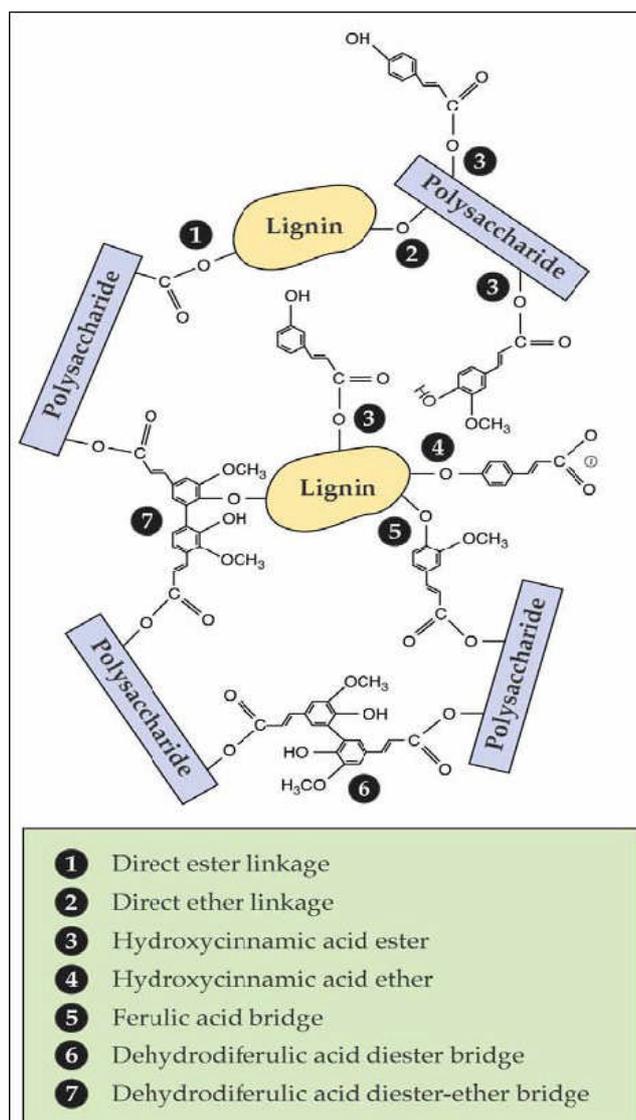
Les lignines des bois tendres ont une structure moléculaire très différente de celle des lignines issues de plantes annuelles, ce qui permet de dire que les lignines sont d'abord typiquement identifiées par leur plante d'origine. L'influence de la méthode d'extraction serait également un facteur important dans l'identification. Une multitude de modèles de structure de lignine ont été proposés [32] voir (fig II.4)



**Fig II.4** : Structure possible de la lignine [33]

Les lignines renferment environ 60 à 65% de carbone, ce qui confirme leur structure aromatique.

Les lignines peuvent établir des liaisons avec d'autres molécules comme les polysaccharides et les acides hydroxy cinnamiques par des liaisons esters ou éthers, en particulier dans le cas des lignines de graminées (**Fig II.5**) ou encore être liée aux glycoprotéines et aux tannins [34].



**Fig II.5 :** Liaisons possibles entre les polysaccharides pariétaux et les lignines de graminées [35].

#### IV.1. Biosynthèse des monolignols

Des découvertes importantes ont été faites ces dernières années sur la structure des lignines facilitant, par la combinaison de la biologie moléculaire, la génétique, la modélisation, la biochimie et la physiologie, les mises à jour successives des schémas proposés pour la voie de biosynthèse des monolignols [36, 37, 38, 39, 40].

La biosynthèse des précurseurs des lignines «les monolignols», (**Fig II.6**) commence par la désamination de la chaîne latérale de la phénylalanine.

Les monolignols synthétisés dans le cytosol sont stockés sous forme de glucosides et transportés vers la paroi où ils sont déglycosylés avant d'être polymérisés. La polymérisa-

tion est initiée par un mécanisme d'oxydation enzymatique faisant intervenir des peroxydases et/ou des laccases qui génèrent des radicaux se couplant spontanément [41].

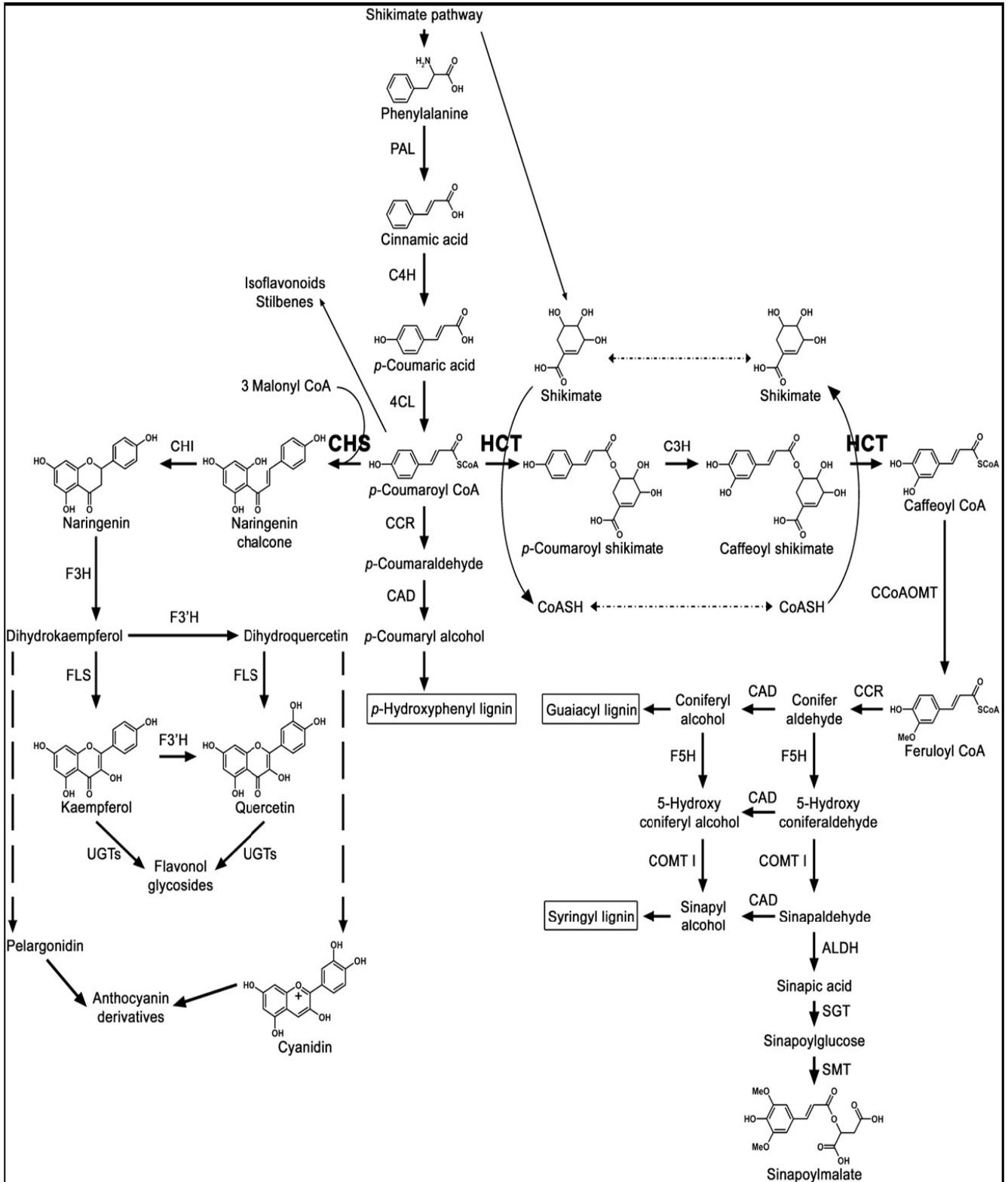


Fig II.6. Biosynthèse des monolignols [40]

## IV.2. Groupements fonctionnels de la lignine

### □ Groupement méthoxyles –O-CH<sub>3</sub> :

Ils sont des caractéristiques de la lignine. Les lignines des feuillus contiennent de 20 à 25% de groupement méthoxyles.

### □ Groupements hydroxyles –OH :

La lignine renferme les groupements –OH dont la qualité dépend de la méthode d'extraction. Le taux varie de 9-11%. Les groupements –OH dans la lignine ont des qualités différentes. On rencontre le –OH phénolique et le –OH alcoolique. Ceci est prouvé par analyse infrarouge effectuée sur le déchet.

Les mêmes études ont montré que les –OH alcooliques sont fixés sur les chaînes latérales en position  $\beta$ , ce qui correspond aux alcools primaires.

### □ Groupements carbonyles =C=O :

Les groupements dans la lignine ont été mis en évidence par analyse Infra-rouge. D'autres groupements sont observés, ils sont de nature carbonique. Etant donné leur présence importante, les groupements carbonyles ont une influence dans la réactivité de la lignine.

### □ Liaisons doubles éthyléniques =C=C=

### □ Groupements carboxyliques –COOH

La nature des groupements carboxyliques est aliphatique. Ils se rencontrent sur la chaîne latérale en position  $\beta$  mais non sur le noyau benzénique. De grandes quantités de groupements carboxyliques se rencontrent dans les lignines, surtout dans les alcalines. [23]

Groupes fonctionnels	Lignines de bois tendres	Lignines de bois durs
Hydroxyles phénoliques	20-30	10-20
Hydroxyles aliphatiques	115-120	110-115
Méthoxyles	90-95	140-160
Carbonyles	20	15

**Tableau II.1:** Groupes fonctionnels présents dans les lignines natives (pour 100 unités).

## V. Propriétés chimiques de la lignine

### V.1. Solubilité

Les lignines peuvent être classées en trois groupes :

- 1- Lignines solubles dans l'eau c'est le cas des acides lignosulfoniques qui possèdent des fonctions hydrophiles
- 2- Lignines solubles en milieu alcalin : c'est le cas des lignines issues des procédés alcalins.
- 3- Lignines solubles dans les solvants : c'est le cas des lignines issues des procédés organosolubles.

Toutes les lignines ne sont en fait que partiellement solubles quel que soit le procédé utilisé [22].

L'insolubilité des lignines naturelles dans les solvants organiques s'explique par l'existence des liaisons chimiques latérales avec la formation d'une structure tridimensionnelle [23].

### V.2. La présence, des groupements polaires

Tel que OH, COOH, CO, dans la lignine, lui confèrent l'interaction intermoléculaire, ce qui conduit à un haut degré d'association dans les solutions des lignines. [23].

## VI. Propriétés physiques de la lignine

Les propriétés physiques de la lignine sont étroitement liées aux méthodes de préparations ou de séparations utilisées. Les lignines étant facilement modifiées par des réactions simples, ses propriétés physiques ou leurs constitutions chimiques varient rapidement.

### VI.1. Poids moléculaire

Nous ne pouvons donner que des poids approximatifs des lignines, ils sont en moyenne de 5 000 à 10 000 g/mol pour les bois durs alors que, pour le bois tendres, le poids moléculaire a été estimé proche de 20 000 g/mol [22].

Les techniques d'analyses physiques actuelles sont la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène et l'isotope 13 du carbone.

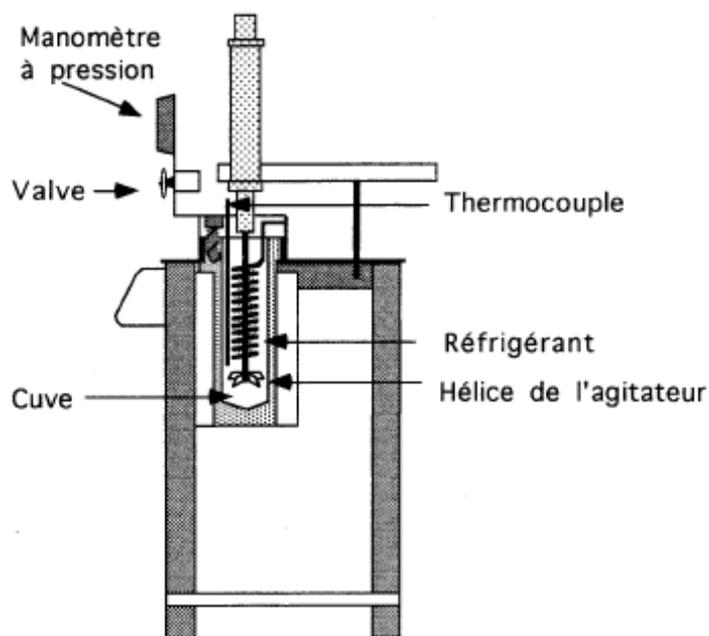
## VI.2. Comportement thermique

Les lignines n'ont pas de point de fusion, elles ramollissent ou fondent entre 135 et 195°C. Elles se décomposent à partir de 270°C. En effet, contrairement aux composés thermoplastiques, les lignines sont des composés amorphes, passent d'un état vitreux solide à un état caoutchouteux [22].

## VII. Production de la lignine

Dans la fabrication de la cellulose par voie chimique ; l'un des procédés utilisés consiste à extraire la cellulose du bois ou des plantes en dissolvant les autres constituants en particulier la lignine par une lessive.

Le procédé chimique d'extraction de la lignine s'opère dans les cuiseurs sous pression, remplis de lessives chimiques à haute température (Fig II.7).



**Fig II.7 :** Schéma de l'autoclave utilisé pour la cuisson de la lignine.

La cuisson est une réaction complexe qui se déroule entre les constituants des végétaux et les ajouts actifs des liqueurs de cuisson.

L'extraction de la lignine dépend énormément de la technique de délignification, si la délignification se fait en milieu basique, la liqueur noire est riche en lignine, et l'extraction de cette dernière peut se faire par simple acidification [42].

Il existe trois méthodes pour extraire la lignine de la liqueur noire :

La précipitation acide, la précipitation par cations métalliques ainsi que l'ultrafiltration.

Les lignines sont purifiées par précipitation selon la méthode décrite par Mansour *et al* (1984) [43].

### **VIII. Les principales voies de valorisation des lignines**

L'étude des différentes voies de valorisations des résidus lignocellulosiques, importants aussi bien en quantité qu'en variété, a fait l'objet de nombreux travaux.

L'utilisation variée de la lignine s'explique par plusieurs facteurs.

- le souci de préserver l'environnement,
- le besoin de devenir de plus en plus indépendant vis-à-vis des produits pétroliers,
- la nécessité de trouver un débouché au surplus des productions agricoles
- la possibilité d'exploiter des matières premières végétales

Les applications industrielles des lignines dépendent d'un certain nombre de critères tels que la solubilité et la réactivité chimique. En respectant ces critères, il est possible de classer la valorisation de leurs applications :

#### **VIII.1. Domaine énergétique**

De par sa haute capacité calorifique, la lignine est utilisée comme source d'énergie essentiellement pour les usines de fabrication de pâte à papier sachant que 1 Kg de lignine produit autant d'énergie que 0.6 Kg de carburant.

#### **VIII.2. Charbon actif :**

Les lignines sont riches en carbone, elles peuvent donc servir de base pour la production de charbon actif. Selon une technique brevetée, la liqueur noire est concentrée, puis la matière sèche est chauffée doucement de 200° à 400°. Au cours de la carbonisation, des gaz expulsés provoquant ainsi la formation de pores, et donc d'une grande surface spécifique, sans qu'il soit nécessaire de réaliser une activation complémentaire. [22]

### VIII.3. Fragmentation et conversion chimique

A partir de la lignine il est possible de produire par fragmentation ou conversion une gamme de produits chimiques telle que la vanilline [44] Le sulfite de diméthyle [45] le diméthyle sulfoxyde, le phénol, le catéchol, les dérivés benzéniques et la pyrotechnie utilisée en médecine pour le traitement superficiel des brûlures et des blessures et en teinturerie pour la protection des fourrures, les guaiacol sont utilisés comme antiseptique ou comme produits expectorants en pharmacie ...

A partir de la lignine il est possible de produire par fragmentation et conversion chimique un additif pour carburant qui permet d'augmenter l'indice d'octane. [46]

### VIII.4. Macromolécules en solution

Les propriétés tensioactives et les affinités chimiques de la lignine conduisent à des emplois de plus en plus fréquents dans les boues de forage, des additifs pour ciment ou pour céramique. Plus de 200 000 tonnes par année de lignines sont utilisées aux Etats-Unis pour émulsifier les boues de forage. Il suffit d'ajouter également 0.2% de ce type de produit pour fluidifier et pomper le ciment, limiter les quantités d'eau ajoutées et réduire les temps de prise et de séchage.

