

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés
MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du grade MASTER en science et génie de
l'environnement

Option : Génie de l'environnement

Thème :

**Élimination du chrome hexavalent de l'eau
par adsorption sur poudre de coque
d'arachide**

Réalisé par :

ISSOLAH Imad Eddine

ITBAREN Hadjer

Devant le jury composé de

Président :	Mr. M. AMITOUCHE	Maitre de conférences (B) (UMBB)
Examineur :	Mr. H. BALLOUL	Maitre-assistant (A) (UMBB)
Rapporteur :	M ^{me} . F. BOUMECHHOUR	Maitre de conférences (B) (UMBB)

Année Universitaire : 2017/2018

REMERCIEMENT

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme F. BOUMECHHOUR maitre de conférences (B), on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce travail.

Nous sommes conscients de l'honneur que nous a fait Mr M. AMITOUCHE maitre de conférences(B) en étant président du jury ainsi Mr H. BALLOUL maitre-assistant (A) d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Notre remerciement s'adresse à Mr A. TAZROUTI et Mme F. MENDAS ingénieurs de laboratoire au niveau de la FSI pour leurs aides pratique leurs soutiens moral et leurs encouragements.

Notre remerciement s'adresse également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin.

DEDICACE

Nous dédions ce travail

*A nos mères, sources de tendresse et d'amour pour leurs soutiens tout le long de
notre vie scolaire.*

*A nos pères, qui nous ont toujours soutenus et qui ont fait tout possible pour
nous aider.*

A nos frères et sœurs, que nous aimons beaucoup.

A nos grandes familles.

A nos ami (e) s sans exception,

A nos enseignants.

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو تقييم إمكانية استخدام بقايا زراعية والمتمثلة في مسحوق قشرة الفول السوداني كمتز لإزالة الكروم سداسي التكافؤ من المياه

تُستخدم المادة بطريقتين، واحدة كمتز طبيعي والأخرى ككربون منشط كيميائياً

من أجل معرفة الخصائص الفيزيائية الكيميائية لهذه المواد، تم إجراء العديد من التحليلات: محتوى الرطوبة، الكثافة الظاهرية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وحجم الجسيم

من أجل معرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية، تم إجراء العديد من التحاليل مثل محتوى الرطوبة والكثافة الظاهرية تم دراسة امتزاز الكروم السداسي عن طريق اختبار العديد من العوامل المؤثرة مثل حجم الجسيمات، ودرجة الحموضة، التغيير في جرة الممتز وتركيز الكروم السداسي الأولي

نتائج الامتزاز التي تم الحصول عليها وصلت الى من 99.9 % بعد 40 دقيقة في حالة مسحوق قشرة الفول السوداني في ظل الظروف المثلى: حجم الجسيمات >125 ميكرون، تركيز أولي 10 ملغ / لتر من الكروم سداسي التكافؤ ودرجة الحموضة من 1.5، جرة 2.5 غرام من الممتز

من ناحية أخرى وفي حاله الكربون المنشط كيميائياً، بلغت كفاءة إزالة الكروم 99.9 % لـ 1.5 غرام من الممتز ودرجة الحموضة الأولية في درجة الحموضة الأولية 5.4 وتركيز 10 ملغم / لتر.

وقد أظهرت النتائج التجريبية تطابق مع نموذجي الامتزاز للنجموير وفرونديتش، كما أعطى كلا النموذجين نتائج جيدة في المنشط) مع معاملات ارتباط (0.09695، 0.9916) و (0.9977، 0.9942) على التوالي؛ كما كلنا الحالتين (الخام و تم تمثيل عملية امتزاز الكروم سداسي التكافؤ بشكل أفضل بواسطة قانون حركي من الدرجة الثانية

الكلمات المفتاحية: الكروم سداسي التكافؤ، الامتزاز، قشرة الفول السوداني، والكربون المنشط

Abstract

The purpose of this study is to evaluate the possibility of using an agricultural residue which is peanut shell powder as an adsorbent for the removal of hexavalent chromium from water. The material is used in two ways, one as a bio-adsorbent and the other as a chemically activated carbon.

In order to know the physical-chemical characteristics of these materials, several analyses were carried out: the moisture content, the apparent density, the PH, the infrared spectroscopy and the laser diffraction particle size.

The adsorption of chromium (VI) is studied in batch mode and several influencing parameters have been tested: particle size, pH variation, adsorbent dose, initial chromium concentration, and agitation speed.

The adsorption results obtained achieved chromium removal rates (VI) of 99.9% after 40min as the contact time for the case of peanut shell powder under optimum conditions: particle size 125 μm , a concentration of 10 mg/L in chromium (VI), a pH of 1.5 and a dose of 2.5 g adsorbent. In addition, in the case of H_3PO_4 activated carbon, the removal efficiency of chromium reached 99.9% for 1.5 g of adsorbent, initial pH of 5.4 and a concentration of Cr (VI) of 10mg/L.

Experimental results are found to follow the two adsorption models of Langmuir and Freundlich, both models have good results for both cases (brute and activated) with correlation coefficients of (0.09695, 0.9916) and (0.9977, and 0.9942) respectively. The process of adsorption of chromium (VI) was better represented by a second-order kinetic law ($R^2 = 0.99$).

Key words: hexavalent chromium, adsorption, peanut shell, and activated carbon

RESUME

Cette étude a pour objectif d'évaluer la possibilité d'utiliser un résidu agricole qui est la poudre de coque d'arachide comme adsorbant pour l'élimination du chrome hexavalent des eaux.

Le matériau est exploité en deux manières, la première comme étant un bio adsorbant et la seconde comme un charbon activé chimiquement.

Afin de connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux, plusieurs analyses ont été effectuées : le taux d'humidité, la masse volumique apparente, le pH, spectroscopie infrarouge et la granulométrie à diffraction laser.

L'adsorption du chrome (VI) est étudiée en mode batch et plusieurs paramètres influençant ont été testés : la taille des particules, la variation du pH, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale en chrome et la vitesse d'agitation.

Les résultats d'adsorption obtenus ont atteint des taux d'élimination du chrome (VI) de 99.9 % après 40min comme temps de contact pour le cas de la poudre de coque d'arachide dans les conditions optimales : une granulométrie de particule $<125\mu\text{m}$, une concentration initiale de 10 mg/L en chrome (VI), un pH de 1.5 et une dose de 2.5g d'adsorbant. Par ailleurs dans le cas du charbon activé par H_3PO_4 , l'efficacité d'élimination du chrome a atteint les 99.9% pour 1.5g d'adsorbant, pH initial de 5.4 et une concentration en Cr (VI) de 10mg/L.

Les résultats expérimentaux obtenus sont avérés suivre les deux modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich, les deux modèles ont données de bons résultats pour les deux cas (brute et activé) avec des coefficients de corrélation de (0.09695, 0.9916) et (0.9977, et 0.9942) respectivement ; Le processus d'adsorption du chrome (VI) a été mieux représenté par une loi cinétique de deuxième ordre ($R^2=0.99$).

Mots clés : chrome hexavalent, adsorption, coque d'arachide et charbon actif

SOMMAIRE

<i>Liste des abréviations</i>	vi
<i>Liste des tableaux</i>	vii
<i>Liste des figures</i>	viii
<i>Liste des équations</i>	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE	10
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET ENVIRONNEMENT	4
I. LES METAUX LOURDS	5
1. <i>Généralité</i>	5
2. <i>Définition</i>	5
3. <i>Toxicité des métaux lourds</i>	6
4. <i>Origine de la pollution par les métaux lourds</i>	6
5. <i>Forme des métaux lourds dans les eaux</i>	9
6. <i>Normes et réglementations des rejets des métaux lourds</i>	10
II. CHROME	11
1. <i>Généralité</i>	11
2. <i>Origine</i>	11
3. <i>Propriétés physiques et chimiques</i>	11
4. <i>Effet du chrome sur l'environnement</i>	12
5. <i>Toxicité du chrome</i>	13
6. <i>Sources d'émission du chrome</i>	13
7. <i>Procédés d'éliminations du chrome</i>	14
<i>Liste des références bibliographiques</i>	16
CHAPITRE II : PROCÉDÉ D'ADSORPTION	18
I. ASPECTS THEORIQUES DU PROCEDE D'ADSORPTION	19
1. <i>Généralité</i>	19
2. <i>Définition</i>	19
3. <i>Adsorption physique et chimique</i>	19
4. <i>Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption</i>	20
5. <i>Les isothermes d'adsorption</i>	21
6. <i>Classification des isothermes</i>	22

7. Modèles descriptifs des isothermes d'adsorption.....	23
II. MATERIAUX ADSORBANTS	27
1. Caractères et propriétés d'un adsorbant	27
2. Charbon active	27
3. Biosorbants.....	28
4. Critères de sélection des adsorbants	29
5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants	30
Liste des références bibliographiques.....	33
CHAPITRE III : LES ARACHIDES	35
1. Définition.....	36
2. L'origine.....	36
3. Botanique d'arachide	36
4. Les principaux pays producteurs d'arachide.....	39
5. Les utilisations d'arachide.....	41
Liste des références bibliographiques.....	42
PARTIE EXPERIMENTALE	43
CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES	44
I. PREPARATION ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS.....	45
1. Préparation de la poudre de coque d'arachide.....	45
2. Préparation de charbon actif C_A et non actif C_{nA}	46
3. Caractérisation des adsorbants.....	47
II. ETUDE DE L'ELIMINATION DU CHROME (VI) SUR POUDRE DE COQUE D'ARACHIDE.....	50
1. Méthode d'adsorption du chrome (VI) en mode batch	50
2. Etude des paramètres influençant l'adsorption du chrome (VI) sur poudre de coques d'arachide	51
3. Comparaison entre l'efficacité de charbon actif et non actif préparé à partir de poudre de coque d'arachide.....	53
Liste des références bibliographiques.....	54
CHAPITE V : RESULTATS ET DISCUSSION	55
I. CARACTERISATION DES ADSORBANTS	56
1. Taux d'humidité.....	56
2. Masse volumique apparente	56
3. Potentiel d'hydrogène.....	56

4. Analyse granulométrique à diffraction laser (DL).....	57
5. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (ITFR).....	58
II. ETUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION DU CHROME (VI) SUR POUDRE DE COQUE D'ARACHIDE	61
1. Effet de la taille des particules	61
2. Effet du pH.....	61
3. Effet de la dose de l'adsorbant	62
4. Effet de la concentration initiale du Cr (VI).....	63
5. Effet de la vitesse d'agitation	64
III. COMPARAISON ENTRE L'EFFICACITE DE CHARBON ACTIF ET NON ACTIF PREPARE A PARTIR DE POUDRE DE COQUE D'ARACHIDE	66
IV. MODELISATION DES ISOTHERMES ET DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION	68
A. Les isothermes d'adsorption (équilibre d'adsorption).....	68
1. Modèle de Langmuir.....	69
2. Modèle de Freundlich.....	70
B. Cinétique d'adsorption	71
1. Modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren).....	71
2. Modèle de pseudo second ordre	73
V. Comparaison des performances des adsorbants.....	75
1. Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption (q_{max}) du chrome (VI) obtenus dans différentes études.....	75
2. Comparaison entre les taux d'adsorption (%) et les capacités d'adsorption (q_e) des deux adsorbants (P_{AR} , C_A) avec une estimation approximative des coûts de revient des deux processus.....	76
Liste des références bibliographiques.....	77
CONCLUSION GÉNÉRALE	78
ANNEXE I.....	82
ANNEXE II.....	86

LISTE DES ABREVIATIONS

ETM : Eléments traces métalliques

DL : Granulométrie à diffraction laser

IRTF : Infrarouge à transformés de fourrier

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

Rpm : Rotation par minute

C_e : Concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/L) ;

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

q_{max} : Capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

C_{nA} : Charbon non activé

C_A : Charbon actif

P_{AR} : Poudre de coque d'arachide

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I-1 : Principales industries de rejets</i>	8
<i>Tableau I-2 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds</i>	8
<i>Tableau I-3 : Forme des métaux dans les eaux</i>	9
<i>Tableau I-4 : Les valeurs limites des métaux lourds des rejets d'effluents industrielles</i>	10
<i>Tableau I-5 : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau de consommation humaine</i>	10
<i>Tableau I-6 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome</i>	12
<i>Tableau I-7 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux</i>	12
<i>Tableau II-1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique</i>	20
<i>Tableau II-2 : Les (5) types de linéarisation du modèle de Langmuir</i>	25
<i>Tableau II-3 : Principales caractéristiques des adsorbants</i>	27
<i>Tableau III-1 : La production mondiale des arachides</i>	40
<i>Tableau III-2 : Les superficies des productions et rendements de la culture d'arachide au cours de l'année 2005 en Algérie</i>	40
<i>Tableau III-3 : Les superficies des productions de la culture d'arachide au cours de l'année (FAO, 2014)</i>	41
<i>Tableau V-1 : Taux d'humidité</i>	56
<i>Tableau V-2 : Masse volumique apparente</i>	56
<i>Tableau V-3 : Potentiel d'hydrogène</i>	56
<i>Tableau V-4 : Les résultats d'analyse par infrarouge</i>	58
<i>Tableau V-5 : Les paramètres de Langmuir</i>	69
<i>Tableau V-6 : Les paramètres de Freundlich</i>	70
<i>Tableau V-7 : Les paramètres de pseudo premier ordre de Lagergren (P_{AR})</i>	72
<i>Tableau V-8 : Les paramètres de pseudo premier ordre de Lagergren (C_A)</i>	73
<i>Tableau V-9 : Les paramètres de pseudo second ordre de Lagergren (P_{AR})</i>	74
<i>Tableau V-10 : Les paramètres de pseudo second ordre de Lagergren (C_A)</i>	74
<i>Tableau V-11 : Comparaison entre la capacité maximale d'adsorption (q_{max}) du chrome (VI) obtenus dans différentes études</i>	75
<i>Tableau V-12 : Estimation approximative des coûts de préparation des adsorbants</i>	76