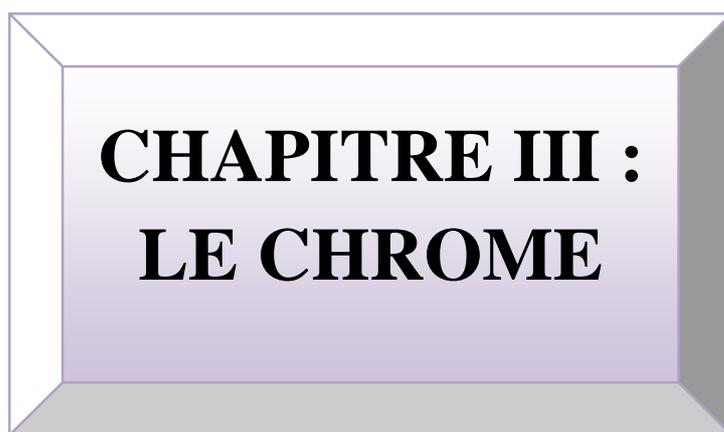
Les propriétés de muséification et de dispersion ou de stabilisation d'émulsion de la lignine sont améliorées par une oxydation sévère par l'oxygène en milieu alcalin. A ce moment-là, il y a une forte modification de la lignine. Ainsi les lignines carboxyles ont des propriétés dispersantes fluidifiantes.

Par estérification des acides carboxyliques avec un acide gras et un catalyseur, on obtient des monoacrylate. L'acrylate avec un oxyde d'éthylène ou de propylène conduit à un tensioactif biodégradable, c'est un très bon émulsifiant pour les émulsions eau huile.

Grâce à son pouvoir mouillant la lignine est utilisée comme dispersant surtout pour les colorants de textiles [47]

### VIII.5. Autres domaines

Stabilisant des bitumes, quelques valorisations chimiques ont été envisagées pour les liqueurs Kraft dans des créneaux de faible valeur ajoutée par la nitration, ou la chloration ce qui permet d'obtenir des agents de tannage. [48]



**CHAPITRE III :  
LE CHROME**

## Introduction

Le chrome est un métal lourd. Il occupe la 24<sup>ème</sup> place du tableau de Mendeleïev avec un poids atomique de 51.996 g/ mol. Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés.

Dans les sciences environnementales, Le chrome (Cr) est associé aux métaux lourds aux notions de pollution et de toxicité qui sont généralement: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le Cuivre (Cu), le Mercure (Hg) et le Plomb (Pb) [49].

Il serait par ailleurs d'usage aujourd'hui de parler de métaux toxiques et non de métaux lourds.

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4ème rang en tannage, avec une production annuelle de plusieurs millions de tonnes. De ce fait, il est abondamment rejeté par l'industrie, notamment la métallurgie, aussi bien dans l'atmosphère que dans les eaux continentales. S'il est bien connu actuellement que la forme réduite Cr(III) fait partie des éléments essentiels dans la nutrition animale et humaine, et que la forme oxydée Cr(VI) est toxique et cancérigène à forte dose.

### I. Propriétés du chrome

C'est un métal gris-acier qui résiste aux agents corrodants ordinaires. Le métal pur a une couleur bleutée. Il est le septième élément le plus abondant sur terre



Les propriétés physiques du chrome sont résumées dans le **tableau III.1**

État ordinaire	Solide
Température de fusion	1 856,85 °C, 2130 K
Température de vaporisation	2 671,85 °C, 2945 K
Énergie de fusion	16,9 kJ/mol
Énergie de vaporisation	344,3 kJ/mol
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Pression de vapeur	990 Pa à 2130 K

**Tab III.1** : Propriétés physique du chrome

### I. Abondance naturelle du chrome et source de pollution.

Il est largement présent dans les roches ignées où le chrome trivalent peut se substituer au fer(III) car leur rayons ioniques sont très proches ( $r_{\text{Fe(III)}} = 0,067 \text{ nm}$  et  $r_{\text{Cr(III)}} = 0,064 \text{ nm}$ ). Il se substitue aussi à Fe(III) et à Al(III) dans d'autres minéraux, comme dans les tourmalines, les micas et les agrégats. Les traces de chrome sont souvent responsables de la couleur de ces minéraux comme le vert de l'émeraude et le rouge du rubis. La teneur en chrome des sols est largement dépendante de leur nature. La concentration moyenne d'un sol est autour de  $40 \text{ mg.Kg}^{-1}$  avec des variations entre 10 et  $150 \text{ mg/Kg}$  [50].

Roches/minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
Cr (mg/Kg)	2900/3200	300/400	450	150/200	50	5/25	5

**Tableau III.2** : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux.

### III. Etats d'oxydation du chrome

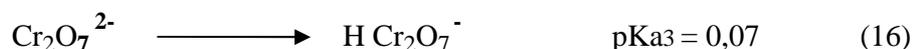
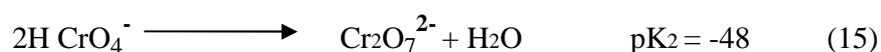
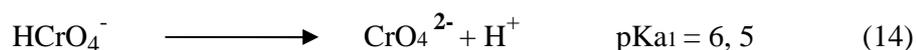
Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de  $-2$  à  $+6$ . Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr(VI) et Cr(III).

La forme Cr(III) est considérée comme la forme la plus stable dans l'environnement.

### III.1 Chrome hexavalent, chrome (VI)

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau. Mise en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  et les différentes formes acides.

Les différents équilibres existant entre les espèces de chrome (VI) ont été décrits dans la littérature [51]



En milieu très acide, en présence d'acide nitrique ou d'acide perchlorique, on peut avoir la formation de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  :



En présence d'acide chlorhydrique, à  $\text{pH} < 0,5$ , la forme acide prédominante est  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  [52]



Il existe également un équilibre de dimérisation représenté par l'équation (15). Cet équilibre entre la forme monomère  $\text{HCrO}_4^-$  et le dimère  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ne dépend pas du pH dans la zone de pH compris entre 2 et 4,5, mais uniquement de la concentration totale du chrome (VI). Les concentrations de chaque espèce peuvent être calculées à partir de l'équation suivante [53]

$$K_d = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = 48$$

Dans les conditions généralement rencontrées dans des eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. Ainsi pour une concentration en chrome de l'ordre de 5 mg/L à pH 7, le rapport  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$  est égal à 0,04. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt que de l'ion bichromate.

La solubilité du chrome (VI) dans l'eau peut être très importante mais tout dépend du cation auquel il est associé.  $K_2CrO_4$  présente une solubilité de 38,96 g/L à 20°C alors que les sels  $PbCrO_4$ ,  $CaCrO_4$  et  $BaCrO_4$  présentent des solubilités beaucoup moins importantes de l'ordre de  $0,005 \cdot 10^{-3}$  à 18 °C et  $50 \cdot 10^{-3}$  g/L à 25°C respectivement [54]

### III.2 Le chrome trivalent

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Il forme notamment de nombreux complexes souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants:  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $NO_3^-$  seul  $OH^-$  se complexe de façon significative avec le chrome (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement.

Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de  $Cr^{3+}$ ,  $Cr(OH)_2^+$ ,  $Cr(OH)_3$  et  $Cr(OH)_4^-$  Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions.

La solubilité de la forme solide  $Cr(OH)_3$  est connue pour être très faible. Certains composés, notamment les composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi sa précipitation à des faibles valeurs de pH.

La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de  $CrO_4^{2-}$  et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec les ligands organiques.

Si la réduction du chrome hexavalent est possible dans l'environnement dans les conditions réductrices rencontrées dans de nombreux milieux peu oxygénés, l'oxydation du chrome(III) est moins courante car elle exige la présence d'un couple de potentiel redox plus élevé que celui du couple  $Cr(VI)/Cr(III)$ . Il est généralement admis que l'oxydation du chrome(III) ne se produit pas dans les sols, sauf s'ils sont riches en oxyde de manganèse [55, 56].

Cependant les concentration en  $Cr^{3+}$  en solution sont quasiment nulles dans les conditions environnementales courantes car le chrome trivalent précipite presque complètement sous forme de  $Cr(OH)_3$  ou de  $CrOOH$ .

Souvent conjointement avec le fer à des pH compris entre 5,5 et 12. Le chrome trivalent, ainsi immobilisé physiquement sur la matrice du sol ou bien sédimenté dans les milieux liquides, est alors protégé de l'oxydation. A des pH inférieurs à 5, Cr(III) est présent sous forme cationique et peu s'adsorber sur des sites échangeurs de cations [57].

#### **IV. Mobilité du chrome dans le sol**

La mobilité du chrome dans les sols dépend du pH et du potentiel d'oxydoréduction qui détermine la spéciation du métal et la capacité d'échange cationique. Compte tenu de la quasi insolubilité de son hydroxyde  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et de son oxy-hydroxyde  $\text{CrOOH}$  et de la forte capacité de sorption cationique des sols et des sédiments, le chrome trivalent est quasi immobile dans la plus part des milieux naturels, spécialement si ceux-ci contiennent des quantités importantes d'argile. Cependant, dans les milieux oxydants pauvres en matières organiques et où les oxydes de manganèses sont présents en grande quantité, la forme hexavalent du chrome peut être la plus stable, laquelle est soluble sur une large gamme de pH. Ce sont alors les phénomènes de sorption sur les oxydes chargés positivement qui sont prépondérants dans sa rétention. La sorption regroupe tous les phénomènes de rétention de soluté à la surface des solides impliquant par exemple des mécanismes d'échange d'ions, de complication de surface et de précipitation de surface. Le phénomène de sorption du chrome sans modification de sa valence existe mais est généralement moins important que les phénomènes d'oxydoréduction.

#### **V. La toxicité du chrome**

Le chrome hexavalent, du fait de sa solubilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

##### **V.1 Chez les micro-organismes**

La présence du métal chrome peut être tolérée par certains micro-organismes. Par contre, à de fortes concentrations le chrome (VI) a des effets toxiques et mutagènes. Le chrome (IV) de 10 mg/l à 12 mg/l peut inhiber le développement de bactéries du sol, alors que les mêmes concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement. Le chrome a un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton [58].

## V.2 Chez les végétaux

Comme pour les micro-organismes, le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes [51]

Sa toxicité vis à vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome par les végétaux mais seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante [55]. Cependant, une étude récente a montré que la jacinthe d'eau cultivée en milieu riche en chrome hexavalent était capable de se reproduire au niveau de ses racines. Le chrome (III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres parties de la plante comme les feuilles et le pétiole, sous forme libre ou complexée avec l'oxalate.

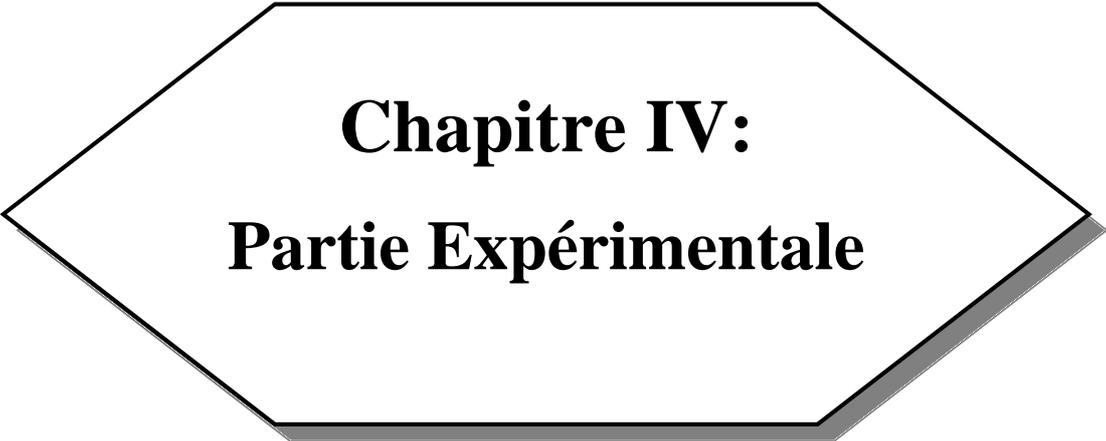
La capacité détoxifiante de cette plante permet d'envisager son utilisation pour la phytoremédiation des rivières, marécages ou lagunes pollués en chrome (VI) [59].

## V.3 Chez les hommes et les animaux

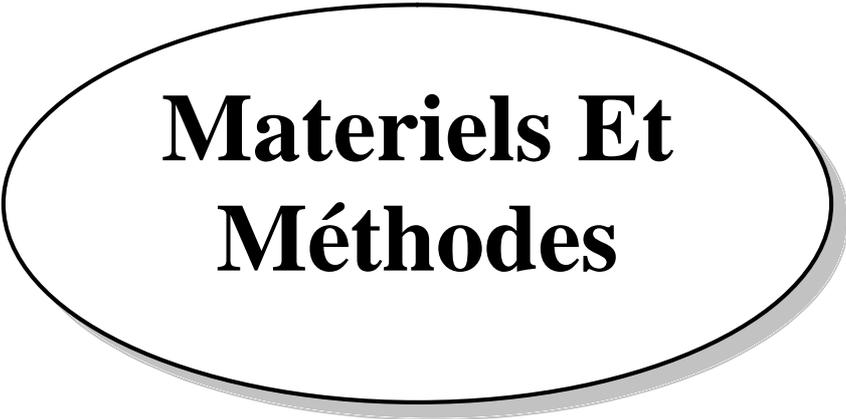
A l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux, il est associé au métabolisme du glucose par son action sur l'insuline et serait aussi impliqué dans le métabolisme des graisses [55].

Le chrome métallique est biologiquement inerte. Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle. La déficience en chrome se traduit par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de l'Apo lipoprotéine B et par la diminution de la tolérance au glucose [51]

La forme hexavalent n'est pas la source nutritionnelle car elle est très toxique et mutagène. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu le chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable. Les complexes organiques sont absorbés à raison de 20-25% et le chrome inorganique à raison de 0,5% environ. Cependant, les complexes chromiques absorbés avec les aliments sont relativement inoffensifs tandis que les chromates sont fortement toxiques. La résorption dans le tube intestinal dépend beaucoup de la structure chimique du chrome. La toxicité du chrome (VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés mutagènes et de puissant oxydant [58].



**Chapitre IV:  
Partie Expérimentale**

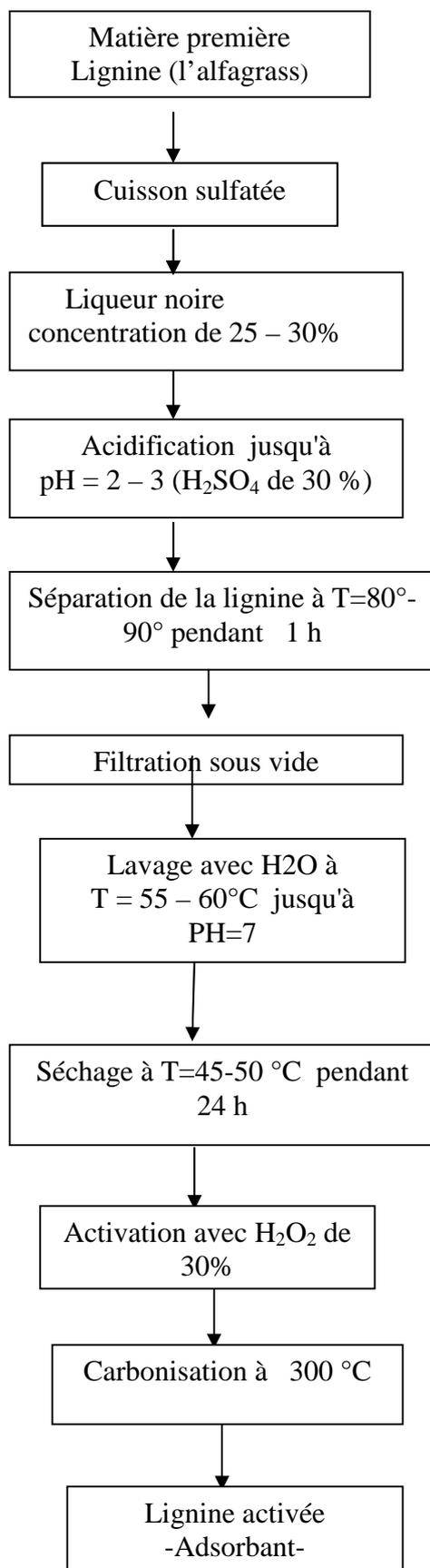


**Materiels Et  
Méthodes**

## I- Préparation de l'adsorbant à base de la lignine

La lignine est obtenue à partir de la liqueur noire produite par la cuisson sulfatée de l'alfagrass (*Stipa tenacissima*) dans un digesteur de laboratoire de 5 litres de volume. La liqueur noire de concentration de 25 – 30% est acidifiée jusqu'à  $\text{pH} = 2 - 3$  avec de l'acide sulfurique de 30 % de concentration. La suspension est transférée dans un bécher où la lignine se sépare de la liqueur noire à la température de  $80 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 1 heure et elle sera, par la suite, filtrée sous vide à la pression de 0.04 -0.05 MPa et lavée avec de l'eau distillée à la température  $55 - 60^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à  $\text{pH} = 7$ . La lignine séchée dans une étuve à la température de  $45 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures sera mélangée avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 30 % avec un ratio de 1 :10 et avec du  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  comme catalyseur. Après 10 min d'attaque, le produit sera amené à la carbonisation à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans un four à moufle pendant 2 heures, puis refroidi [60].

La lignine activée obtenue sera utilisée pour l'étude de l'adsorption du Cr (III).

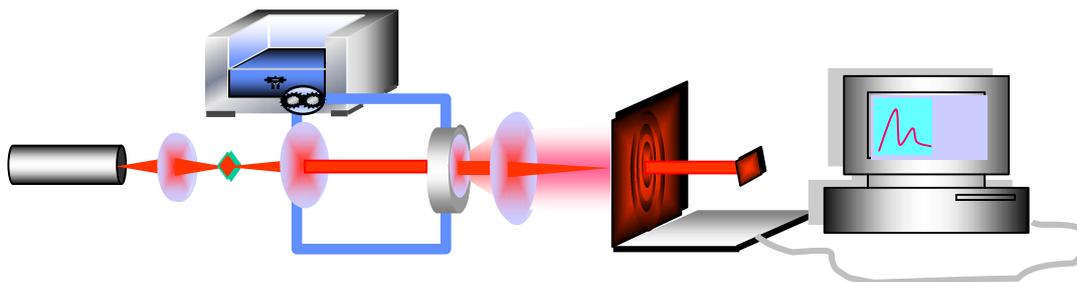


**Figure IV.1** : Protocole opératoire de préparation de l'adsorbant à base lignine [61].

## II-Méthodes de caractérisation de l'adsorbant

### II.1. Granulométrie :

L'analyse de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un **GRANULOMETRE A LASER** de type **MASTERSIZER** au laboratoire de **géologie du centre de recherche et développement de SONATRACH (CRD) de Boumerdes**.

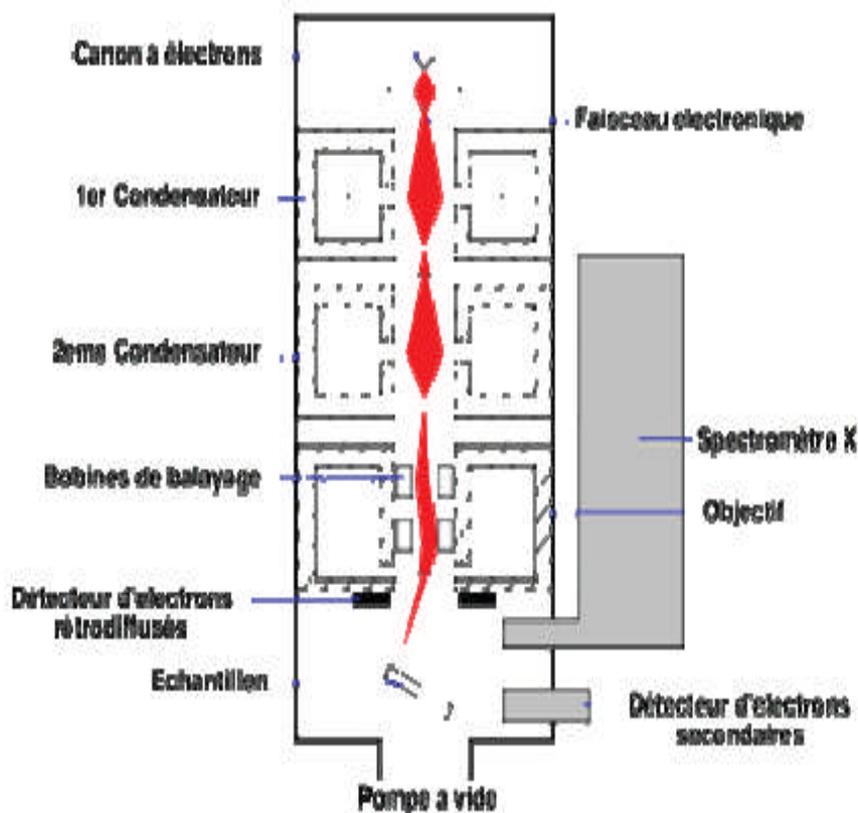


**Fig IV.2** : Un GRANULOMETRE A LASER de type MASTERSIZER [62].

### II.2. Microscopie Electronique à Balayage

La détermination de la porosité de notre adsorbant a été réalisée au niveau du centre de recherche et développement (CRD – Boumerdes) par le microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS XL 20.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La figure **IV.3** illustre le schéma de principe d'un MEB moderne.



**Figure IV.3:** Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (À dispersion d'énergie). [58]

### II.3. Détermination de la surface spécifique

La transformée BET (Brunauer Emmet et Teller, 1938) est la méthode la plus couramment utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un matériau.

Dans le cadre de ce travail, un adsorbant (azote) a été utilisé pour établir les isothermes d'adsorption. Les propriétés texturales et énergétiques superficielles des échantillons sont caractérisées par volumétrie discontinue et ou de quasi-équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les surfaces spécifiques sont calculées en considérant des encombrements moyens de  $0,162 \text{ nm}^2$  [58].

### II.4. Spectrométrie infrarouge

L'échantillon est dilué dans du KBr (70 mg d'échantillon pour 370 mg de KBr) pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les

directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ).

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. « **Nicolet 560 FTIR** » couplé d'un ordinateur digital permettant le traçage des spectres entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$

### III. Méthode d'adsorption du chrome:

#### III.1 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire pour le Cr(VI)

La spectrométrie d'absorption moléculaire est basée sur la loi de Beer-Lambert pouvant être schématisée comme suit :

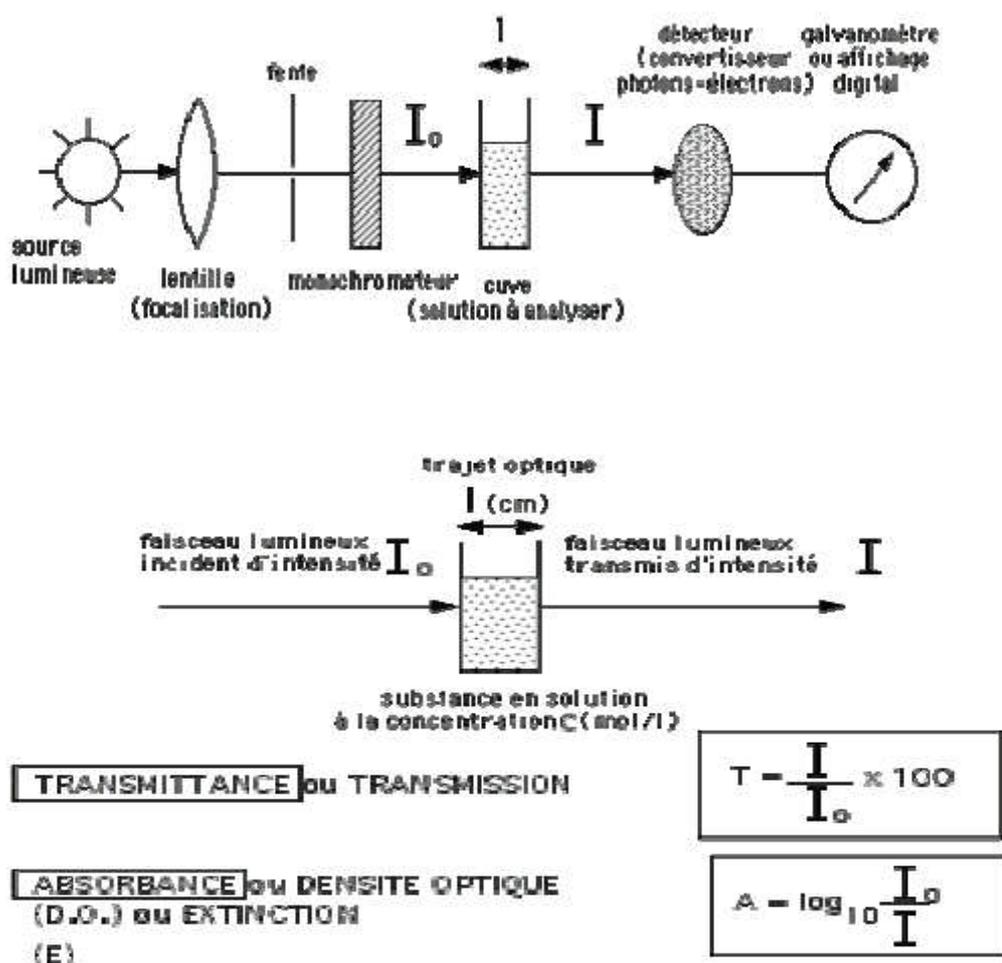
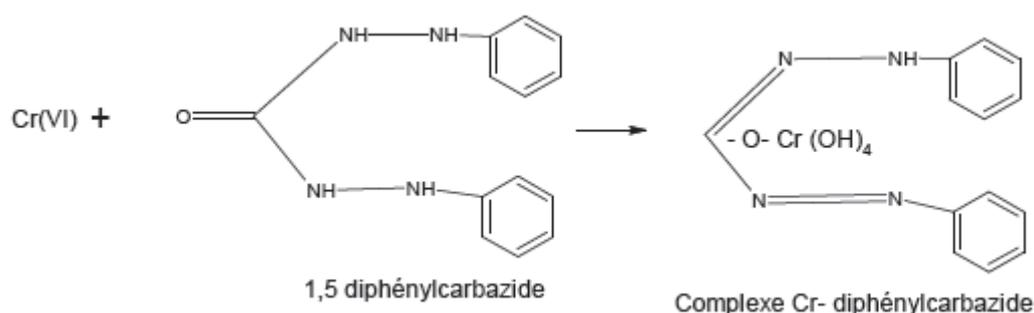


FIG IV.4 : Spectrophotométrie d'absorption moléculaire [58]

En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit avec la diphenylcarbazide (DPC)  $(\text{C}(\text{NH})_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ . Le résultat de la réaction est la formation du sel complexe

fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux (Cr(II)). Ce complexe peut être mesuré par spectrophotométrie à 540 nm, à de très faibles teneurs. Bien que la chimie décrite ci-dessus soit connue depuis plus d'un siècle, le mécanisme global de réaction n'est toujours pas entièrement compris. La réaction est très spécifique du Cr(VI), même si plusieurs autres espèces métalliques sont également connues pour réagir avec la DPC, c'est-à-dire Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mo(VI) et V(V)



Le protocole de complexion adopté est le suivant : L'échantillon à analyser est neutralisé par l'ajout de soude à 5% puis le pH amené à la valeur de 1,7 par ajout d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La solution est transvasée dans une fiole de 50 mL et le volume complété au trait de jauge par de l'eau permutée.

Après ajout de 3 mL d'une solution acide de diphenylcarbazide à 0,25% dans l'éthanol, la solution est agitée puis laissée au repos 10 minutes pour que la coloration se développe.

L'analyse est ensuite réalisée sur un Spectrophotomètre UV-visible (type PERKIN ELMER). En utilisant une cuve en quartz de 10 mm à la longueur d'onde de 540 nm.

## IV-Préparation des échantillons

### IV.I. Traitement des eaux de chrome

L'adsorption du chrome (III) sur la lignine activée se faisant très bien dans de l'eau distillée, des essais, en jar test (d'eaux synthétique) à base de sulfate du chrome  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]$  sont effectués afin d'estimer l'efficacité du traitement de cet adsorbant.

1g de l'adsorbant a été mis dans 1000 mL de la solution de  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]$  de concentration 50mg/l. Pour maintenir la concentration de la lignine activée égale à 1 g/L, L'ensemble est mis sous agitation pendant 1 h à 25 °C. Les solutions de 0.5N de HCl et de NaOH sont utilisées pour l'ajustement du pH.

Après chaque essai, l'adsorbant est séparé de la solution sur un filtre à papier



**FigureIV.5** : Filtration et récupération du filtrat



**Résultats  
Et  
Discussions**

## I-Caractéristiques de l'absorbant : La lignine sulfatée ( activée)

### I.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les résultats des analyses effectuées sur la lignine activée sont dans le tableau suivant (tab IV.1)

PARAMETRES	VALEUR
Surface spécifique(BET)m <sup>2</sup> /g	1023
Volume total des pores Cm <sup>3</sup> /g	1.83
Densité apparente Kg/m <sup>3</sup>	350
Humidité (%)	1.5
PH	6.5
Matière minérale (%)	10
Indice d'iode mg/g	1100

Tab IV.1 : Les propriétés physico-chimique de la lignine activée.

### I.2. Granulométrie

Cette technique permet de mesurer la distribution de la taille des particules.

Les statistiques de la distribution sont calculées d'après le tableau IV.2

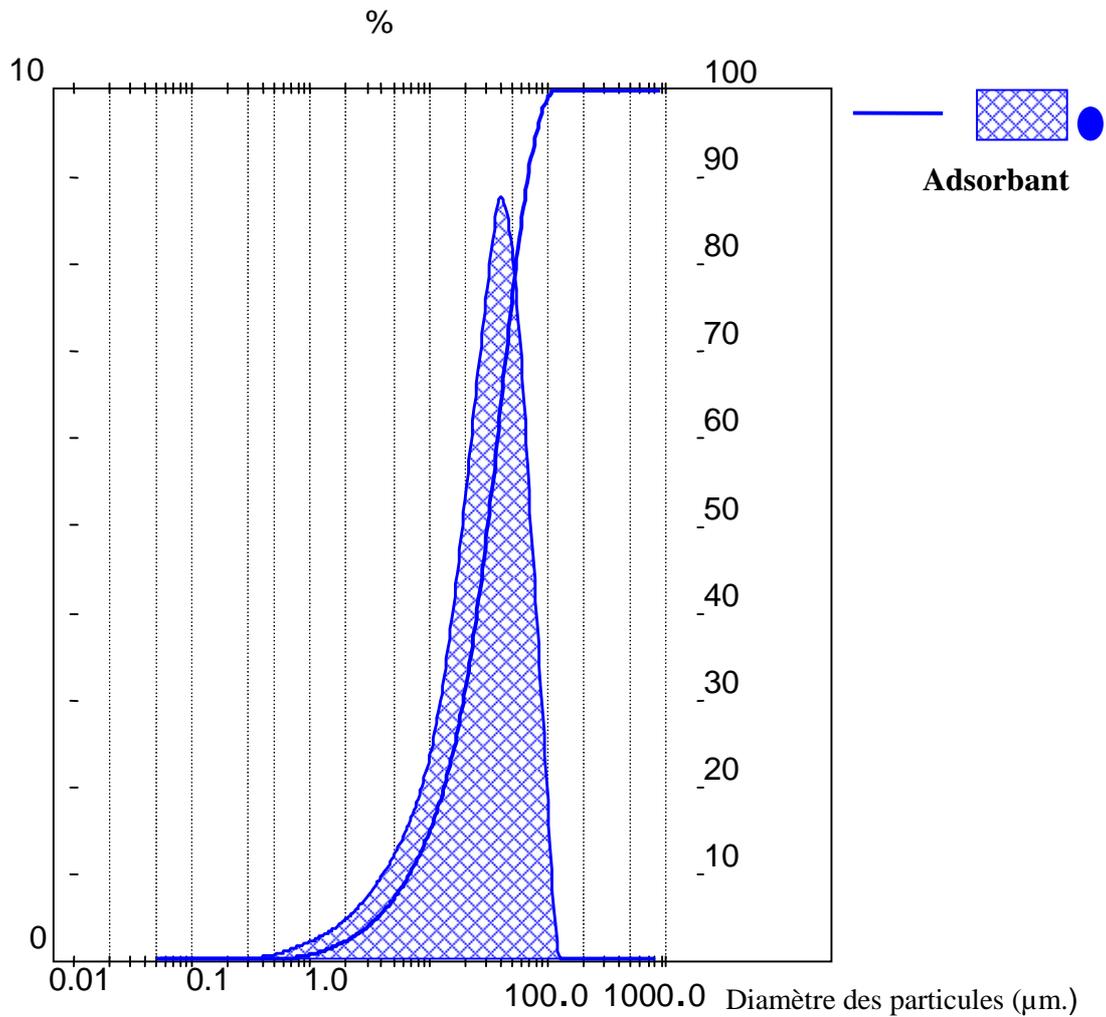
- ✓ 10 % de l'échantillon a une taille inférieur à 6.67 µm
- ✓ 50 % de l'échantillon a une taille inférieur à 31.31 µm
- ✓ 90 % de l'échantillon a une taille inférieur à 68.22 µm