LISTE DES FIGURES

<i>Figure II-1 : Classification des isothermes d'adsorption</i>	23
<i>Figure II-2 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité</i>	31
<i>Figure III-1 : Plante d'arachide</i>	38
<i>Figure III-2 : Coque d'arachide</i>	39
<i>Figure IV-1 : Préparation de la poudre de coque d'arachide</i>	45
<i>Figure IV-2 : Charbon non actif</i>	46
<i>Figure IV-3 : Etapes de préparation d'un charbon actif</i>	47
<i>Figure IV-4 : La préparation des pastilles</i>	50
<i>Figure IV-5 : Essai d'adsorption du Cr (VI) dans un jar-test</i>	51
<i>Figure V-1 : Répartition des particules de la poudre de coque d'arachide en fonction du diamètre</i>	57
<i>Figure V-2 : Répartition des particules de charbon actif en fonction du diamètre</i>	57
<i>Figure V-3 : Spectres infrarouges de la poudre de coque d'arachide</i>	59
<i>Figure V-4 : Spectres infrarouges du charbon actif</i>	60
<i>Figure V-5 : L'influence de la taille des particules sur le taux d'adsorption du Cr (VI)</i>	61
<i>Figure V-6 : L'influence du pH sur le taux d'adsorption du Cr (VI)</i>	62
<i>Figure V-7 : L'influence de la dose d'adsorbant sur le taux d'adsorption du Cr (VI)</i>	63
<i>Figure V-8 : L'influence de la Concentration initiale du Cr (VI) sur le taux d'adsorption</i>	63
<i>Figure V-9 : Quantité du Cr (VI) adsorbé à l'équilibre en fonction de sa concentration initiale</i>	64
<i>Figure V-10 : l'influence de la vitesse d'agitation sur le taux d'adsorption du Cr (VI)</i>	65
<i>Figure V-11 : Taux d'élimination du Cr (VI) sur charbon non actif</i>	66
<i>Figure V-12 : Taux d'élimination du Cr (VI) sur charbon activé par KOH</i>	67
<i>Figure V-13 : Taux d'élimination du Cr (VI) sur charbon activé par H₃PO₄</i>	67
<i>Figure V-14 : Isotherme d'adsorption du Cr (VI) sur poudre de coque d'arachide et charbon actif</i>	68
<i>Figure V-15 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir pour différents adsorbants (P_{AR}, C_A)</i>	69
<i>Figure V-16 : Les isothermes d'adsorption de Freundlich pour différents adsorbants (P_{AR}, C_A)</i>	70
<i>Figure V-17 : Les modèles cinétiques d'adsorption de Lagergren du pseudo 1^{er} ordre pour poudre de coque d'arachide (C₀ = 30 et 60 mg/L)</i>	72
<i>Figure V-18 : Les modèles cinétiques d'adsorption de Lagergren du pseudo 1^{er} ordre pour charbon actif (C₀ = 40 et 80 mg/L)</i>	72
<i>Figure V-19 : Les modèles cinétiques d'adsorption de Lagergren du pseudo 2nd ordre pour poudre de coque d'arachide (C₀ = 30 et 60 mg/L)</i>	73
<i>Figure V-20 : Les modèles cinétiques d'adsorption de Lagergren du pseudo 2nd ordre pour charbon actif (C₀ = 40 et 80 mg/L)</i>	74
<i>Figure V-21 : Comparaison entre les taux d'adsorptions (%) et les capacités d'adsorptions (q_e) des deux adsorbants (P_{AR}, C_A)</i>	76

LISTE DES EQUATIONS

$q_e = x/m = q_{max}(bC_e/1 + bC_e)$	Équation II-1	24
$q_e = x/m = (KFC_e)^{1/n}$	Équation II-2	25
$\ln q_e = \ln Kf + (1/n)\ln C_e$	Équation II-3.....	26
$q_e = (q_m b_e)/(1 + bC_e\alpha)$	Équation II-4.....	26
$q_e = (q_m C_e)/(b + C_e\alpha^{1/\alpha})$	Équation II-5.....	26
$dq/dt = k_1(q_e - q)$	Équation II-6.....	32
$dq/dt = k_2(q_e - q)^2$	Équation II-7.....	32
$t/q = 1/k_2q_e^2 + t/q_e$	Équation II-8	32
$H(\%) = [(M_0 - M_1)/M_0]100$	Équation IV-1	48
$\nu_{app} = m/v$	Équation VI-2.....	48
$R(\%) = [(C_o - Ct)/C_o] 100$	Équation VI-3.....	50

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis un siècle, la relation entre les sociétés humaines et leur environnement a atteint un seuil critique de dégradation de ce dernier. Cette criticité est due au fait que la vitesse d'assimilation par la nature des déchets générés par l'humanité est restée constante, alors que celle de sa dégradation a augmenté d'une manière exponentielle à cause de différentes activités humaines.

L'eau est l'élément central de tous les processus de la vie, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités humaines à savoir l'activité industrielle, agricole et le transport engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau et le rendent pollué, parmi ces polluants on cite les métaux lourds, ou éléments traces métalliques (ETM).

Le rejet de métaux lourds dans les eaux usées est devenu un problème majeur tant que pour les humains et pour les organismes aquatiques. Le chrome en tant que métal lourd est classé parmi les seize premiers polluants toxiques et se présente dans la nature sous plusieurs formes en fonction de son degré d'oxydation. Le Chrome hexavalent est l'une des formes les plus stables du chrome où il représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa grande toxicité et de son potentiel cancérigène.

Devant cette situation de nombreuses méthodes ont été mises en œuvre pour traiter les rejets pollués par le chrome (VI). L'électrolyse, l'échange d'ions, la séparation par membranes, l'extraction avec des solvants, la séparation biologique sont parmi les procédés qui ont été utilisés pour l'élimination ou la réduction du chrome cependant l'adsorption reste la méthode la plus préférée en raison de son efficacité et de son faible coût.

La nature du polluant ou adsorbat ainsi que le matériau adsorbant sont deux critères importants à prendre en considération dans toute performance de la technique d'adsorption. Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif. Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation de l'adsorbant en polluant, ce qui a conduit à trouver d'autres alternatives autant efficaces que le charbon et moins coûteuses tel que l'emploi du résidu naturel.

Plusieurs adsorbants étaient testés pour l'élimination du chrome on peut citer la lignine, le tissu de carbone, les biomatériaux, charbon active et d'autres. Dans notre travail on a choisi les coques d'arachide comme matériau adsorbant. Ce dernier est issu de la région d'El-Oued.

Une caractérisation de ce matériau est nécessaire, c'est pourquoi plusieurs analyses physico-chimiques et structurales sont prévues comme la granulométrie et le taux d'humidité.

Des essais d'adsorption en batch, ont été réalisés pour trouver les conditions optimales d'adsorption et plusieurs paramètres influençant ont été testés tels que la dose d'adsorbant et la concentration initiale en chrome ; une modalisation selon deux modèles connus a été appliquée aux résultats.

L'objectif de notre travail est d'éliminer le chrome hexavalent des eaux par utilisation d'un bio-résidu qui est la poudre de coque d'arachide.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET ENVIRONNEMENT

I. LES METAUX LOURDS

1. Généralité

Les métaux sont présents à l'état naturel dans les roches, l'eau, l'air et le sol ; ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles et minières. Certains métaux sont des oligo-éléments essentiels à l'homme, tel le chrome, dont le déficit provoque des problèmes de santé. D'autres peuvent être toxiques, entraînant des pathologies aiguës ou chroniques. Cette toxicité est très dépendante du type d'élément concerné, de la dose et de la durée de l'exposition.

Les métaux sont rejetés dans l'atmosphère, où ils peuvent couvrir de grandes distances, s'accumuler sur certains sites et contaminer les sols, rivières ou nappes d'eau souterraines. La destruction de certains produits industriels qui contiennent ces métaux (comme les piles des montres au mercure brûlées dans les incinérateurs), contribue à la contamination de l'environnement.

2. Définition

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm^3 [1].

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

(i) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [2]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinases, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [3].

(ii) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [4]. Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements.

3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds (éléments traces métalliques) sont parmi les plus toxiques des contaminants du sol. En très faibles quantités, certains sont indispensables au métabolisme des êtres vivants, mais nuisent à leur santé à fortes doses. C'est le cas du cuivre et du zinc par exemple. D'autres qui ne sont pas indispensables sont au contraire, toxiques même à des faibles doses. C'est le cas du plomb, du cadmium et du mercure. Les fortes concentrations des métaux lourds induisent des phénomènes de phytotoxicité chez les plantes, ont des effets négatifs sur la flore et la faune du sol et contaminent l'eau.

Cette toxicité est renforcée par un phénomène d'assimilation et de concentration dans l'organisme qu'on appelle la bioaccumulation. Les métaux lourds présents dans les micro-organismes, les algues, les végétaux, les poissons et les autres animaux sont ingérés et s'accumulent dans l'organisme des animaux puis des hommes à chaque étape de la chaîne alimentaire. En bout de chaîne, certains métaux, notamment le plomb et surtout le mercure sous forme méthyle, se retrouvent en quantité concentrée dans l'organisme du consommateur final [5].

4. Origine de la pollution par les métaux lourds

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes. Leur présence peut être naturelle ou anthropogénique

a. Origine naturelle

En effet, la plupart des 'métaux lourds' sont des éléments constitutifs de la croûte terrestre, présents au sein des minerais. Ils sont aussi très présents dans les sédiments océaniques. Les éléments métalliques sont fixés dans la roche sous deux formes : les oxydes et silicates qui sont très peu altérables et les sulfures et carbonates qui sont très altérables du fait de leur solubilité. Les éléments métalliques se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement du fait d'échanges permanents entre les réservoirs. D'un point de vue atmosphérique, ils peuvent être mis en suspension en plus ou moins grande quantité soit par érosion éolienne soit au cours d'éruptions volcaniques, soit lors de l'exploitation des minerais [6].

b. Origine anthropique

Cependant les principales sources de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle.

- La pollution atmosphérique résulte des activités industrielles (rejets d'usine) et urbaines (gaz d'échappement, etc...). Il faut distinguer les apports diffus aériens d'origine lointaine des apports massifs localisés d'origine proche. Dans les apports diffus sont classés les poussières et aérosols provenant des chauffages ainsi que des moteurs d'automobiles. Les apports massifs localisés résultent d'apports anthropiques accidentels liés aux activités industrielles sans protection efficace contre la dispersion dans l'environnement [7].
- Certaines pratiques agricoles sont à l'origine de l'introduction de métaux lourds. Les produits destinés à améliorer les propriétés physico-chimiques du sol sont souvent plus riches en métaux lourds que le sol lui-même par exemple les engrais, les composts et les boues de station d'épuration [8].
- La pollution industrielle provenant des usines de production de l'activité humaine, tels que les matières organiques et graisses (industries agro-alimentaires), les produits chimiques divers (industries chimiques), les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) et la métallurgie [9]. Les déchets miniers et les terrils industriels sont une source particulièrement importante de pollution par le zinc, le plomb et le cadmium. Le rôle des pratiques industrielles et agricoles dans la contamination doit être pris en compte. Leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble [6].

Les principales industries sont illustrées dans le tableau I-1 ;

Les teneurs de principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et anthropiques en (tonne/an) sont représentées dans le tableau I-2 [10] ;

Tableau I-1 : Principales industries de rejets

Types d'industries	Types de métaux lourds rejetés
Combustibles minéraux solides	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu).
Combustion du pétrole	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Sélénium (Se), Zinc (Zn).
Combustion de charbon	Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Combustion fioul lourd	Mercure (Hg).
Combustion biomasse	Cadmium (Cd).
Incinération des déchets	Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Production de verre	Arsenic (As), Chrome (Cr), Sélénium (Se).
Fabrication de certains verres (cristal)	Plomb (Pb).
Métallurgie des ferreux	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Métallurgie non ferreux	Arsenic (As), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Fonderie	Chrome (Cr).
Production de Zinc	Cadmium (Cd).
Industrie du Chlore	Mercure (Hg).
Production de ciment	Chrome (Cr).
Fabrication de batteries électriques	Plomb (Pb).

Tableau I-2 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds

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

5. Forme des métaux lourds dans les eaux

Les métaux lourds font partie des substances polluantes minérales, qui ne sont pas biodégradables. Ils sont même souvent la cause de défaillance des systèmes d'épuration biologique, destinés à diminuer la pollution organique. Deux types d'effluents peuvent être distingués : Les eaux de procédés et les eaux usées [11]. Les premières comme exemple les eaux de traitement de surface, contiennent en général un nombre limité de métaux, mais à des teneurs élevées (jusqu'à plusieurs grammes par litre). La composition des eaux usées est beaucoup plus complexe et variable dans le temps. La présence de matières organiques interférant avec les métaux lourds peut rendre leur élimination plus difficile.

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux sous les formes suivantes [12]

- Colloïdale
- Soluble
- En suspension

Le tableau I-3 indique les formes de quelques métaux lourds dans les eaux [13].

Tableau I-3 : Forme des métaux dans les eaux

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux
Cadmium	Cd total	-Cd en suspension -Cd dissous -Sous forme ionique -Sous forme complexe
Chrome	Cr total	-Cr en suspension $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - Cr dissous -Sous forme Cr^{6+} -Sous forme Cr^{3+}
Plomb	Pb total	-Pb en suspension (Phosphate, Carbonate Hydroxyde, Sulfure) -pb dissous (pb^{2+})
Cuivre	Cu total	-Cu dissous -Sous forme ionique Cu^{2+} et Cu^+ -Sous forme complexe
Etain	Sn total	-Sn en suspension (oxyde...) -Sn dissous Sn^{2+} , Sn^{4+}
Nikel	Ni total	-Ni en suspension ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, Cyanure de Ni, Carbonate) -Ni dissous -Ni ionique Ni^{2+} -Ni complexe (Cyanure, EDTA, ...)

6. Normes et réglementations des rejets des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règle sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

Le tableau I-4 représente les valeurs limites des métaux lourds des rejets d'effluents industrielles [14].