**Le spam** est la mesure de la largeur de la distribution.

La largeur se calcule par la formule suivante: 
$$\text{Spam} = \frac{\mathbf{D(0.9) - D(0.1)}}{\mathbf{D(0.5)}} = \mathbf{1.96}$$

Size (um)	Volume ln %						
0.05	0.00	0.58	0.12	6.63	1.65	76.32	3.64
0.06	0.00	0.67	0.16	7.72	1.91	88.91	2.12
0.07	0.00	0.78	0.19	9.00	2.23	103.58	0.60
0.08	0.00	0.91	0.23	10.48	2.64	120.67	0.00
0.09	0.00	1.06	0.27	12.21	3.16	140.58	0.00
0.11	0.00	1.24	0.32	14.22	3.81	163.77	0.00
0.13	0.00	1.44	0.37	16.57	4.58	190.80	0.00
0.15	0.00	1.68	0.44	19.31	5.44	222.28	0.00
0.17	0.00	1.95	0.52	22.49	6.33	258.95	0.00
0.20	0.00	2.28	0.60	26.20	7.19	301.68	0.00
0.23	0.00	2.65	0.71	30.53	7.97	351.46	0.00
0.27	0.01	3.09	0.82	35.56	8.68	409.45	0.00
0.31	0.02	3.60	0.95	41.43	9.56	477.01	0.00
0.36	0.04	4.19	1.10	48.27	10.56	555.71	0.00
0.42	0.06	4.88	1.26	56.23	11.67	647.41	0.00
0.49	0.07	5.69	1.44	65.51	12.91	754.23	0.00
0.58	0.09	6.63	1.65	76.32	14.28	878.67	0.00

**Tab IV.2 :** Résultats de l'analyse granulométrique de l'adsorbant.



**FigIV.6 :** Répartition des grains du l'adsorbant en fonction de leur diamètre

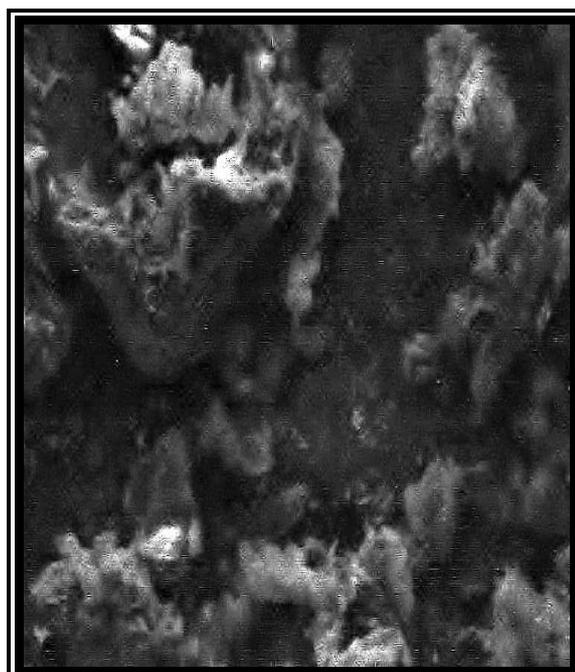
### I.3. La microscopie Electronique à Balayage

La porosité est l'un des paramètres les plus importants intervenant dans le phénomène de l'adsorption. En effet ce qui concerne notre étude, la détermination de la porosité de notre adsorbant a été réalisée via le microscope électronique à balayage (MEB)

Les deux images obtenues (**Fig IV.7**) montrent les différents états de cette porosité : présence essentiellement de micropores et de mésopores.



**P<sub>1</sub> ×1450 (20 μm)**



**P<sub>2</sub> ×2204 (10 μm)**

**Fig IV.7** : Photographie de la lignine activée à la microscopie électronique à balayage (MEB)

### I.4. Spectrométrie infrarouge

Les analyse de spectroscopie IR ont été réalisé au niveau du centre de recherche et développement (CRD – Boumerdes) a l'aide d'un spectromètre à transformateur de fourrier de type « **Nicolet 560 FTIR** » couplé à un ordinateur digital permettant le traçage des spectres entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption identifiées dans le spectre obtenu (**Fig IV.8**) sur notre adsorbant et leurs groupements fonctionnels, sont présentés dans le tableau **Tab IV.3**.

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Groupes fonctionnels
3416.22	-OH
2929.73	-CH
1716.07	COO <sup>-</sup> , C=O
1608.53	C=O
1454.91	C-H
1019.63	C-OH
461.45	Si-O; S=O

**Tab IV.3** : Les bandes d'absorption infrarouge des groupements fonctionnels à la surface la lignine activée.

➤ **Les groupements hydroxyles OH :**

Les vibrations dues aux hydroxyles OH se définissent dans le domaine spectral allant de 2300 à 3600cm<sup>-1</sup>, dans ce matériau, elle correspond à celle des liaisons OH des molécules d'eau absorbées et les molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fixées sur l'adsorbant par l'activation.

➤ **Les groupements CH :**

Les vibrations dues aux CH dans les alcanes se définissent dans les domaines spectraux suivants :

- Vibration de déformations de la liaison CH dans le groupement CH<sub>2</sub> entre 1430 à 1470 cm<sup>-1</sup>
- Vibration de déformations de la liaison CH dans le groupement CH entre 2850 à 2960 cm<sup>-1</sup>

Sur le spectre, ces bandes d'adsorption de CH des alcanes se situent à 1454.91 cm<sup>-1</sup> pour les groupes CH<sub>2</sub> et 2929.73 cm<sup>-1</sup> pour les groupes CH. Ces différents groupements chimiques se retrouvent dans la composition de la lignine.

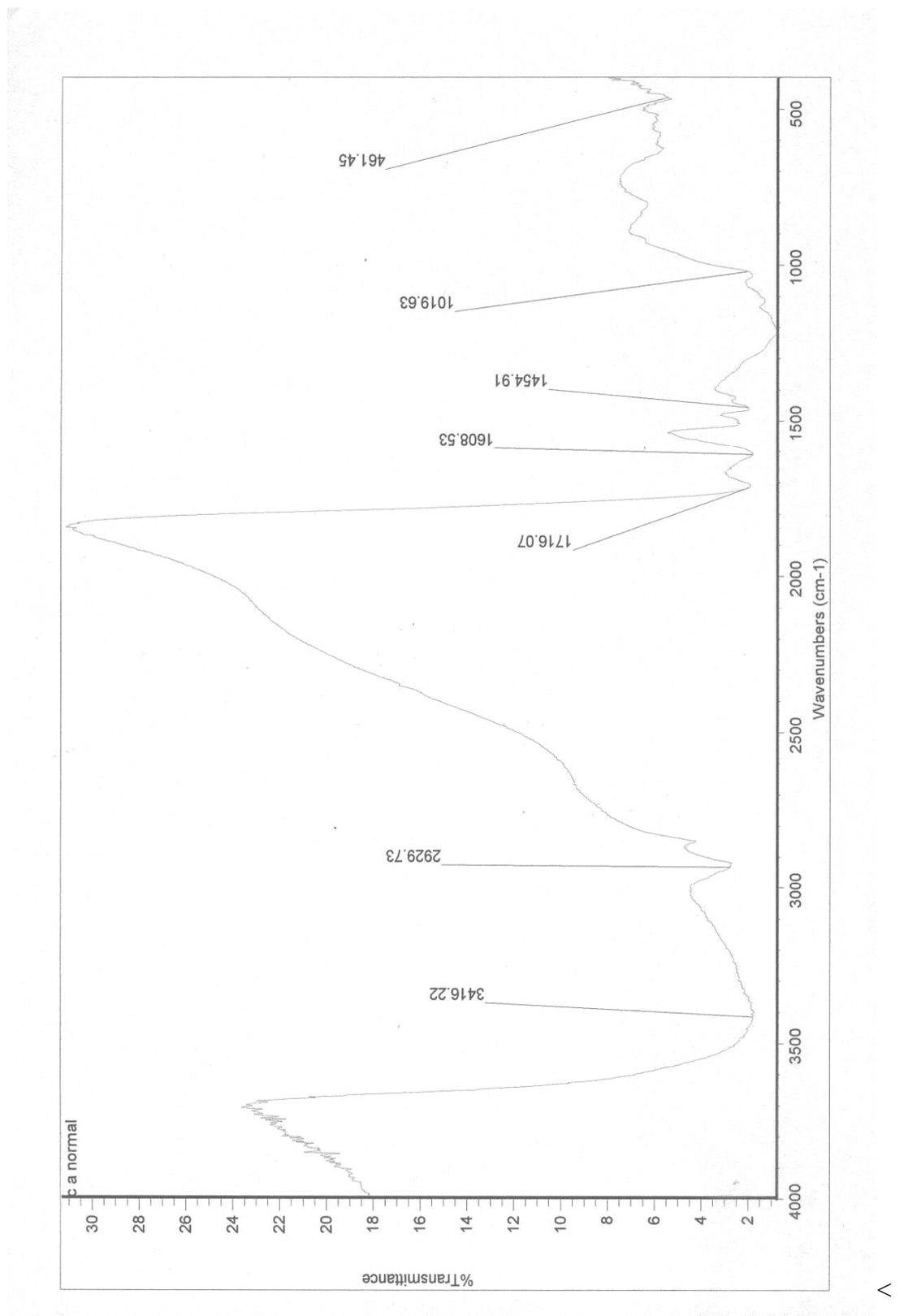
➤ **Les groupements C=O :**

La vibration de valence de C=O apparaît à 1716.06 cm<sup>-1</sup> correspond aux groupements CO des acides carboxyliques. La vibration de la valence de la simple liaison C-OH se manifeste par une bande à 1019.63 cm<sup>-1</sup>

➤ **Les groupements Si-O :**

La vibration de valence des groupements silice oxygène Si-O apparaît à  $461.45 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la silice présentée dans l'Alfa qui est plantée dans le sable.

Ces groupements fonctionnels constituent l'adsorbant, sont responsables de la fixation des ions métalliques par un mécanisme d'adsorption physique, l'échange d'ion et probablement la précipitation et la complexations. La présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O) donnent à l'adsorbant un caractère acide et des propriétés hydrophiles



**Fig IV.8 :** Spectre IR du l'adsorbant lignine activée

## I.5. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de l'adsorbant, a été réalisée au niveau du centre de recherche et développement (CRD – Boumerdes), par l'Elementar Analysensysteme **GmbH VarioEL**. L'échantillon subit une combustion, au cours de laquelle il y'a libération des éléments C, N, H, S, sous forme de gaz.

Eléments	Pourcentages (%)
<b>Carbone (C)</b>	85.6 (%)
<b>Hydrogène (H)</b>	3.1 (%)
<b>Azote (N)</b>	0.04 (%)
<b>Soufre (S)</b>	0.02 (%)

**Tab IV.4 :** Analyse élémentaire de l'adsorbant.

Les résultats expérimentaux obtenus, montrent que l'adsorbant valorisé est entièrement carboné (85.6%), ceci est conforme aux matériaux adsorbants.

Par déduction on trouve le pourcentage de l'élément oxygène **O** % = 14.10 %

## II- Caractérisation de l'effluent de tannerie

Le tableau suivant donne la composition chimique de l'effluent de tannerie -TAMEG-(Rouiba)

Paramètre	Valeur moyenne des eaux finales	Limites de rejets [63].
<b>pH</b>	7.8	6.5 – 8.5
<b>Température (C°)</b>	20	30
<b>Conductivité (µs/cm)</b>	1867	2800
<b>DCO (mg/l)</b>	1000	120
<b>DBO5 (mg/l)</b>	600	35
<b>MES (mg/l)</b>	98.67	35
<b>Chrome total (mg/l)</b>	53	0.5
<b>Sulfure (mg/l)</b>	133	3

**Tab IV.5 :** la composition chimique de l'effluent de tannerie -TAMEG-(Rouiba)

Les valeurs obtenues, montrent que la teneur polluante des rejets de la tannerie TAMEG est très haute.

Après les traitements physico-chimique on remarque que ce traitement ne suffit pas pour que la teneur polluante des eaux résiduaires de la tannerie soit en-dessous des limites de rejet aux égouts, uniquement le paramètre pH était conforme avec la législation.

Le chrome présent dans les effluents est principalement sous forme de Cr(III). On retiendra donc que le Cr(III) est fortement majoritaire, ce qui n'a rien de surprenant car c'est l'un des réactifs principaux de tannage.

Les concentrations en chrome total sont très élevées par rapport à la norme algérienne (0.5 mg/l).

### **III- Adsorption du chrome (III) sur la lignine activée**

L'adsorption peut être considérée, comme une combinaison de mécanismes microscopiques. Un ion est attiré avec sa sphère d'hydratation vers la surface, par des forces coulombiennes. Soit il reste dans la couche diffuse, soit il peut former un complexe « outer-sphere » avec la surface réactive, et peut être en équilibre dynamique.

Quand l'ion perd ses molécules d'eau et devient directement lié à la surface par des forces à courte distance (liaison chimique), il forme un complexe « inner-sphère » avec des groupes réactifs de la surface de plus ou moins grande énergie. Une nucléation voire une précipitation peut avoir lieu quand plusieurs polymères adsorbés sont mis en jeu. Enfin l'ion adsorbé peut se trouver à l'intérieur de la matrice, après diffusion.

#### **III.1. La capacité d'adsorption du chrome en fonction de la concentration**

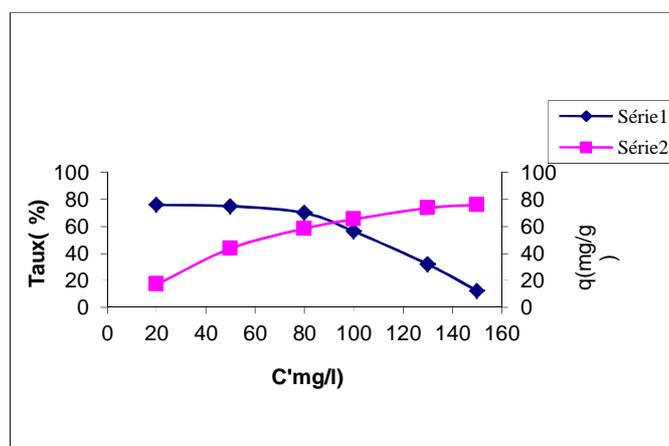
La solution de  $\text{Cr}^{3+}$  a été préparée avec du sulfate de chrome (III)  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$  de telle sorte que la concentration de la solution varie entre 20 à 150 mg/l.

1g de la lignine activée a été mise dans 1L de la solution, à la température  $25^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 2$ . Après centrifugation sur la centrifugeuse **Beckmann Avanti J-20** à 7500 tours/min pendant 30 min, la solution est filtrée. La concentration de chrome dans le filtrat a été mesurée avec le spectromètre d'adsorption Moléculaire **-Perkin Elmer [64]**

L'adsorption du Chrome est considérablement influencée par sa concentration initiale dans les solutions aqueuses. Les résultats obtenus sont illustrés dans le **tableau IV.6**

C (mg/l)	La capacité d'adsorption du chrome q (mg/g)	%
20	75,84	17,24
50	74,96	43,82
80	69,88	58,43
100	56,31	65,27
130	32,01	73,57
150	12,42	75,94

**Tab IV.6 :** La capacité d'adsorption du chrome en fonction de la concentration



**Fig IV.9 :** Taux de réduction du Cr (III) en fonction de la concentration initiale

Les résultats de la figure IV.9 montrent l'effet de la variation de la concentration sur le taux d'élimination du Chrome et l'adsorption spécifique de la lignine. On constate que le taux d'élimination du Cr (III) diminue de 75.94% à 17.24 % tandis que l'adsorption de la lignine augmente de 12.42 à 75.84 mg/g. La diminution du taux du chrome éliminé est probablement due à l'augmentation du nombre des ions du Cr (III) dans la solution pour le même nombre de sites, et la même surface d'adsorbant. L'augmentation de la quantité de Cr(III) adsorbée par unité de masse de la lignine, est le résultat de l'occupation de la surface et des sites libres, inaccessibles à des faibles concentrations du Cr(III) dans la solution. Par conséquent, pour la concentration initiale d'environ 180 mg/l les valeurs optimales de l'adsorption spécifique de la lignine et le taux d'élimination du Cr (III) sont respectivement de 69.88 mg/g et 58.43%.

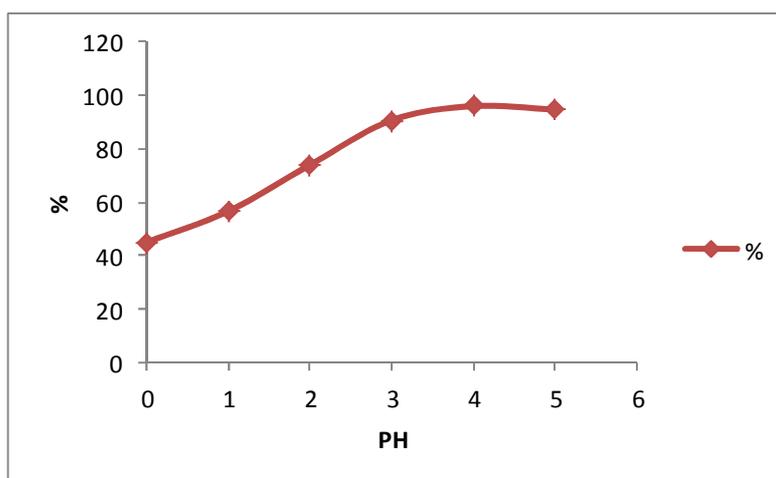
### III.2. La capacité d'adsorption du chrome(III) en fonction du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans l'adsorption des ions métalliques à la surface de l'adsorbant. Pour optimiser le pH, une étude de l'adsorption du  $\text{Cr}^{+3}$  en fonction de la variation du pH allant de 0 à 5 est réalisée avec une concentration initiale de 100 mg/l et une dose de l'adsorbant de 1 g/l.

PH	% de réduction de Cr
0	51,95
1	58,66
2	86,97
3	89,79
4	90,01
5	76,98

**Tab IV.7:** La capacité d'adsorption du chrome(III) en fonction du pH

Les résultats de cette étude (Tab IV.7) montrent que l'évolution du taux d'élimination du Cr(III) passe par deux étapes successives : croissance et décroissance avec l'augmentation du pH dans la plage indiquée. Quand la croissance du pH initial est de 0 à 2, le taux de réduction du Cr augmente jusqu'au 86,97% et se stabilise autour de cette valeur à pH de 2 à 4. Il diminue au-delà de pH = 4, et atteint un taux de réduction de 76.98% à pH = 5.



**Fig IV.10 :** Effet de PH sur l'adsorption de Cr (III) sur la lignine activée

L'adsorption maximale de Cr(III) dans la plage de pH = 2 à 4 est expliquée par la concentration des protons est élevée et les charges négatives à la surface des pores de l'adsorbant se neutralisent et de nouveaux sites seront développés avec des charges positives [65].

De pH=2 à pH= 4, la taille des espèces de lignine, contenant du chrome augmente. Les ions hydroxyles de la lignine forment de plus en plus de liaisons de coordination, avec le chrome (III)). Cet intervalle est très important car l'adsorption de chrome sur la lignine activée est importante

Parmi les ligands suivants OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> seul OH<sup>-</sup> se complexe de façon significative avec le chrome (III)). Des ions polymères apparaissent à pH = 4,2 les complexes polynucléaires formés d'ions chrome (III) et d'ions hydroxyle ne sont plus stables et l'hydroxyde de chrome précipite (Tab IV.8) :

Forme empirique moyenne			Cr <sup>+3</sup>	Cr(OH) <sup>2+</sup>	[Cr(OH) <sub>1,5</sub> ] <sup>1,5+</sup>	Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓
pH	du	milieu	2.0	2.8	3.5	4.0	4.2

**Tab IV.8 : Intervalle de pH clé pour l'adsorption du chrome(III) [66]**

En fait, à un PH plus de 5 le chrome se précipite sous forme d'hydroxyde hydraté, très difficile à redissoudre, même si l'on abaisse de nouveau le pH (précipitation irréversible).

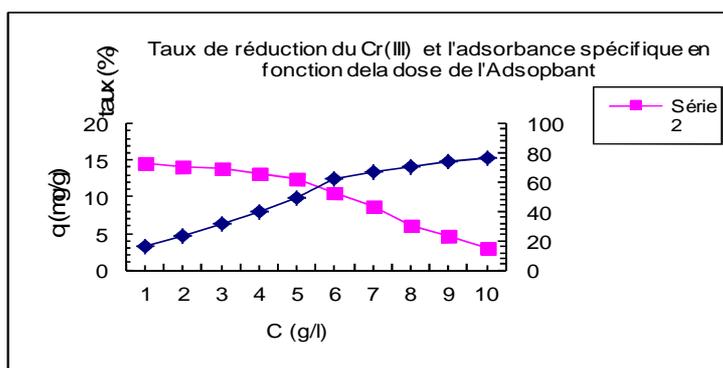
### III.3 Effet de la dose d'adsorbant

Les essais de l'étude sont réalisés avec des doses d'adsorbant allant de 1 à 10 g/l en maintenant un pH = 4 une température de 20°C et une concentration initiale du sulfate de chrome est 150mg/l .

m(g)	q (mg/g)	%
1	14,57	15,93
2	14,13	22,84
3	13,89	31,57
4	13,24	39,24
5	12,54	49,83
6	10,64	61,84

7	8,67	66,84
8	6,1	69,97
9	4,66	74,28
10	3,1	75,94

**Tab IV.9 :** La capacité d'adsorption du chrome(III) en fonction de la dose d'adsorbant



**Fig IV.11 :** Taux de réduction du Cr(III) et l'adsorbance spécifique en fonction de la dose de l'adsorbant

Les courbes obtenues ( fig IV.11) montrent que le taux de réduction du Cr (III) s'accroît de 25 à 100 % et la capacité d'adsorption décroît de 17.7 à 5.2 mg/g en augmentant la dose de 1 à 10 g/l . Il est évident que dans les mêmes conditions, l'élimination du chrome augmente avec une dose d'adsorbant plus élevée qui donne une surface disponible plus importante.

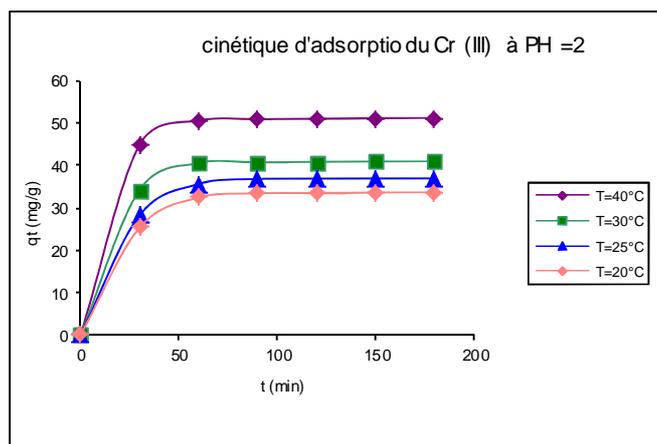
#### III.4 Influence du temps de contact sur l'adsorption du chrome en présence de la lignine activée.

Les expériences de l'étude de la cinétique d'adsorption , ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en Cr (III) de 150 mg/l , de pH = 2 , de dose d'adsorbant 1 g/l et de température différentes ( 20, 25, 30 et 40 °C). A intervalle de temps distincts, des échantillons sont prélevés et filtrés sur filtre (0.45 µm) avant dosage spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont dans le **Tab IV.10**

Temps (min)	qt(mg/g) T=40°C	qt(mg/g) T=30°C	qt(mg/g) T=25°C	qt (mg/g) T=20°C
0	0	0	0	0
30	44,86	34,23	28,23	25,33
60	50,56	40,56	35,61	32,41

90	50,88	40,69	36,77	33,36
120	50,96	40,83	36,85	33,42
150	51,12	40,92	36,89	33,58
180	51,17	40,96	36,96	33,62

**Tab IV.10 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures



**Fig IV.12:** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures

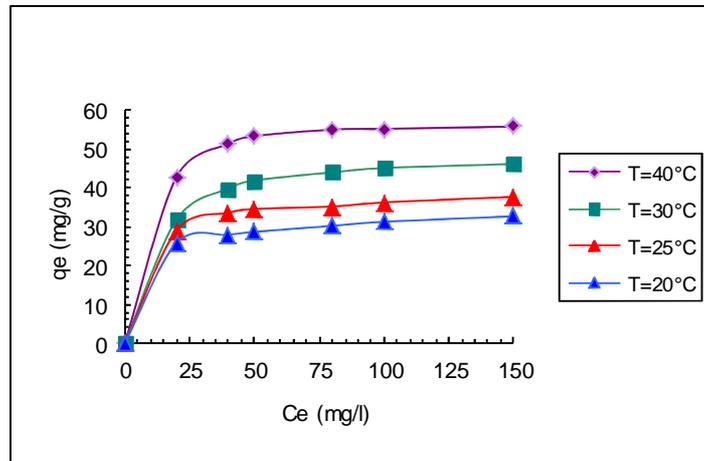
Les courbes caractéristiques de la cinétique d'adsorption des quatre différentes températures sont présentées sur la **figure IV.12**. Nous constatons deux phases d'adsorption dans tous les cas. La première phase d'adsorption rapide est suivie de la phase lente adsorption. Cette type d'adsorption diphasique est également a été observée dans d'autres études [67,68].

L'adsorption rapide a duré environ 35 min à n'importe quelle température et l'adsorbant atteint les 44.86 mg/g à la température de 40 °C. La deuxième phase dure jusqu'environ 50 min. Après 80 min de temps de contact, l'équilibre d'adsorption est atteint indépendamment de la température.

#### IV-Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique combien de molécules sont réparties entre la phase liquide et solide quand le processus d'adsorption atteint l'équilibre. Il est employé pour établir la capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants et s'exprime en terme de quantité de métal adsorbé par unité de masse d'adsorbant utilisée (ex. mg/g ou mmol/g). Pour exploiter les données de l'isotherme d'adsorption du Cr (III) par

la lignine sulfatée à différentes températures (fig. IV.13), on a essayé les équations de Langmuir et de Freundlich sous leur forme linéaire qui sont les suivantes :



**Fig IV.13** : isotherme d'adsorption du chrome (III)

#### IV.1. Application de loi de LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir définie par l'équation suivante

$$C_e/q_e = 1/(K_L \cdot q_m) + 1/q_m C_e \quad (19)$$

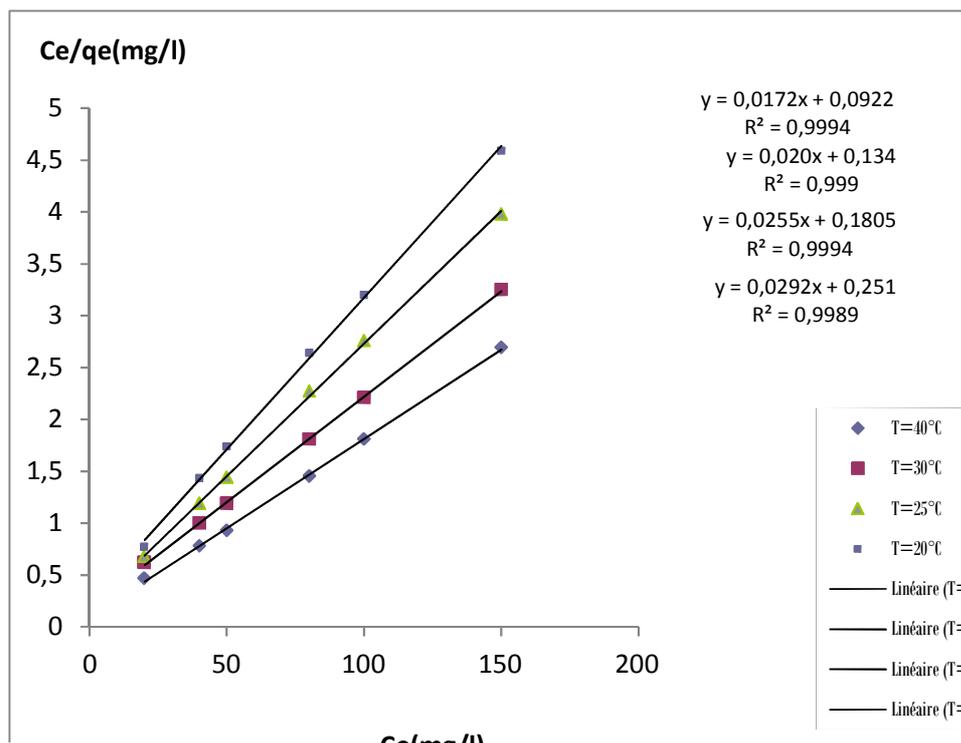
Ou  $K_L$  - constante d'équilibre thermodynamique de Langmuir (l/mg);

$q_m$  - capacité d'adsorption maximale par unité de masse d'un adsorbant (mg/g) ;

$q_e$  - capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) ;

$C_e$  - concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

A partir des résultats obtenus et en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir on obtient l'isotherme présentée sur la Figure IV.14



**Fig IV.14** : Représentation linéaire de l'isotherme de LANGMUIR de l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures.

## IV.2. Application de loi de FREUNDLICH :

A partir des résultats obtenus et en utilisant le modèle d'adsorption de FREUNDLICH on obtient l'isotherme présentée sur la Figure IV.15.

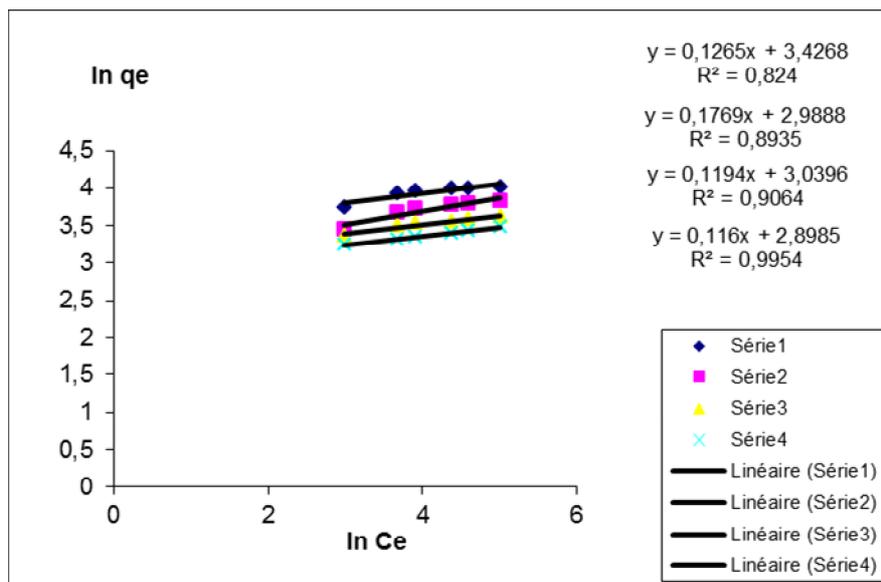
L'isotherme de FREUNDLICH définie par l'équation suivante :

$$\text{Log } q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (20)$$

Ou  $K_F$  et  $n$  - constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné pour un soluté donné ;

$q_e$  - capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse d'un adsorbant (mg/g) ;

$C_e$  - concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l).



**Fig IV.15 :** Représentation linéaire de l'isotherme de FREUNDLICH de l'adsorption du Cr(III) sur la lignine à différentes températures.