Tableau I-4 : Les valeurs limites des métaux lourds des rejets d'effluents industrielles

Eléments	Valeurs limites (mg/L)
Aluminium	3
Cyanures	0.1
Indice de phénols	0.3
Cadmium	0.2
Cuivre total	0.5
Fer	3
Mercure total	0.01
Plomb total	0.5
Chrome total	0.5
Manganèse	1
Nickel total	0.5
Zinc total	3

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau I-5 [15], qui présente le seuil fixé par les autorités algériennes.

Tableau I-5 : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau de consommation humaine

Eléments	Teneurs limites des métaux dans l'eau potable ($\mu\text{g/l}$)
Chrome total	50
Cadmium	3
Arsenic	10
Cuivre	200
Mercure	6
Nickel	70
Plomb	10
Sélénium	10
Zinc	500

II. CHROME

1. Généralité

Le chrome est le 21^e élément le plus abondant dans l'environnement ; il présente $\approx 0,02\%$ de la croûte terrestre [16].

Il ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt combiné avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocoïte (PbCrO_4). Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés de chrome suivant le nombre d'oxydation. Seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement [17]. On trouve le chrome dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants [18].

L'altération et l'érosion des roches ainsi que les précipitations sont une source considérable de libération du chrome et son acheminement vers les eaux de surface et les eaux souterraines [19]. Les quantités de chrome introduites dans l'environnement aquatique sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle [20].

Le Cr (VI) est très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

Le Cr (III) est la forme la plus stable, il forme en solution des sels stables avec la majorité des anions et des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons.

2. Origine

Le Chrome a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du « Plomb rouge de Sibérie », Chromate naturel de Plomb appelé depuis crocoïte.

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [21].

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

3. Propriétés physiques et chimiques

Le Chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI B). Sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$ et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr (0), la forme métallique, jusqu'à Cr (VI).

Cependant, Cr (I), Cr (II), Cr (IV) et Cr (V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement.

Le Chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO₃ concentré ou dilué.

Le tableau I-6 [21], ci-dessous, met en relief certaines propriétés physicochimiques du Chrome.

Tableau I-6 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome

Symbole chimique		Cr
Aspect		Métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique		51,996
Numéro atomique		24
Point de fusion		1857 °C
Point d'ébullition		2672 °C
Densité (20°C)		7,2
Isotopes stables	50	4,3 %
	52	83,76 %
	53	9,55 %
	54	2,38 %
Minerai d'origine		La chromite : minerai de Fer et de chrome

4. Effet du chrome sur l'environnement

Le chrome occupe le 21^e rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. La concentration moyenne du chrome dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches (jusqu'à 3400 mg/Kg de roche ignée) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques du Fe (III) = 0,067 nm et de Cr (III) = 0,064 nm). Le chrome (III) remplace le fer (III) ou Al (III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [22].

Le tableau I-7 présente les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roche et de minéraux.

Tableau I-7 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux

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

5. Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [23].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [24]. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg.

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoquent des allergies cutanées [24].

Des inhalations prolongées induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et pigments [25].

6. Sources d'émission du chrome

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles et d'autres parts des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique

a. Les sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance :

- Altération et érosions des roches : Environ 50.103 tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches
- Emission volcanique : Environ 4.103 tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques.

b. Les sources anthropiques

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte FeCr_2O_4 : la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes

depuis la fin du dix-neuvième siècle [22]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert comme catalyseur dans les synthèses organiques [26], dans l'industrie des peintures et colorants [27], dans l'industrie du bois, du pétrole [28], les industries agroalimentaires [29] et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [30]. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

Des stockages inadaptés ou des infrastructures défectueuses sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Les rejets anthropiques, dans les différents compartiments de biosphère [22] :

- 30.103 tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère,
- 140.103 tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface,
- 900.103 tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.
-

7. Procédés d'éliminations du chrome

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

a. Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano filtration et ultrafiltration)

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égout et des rejets. Les procédés membranaires sont assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme le colmatage des membranes et leurs durées de vie limitée [31].

b. Précipitation électrochimique

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. Les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de chrome résiduel est inférieure à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [32]. Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

c. Les procédés biologiques (bio-réduction, bioremédiation)

Ces procédés sont connus pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de bio-sorption. Plusieurs comme les algues, les moisissures, les

microalgues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les lignocelluloses des déchets solides, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome [33].

c. Les procédés d'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés. Cette technique sera expliquée en détails dans le chapitre qui suit.

Liste des références bibliographiques

- [1]: Adriano, D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- [2]: Loué, A. (1993). Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (Ed), 45-177.
- [3]: Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- [4]: Baker, A.J.M. and Walker, P.L. (1989). Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Heavy metal tolerance in plants -Evolutionary aspects. Shaw, A. (Eds). CRC Press, 155-177.
- [5]: Gérard MIQUEL, 5 avril 2001. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.
- [6]: Bourrelier, P.H. and Berthelin, J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. CR. Acc SCI, 42. Ed. Lavoisier, Paris.
- [7]: Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, p 408.
- [8]: Robert, M. and Juste, C. (1999). Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris : CRIN.
- [9]: Godin, P. M., Feinberg, M.H. & Ducauze, C.J. (1985). Modelling of soil contamination by airborne lead and cadmium around several emission sources. Environ. Pollut. 10, 97-114.
- [10]: CRINE, M., 2003. « Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement ». Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie. Belgique, 2003.
- [11]: M.Crine Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, 561, 3-19, 1993.
- [12]: M.Dore Chimie des oxydants de traitement des eaux Ed Lavoisier, Paris 1989.
- [13]: D.Benedetto Dossier SAM. Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés. Centre SPIN. Ecole des mines de Saint- Etienne, CANADA, 1997.
- [14]: Journal officiel de la république algérienne. Décret exécutif N°26, valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels du 23 avril 2006.
- [15]: Journal officiel de la république algérienne. Décret exécutif N°18, paramètre de qualité de l'eau de consommation humaine du 23 mars 2011.
- [16]: L. Ebdon, L. Pitts, R. Cornelis, H. Crews, O.F.X. Donard, P. Quevauviller (2001). Trace Element Speciation for Environment, Food and Health.
- [17]: J. guertin, J.A. Jacobs, C.P. Avakian (2004). Chromium (VI) handbook. CRC Press.
- [18]: Adel M. Zayed, Norman Terry (2000). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. Plant and Soil, 249:139–156.
- [19]: John A. Izbicki, Michael T. Wright, Whitney A. Seymour, R. Blaine McCleskey, Miranda S. Fram, Kenneth Belitz, Bradley K. Esser, (2015). Cr(VI) occurrence and geochemistry in water from public-supply wells in California, Applied Geochemistry., 63: 203-217.

- [20]: I. Chaàbna et C. Boukhalfa (2015). Removal of Chromate from Aqueous Solutions by Adsorption onto Commercial Activated Carbon. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 953- 959.
- [21]: J.F Chiffolleau *Le chrome en milieu marin IFREMER N°8*, France 1994.
- [22]: Alloway B.J. *Heavy metals in soils*. Second edition. Blackish Academic and Professional, London, 1995, 368.
- [23]: Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T. *J. Enviro. Qual.* 1994, 141.
- [24]: Schubert G.E., Sinner E., Otten G. *Virch. Arch. Abt. Path. Anat.* 1997, 353, 207.
- [25]: Haguenoer. J. M., Dubois G., Frimat P., Cantineau A, Lefrancois H., Furon D. (1981)- *Colloque International sur la prévention du cancer professionnel*. Helsinki, Finlande.
- [26]: Richard F.C., Bourg A.C.M., *Water Res.* 1991, 25, 807.
- [27]: Weckhuysen B.M., Wachs C.P., Schoonheydt R.A. *Chem. Rev.* 1996, 96, 3327.
- [28]: Institut National de Recherche et de sécurité, *Chromates et dichromates de sodium et de potassium*. Fiche toxicologique, 1987, 180.
- [29]: Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T. *J. Enviro. Qual.* 1994, 141. Chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate.
- [30]: Puls R.W., Clark D.A., Paul C.J, Vardy J. J. *Soil. Contamination* 1994, 2, 203.
- [31]: Bouzaiane. S., *Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis*, 2005.
- [32]: Eary. L. E., Davis. A., *App. Geochem.*, 22 (2007) 357-369.
- [33]: Camargo. A.O., Okeke. B. C., Bento. F. M., Frankenberger. W. T., *Biorem. J.*, 8 (2004) 23-30.

CHAPITRE II : PROCÉDÉ D'ADSORPTION

I. ASPECTS THEORIQUES DU PROCEDE D'ADSORPTION

1. Généralité

Parmi les procédés d'élimination des ions métalliques des eaux usées industrielles / urbaines, le processus d'adsorption est une alternative économiquement faisable. L'adsorption est un processus dans lequel un seul ou plusieurs groupes d'ions / composés s'accumulent à la surface d'un autre solide ou liquide. La substance sur laquelle l'adsorption a lieu est connue sous le nom d'adsorbant et la substance, qui est adsorbée, est appelée adsorbat. L'adsorption est un traitement qui peut répondre économiquement aux normes d'effluents et aux exigences de réutilisation de l'eau les plus élevées d'aujourd'hui [1].

L'adsorption des métaux sur un support solide efficace représente un moyen simple et économique pour l'élimination des métaux, en particulier lorsque les adsorbants sont peu coûteux et facilement disponibles. Plus important encore, il ne confère aucun effet secondaire ou toxicité à l'eau et ceci explique l'élimination supérieure des contaminants organiques par rapport aux traitements conventionnels.

2. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface qui est défini comme l'augmentation de la concentration d'un composant particulier à la surface ou l'interface entre deux phases. Dans tout solide ou liquide, les atomes à la surface sont soumis à des forces déséquilibrées d'attraction normale au plan de surface. Ces forces sont simplement des extensions des forces agissant dans le corps du matériau et sont responsables du phénomène d'adsorption [2].

3. Adsorption physique et chimique

Lorsqu'un liquide est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixent sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

a. L'adsorption physique (physisorption)

Elle est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physio sorbe peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide.

b. La chimisorption

Elle est caractérisée principalement par de grands potentiels d'interaction qui conduit à de hautes chaleurs d'adsorption qui s'approchent de la valeur des liaisons chimiques. Ce fait, associé à d'autres mesures spectroscopiques, de résonance de spin électronique et de susceptibilité magnétique, confirme que la chimisorption implique le transfert d'électrons et la formation de véritables liaisons chimiques entre l'adsorbat et la surface solide. Parce que la chimisorption implique une liaison chimique, elle se produit souvent à des températures élevées et est généralement associée à l'énergie d'activation. En outre, les molécules adsorbées sont localisées sur des sites spécifiques et, par conséquent, ne sont pas libres de migrer autour de la surface [3].

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau II-1 suivant [4] :

Tableau II-1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

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

4. Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

a. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [5]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [6].

b. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [7].

c. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS [8] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube [9], l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [5].

d. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, 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...) [10].

e. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques.

5. Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [11].

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat.

6. Classification des isothermes

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par grilles et coll. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [12].

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [12].

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [12].

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [12].

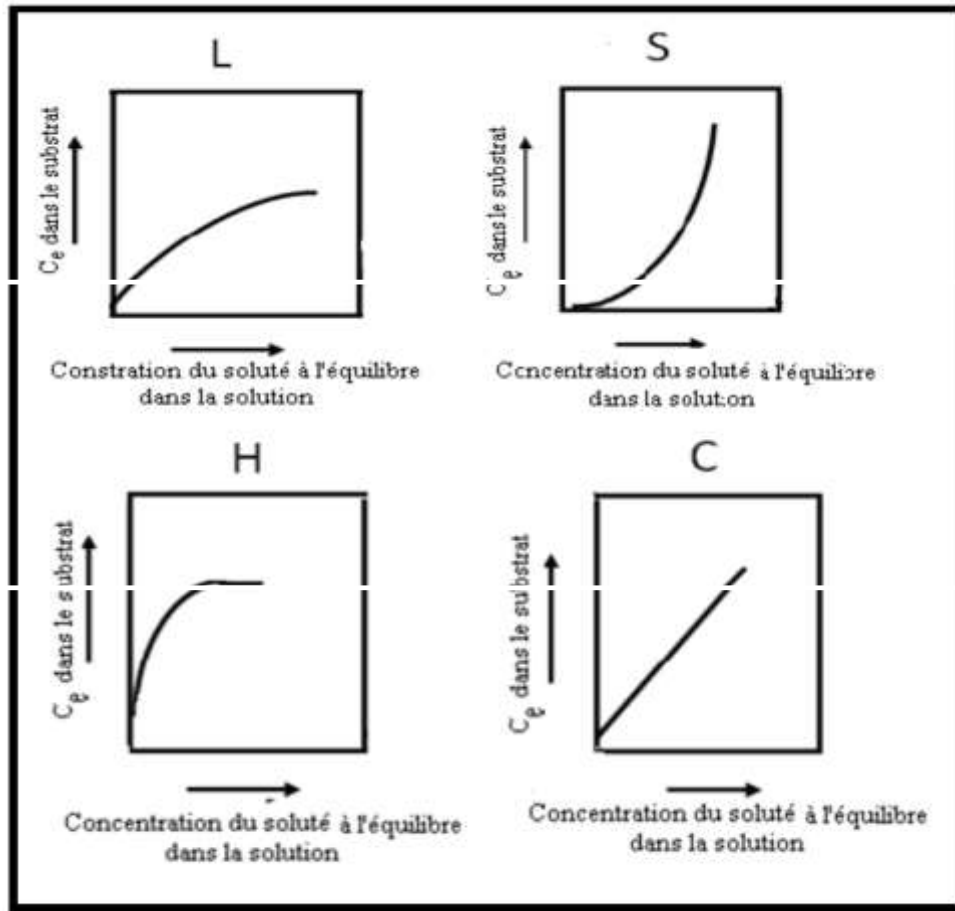


Figure II-1 : Classification des isothermes d'adsorption

7. Modèles descriptifs des isothermes d'adsorption

Différents modèles ont été proposés pour décrire une isotherme d'adsorption expérimentale. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur la prise en compte de paramètres tels que les interactions des molécules d'adsorbats entre elles. Les plus utilisés sont des modèles, qui ne sont valables que sur une portion de l'isotherme d'adsorption. Le plus connu est sans doute le modèle développé par Irving Langmuir en 1916 [13], (Prix Nobel de chimie en 1932)

Des méthodes de régression sont habituellement utilisées pour déterminer les paramètres des équations isothermes.