Les paramètres calculés d'après ces deux isothermes sont présentés dans le tableau IV.11

T(C°)	Langmuir				Freundlich		
	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	K <sub>f</sub>	N	R <sup>2</sup>
40°C	58,82	0,184	0,999	0,03	1,23	0,016	0,824
30°C	50	0,149	0,999	0,06	1,09	0,031	0,8935
25°C	40	0,138	0,999	0,04	1,11	0,014	0,9064
20°C	34,48	0,116	0,998	0,06	1,055	0,015	0,9902

**Tab IV.11:** Paramètres des isothermes du Cr(III) étudiés dans l'eau par les modèles de Langmuir et Freundlich

On constate que la linéarisation pour l'équation de Freundlich n'est pas aussi évidente que celle de Langmuir. Les paramètres d'équilibres obtenus indiquent que les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  sont plus élevées pour l'isotherme de Langmuir que pour l'isotherme de Freundlich, cela signifie que l'équation d'isotherme de Langmuir représente mieux le processus d'adsorption du Cr (III) par la lignine sulfatée. Ceci est probablement dû à la distribution uniforme des sites actifs à la surface de la lignine. La capacité maximale d'adsorption de Langmuir ( $q_m$ ) augmente de 34.48 à 58.82 mg/g en augmentant la température de 20 à 40 °C. La constante thermodynamique d'équilibre d'adsorption ( $K_L$ ) décroît de 0.184 à 0.116 l/g avec l'augmentation de la température dans la plage étudié. Le facteur ( $R_L$ ) est calculé de l'équation :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_e) \quad (21)$$

- Quand il prend des valeurs entre  $0 < R_L < 1$ , le processus d'adsorption est favorable
- Quand  $R_L > 1$  indique l'adsorption défavorable
- Quand  $R_L = 0$  l'adsorption est irréversible
- Quand  $R_L = 1$  la représentation isotherme est linéaire [69].

Les valeurs de  $R_L$ , quel que soit la température mise à l'étude, restent entre 0.03 et 0.06 comme les montrent les résultats du tableau IV.11, indique que le processus d'adsorption du Cr(III) par la lignine sulfatée est **favorable**.

### IV.3. Comparaisons avec d'autres adsorbants

La capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) de la lignine activée déterminée par le modèle de Langmuir à 40°C est comparée avec d'autres adsorbants bon marché (Tab IV.12) Ses données montrent que la lignine activée réalise de bons résultats d'adsorption du Cr comparée à certains de ces adsorbants. Les différences remarquées dans les capacités d'adsorption des ions du Cr peuvent être attribuées aux propriétés de l'adsorbant tel que la structure, les groupements fonctionnels et la surface spécifique. On peut estimer que l'adsorption du Cr (III) sur la lignine est une alternative efficace et économiquement avantageuse.

Adsorbant	$q_{\max}$ (mg/g)	PH	Références
Activated carbon	39.56	4	Mohan, Singh et al.2006)
Parmelina tiliaceae	52.10	5	Uluozlu et al(2008)
Streptomyces Rimosus	83.33	4.8	Mohamed Nasser SAHMOUNE et al(2008)
Argile de Marakabassy,(MB)	35.6	4	Drissa SAMAKE 2009
<b>Lignine activée</b>	58,82	4	<b>Notre étude.</b>

**Tab IV.12** : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) du Cr(III) sur différents adsorbants.

### V-Evaluation thermodynamique du processus d'adsorption

Afin de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption du Cr(III) par la lignine, il est indispensable de déterminer les paramètres thermodynamiques d'isotherme

d'adsorption, c'est-à-dire l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) qui peuvent être calculés par l'équation (22) et (23) ci-dessous et dont les valeurs sont présentées dans le tableau IV.13.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (22)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (23)$$

Ou **T** : température en degrés Kelvin ;

**R** : constante de gaz parfait (8.314 J/mol.K°).

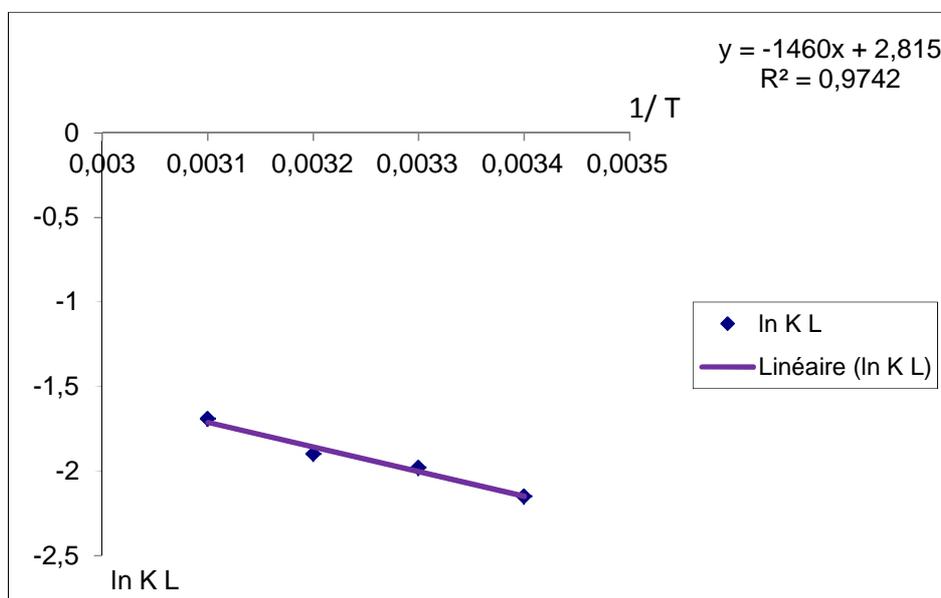
$\Delta H^\circ$ : enthalpie standard (Kj/mol).

$\Delta S^\circ$  : entropie standard (K j/mol.K°).

La constante thermodynamique d'équilibre d'adsorption ( $K_L$ ) peut être exprimée en termes d'enthalpie, d'entropie et de température comme le montre l'équation suivante :

$$\ln K_L = \Delta S^\circ/R - (\Delta H^\circ/RT) \quad (24)$$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et de  $\Delta S^\circ$  peuvent être obtenues à partir de la droite représentant la variation de  $\ln K_L$  en fonction de  $1/T$  où  $\Delta H^\circ /R$  est la pente et  $\Delta S^\circ/R$  l'origine (Fig IV.16).



**Fig IV.16** Représentation graphique de la variation de  $\ln K$  en en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du Cr(III) sur la lignine sulfatée

Les valeurs de la variation de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) sont dans le tableau IV.13.

$1/T \text{ } ^\circ \text{K}$	$\ln K L$	$\Delta G^\circ$ (Kj/mol)	$\Delta S^\circ$ (Kj/mol/k $^\circ$ )	$\Delta H$ (k j/mol)	$R^2$
0,0031	-1,69	-4,40021	0.023405	-12,13912	0,9742
0,0032	-1,9	-4,78901			
0,0033	-1,98	-4,90833			
0,0034	-2,15	-5,24038			

**Tab IV.13 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(III) par la lignine

Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie -12,139 KJ/mol indiquent un processus exothermique de nature et celle de l'entropie positive 0.023 KJ/mol.K révèle selon Xue-Song [70] une interférence aléatoire accrue à l'interface solide/liquid pendant la sorption de Cr(III) par la lignine sulfatée.

La valeur négative la plus élevée de  $\Delta G^\circ$  est attribuée à l'essai à la température la plus élevée (40°C) qui indique les conditions énergiques d'adsorption du Cr(III) par la lignine les plus favorables. L'énergie libre obtenue entre -4,4002 et -5240,38 KJ/mol, indique que le mécanisme d'adsorption n'est pas dû aux échanges d'ions, mais à l'attraction des anions à la surface électropositive de la lignine à pH acide.

On considère que [71]:

$$1 < \Delta H^\circ_{\text{ads}} < 10 \text{ Kj/mol} \quad (\text{physisorption})$$

$$10 < \Delta H^\circ_{\text{ads}} < 25 \text{ Kj/mol} \quad (\text{chimisorption})$$

Alors on peut dire que l'adsorption du chrome sur la lignine sulfatée et activée est chimique (chimisorption) car  $\Delta H^\circ_{\text{ads}} = -12,13912 \text{ Kj/mol}$ .

## VI-Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés pour expliquer le mécanisme du processus d'adsorption.

### VI.1. L'équation du premier ordre :

L'équation du premier ordre est décrite par Lagergren comme suit :

$$dq_t / dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (25)$$

Où  $q_e$  : la quantité de Cr (III) adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$K_1$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption du premier ordre.

Après intégration et application de la condition initiale de  $q_e = 0$  à  $t = 0$ , l'équation prend la forme suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (26)$$

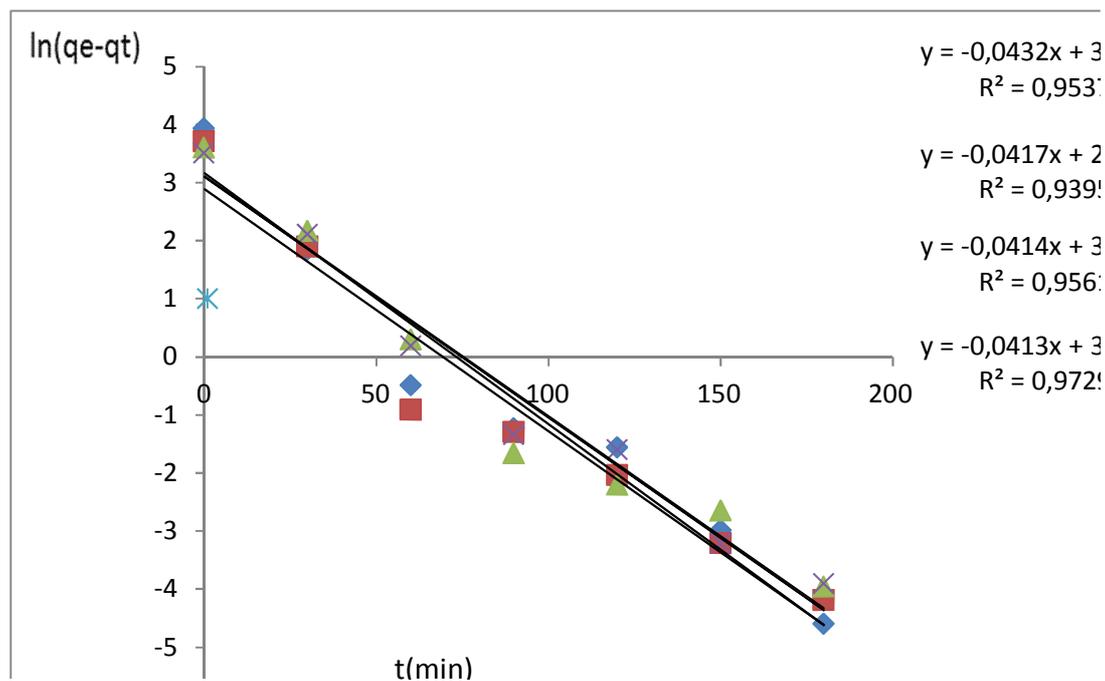
À partir de la représentation graphique de la variation de  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  (fig IV.17), on peut déterminer  $K_1$  et  $q_e$ .

Le tableau IV.14 récapitule les valeurs des paramètres de l'équation du premier degré de Lagergren, à savoir :

le coefficient de corrélation ( $R^2$ ), la constante de l'équation ( $K_1$ ), l'adsorption maximale calculée ( $q_{e(\text{cal.})}$ ) et l'adsorption maximale expérimentale ( $q_{e(\text{exp.})}$ ).

T'(C°)	$q_{e(\text{exp})}$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$\ln q_e$	$q_{e(\text{cal})} (\text{mg} / \text{g})$	$R^2$
40	51,17	-0,0432	3,1629	23,63	0,9537
30	40,96	-0,0417	2,8925	18,03	0,9396
25	36,96	-0,0414	3,0986	22,16	0,9591
20	33,62	-0,0413	3,1096	22,41	0,9729

**Tab IV.14** Les valeurs de l'adsorption maximale du Cr(III) et les paramètres de l'équation du premier Ordre à différentes températures



**Fig IV.17** : Représentation linéaire de l'équation du premier degré à différentes températures

Ces résultats nous montrent que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) prend la valeur la plus élevée (0,9729) à la température de 20 °C. Les valeurs de  $q_e$  (exp.) augmentent en même temps que la température alors que celles de  $q_e$  (cal.) reculent. L'évolution négative de  $q_e$  (cal.) en fonction de la température prouve que l'équation du premier ordre est inadéquate pour obtenir une bonne cinétique d'adsorption du Cr(III) par la lignine.

## VI.2. l'équation du second degré de Lagergren :

Le modèle de pseudo – second ordre proposé peut être aussi utilisé pour expliquer les cinétiques d'adsorption. Prend alors la forme linéaire suivante (Eq.27) :

$$t/q_e = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) t \quad (27)$$

$K_2$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption du second ordre

Les valeurs de  $K_2$  et  $q_e$  ont été calculées à partir de l'origine et de la pente de la représentation graphique de la variation de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (fig IV.18).

Le tableau IV.15 présente les données de :  $K_2$ ,  $R^2$ ,  $q_e$  (cal.) Et  $q_e$  (exp.) en fonction de la température.

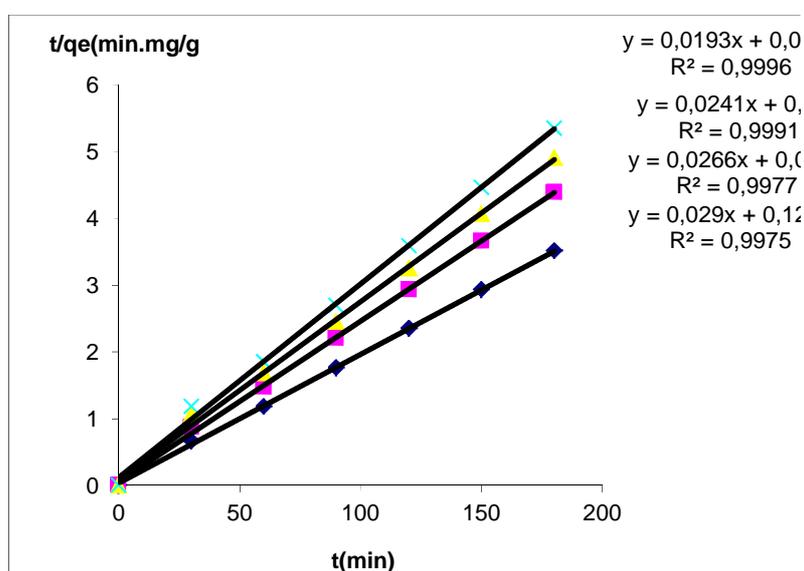
T(C°)	1/q e	qe <sub>(exp.)</sub>	qe <sub>(cal.)</sub>	h	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
40	0,0193	51,813	51.17	0,0341	0,01	0,9996
30	0,0241	41,493	40.96	0,057	0,01	0,9991
25	0,0266	37,593	36.96	0,0983	0,007	0,9977
20	0,029	34,482	33.62	0,1242	0,0067	0,9975

**Tab IV.15 :** Les valeurs de l'adsorption maximale du Cr(III) et les paramètres de l'équation du second degré à différentes températures

La vitesse initiale d'adsorption (h) est donnée, dans ce cas-là, par l'équation suivante

$$h = 1/K_2 q_e^2$$

(28)



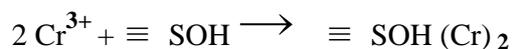
**Fig IV.18 :** Représentation linéaire de l'équation du second degré à différentes températures

Les valeurs de  $K_2$  et  $q_e$  ont été calculées à partir de l'origine et de la pente de la représentation graphique de la variation de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (fig.IV.18).

Le tableau IV.15 présente les données des  $K_2$ ,  $R^2$ ,  $q_e$  (cal.) et  $q_e$  (exp.) en fonction de la température. Ces résultats montrent que  $R^2$  a des valeurs supérieures à 0.99 et que les valeurs de  $q_e$  (cal.) sont similaires à celles de  $q_e$  (exp.) quel que soit la température étudiée, ceux qui confirment l'adéquation de l'équation du deuxième ordre de Lagergren pour l'étude de la cinétique de l'adsorption du Cr(III) par la lignine activée.

L'équation du second degré de la cinétique d'adsorption est basée sur l'hypothèse que l'étape limitant l'adsorption est la chimisorption qui implique des forces et des échanges

d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [72]. Cela est identique à ce qu'on a trouvé dans l'évaluation thermodynamique.



$\equiv \text{SOH}$  représente le site de faces latérales de l'adsorbant.