Deux étapes doivent être suivies pour effectuer une description adéquate des données d'adsorption. Il faut premièrement choisir une équation qui décrira les données avec une bonne exactitude. Deuxièmement, des méthodes de régression ont à être employées pour trouver un ensemble de paramètres optimaux. Les principales équations d'isothermes qui ont fait leurs preuves comme étant utiles pour décrire des données d'adsorption sont présentés ci-dessous [14].

a. L'isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis initialement l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques, puis elle a été généralisée. Elle repose sur les hypothèses suivantes [15] :

- L'adsorption se produit sur des sites de même énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = q_{\max} \frac{bC_e}{1+bC_e} \dots\dots\dots \text{Équation II-1}$$

Avec :

- C_e : c'est la concentration en phase liquide de l'adsorbat (mg/L) ;
- q_e : est la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;
- q_{\max} : est la capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;
- b : est la constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (L/mg) ;
- x : masse de l'adsorbat adsorbés(mg) ;
- m : masse de l'adsorbant (g).

Des développements de l'équation II-1 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Le tableau II-1 représente les cinq types de linéarisation du modèle de Langmuir.

Tableau II-2 : Les (5) types de linéarisation du modèle de Langmuir

Langmuir	Forme linéaire	Le tracé
Type I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{bC_e q_{max}}$	$\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$
Type II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}}$	$\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e
Type III	$q_e = q_{max} - \frac{\left(\frac{1}{b}\right) q_e}{C_e}$	q_e en fonction de $\frac{q_e}{C_e}$
Type IV	$\frac{q_e}{C_e} = b_{max} - b q_e$	$\frac{1}{q_e}$ en fonction de q_e
Type V	$\frac{1}{C_e} = bq_{max} \cdot \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e}$ en fonction de $\frac{1}{q_e}$

b. L'isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présente en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes :

- 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 ;

Le modèle est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e d'après la relation suivante [16] :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{Équation II-2}$$

Avec :

- q_e : la quantité de substance adsorbée sur mg d'adsorbant ($mg\ g^{-1}$),
- C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre ($mg\ L^{-1}$),
- K et $1/n$: sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement

La transformation linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [17].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots \text{Équation II-3}$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$ [18].

c. D'autres exemples d'isothermes

Les autres isothermes sont données ci-dessous [19] :

- L'équation de Redlich-Peterson est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e^\alpha} \dots \dots \dots \text{Équation II-4}$$

Redlich et Peterson ont proposés une équation empirique qui incorpore trois paramètres qui peuvent être utilisés pour représenter l'équilibre d'adsorption à travers une large plage. Cette équation peut être appliquée dans des systèmes homogènes et hétérogènes due à sa polyvalence.

b est la constante de l'isotherme (L/mg) et α est un exposant qui varie entre 0 et 1. Cette isotherme combine des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich et le mécanisme d'adsorption est un hybride. Ce dernier ne suit pas une adsorption mono couche idéale.

- L'équation de Tèth est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(b + C_e^\alpha)^{1/\alpha}} \dots \dots \dots \text{Équation II-5}$$

Le modèle de Tèth est dérivé à partir de la théorie potentielle et est applicable à l'adsorption hétérogène. Cette isotherme présuppose une distribution d'énergie quasi-gaussienne.

II. MATERIAUX ADSORBANTS

1. Caractères et propriétés d'un adsorbant

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g [20].

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

- Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$
- Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants (tableau II-3) : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [20].

Tableau II-3 : Principales caractéristiques des adsorbants

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (Kg/m ³)
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

2. Charbon active

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse.

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique par unité de volume en une forme poreuse engendrée par son activation ce qui lui permet d'avoir

une grande affinité à capter les impuretés. On peut produire du charbon activé à partir de matériaux comme :

Le bois, la tourbe, la noix de coco et les résidus du pétrole. Le charbon activé utilisé dans le traitement des eaux est surtout produit à partir du charbon, du coke ou de la lignine

Les qualités adsorbants du charbon activé sont fonction des matières premières, des procédés de transformation et des procédés d'activation.

3. Biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leurs confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons.

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. En effet, Bailey *et al.* [21]. Notent qu'un sorbant est taxé de "bon marché" s'il est abondant.

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements poly hydroxy-polyphénol, ils leurs confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants [21]. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [22].

- **Cellulose**

La cellulose est un glucide. Elle est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur terre (plus de 50 % de la biomasse) [23].

- **Lignine**

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention des polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, étudiée par Peternel *et al* [24], dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,388 mmol/g) est plus de trois fois supérieure à celle obtenue avec le charbon actif en poudre (0,13 mmol/g) dans des conditions opératoires identiques (pH= 5, T= 30 0C).

- **Chitine**

La chitine est un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [25]. Elle constitue le squelette de différents arthropodes, comme les crustacés et les insectes et dans la paroi des cellules de certaines espèces de champignons. La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant son dérivé deacétylé, le chitosane, est plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenu soit chimiquement ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons [21].

4. Critères de sélection des adsorbants

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères [20].

- **Capacité** : Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.
- **Sélectivité** : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.
- **Régénérabilité** : Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.
- **Cinétiques** : La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

- **Résistances mécanique, chimique et thermique** : Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.
- **Coûts de fabrication** : Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants.

a. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption. Grace aux essais effectués à température constante, le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. (q_{max}) est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un adsorbant.

b. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Le taux d'adsorption est fortement influencé par plusieurs paramètres liés à l'état du solide, généralement ayant une surface hétérogène réactive, et des conditions physicochimiques sous lesquelles l'adsorption est dirigée [26].

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption s'effectue selon ces étapes [20] :

- Transfert de masse externe (résistances de surface) : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers ;
- Transfert de masse interne macroporeux : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
- Transfert de masse internes microporeux : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) ;
- Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

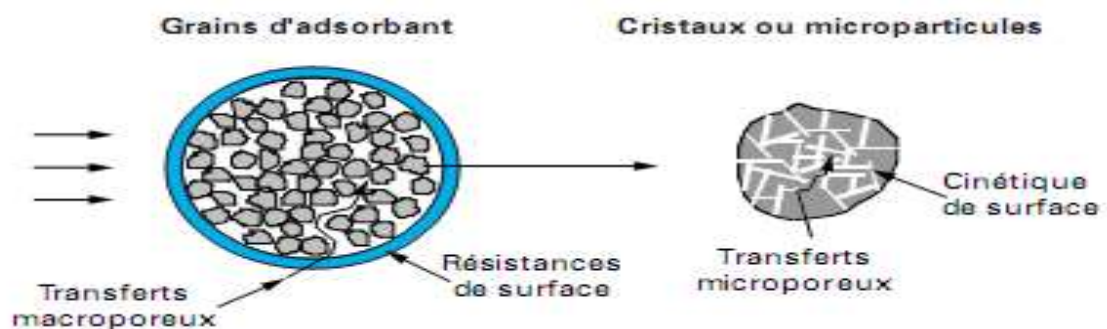


Figure II-2 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.

La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et par conséquent il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport.

Pour un grain d'adsorbant homogène, le deuxième et le troisième transfert ne constituent qu'une seule étape.

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption des grains d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et des techniques macroscopiques [27].

Dans les deux cas, les mesures fiables des cinétiques et leurs interprétations ne sont pas souvent évidentes en raison des difficultés expérimentales et de la complexité des phénomènes physiques [28].

De point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

- a) Les adsorbants de surface homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain ;
- b) Les adsorbants de surface hétérogènes à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules. Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie.

D'une façon générale, on peut supposer que la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent [29].

Deux modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

i. Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren :

Lagergren a montré que le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation du premier ordre [30]. La forme non-linéaire de l'équation du premier ordre est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \dots\dots\dots \text{Équation II-6}$$

Où, q_e et q sont les quantités du Cr (VI) adsorbé (mg g⁻¹) au moment de l'équilibre et à tout instant du temps, t , respectivement. Et k_1 (L min⁻¹) est la constante de vitesse du premier ordre de l'opération d'adsorption

ii. Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren :

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \dots\dots\dots \text{Équation II-7}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots \text{Équation II-8}$$

K_2 : constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 (mg g⁻¹ min⁻¹)

Liste des références bibliographiques

- [1]: V. K.Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak, A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from wasterubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113, J. Hazard.Mater., 186 (2011).
- [2]: Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York (1984).
- [3]: Young, D.M., and A.D. Crowell. Physical Adsorption of Gases. Butter worths, London (1962).
- [4]: Adamson I.Y.R., Bowden D.H(1978) – the type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A hydrodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lad. Invest., 30, 35-42.
- [5]: Edeline, 1998L'épuration physico-chimique des eaux Théorie & technologie 4° Éd.
- [6]: Masschelein, 1996. Processus unitaires du traitement de l'eau potable.
- [7]: Ubago-Pérez R., Carrasco-Marín F., Fairén-Jiménez D. and Moreno-Castilla C. (2006) "Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, "Microporous and Mesoporous Materials 92, 64-70.
- [8]: Tchobanoglous .2002.
- [9]: A.W. Adamson,1960 Physical chemistry of surfaces in. New York, Inter science Publishers.
- [10]: Naib, 2006.
- [11]: schubert G.E., Sinner E., Otten.G.1997.
- [12]: C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47(1974), 755-765 Endosulfan Removal from Water by Adsorption over Natural Clays from Burkina Faso: An Isothermal Study
- [13]: Langmuir, I. Journal of the American Chemical Society 1916, 38, 2221.
- [14]: Hinz, C. (2000). « Description of sorption data with isotherm equations», Geoderma, 99, pp.225-243.
- [15]: Weber W.J.,Me Ginley R.M. and Katz L.E.J.,(1991) Water Research,25,p499-528.
- [16]: G.Limousin, J.-P.Gaudet, L.Charlet , S.Sczenknet, V.Barthèsz, M.Krimissa (2007) " Sorption isothermes : a review on physical bases, mondeliing and measurement", Applied Geochemistry ,vol 22pp.294-275.
- [17]: W.Stumm, J.J Morgan,(1981). Aquatic chemistery, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons.
- [18]: Anderson, K., Norgren, M., Eriksson, M. (2009). Lignin removal from wastewater by adsorption», Proceedings 2009, International mechanical pulping conference article, pp.280-285.
- [19]: Hamdaoui, O. (2005). «Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick», Journal of hazardous materials, B135, pp.264-273.

- [20]: Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. Technique de l'ingénieur, J 2730.
- [21]: Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res. 33, 2469-2479, 1999.
- [22]: Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Biores. Technolog., 97, 104-109, 2006.
- [23]: Arnaud P. Chimie organique. 16e édition, Bordas, Paris, p. 529, 1997.
- [24]: Peternel W.S., Winkler-Hechenleitner A.A., and Gómez Pineda E.A. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. Biores. Technol., 68, 95-100, 1999.
- [25]: Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. Dyes Pigments, 60, pp. 69-84, 2004.
- [26]: Mesenguer Yebra, D., Kiil, S., Dam-Johansen, K., Weinell, C. (2005). «Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems», Progress in organic coatings, 53, pp. 256-275.
- [27]: Chien, S.H., Clayton, W.R., Soil Sci. Soc. Am. J., 44(1980)
- [28]: Demirbasa. E., Kobayashi. M., Senturk. E., Ozkara. T., Water (SA), 30 (4) (2004).
- [29]: Ikhlass MARZOUK TRIFI 2012 Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée.
- [30]: Ho et McKay, 1998 ; Ho et McKay, 1999.

CHAPITRE III : LES ARACHIDES

1. Définition

L'arachide (*Arachis hypogea* L.) est une légumineuse, appartenant à la famille de papilionacées (Fabacées), dont la culture est répandue en climat tropical ou subtropical et qui fournit une matière grasse utilisée en huilerie. L'arachide est une plante annuelle bien que certaines formes soient vivaces [1].

2. L'origine

L'arachide est une plante originaire du Brésil. De nos jours, elle s'est étendue jusqu'à la région tropicale de l'Asie et de l'Afrique. Il semble établi que l'arachide soit originaire de l'Amérique Tropicale : Pérou Brésil ou Argentine (CLEMENT, 1981).

L'origine de l'arachide est incertaine, d'après Chevalier (cité par IBRA, 1988) il y a une forte probabilité pour que cette plante soit originaire de l'Amérique du Sud car aucune espèce spontanée n'est signalée en Afrique, alors qu'il en existe au Brésil [2]. L'arachide est une plante tropicale originaire d'Amérique du Sud. Le centre d'origine se situe à l'est des Andes dans une région comprise entre le sud-est de la Bolivie, le nord-ouest de l'Argentine, le nord du Paraguay et la région ouest du Matto Grosso au Brésil [3].

3. Botanique d'arachide

a. Description

L'arachide est une légumineuse, plante annuelle à fleurs jaunes de 20 à 90 cm de hauteur. La plante sait résister à la sécheresse et à la chaleur mais il lui faut un sol bien drainé. Elle vient à maturité en 100 jours environ dans un climat chaud, ce qui la rend particulièrement adaptée à la saison des pluies. L'habitude veut que l'on plante l'arachide en même temps avec d'autres cultures, comme le sorgho, le millet, les pois sauvages, le coton et les légumes [4]

b. Les racines

Le système racinaire est formé d'un pivot central qui peut s'enfoncer à plus de 1.30 m dans le sol et de racines latérales qui prennent naissance au niveau de ce pivot. Les ramifications aériennes, au contact du sol, donnent naissance à des racines adventives. Les nodules apparaissent 15 jours après la levée permettant ainsi la fixation d'azote.

Le système racinaire ne comporte pas de poils absorbants. L'absorption de l'eau et des sels minéraux se fait surtout par le parenchyme cortical des radicelles [5].

c. La tige

L'arachide cultivée présente pour certaines variétés un port érigé ou un port rampant pour d'autres. La tige principale et les ramifications primaires peuvent avoir de 0.20 à 0.70 m de long, selon les variétés et les conditions du milieu. Les ramifications sont toujours herbacées de couleur vert clair, vert sombre ou plus ou moins pourpre [5].

La tige est vert cylindre porte des poils fins, Elle constituée des nœuds et entre nœuds petites proportionnelles [6].

d. Les feuilles

Elles sont pennées et possèdent 4 folioles. Ces folioles sont de forme ovales, opposées par paire et de couleur verte plus ou moins foncée. Elles sont portées par un pétiole de 4 à 9 cm de long. A la base de ce pétiole, on trouve 2 stipules longs de 2 à 3 cm, soudés partiellement au pétiole et engainant la tige. Les feuilles présentent une position diurne et une position nocturne. Le jour, les feuilles sont bien dressées et les folioles largement ouvertes. La nuit, les pétioles se courbent vers le sol et les folioles se rapprochent deux à deux. Les variations de l'organisation foliaire donnent occasionnellement des feuilles à cinq, trois, deux ou une foliole [7].

e. L'inflorescence et les fleurs

L'inflorescence de l'arachide se présente sous forme d'épis de trois à cinq fleurs. Les fleurs sont jaunes, papilionacées et sessiles. L'arachide possède deux sortes de fleurs : fleurs aériennes et fleurs souterraines (figure III-1).

i. Les fleurs aériennes

Elles sont ainsi constituées de :

- **Le calice** : constituée de 5 sépales vert clair dont 4 sont soudés et un libre. Les sépales se prolongent à leur base en un pédoncule floral.
- **La corolle** : qui est composée d'un étendard jaune citron et deux ailes en coquilles jaune citron.
- **L'androcée** : constituée de 8 étamines dont 4 ont une anthère sphérique et 4 une anthère allongée à déhiscence longitudinale.
- **Le gynécée** : comprend un ovaire à un seul carpelle, un style fin et très long et des stigmates plumeux [2].

ii. Les fleurs souterraines

Ces fleurs existent chez toutes les variétés d'arachide mais elles sont exceptionnelles chez les arachides tardives (3 à 4 % pieds seulement). Elles sont fréquentes chez variétés hâves et se rencontrent sur 90% des plantes [2].

• Le Fruit

Après fécondation, la fleur se fane et la base de l'ovaire s'allonge pour former un long pédoncule appelé gynophore qui s'enfonce dans le sol où se forme un fruit appelé coque composé d'une gousse qui contient une à cinq graines (figure III-1). Les graines sont de dimensions, de formes et de couleurs variées selon les variétés ; leurs poids peuvent varier entre 0.2 et 2 g. [7].

• Les Graines

On trouve de 1 à 5 par gousse. Elles sont formées :

- D'un tégument séminal rosé ou saumon, parfois plusieurs couleurs.
- D'une amande comportant deux cotylédons gorgés de matières grasses.
- D'un embryon que l'on distingue facilement.
- Leur poids varie de 0,2 à 2 g. La proportion des graines par rapport au poids de la gousse entière varie de 68 à 80%.

La faculté germinative des arachides en gousse dure au moins un an [8].



Figure III-1: Plante d'arachide

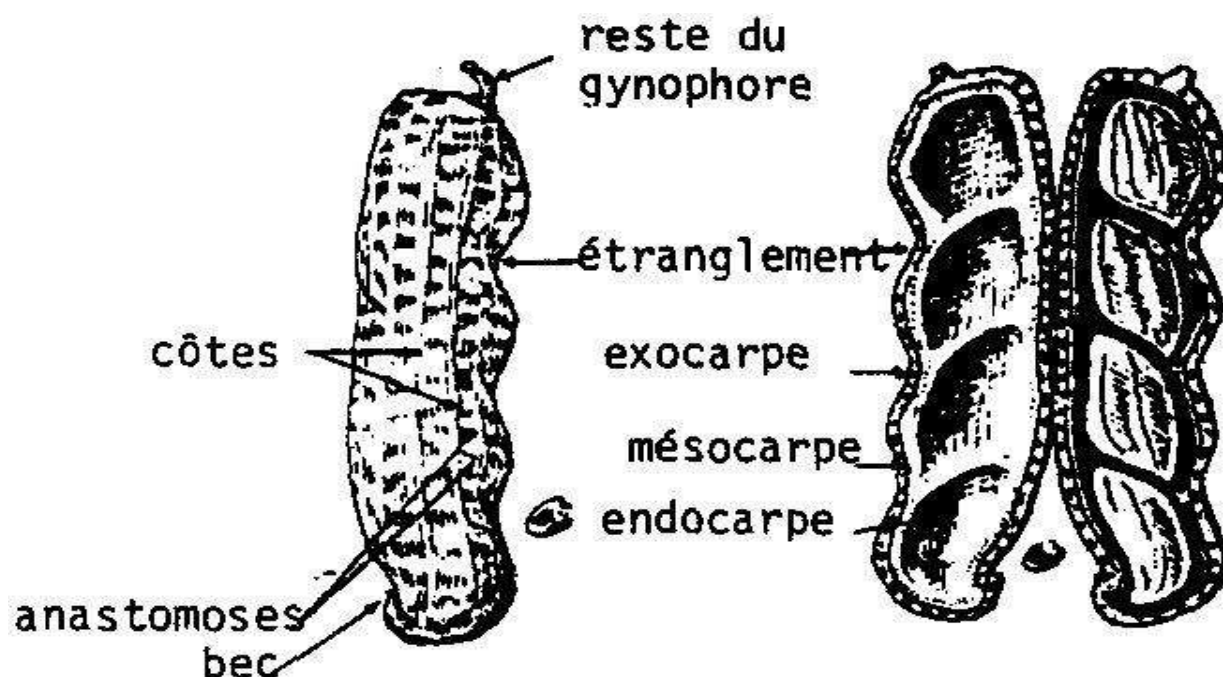


Figure III-2 : Coque d'arachide

4. Les principaux pays producteurs d'arachide

a. Dans le monde

L'arachide, douzième production végétale dans le monde, est une culture majeure dans la plupart des régions tropicales et subtropicales. Elle est cultivée sur tous les continents, dans 120 pays environ, sur une superficie totale de 24.6 millions d'hectares pour une production de 38.2 millions de tonnes (FONCEKA, 2010) (Tableau III-1). Les pays les plus grands producteurs d'arachide se retrouvent sur les continents asiatique, africain et américain [9].

b. En Algérie

La culture d'arachide n'a pas connu d'évolution significative depuis 1998 à 2005 tant sur le plan des superficies cultivées que des productions. Les wilayas productrices sont en nombre de cinq parmi lesquelles trois sont localisées au niveau de Sahara (Tableau III-2).

La wilaya d'El – Taref est la plus productrice avec une production de 20.000 qx avec une superficie de 2500 ha en 2005 Elle est suivie par la wilaya de Ghardaïa qui affiche une production de 9000 qx pour une superficie de 520 ha. Ainsi, cette culture est marginalisée en Algérie par rapport aux autres cultures et les agricultures lui accordent peu d'importance, ce qui implique son importation [9].

Tableau III-1 : La production mondiale des arachides

PAYS	Superficie cultivée	Rendement	Production
	Millions d'hectare	Quintaux / hectare	Millions de tonnes
Monde	26,46	13,48	35,66
Chine	5,13	26,24	13,45
Inde	8,00	9,38	7,50
Nigeria	2,80	9,64	2,70
Etats – unis	0,53	35,40	1,88
Indonésie	0,68	20,16	1,38
Soudan	1,90	6,32	1,20
Sénégal	0,90	10,00	0,90
Birmanie	0,58	12, 70	0,73
Ghana	0,35	12,85	0,45
Tchad	0,48	9,37	0,45
Viêt-Nam	0,24	16,65	0,40

Tableau III-2 : Les superficies des productions et rendements de la culture d'arachide au cours de l'année 2005 en Algérie

Wilaya	Arachide	
	Superficie (ha)	Production (qx)
Adrar	224	3060
Skikda	150	2100
El-Taref	2500	20000
El-oued	687	8530
Ghardaïa	520	9000

Selon l'annuaire Statistique de la wilaya d'El-Oued en Campagne agricole 2013/2014 la production totale de l'Arachide et la superficie cultivé dans la wilaya d'EL-Oued est présenté dans le tableau suivant :

Tableau III-3 : Les superficies des productions de la culture d'arachide au cours de l'année (FAO, 2014).

La commune	L'arachide	
	La superficie cultivée (ha)	La production (qx)
Robbah	1	25
Beyada	1.75	43.75
Nakhala	1	25
Guemar	130	3250
Reguiba	50	1250
Taggzout	50	1250
Debila	40	1000
Hassani Abd le karim	36	900
Hassi Khalifa	70	1750
Sidi Ouen	50	1250
Trifaoui	50	1250
Margen	50	1250
Ourmase	20	500
Ougla	0.25	6.25
La somme	570	14250

5. Les utilisations d'arachide

L'arachide est utilisée dans plusieurs domaines :

a. Alimentation humaine [10]

- Huile d'arachide, utilisée comme huile de table ou comme matière première pour la fabrication de margarine, résiste bien aux hautes températures.
- Arachide en coque, aliment de base dans certains pays d'Afrique.
- Arachide décortiquées, arachides salées par apéritif, arachide pour confiserie

b. Alimentation animale [10]

- Tourteau d'arachide : résidus de pression après de l'huile
- Fane utilisée comme fourrage.

c. Industrie [10]

- Huile d'arachide de deuxième extraction pour savonnerie qui entre dans la composition des margarines.
- Coques utilisées comme combustible.

Liste des références bibliographiques

- [1]: SCHILLING, 1996 L'Arachide en Afrique tropicale. Collection: Le technicien d'agriculture tropicale.
- [2]: IBRA, Fall 1988: L'arachide, grand prix du président de la république pour les sciences et les technologies.
- [3]: FERGUSON, M.E., A. JARVIS, H.T. STALKER, D.E. WILLIAMS, L. GUARINO, J.F. VALLS, R.N. PITTMAN, C.E. SIMPSON, AND P.J. BRAMEL. 2005: Biogeography of wild *Arachis* (Leguminosae): distribution and environmental characterisation. *Biodiversity and Conservation* 14: 1777-1798.
- [4]: PATRICK R., 2008: Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales. Coordonnateur. Brasília : Cirad. 288p.
- [5]: GILLIER. P 1969 :L'arachide, Maisonneuve et Larose. Agroalimentaires, Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, Paris, 2000. *Journal of Clinical Nutrition* 9: S28 –S32.
- [6]: DEBBABIE A.H., SHAFCHAK S.D, 2008: Production des produits du champ. Edition Dar el fekre El Arabie, Egypt. 594 p.
- [7]: ABDOUL HABOU, 2003 effets de la qualité de semences sur la production de l'arachide au Sénégal. Mémoire pour obtenue de diplôme d'Ingénieur Agronome. Sénégal.
- [8]: ENSA. 59 p.
- [9]: HUBERT P., 2000: (ING. D'Agronomie); Fiche technique d'agriculture spéciale.
- [10]: ANONYME., 2003: Production et stockage des graines et gains et produits dérivés. Tome 1. 576 p
- [11]: HUBERT P., 2000: (ING. D'Agronomie); Fiche technique d'agriculture spéciale.

PARTIE

EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

I. PREPARATION ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS

Dans le cadre de mettre en avance les espèces locales et la valorisation des bio résidus, Nous avons utilisés dans cette étude les coques d'arachides issu de la région d'El- Oued pour son abondance et sa disponibilité comme une matière première.

1. Préparation de la poudre de coque d'arachide

Dans cette étape il sera question de traité la biomasse de manière à obtenir un bon adsorbant ; cette étape consiste le plus souvent [1,2] en :

- Une collecte des coques d'arachide ;
- Un lavage à l'eau coulante est nécessaire dans un premier temps pour éliminer tout résidu jusqu'à ce que l'eau soit claire ensuite un lavage avec de l'eau distillée pour l'élimination de toute trace d'impureté ;
- Un séchage de la biomasse a l'étuve à une température de 105 °C jusqu'à une masse constante de l'échantillon (une durée de temps de 3h environ) ;
- Un broyage de la coque de manière à optimiser la surface de contact de bio adsorbant à l'aide d'un broyeur électrique ;
- Un tamisage du broyat à l'aide d'un tamiseur électrique pendant 10 min, le produit est ensuite divisé en 4 fractions (<1mm, <500µm, <250µm, <125µm) ;

Les 4 fractions sont ensuite stockées dans des bocaux hermétiques à l'abri d'humidité.

Le produit de cette première étape sera divisé en trois parties pour être ensuite exploiter de trois manières différentes :

- Une partie destinée à être utilisée directement comme bio adsorbant ;
- Une deuxième partie destinée à être carbonisé sans activation C_{nA}
- Une troisième sera activée puis carbonisé avant d'être utilisé comme Charbon actif C_A .



Figure IV-1 : Préparation de la poudre de coque d'arachide

2. Préparation de charbon actif C_A et non actif C_{nA}

a. Préparation d'un charbon non activé C_{nA}

La préparation d'un tel charbon va nous permettre d'apprécier la différence entre un C_{nA} et un C_A .

Après les phases de préparation, la matière est recueillie dans des creusets munis d'un couvercle puis introduit dans un four à moufle (régulateur de température).

La température de pyrolyse est fixée à 500°C et le produit est maintenu à cette température pendant près d'une heure pour permettre d'éliminer les impuretés relatives à la carbonisation.



Figure IV-2 : Charbon non actif

b. Préparation d'un Charbon actif C_A

i. Activation chimique

Le protocole expérimental de l'activation chimique [3] est détaillé comme suit :

- L'imprégnation par KOH consistait à :
 - Prélever une masse m_1 de 100g de poudre de coque d'arachide et la mettre dans un bécher,
 - Prélever une masse m_2 de 100g de cristaux de KOH [4] et homogénéiser le tout.
 - Dissoudre, les cristaux de KOH par de l'eau distillée.
 - Porter le mélange à l'étuve à une température de 110°C jusqu'à évaporation complète de l'eau (environ 3h).