L'augmentation de la constante  $K_2$  en fonction de la température (tab.IV.15) peut être décrite par l'équation d'Arrhenius suivante :

$$\ln K_2 = \ln A - (E_a/R) 1/T \quad (29)$$

Ou **T** - température absolue (°K);

**R** - constante de gaz parfait (8.314 J/mol.K) ;

**A** - facteur préexponentiel ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

**E<sub>a</sub>** - énergie d'activation (Kj/mol).

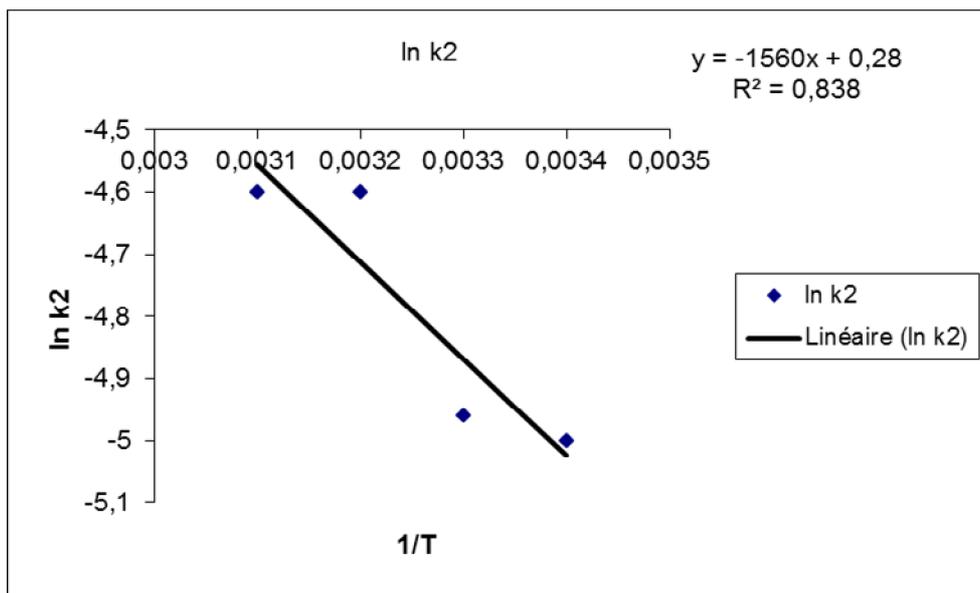
On peut calculer  $E_a$  et **A** à partir de l'origine et de la pente de la droite représentant la variation de  $\ln K_2$  en fonction de celle de  $1/T$  (fig IV.19).

Les valeurs trouvées pour  $E_a$  et **A** sont respectivement 12.970 Kj/mol et  $1.324 \text{ min}^{-1}$ .

Cette dernière valeur indique que le processus d'adsorption implique une forte interaction entre le Cr(III) et la lignine activée de même que valeur d' $E_a$  montre que cette adsorption est rapide et possède une contrainte d'énergie de faible potentiel.

<b>1/T</b>	<b>ln k<sub>2</sub></b>	<b>ln A</b>	<b>A (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0,0031	-4,60	0,28	1,324	12 ,970	0,838
0,0032	-4,60				
0,0033	-4,96				
0,0034	-5				

**Tab IV.16** Les valeurs de variation de  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$



**Fig IV.19:** Représentation linéaire de variation de  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$

### VI.3. Diffusion intra - particulaire

Dans le modèle développé par Weber et Morris (1963), la vitesse de la diffusion intra - particulaire est une fonction de  $t^{1/2}$  et peut être définie par l'équation (30) :

$$q_t = K_p t^{1/2} \quad (30)$$

Où :  $q_t$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps  $t$  (mg.g-1).

$K_p$  : constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg.g<sup>-1</sup>. min<sup>-1/2</sup>).

Les vitesses de diffusion intra - particulaire sont déterminées à partir des courbes  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  (tab.IV.17)

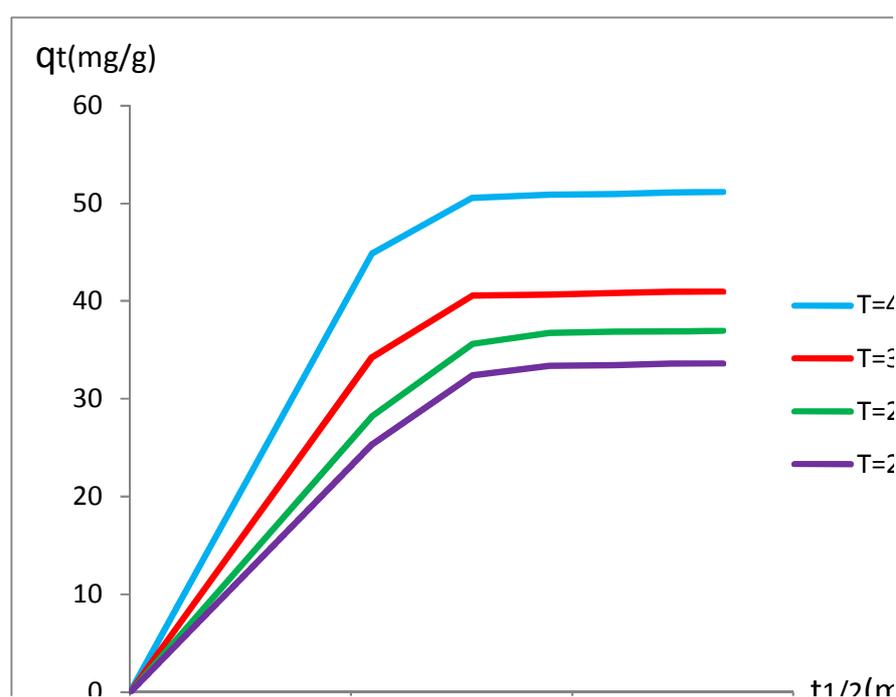
temps(min)	$t^{1/2}$ (min <sup>-1/2</sup> )	$q_t$ (mg.g-1)			
		T=40°C	T=30°C	T=25°C	T=20°C
0	0	0	0	0	0
30	5,47	44,86	34,23	28,23	25,33
60	7,74	50,56	40,56	35,61	32,41
90	9,48	50,88	40,69	36,77	33,36
120	10,95	50,96	40,83	36,85	33,42
150	12,24	51,12	40,92	36,89	33,58
180	13,41	51,17	40,96	36,96	33,62

**Tab IV.17 :** les valeurs de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$

Les valeurs de  $K_p$  déduites des courbes sont présentées dans le tableau IV.18.

T(K°)	$K_p$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>
0	0	0
313,15	3,555	0,741
303,15	2,885	0,763
298,15	2,671	0,807
293,15	2,436	0,812

**Tab IV.18** Les valeurs de variation de  $K_p$  en fonction de  $T$ .



**FIG IV.20** : Courbes de Morris - Weber de l'adsorption du Cr(III) sur la lignine activée.

On remarque que ces courbes sont caractérisées par trois étapes ; une portion initiale courbée, suivie d'une portion linéaire intermédiaire et d'un plateau.

Les portions linéaires des courbes passent par l'origine indiquant que le mécanisme de l'adsorption est rapide alors il existe une diffusion intraparticulaire du soluté durant le processus d'adsorption [73].

La vitesse de diffusion intra particulaire augmente avec l'augmentation de température 3,555 (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>) à 40°C et 2,436(mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>) à 20 °c (Tab : IV.18)

## VII-Traitement des effluents de tannerie avec de la lignine activée

Après l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du chrome (III) sur notre adsorbant préparé à base de la lignine sulfatée et activée par une solution synthétique préparée au niveau du laboratoire, les résultats trouvés indiquent que cet adsorbant peut éliminer jusqu'à 90.01% du chrome(III) (à PH=4 et T=40°).

Dans ce stade, on fait l'application de notre adsorbant sur le chrome dans une vraie solution de l'effluent de tannerie prise à la sortie de l'unité de production (TAMEG).

La composition chimique de cette solution est déjà étudiée (**Tableau IV.5**). On remarque que le taux de chrome total est très élevé à cause de la grande quantité de liqueur de chrome rejetée par l'atelier de tannage.

Avant de commencer le traitement de cette solution, on procède à un prétraitement primaire par les trois opérations suivantes : dégrillage, tamisage et le dessablage pour éliminer les éléments indésirables, puis, on fait notre prélèvement.

La solution prélevée est très dense en matière minérale et organique ( $Cr_{total} = 53\text{mg/l}$ ). Alors on fait une forte dilution pour contrôler l'adsorption du chrome(III) sur la lignine sulfatée.

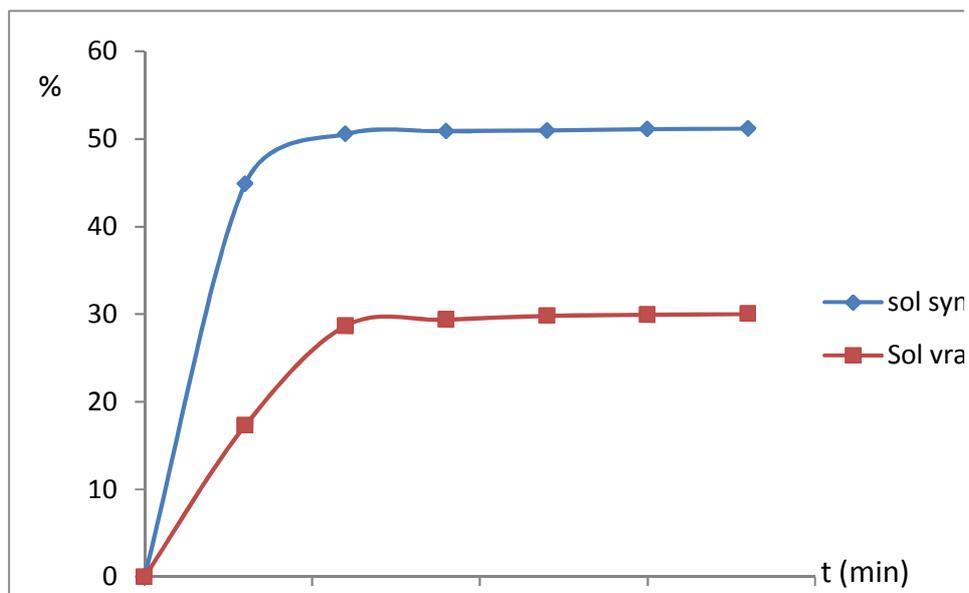
### VII.1. Etude de la cinétique d'adsorption du chrome des eaux résiduaires sur la lignine activée

Les mesures de la concentration résiduelle ont pour objectif d'étudier l'évolution du taux d'adsorption du chrome sur la lignine sulfatée afin d'obtenir le temps nécessaire de l'établissement d'un équilibre.

On met 1g de la lignine activée dans 1L de la solution prélevée et diluée, à la température 40°C et à pH = 4. L'ensemble est mis sous agitation dans des intervalles des temps différents.

À la fin, la solution est filtrée. La concentration de chrome dans le filtrat a été mesurée avec le spectromètre d'adsorption Moléculaire -Perkin Elmer.

Les résultats trouvés sont comparés à ceux qui ont déjà trouvés pour l'adsorption du Cr (III) dans la solution synthétique préparées à laboratoire par le même adsorbant (Fig IV.21)

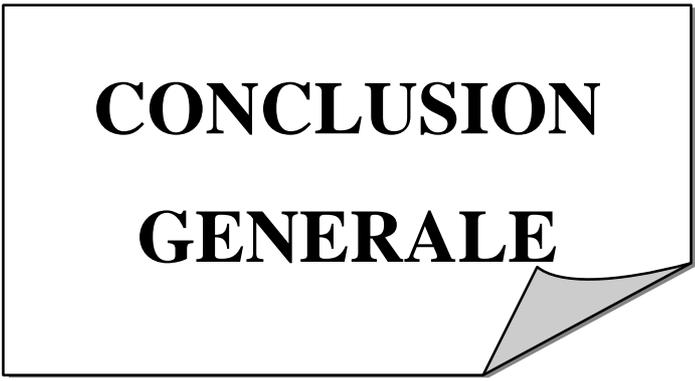


**FIG IV.21** : Eude Comparative de la Cinétique d'adsorption du Cr (III) des eaux résiduaires et de la solution synthétique

Les résultats obtenus pour la solution synthétique montrent qu'on atteint les 50.56% d'adsorption au bout d'une heure, et que le taux maximal à la fin de l'essai est de 51.17%.

Alors que les résultats obtenus, pour les eaux résiduaires, semblent peu satisfaisants puisqu'on atteint un taux d'adsorption de 28.67% au bout d'une heure, et que le taux maximal, à la fin de l'essai, ne dépasse pas les de 30.02%.

A l'issue des essais de ces résultats, on peut dire que la capacité d'adsorption diminue dans les eaux résiduaires par rapport à celle dans la solution synthétique, ce qui explique l'existence des agents inhibiteurs dans l'eau de l'effluent tels que le sulfure, la chaux, les huiles, les colorants... Ainsi l'effet de compétition avec les molécules de petite taille qui se trouvent dans la solution.



**CONCLUSION  
GENERALE**

## Conclusion générale

Nous avons, dans ce travail, testé les capacités d'élimination du Chrome par adsorption sur un déchet industriel valorisé : La lignine sulfatée.

La lignine sulfatée, considérée jusqu'à maintenant comme un déchet industriel, peut être valorisé grâce à la mise en place d'un protocole de traitement et d'activation en vue de l'obtention d'un charbon actif utilisé dans le traitement des effluents liquides.

L'adsorbant obtenu a des caractéristiques physico-chimiques comparables à celles des autres adsorbants commerciaux, notamment ce qui concerne :

- La surface spécifique 1023 m<sup>2</sup>/g
- Le volume des pores 1.83 Cm<sup>3</sup>/g
- L'indice d'iode 1100 mg/g
- L'analyse élémentaire (C 85.6% , H 3.10% , N 0.04%,S 0.02%)

L'étude de l'adsorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination du Cr(III) par le charbon actif issu de la lignine sulfatée activée est rapide au début et très lent à la fin. Le meilleur pH du milieu pour éliminer le Cr (III) est acide.

La cinétique d'adsorption du Cr(III) sur l'adsorbant en question charbon suit une cinétique de pseudo -second ordre. Selon le classement des isothermes de GILES et Coll, les isothermes de la lignine sulfatée activée est de type L. L'isotherme de Langmuir simple est favorable pour l'adsorption du Cr(III). Les résultats obtenus sont prometteurs et montrent que la lignine sulfatée activée a de bonnes capacités d'adsorption du Cr(III). Son utilisation pourrait offrir de réels avantages en abaissant le prix de revient de ce procédé. Il incite à élargir l'étude à d'autres cations.

## Références Bibliographiques

- [1] : CLAUDE. CARDOT "les traitements de l'eau "procédé physico-chimique et biologiques (cours et problèmes) Edition Ellipses; 1999
- [2] : Carmen MANOLE CREANGĂ- « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » - École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés -Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement.
- [3] : BEN. BELKACEM OUARDIA, « Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents de l'ennoblissement textiles. » mémoire d'ingénieur. Boumerdès 2006.
- [4] : Mohammed Abdelbassat SLASLI « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale » -l'université de Namur -décembre 2002-
- [5] : SERGE. MOREAU, « l'adsorption et l'environnement ». ENS, 2003
- [6] N. Naib, "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience", Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [7] : **Ould Ramoul A. Souhila**, «Valorisation de la sciure de bois par modification chimique : Application à l'élimination par adsorption d'un pesticide, le DDT. » Ecole Nationale Polytechnique
- [8] : « Adsorption des métaux sur le bois »-Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois (Juillet 2000) - (page 335)
- [9] **F. Hammache**; (2006), modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Mémoire de magister, Université A. Mira - Bejaia
- [10] **J. De Laat**; (1988), contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grains, Interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation, thèse de Doctorat, Université de Poitiers
- [11] **M. Akhtar, S. Moosa Hasany, M.I. Bhanger, S. Iqbal**; (2007), Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. Chemosphere, 66, pp 1829–1838
- [12] **T. Sarvinder Singh, K.K. Pan**; (2004), Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. Separation and Purification Technology, Vol. 36, N°2, pp 139-147
- [13] **S.Y. Quek, D.A.J. Wase, C.F. Forster**; (1998), The use of sago waste for the sorption of lead and copper. Water SA, Vol. 24, No 3, pp 251-256
- [14] : **AL-ASHEH S., DUVNJAK Z** 1999 sorption of heavy metal from synthetic metal solution and industrial wastewater using plant materials .Wat. Qyal. Res. J. Can, 34, 481-503.
- [15] : **REYMOND. DEJARDINS**, « Le traitement des eaux », 2<sup>ème</sup> édition. Revue et amélioration. Ecole polytechnique de Montréal, 1997.