- L'imprégnation par H_3PO_4 consistait à [5] :
 - Prélever une masse m égale à $2 \times 100\text{g}$ de poudre de coque d'arachide ;
 - Mélanger la masse m avec 118ml d'acide ortho phosphorique à 85% et 1L d'eau distillée ;
 - Garder le mélange homogène pour une durée de 24h ;

- Filtrer le mélange, ensuite rincer le filtrat et au final le sécher à 105°C jusqu'à masse constante (environ 3h).

ii. Pyrolyse

Une fois séchée, la biomasse imprégnée est placée dans un creuset muni de couvercle. L'ensemble est placé dans un four à moufle programmable à haute température. La température du four évolue de façon croissante depuis la température ambiante jusqu'à 500°C, avec des vitesses de chauffe de 7°C/min, et un palier isotherme de 60 min en fin de pyrolyse [6]. Après cette durée le creuset est ressorti du four pour être déposé après dans un dessiccateur pendant 30 min.

iii. Traitements supplémentaires

Le charbon refroidi est lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau filtrée soit neutre. Le produit est ensuite séché à environ 110° jusqu'à une masse constante de l'échantillon puis conservé pour des usages ultérieurs.



Figure IV-3 : Etapes de préparation d'un charbon actif

3. Caractérisation des adsorbants

Nous avons caractérisé les deux échantillons de l'adsorbant brute et activé ayant donné les meilleurs résultats.

a. Taux d'humidité

Le Taux d'humidité est un critère de qualité utilisé essentiellement pour renseigner sur la stabilité du produit contre les risques d'altération durant la conservation.

L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, elle est déterminée par le séchage de l'adsorbant dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant, elle est calculée par la relation suivante [7] :

$$H (\%) = (M_0 - M_1) * \frac{100}{M_0} \dots\dots\dots \text{Équation IV-1}$$

Avec :

H : humidité en pourcentage massique (%)

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

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

b. Masse volumique apparente

C'est un paramètre à prendre en compte lors du remplissage des installations et de la manipulation.

Pour la mesure de la densité apparente, on introduit une quantité du matériau dans une éprouvette, de volume $V = 10 \text{ cm}^3$, on pèse et on calcule la masse selon la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m}{v} \dots\dots\dots \text{Équation IV-2}$$

Avec :

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

m : masse de l'échantillon (g) ;

v : volume de l'éprouvette (cm^3).

c. Potentiel d'hydrogène (pH)

Pour la mesure du pH des adsorbants, 3g des poudres sont placées dans un bécher, un volume d'eau distillé a été ajouté de façon à mouiller totalement le solide. On laisse le mélange en agitation pendant 15 min puis on mesure le pH de la solution surnageant [8].

d. Analyse granulométrique à diffraction laser (DL)

La diffraction laser est largement employée comme technique granulométrique pour des matériaux allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs millimètres. Cette technique est couverte par la norme **ISO 13320 (2009)**.

• Principes

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie. La taille des particules représente le diamètre de la sphère équivalente ayant le même volume que la particule.

e. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformés de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'adsorption ou d'émission dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle permet aussi d'identifier les groupements fonctionnels.

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type (JASCO FT/IR 4100) couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre [4000-400 cm^{-1}].

• Technique de préparation de l'échantillon solide (Pastille)

La préparation des pastilles se résume aux étapes suivantes :

- Pulvériser 1 à 3mg des adsorbants avec environ 300 mg de KBr (substance qui n'adsorbe pas dans le domaine considéré ; 4000-400 cm^{-1}), dans un mortier en agate, le tout et bien broyer jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.
- Remplir le moule de poudre, placer le piston et tourner quelques fois pour que la poudre soit bien répartie.
- Avant le pressage, évacuer le moule sous vide à environ 2 mbar (éliminer les bulles d'air), puis presser sous vide à haute pression.
- Interrompre le vide, aérer le moule, lâcher la pression et sortir la pastille du moule à l'aide du piston.

- Pour l'analyse, attacher la pastille au fixateur de l'appareil et la faire passer sous le faisceau.



Figure IV-4 : La préparation des pastilles

II. ETUDE DE L'ELIMINATION DU CHROME (VI) SUR POUUDRE DE COQUE D'ARACHIDE

Cette étude a été établie selon la présente norme internationale **ISO 11083 :1994** qui spécifie une méthode spectrométrique pour la détermination du chrome (VI) dans l'eau. La méthode est applicable à la détermination du chrome (VI) dissous dans les eaux dans l'intervalle de concentration de 0,05 mg / l à 3 mg / l. La plage d'application peut être étendue par dilution de l'échantillon.

1. Méthode d'adsorption du chrome (VI) en mode batch

La méthode d'adsorption du chrome (VI) en mode batch [9], utilisée pour la présente étude est décrite comme suit :

Une masse m d'adsorbant a été ajoutée à 250 ml de la solution de Cr (VI) d'une concentration initiale C_0 pour chacun des six béchers du jar-test à une température ambiante (figure IV-5). Le pH initial de la solution a été ajustée avec du HCl 0,1 N et du KOH 0,1 N. L'agitation était assuré à l'aide d'un jar-test réglé à 300rpm pour maintenir les particules adsorbantes en suspension, un prélèvement de 5ml a été fait chaque 20 min ; L'adsorbant et la solution ont été séparé par centrifugation.

Le filtrat a été recueilli dans une fiole de 50 ml et complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La concentration des ions Cr (VI) a été déterminée par l'ajout de 3ml de solution d'acide diphényle carbazide. L'absorbance a été enregistrée à 540 nm avec un Spectrophotomètre UV-vis.

La concentration du métal restant dans la solution a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage en prenant en charge le facteur de dilution.

Le pourcentage d'élimination du chrome R (%) a été calculé à partir de l'équation VI-3

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \dots\dots\dots \text{Équation VI-3}$$

Avec :

- C_0 : Concentration initiale en Cr (VI)
- C_t : Concentration a un temps t en Cr (VI)



Figure IV-5 : Essai d'adsorption du Cr (VI) dans un jar-test

2. Etude des paramètres influençant l'adsorption du chrome (VI) sur poudre de coques d'arachide

a. Effet de la taille des particules

L'adsorption de Cr (VI) sur la coque d'arachide a été étudiée à quatre tailles de particules, respectivement 1mm ; 500 ; 250 et 125 μ m [10] selon les conditions opératoires suivantes : une concentration en Cr (VI) de 10mg/L, une masse d'adsorbant de 2g et un pH initial de 5.4.

L'agitation a été assurée pendant 100 min avec une vitesse de 300 rpm à une température ambiante. Des prélèvements ont été effectués chaque 20 min.

b. Effet du pH

Il a été établi que le pH est l'un des plus importants paramètres affectant la capacité d'adsorption des ions de métaux lourds des solutions aqueuses [11].

Des séries d'expériences ont été menées dans la gamme de pH 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 selon les conditions opératoires suivantes : une concentration en Cr (VI) de 10mg/L et une masse d'adsorbant de 2g d'une granulométrie optimale de <125µm.

L'agitation a été assurée pendant 80 min avec une vitesse de 300 rpm à une température ambiante. Des prélèvements ont été effectués chaque 20 min.

c. Effet de la dose d'adsorbant

La concentration d'adsorbant est également considérée comme paramètre affectant significativement l'élimination des ions de métaux lourds en solution aqueuse [12].

Pour déterminer la dose optimale d'adsorbant, des essais ont été réalisés à des doses d'adsorbants variant entre 0,5 et 3,5 g de granulométrie de <125µm, selon les conditions opératoires suivantes : une concentration en Cr (VI) de 10mg/L et un pH de 1.5

L'agitation a été assurée pendant 80 min avec une vitesse de 300 rpm à une température ambiante. Des prélèvements ont été effectués chaque 20 min.

d. Effet de la concentration initiale de Cr (VI)

Parmi les paramètres d'adsorption qui sont efficaces sur le processus, la concentration initiale de la solution [13].

L'effet de la concentration initiale de Cr (VI) a été évalué dans une gamme de 20 à 70 mg/L ; selon les conditions opératoires suivantes : une dose optimale d'adsorbant de 2,5g de granulométrie de <125 µm et un pH de 1.5.

L'agitation a été assurée pendant 80 min avec une vitesse de 300 rpm à une température ambiante. Des prélèvements ont été effectués chaque 20 min.

e. Effet de l'agitation

Il a été prouvé que la vitesse d'agitation joue également un rôle important dans le transfert de la masse de chrome de la solution à la surface de l'adsorbant [13].

L'influence de l'agitation a été examinée à 100 rpm et 300 rpm selon les conditions opératoires suivantes : des concentrations initiales du Cr (VI) de 20, 40, 60 mg/L, une dose optimale d'adsorbant de 2,5 g de granulométrie de <125µm, et un pH a été ajusté à 1.5.

L'agitation a été assurée pendant 80 min avec une vitesse de 300 rpm à une température ambiante. Des prélèvements ont été effectués chaque 20 min.

3. Comparaison entre l'efficacité de charbon actif et non actif préparé à partir de poudre de coque d'arachide

L'efficacité de l'élimination du chrome (VI) sur de charbon actif C_A et non actifs C_{nA} préparés à partir de poudre de coque d'arachide a été évalué sur solution d'une concentration en chrome (VI) de 10mg/L et un pH initial de 5.4, avec des doses de 0.5g, 1g, 1.5g et 2g pour chacun des adsorbants : C_{nA} , C_A activé par KOH et C_A activé par H_3PO_4

L'agitation a été assuré pendant 80 min avec une vitesse de 300 rpm à une température ambiante. Des prélèvements ont été effectués chaque 20 min.

Liste des références bibliographiques

- [1]:Devarly Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistr characterization, Chemical Engineering Journal, Department of Chemical Engineering, Widya Mandala Surabaya Catholic University, Kalijudan 37, Surabaya 60114, Indonesia, 28 August 2007.
- [2]:Dimitrios Kalderis, Sophia Bethanis, Panagiota Paraskeva, Evan Diamadopoulos, Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention time, Bioresource Technology, 27 January 2008.
- [3]:Bamba D., Dongui B., Trokourey A., Robert D., Weber V.; J. Soc. Ouest-Afr. Chim (2008) 025, 45–54.
- [4]:Al-Othman, Z.A., Ali, R. and Naushad, M. (2012) Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, 184, 238– 247.
- [5]:DIAO, Y., WALAWENDER, W. P. et FAN, L. T., 2002. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. In : Bioresourcetechnology. 2002. Vol. 81, n° 1, pp. 45–52.
- [6]:V.K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak Biosorption of nickel onto treated alga (Oedogonium hatei): Application of isotherm and kinetic models.
- [7]:P. Lafrance et M. Mazet, 'Rétention de Substances Humiques sur Charbon Activé en Poudre, Etude de la Modification de Quelques Caractéristiques Physico-chimiques du Milieu lors de l'Adsorption', Revue Française des Sciences de l'Eau, N°5, pp. 291-310, 1986.
- [8]:S. Bouranene, Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne deTraitement des eaux, Annaba. Algérie. (2002).
- [9]:HuseyinDeveci et Yakup Kar 2013 Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis.
- [10]: F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane *September 2014* Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus).
- [11]: U.K. Garg, M.P. Kaur, V.K. Garg, D. Suda, Journal of Hazardous Materials 140 (2007) 60.
- [12]: S.R. Bai, T.E. Abraham, BioresourceTechnology 79 (2001).
- [13]: Z. Aksu, Separation and Purification Technology 21 (2002).
- [14]: L. Levankumar, V. Muthukumar, M.B. Gobinath;2009. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by Ocimum americanum L. seed pods.

CHAPITE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, il sera question de traité les résultats expérimentales de façon a donné des explications concrètes pour chaque résultat.

I. CARACTERISATION DES ADSORBANTS

1. Taux d'humidité

Les taux d'humidités des adsorbants étudiés sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau V-1 : Taux d'humidité

Echantillon	Poudre de coque d'arachide	Charbon actif
Humidité %	6%	0.7%

Ces résultats peuvent être liés aux conditions de stockage ou simplement à l'intensité du traitement thermique appliqué lors de leurs séchages.

2. Masse volumique apparente

Les masses volumiques apparentes des adsorbants étudiés sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau V-2 : Masse volumique apparente

Echantillon	Poudre de coque d'arachide	Charbon actif
Masse volumique g/cm³	0.25	0.46

Les résultats montrent que le charbon actif est devenu plus dense (0.46) cela peut être dû probablement à l'apparition des fonctions lors de l'activation chimique.

3. Potentiel d'hydrogène

Les potentiels d'hydrogène des adsorbants étudiés sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau V-3 : Potentiel d'hydrogène

Echantillon	Poudre de coque d'arachide	Charbon actif
pH	7.1	5

Les résultats de pH présentés dans le tableau précédent, révèlent que la poudre de coque d'arachide P_{AR} est de nature neutre (7.1).

Le pH de C_A est un peu acide (5) ; ceci peut être expliqué par le fait que la dégradation de la poudre de coque d'arachide lors de l'imprégnation mène à un produit de nature acide.

4. Analyse granulométrique à diffraction laser (DL)

Les résultats de l'analyse granulométrique de la poudre d'arachide et du charbon actif préparé à partir de cette dernière révèlent des granulométries homogènes avec des coefficients d'uniformité de 0.80 et 0.71 se plaçant dans l'intervalle $[36\mu\text{m} - 130\mu\text{m}]$ et $[35\mu\text{m} - 210\mu\text{m}]$.

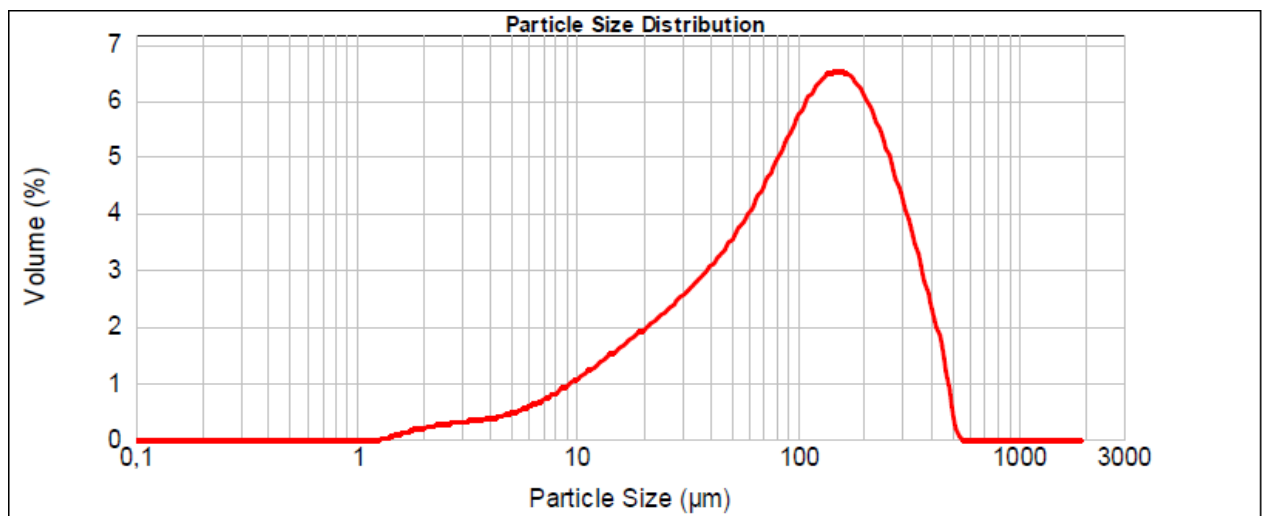


Figure V-1 : Répartition des particules de la poudre de coque d'arachide en fonction du diamètre.

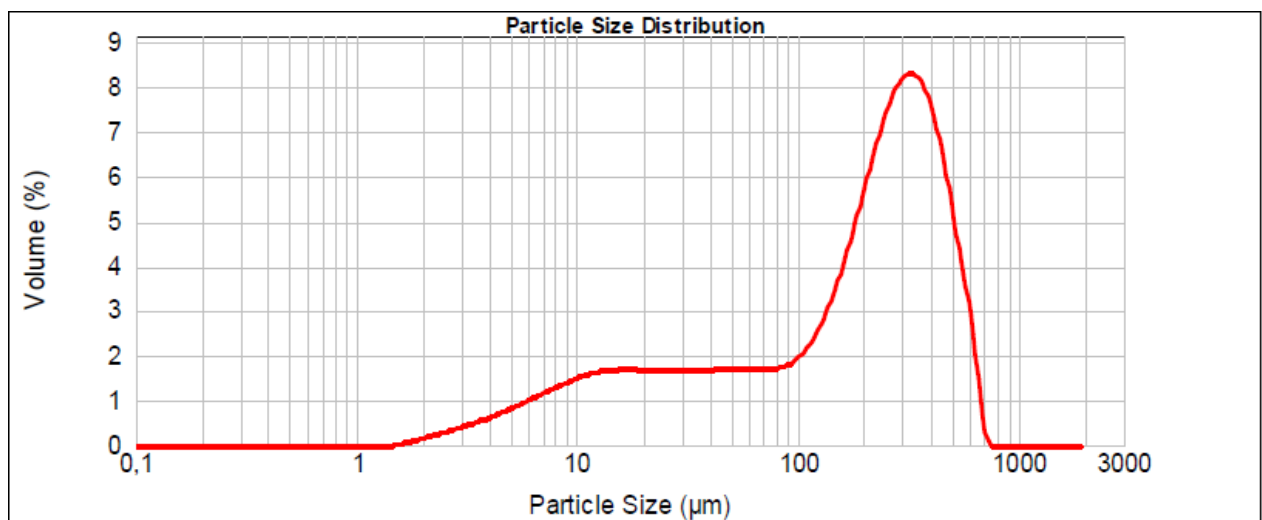


Figure V-2 : Répartition des particules de charbon actif en fonction du diamètre.

5. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (ITFR)

Les spectres d'analyses infrarouge des deux matériaux, la poudre de coque d'arachide et le charbon activé par H_3PO_4 , montrent l'existence d'une différence entre les groupements des deux adsorbants. Cela est due au fait que l'activation chimique a apporté une certaine modification sur la structure de la matière première qui est la poudre de coque d'arachide.

Tableau V-4 : Les résultats d'analyse par infrarouge

Matériaux	Longueur d'onde cm^{-1}	Fonction
Poudre de coque d'arachide	3069 cm^{-1}	Elongation =C-H aromatique noyée dans l'élongation C-H des aliphatiques Elongation =C-H alcènes noyée dans l'élongation C-H des aliphatiques Elongation O-H des acides carboxylique due aux liaisons hydrogènes
	2360 cm^{-1}	Elongation -C≡C- absente pour les alcynes disubstitués symétriquement Bande très sensible au moment dipolaire et peut être d'intensité très faible
	1638 cm^{-1}	Elongation >C=C< aromatique
	1083 cm^{-1}	Elongation C-O intense
	663 cm^{-1}	Bonde de déformation des alcynes vrais ≡C-H
Charbon actif	3035 cm^{-1}	Elongation =C-H aromatique noyée dans l'élongation C-H des aliphatiques Elongation =C-H alcènes noyée dans l'élongation C-H des aliphatiques Elongation O-H des acides carboxylique due aux liaisons hydrogènes
	2360 cm^{-1}	Elongation -C≡C- absente pour les alcynes disubstitués symétriquement Bande très sensible au moment dipolaire et peut être d'intensité très faible
	671 cm^{-1}	Bonde de déformation des alcynes vrais ≡C-H

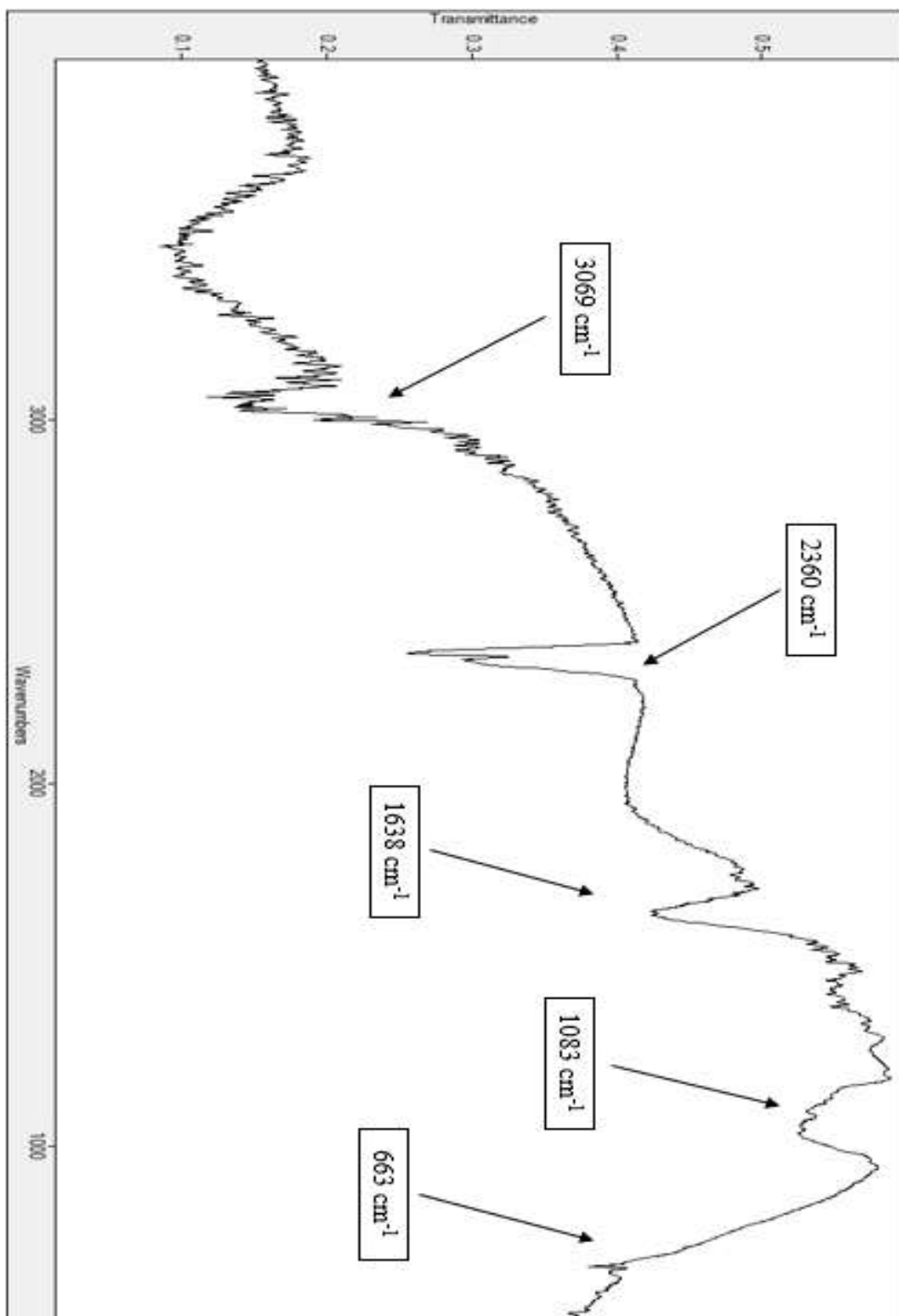


Figure V-3 : Spectres infrarouges de la poudre de coque d'arachide.

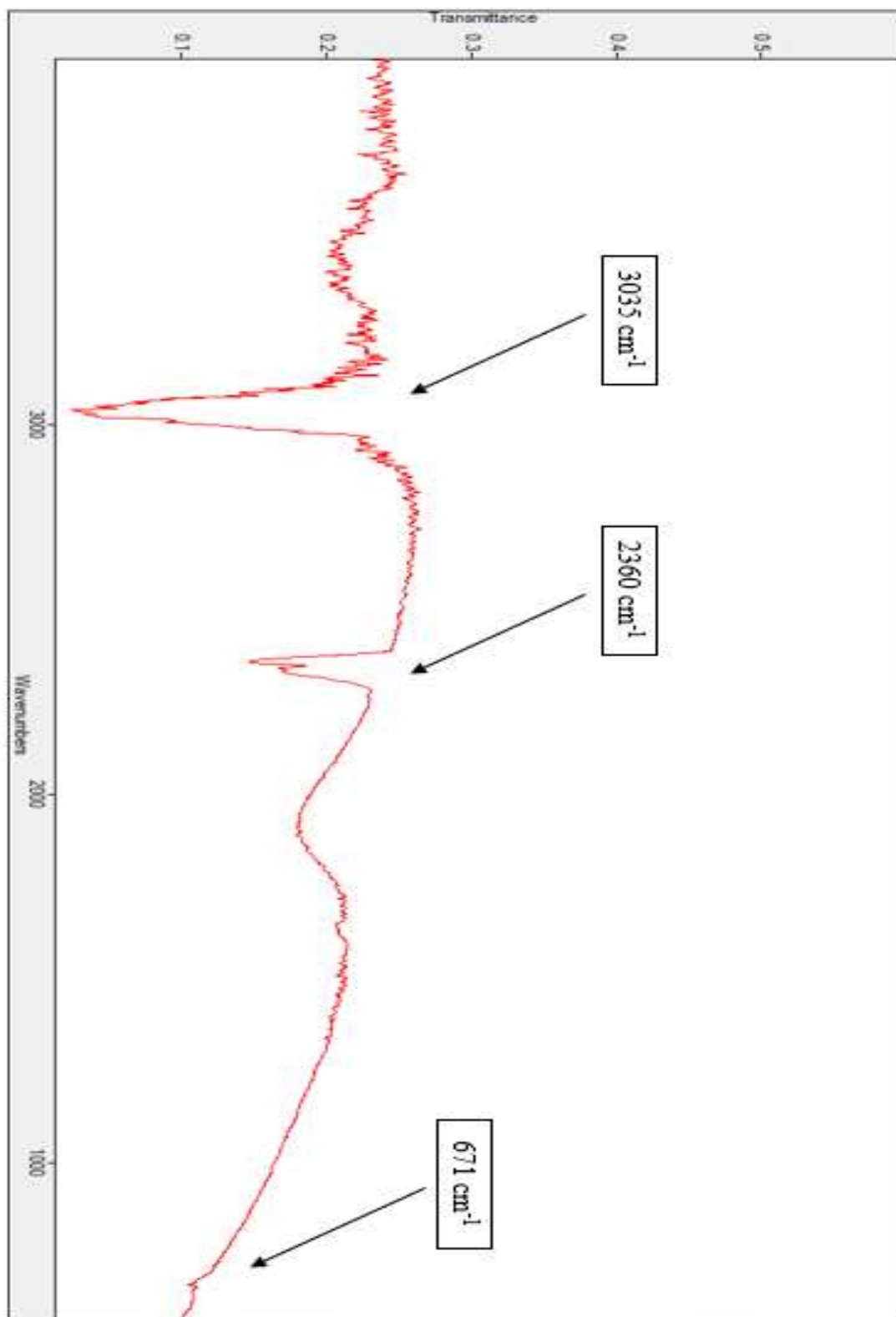


Figure V-4 : Spectres infrarouges du charbon actif

II. ETUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION DU CHROME (VI) SUR POUDRE DE COQUE D'ARACHIDE

1. Effet de la taille des particules

L'adsorption de Cr (VI) sur poudre de coque d'arachide a été étudiée pour quatre différentes granulométries de particules, respectivement 1mm ; 500 ; 250 et 125 μ m comme le montre la figure V-5 ci-dessous. Il a été trouvé que la capacité d'adsorption augmente avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la surface avec la diminution de la taille. Par ailleurs une granulométrie très faible des particules peut empêcher la pénétration des ions Cr (VI) des pores intérieurs des particules [1].

Dans notre étude, la taille des particules <125 μ m montre une capacité d'adsorption maximale.