- [16] : STUMM W. MORGAN J J. 1996. The solid solution interface, in « Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural water. » Wily interscience, SCHNOOR J. L, ZEHNDER A (ed) . pp. 519.526.
- [17] : F. EDELINE \*l'épuration physico-chimique des eaux \* ( Théorie et technologie) 4 ème édition CEBEDOC. SPRI liège 1998
- [18] : Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P . (2005). Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, Environ. Sci. Technol, 39, 4249-4257.
- [19] : Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M., Cheick Fall (2003). Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ; GRANADA (Spain) ; 21-25 Septembre
- [20] : CYRIL. GOMELLA et HENRY GUERREE, « les eaux usée dans les agglomération urbaines ou rurales. » 2<sup>ème</sup> édition eryrolles Paris, 1983
- [21] : DEGREMONT, « Mémonto. Technique de l'eau ». 10<sup>ème</sup> édition copyright, 2005
- [22] : **Valorisation des effluents de papeterie** –comparaison et analyse des paramètres qui influents sur la qualité de la lignine- Synthèse bibliographique-
- [23] : **VALORISATION DE LA LIGNINE en presence du carboate de sodium surledivers ciments (Oussar Chérif –Oussar Halim –Boumerdes 1999)**
- [24] : **Lewis NG, Davin LB** (1994) Evolution of Lignan and Neolignan Biochemical Pathways. In *Isopentenoids and Other Natural Products*, Vol 562, pp 202-246
- [25] : **Sarkanen KV** (1971) [Lignin] Precursors and their polymerization. In KV Sarkanen, CH Ludwig, eds, *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. Wiley-Interscience, New York, pp 95-164
- [26] : **Campbell MM, Sederoff RR** (1996) Variation in Lignin Content and Composition (Mechanisms of Control and Implications for the Genetic Improvement of Plants). *Plant Physiol.* **110**: 3-13
- [27] : **Joseleau JP, Ruel K** (1997) Study of lignification by non-invasive techniques in growing maize internodes. An investigation by Fourier transform infrared cross polarization-magic angle spinning <sup>13</sup>C-nuclear magnetic resonan
- [28] : **Sjöström E** (1993) Wood chemistry: Fundamental and Applications. In *E Sjöström, ed*, Ed 2nd. Academic Press, San Diego, pp 71-89
- [29] : **Hoffmann L** (2003a) Etude du métabolisme des phénylpropanoïdes; analyse de l'interaction de la caféoyl-coenzyme A 3-*O*-méthyltransférase (CCoAOMT) avec son substrat et caractérisation fonctionnelle d'une nouvelle acyltransférase, l'HydroxyCinnamoyl-CoA: shikimate/quinate hydroxycinnamoyl Transférase (HCT) Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur
- [30] : J.E.Stone, **Tapi** 54(9),1527(1971)
- [31] : W.G.Glasser, *Journal of applied sciences.*,29,1815-1830,1984
- [32] : W.G.Glasser, **Svensk paperstindning**, 16,527-530,1976
- [33] : [Wikimedia.org-lignin\\_structure.svg](http://Wikimedia.org-lignin_structure.svg)

- [34]: **Monties B** (1989) Lignins. In *PM Dey, JB Harborne, eds*, Methods in PlantBiochemistry, Vol 1. Academic Press, London, pp 113-157
- [35]: **Buchanan BB, Gruissem W, Jones RL** (2000). In *BB Buchanan, W Gruissem, RL Jones, eds*, Biochemistry & molecular biology of plants. American Society of Plant Physiologists, Rockville, Maryland, pp 1366
- [36]: **Boerjan W, Ralph J, Baucher M** (2003) Lignin biosynthesis. *Ann. Rev. Plant Biol.*54: 519-546
- [37]: **Barriere Y, Ralph J, Mechin V, Guillaumie S, Grabber JH, Argillier O, Chabbert B, Lapierre C** (2004) Genetic and molecular basis of grass cell wall biosynthesis and degradability II. Lessons from brown-midrib mutants. *C. R. Biol.* 327
- [38]: **Sibout R, Eudes A, Mouille G, Pollet B, Lapierre C, Jouanin L, Seguin A** (2005) CINNAMYL ALCOHOL DEHYDROGENASE-C and -D are the primary genes involved in lignin biosynthesis in the floral stem of *Arabidopsis*. *Plant Cell* **17**: 2059-2076
- [39]: **Chiang V** (2006) Monolignol biosynthesis and genetic engineering of lignin in trees, a review. *Environ. Chem. Lett.* **4**: 143-146
- [40]: **Besseau S, Hoffmann L, Geoffroy P, Lapierre C, Pollet B, Legrand M** (2007) Flavonoid Accumulation in *Arabidopsis* Repressed in Lignin Synthesis Affects Auxin Transport and Plant Growth. *Plant Cell* **19**: 148-162
- [41]: **Jouanin L, Lapierre C** (2006) Avantages et limites d'*Arabidopsis thaliana* pour l'étude des premières étapes de la lignification. *Cah. Agric.* **15**: 179-185
- [42]: K.Frendenberg , « **Constitution and Bin Synthèse of lognin** » Springer- Vverlag - New York , N . 1968
- [43]: Mansour, O.Y.; Nagaty, A.; Nsagieb, I.A., 1984 Structure of alkali lignin fraction ated from *Racinus communis* and Bagasse, IR spectra. *J. Macromol. SCI. CHEM.*,A21(6&7), 801-823.
- [44]: A.Deschamps , **information Chimie** , 233,187-190,1982
- [45]: W.G.Glasser,**forest Prod J** , 31,24-29,1981
- [46]: J.SHABATAI, U S **Patent A Ppl.09/376**, 1976
- [47]: S.Y.Lin,Progress in Biomass Conversion , 4,31-78,1983
- [48]: A.R.Kharazi, **Polymer Degradation and stability**, 59,237-243,1998.
- [49]: **M. DINETTO**, "Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Dossier SAM-les métaux lourds" Ecole Supérieure des mines de Saint Etienne. 1997.
- [50]: **Otman A.** (2005)- Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique. *Thèse de doctorat Université Blaise Pascal*, 48-61.
- [51]: **Nieboer, E., Jusys, A.** (1988) Biologic chemistry of chromium. *Advances in environmental Sciences and Technology* **20**: 21- 81.
- [52]: **Balzani, V., Carassiti, V.** (1970) Photochemistry of coordination compound. *Academic Press –London-*.
- [53]: **Pourbaix, M.** (1963)- Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C. *Atlas*: 258.
- [54]: **Pascal, P.** (1959)- Nouveau Traité de Chimie Minérale. *Masson* **14**: 167.

- [55] :Losi, M. E., Amrhein, C. (1994) Environmental Biochemistry of Chromium. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **13**: 91-121.
- [56] :Charlet L., Manceau A. A. (1991)- X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation onhydrous ferric oxide. *Journal of colloid and interface science* 148(2): 443-458.
- [57] :Desjardin, V. (2002)- Réduction du Cr(VI) par la souche Streptomyces Thermocarboxydus NH50 isolée à partir d'un sol pollué. *Thèse de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*. 15-28.
- [58] : Drissa SAMAKE (.2009) Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile - *Thèse de doctorat* l'universite joseph fourier de grenoble et de l'universite de bamako ecole doctorale terre univers et environnement
- [59]: Lytle, C., F. W. Lytle (1998) Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by wetland plants. *Environmental Science and Technology* **32**, 3087-393.
- [60] :Mouzourova E.B., B.C Tempov et.C. Pifansieva (2003) Modification du charbon actif. *Chimie du bois* (russe), 2, 62 – 77.
- [61] :TAZEROUTI Nassima (20012) - Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée- UMBB- Boumerdes.
- [62] : Aide à la compréhension des paramètres -usités et la lecture de la courbe granulomètre a laser de type mastersizer
- [63] : les normes algériennes eau traité doc «ministère de la ressource en eau Alger” 2010
- [64] : Soroj S.B. et N.D. Surendra (2008) Adsorption of Cr(VI) by treated weed sal-vinia cucullata : Kinetics and mechanism. *Adsorption*, 14, 111 - 121.
- [65]: Sanches P., M Rivera. et J. Ultrilla (2002) Adsorbent- adsorbate interaction in the adsorption of Cd(II) and Hg(II) on ozonized activated carbon. *Eviron. Sci. Techno.*, 36, 3850 – 3854.
- [66]: Degache, E., Hans. A. L. (2006)- Le chrome et ses complexes pour le tannage des peaux -L'actualité chimique 293. 3-10 - .
- [67]: Khraisheh M. A. , Y. S. Al-degs, S.J Allen et N.M. Ahmed (2002) Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 41, 1651 - 1657.
- [68]: Dogan M., M. Alkan, A.Turkylmaz et Y. Ozdemir (2004) Kinetics and mechanism of removal methylene bleu by adsorption onto perlite. *J. Hazard. Mater.*, 109, 141 – 148.
- [69]: Babu B.V.et S. Gupta, (2008) Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves: Kinetic studies. *Adsorption*, 14, 85 – 92.
- [70]: Xue-Song W., W. Tin et S. Chen (2006) Removal of Copper (II) ions from aqueous solutions using natural koalinite. *Adsorption science & technology*, 24, 6 , 517 – 530.
- [71]:S.E.Chitour,”*physicochimie des surfaces*”1992, vol.2, OPU.
- [72]: Mohan D., C.U. Pittman et J. Steele (2006) Pyrolysis of wood biomass for bio-oil: a critical review. *24 Energy fuel*, 20, 848 – 889.
- [73]:T.Sarvinder Singh, K.K. Pan; (2004),Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, Vol. 36, N°2, pp 139-147

[74]: l'analyse de l'eau. **Jean RODIER** .9<sup>e</sup> ed Paris – France

## Annexe

### Dosage du chrome hexavalent Par spectro photomètre d'absorption

#### 1) Principe:

Pour donner une coloration rouge violet susceptible d'un dosage par spectrophotomètre d'adsorption moléculaire.

#### 2) Réactifs:

\_ Eau permutée exempte de toute trace de chrome

Acide nitrique (d=1.40).

\_ Acide sulfurique (d=1.83).

\_ Solution d'acide sulfurique à 176g/l environ.

\_ Acide sulfurique (100ml) +eau (qsp.1l)

Verser avec précaution 100ml d'acide sulfurique dans 100mld'eau après refroidissement, transvaser dans une fiole jaugée de 1l, ajuster le volume.

\_ Alcool éthylique à 95°.

\_ Solution acide de diphénylcarbazine:

\_ 15 diphénylcarbazine chimiquement pure (0,2gr) + alcool éthylique à 95°  
qsp100ml+solution d'acide sulfurique 0176g/l(400ml)

\_ Solution mère étalon de chrome à 1g/l.

\_ Dichromate de potassium( $K_2Cr_2O_7$ )=2,829g+eau (qsp1000ml).

\_ Solution fille de chrome à 5mg/l.

\_ Solution mère étalon (5ml) +eau (qsp1000ml)

\_ Etablissement de la courbe d'étalonnage:

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon de chrome à 5mg/l (ml)	0	0,50	1	2	3	4	5
Eau permutée (ml)	50	49.50	49	48	47	46	45
Correspondance en mg/l de Cr(VI)	0	0.050	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500
Solution acide de diphénylcarbazine (ml)	3	3	3	3	3	3	3

**Tab IV.19 :** les quantités à respecter pour doser le chrome (+6) par photomètre d'absorption

Mélanger puis laisser au repos 10 minutes pour permettre un complet développement de la coloration rouge – violet.

- Effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 540nm.
- Construire la courbe d'étalonnage.

### **3) Mode opératoire:**

Dans une fiole jaugée bouchée émeri introduire 50ml d'eau à analyser et 3ml de la solution acide de diphénylcarbazine. Agiter et laisser au repos 10minutes. Préparer un témoin dans les mêmes conditions avec 50ml d'eau permutée.

Effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 540nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin.

Se reporter à la courbe d'étalonnage.

### **4) Dosage du chrome total par spectrophotomètre :**

La solution obtenue goutte à goutte de la solution de permanganate de potassium jusqu'à coloration rose persistante.

Porter de nouveau à ébullition 10minutes puis ajouter goutte à goutte de solution d'azoture de sodium jusqu'à décoloration de la solution mais en évitant d'en mettre en excès. Maintenir l'ébullition 2 minutes. Rincer et ajuster à 50ml avec de l'eau permutée. Procéder au dosage spectrophotométrique selon la méthode du chrome (VI)

### **5) Dosage du chrome total par spectrophotométrie d'absorption moléculaire:**

#### **Principe:**

Le chrome hexavalent déjà existant est réduit en chrome trivalent par le sulfite de sodium en présence d'acide sulfurique. Le chrome total, transformé en chrome trivalent. Est oxydé par une solution de permanganate de potassium et dosé spectrophotométriquement sous forme hexavalente. Cette méthode est recommandée par les eaux contenant des matières organiques.

#### **Réactifs:**

Se reporter au dosage du chrome hexavalent.

\*- solution d'acide sulfurique au demi.

\*- solution de sulfite de sodium:

- sulfite de sodium 1.26g.

- eau permutée .qsp.100ml.

Cette solution doit être fraîchement préparée 1ml de cette solution réduit 3.4mg de Cr (VI) en Cr(III).

\*- solution de permanganate de potassium:

- permanganate de potassium 0.632g.

-eau permutée qsp 100ml.

\*- solution d'azoture de sodium (dangereux à manipuler) 0.5g.

#### **Mode opératoire:**

Traiter dans une fiole 25 mg d'eau à analyser par 5ml de solution d'acide sulfurique au 1/2 et 1 ml de solution de sulfite de sodium. Agiter après 10 minutes de repos. Porter au

bain de sable et baisser les vapeurs se dégager pendant 5 minutes en obturant la fiole conique avec un entonnoir. Refroidir et diluer en environ 80ml.

Porter à ébullition et ajouter goutte à goutte de la solution de permanganate de potassium jusqu'à coloration rose persistante.

Verser alors quelques gouttes de solution de permanganate de potassium en excès.

Porter de nouveau à ébullition 10 minutes. Puis ajouter goutte à goutte de la solution d'azoture de sodium, jusqu'à décoloration de la solution mais en évitant d'en mettre en excès.

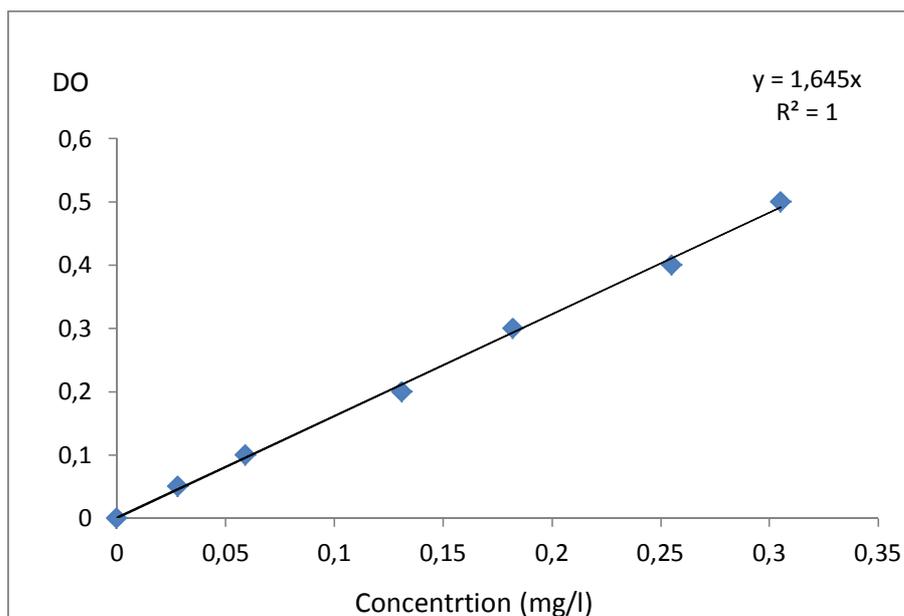
Maintenir l'ébullition 2 minutes. Refroidir. Filtrer si nécessaire. Traverser dans une fiole jaugée de 50 ml. Rincer et ajuster à 50ml, avec de l'eau permutée. Procède au dosage spectrophotométrie selon la méthode du chrome (VI).

## 6) Expression des résultats:

Pour une prise d'essai de 25 ml, le chiffre lu sur la courbe multiplié par 2 (mg/l). [74]

échantillon	DO	Concentration (mg/l)
T	0	0
1	0,028	0,05
2	0,059	0,1
3	0,131	0,2
4	0,182	0,3
5	0,255	0,4
6	0,305	0,5

**Tab IV 20:** Résultats obtenus pour établir la courbe d'étalonnage



**Fig IV 22:** La courbe d'étalonnage