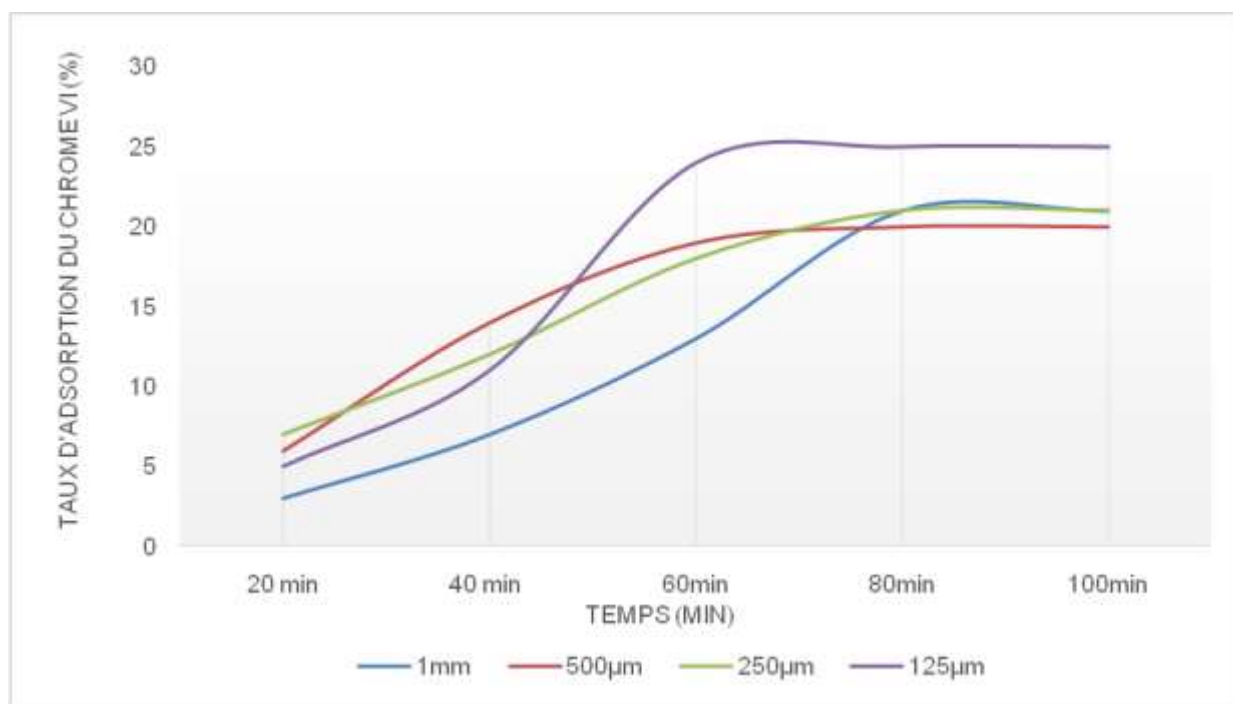


Figure V-5 : L'influence de la taille des particules sur le taux d'adsorption du Cr (VI) ($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5.4$, $Q_{\text{PAR}} = 2\text{g}$, vitesse d'agitation = 300rpm)

2. Effet du pH

L'élimination de Cr (VI) sur poudre de coque d'arachide de taille <125 μ m a été évalué à différentes valeurs de pH, l'efficacité de l'adsorption était comme le montre la figure (V-6) de 99%, % et 98% pour les valeurs de pH 1.5 et 2 respectivement. Ce rendement diminue à 59% avec l'augmentation du pH de la solution de Cr (VI) à 3. Cette efficacité continue de diminuer avec l'augmentation du pH.

L'élimination optimale a eu lieu à une plage de pH de 1.5 à 2. Selon McKay et al (1980) et Hamadi et al (2001), cela peut être expliqué par le fait que le Cr (VI) existe sous différentes formes telles que H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ en solution aqueuse et la stabilité de ces formes dépend du pH du système. La forme active de Cr (VI) adsorbée sur l'adsorbant est $HCrO_4^-$. Cette forme est stable à une plage de pH seulement inférieure, ce qui conduit à une absorption élevée de chrome. Mais la concentration de cette forme diminue quand il y a une augmentation du pH. Par conséquent, l'absorption de chrome à pH plus élevé diminue [2,3].

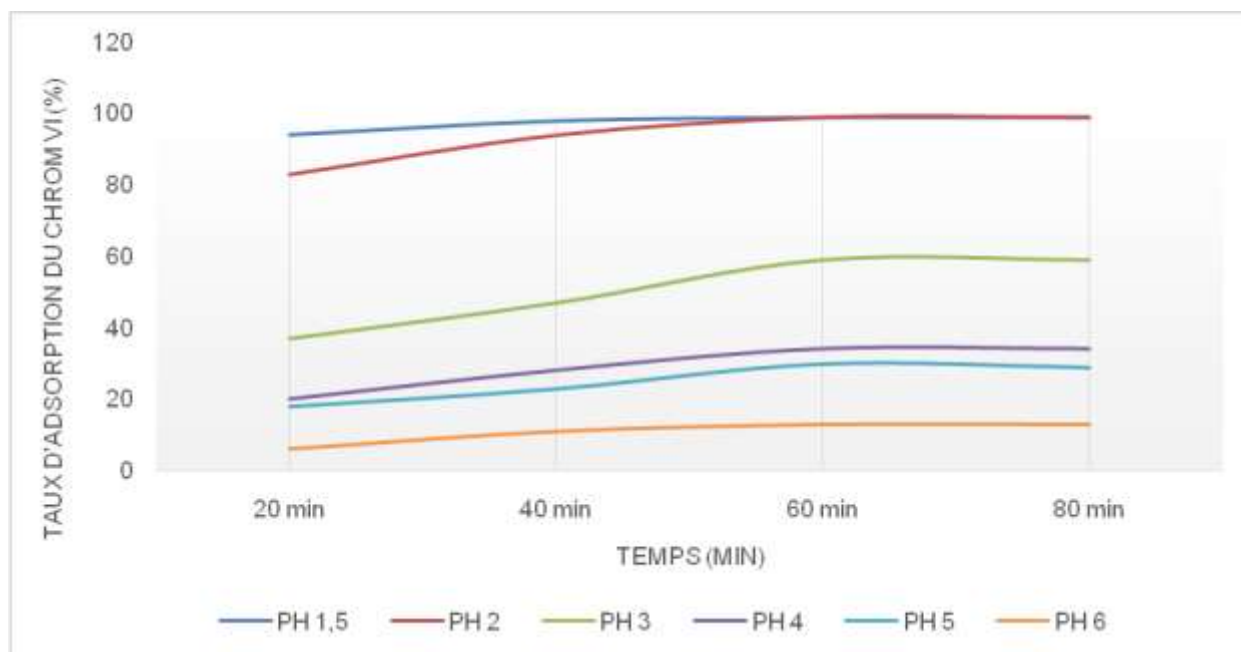


Figure V-6 : L'influence du pH sur le taux d'adsorption du Cr (VI)

($C_0 = 10\text{mg/L}$, $Q_{PAR} = 2\text{g}$, vitesse d'agitation = 300rpm)

3. Effet de la dose de l'adsorbant

Les effets de la dose d'adsorbant sur la quantité de chrome (VI) adsorbée ont été évalués en variant les quantités de la poudre de coque d'arachide ajouté à chaque fois. L'étendue de l'élimination du Cr (VI) comme le montre la figure (V-7) s'est révélée être de 77% pour 0,5 g d'adsorbant à 95%, 98% pour 1 et 1.5 g d'adsorbant respectivement. Cette élimination a atteint les 99% et 99.8% pour 2 et 2.5 g d'adsorbant respectivement. Au-delà de 2.5g d'adsorbant, le taux d'élimination du chrome (VI) se maintient à 99.8%, Cela peut être expliqué comme suit :

À faible dose, tous les types de sites sont entièrement exposés et la surface d'adsorption est saturée plus rapidement, ce qui montre que la quantité du Cr (VI) adsorbé à l'équilibre plus élevée.

À une dose d'adsorbant plus élevée, une augmentation de surface d'adsorbant et disponibilité de plus de sites d'adsorption est généré ; Cependant, ce qui entraîne une valeur de q_e plus faible [4,5]. Ainsi, une dose optimale moyenne de 2.5 g est choisie pour le reste des essais.

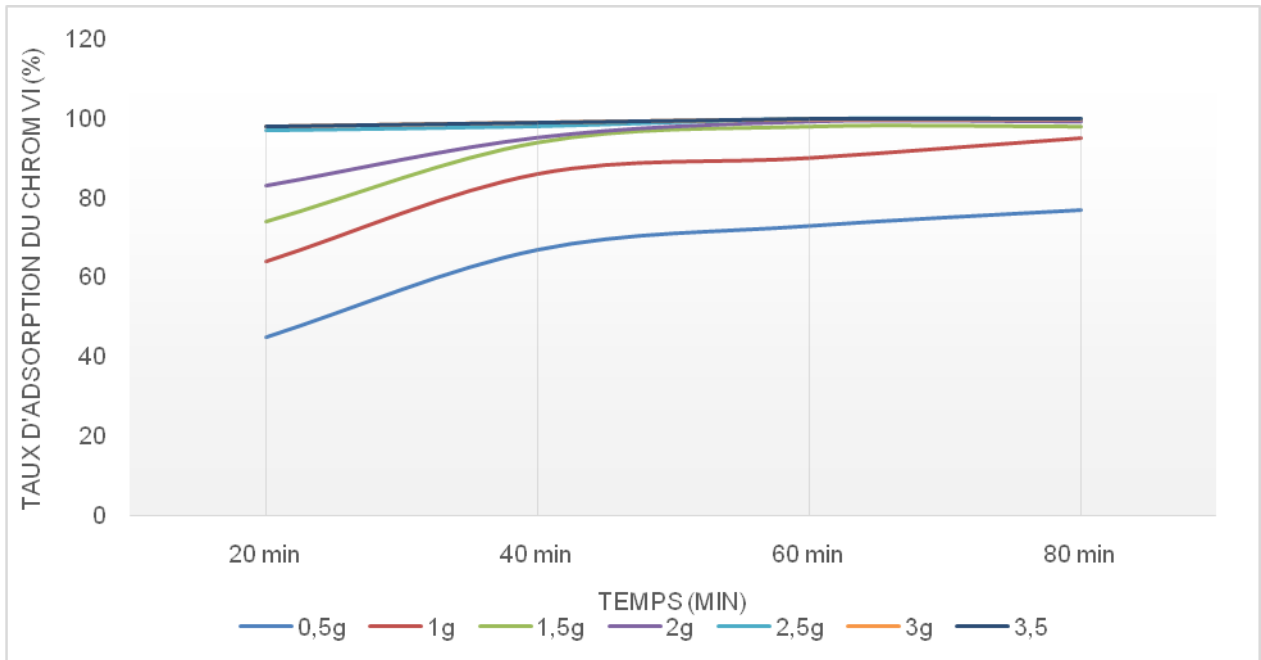


Figure V-7 : L'influence de la dose d'adsorbant sur le taux d'adsorption du Cr (VI) ($C_0= 10\text{mg/L}$, $\text{pH}= 1.5$, vitesse d'agitation= 300rpm)

4. Effet de la concentration initiale du Cr (VI)

L'influence de la concentration initiale du Cr (VI) a été évalué à des concertations couvrants la gamme (10mg/L-70mg/L) les résultats sont présenté dans la figure ci-dessous.

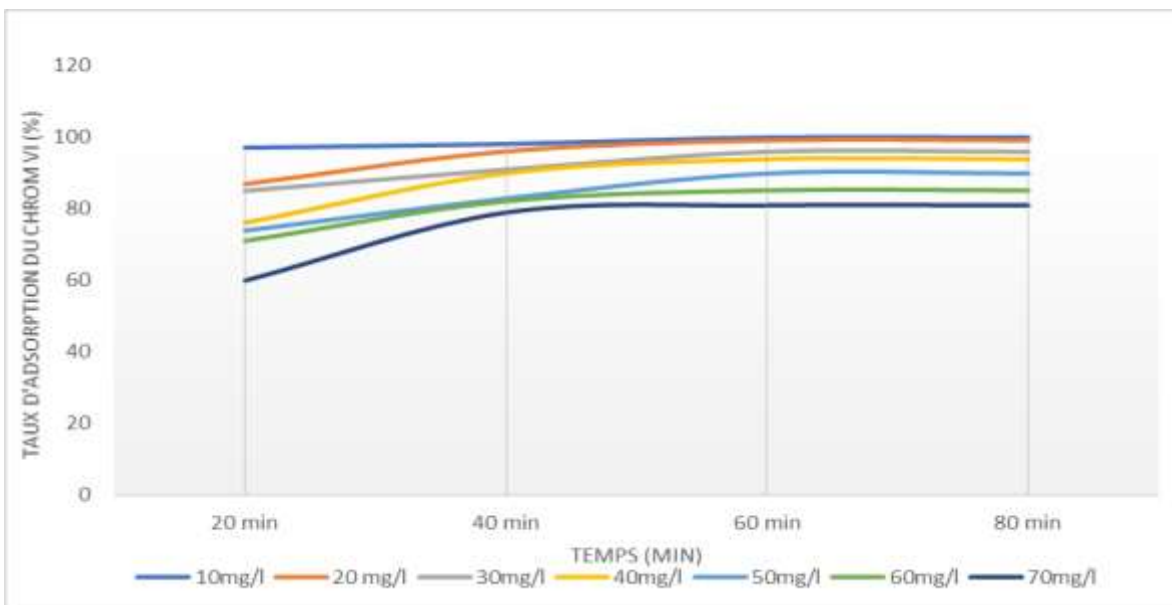


Figure V-8 : L'influence de la Concentration initiale du Cr (VI) sur le taux d'adsorption

($\text{pH}= 1.5$, $Q_{\text{PAR}}= 2.5\text{g}$, vitesse d'agitation= 300rpm)

L'élimination de Cr (VI) a été jugée dépendante de la concentration. La quantité de Cr (VI) adsorbée, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. En outre, l'adsorption était rapide dans les premiers stades, puis se trouve progressivement diminué et est devenu presque constant après un temps d'équilibre de 40min.

À de faibles concentrations, le rapport entre la surface disponible et la concentration initiale de Cr (VI) était plus grande, de sorte que l'enlèvement est devenu indépendant de la concentration initiale. Cependant, dans le cas de concentrations plus élevées, ce rapport était faible. Le pourcentage de retrait dépendait alors de la concentration initiale [6].

La figure V-9 montre l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale du chrome.

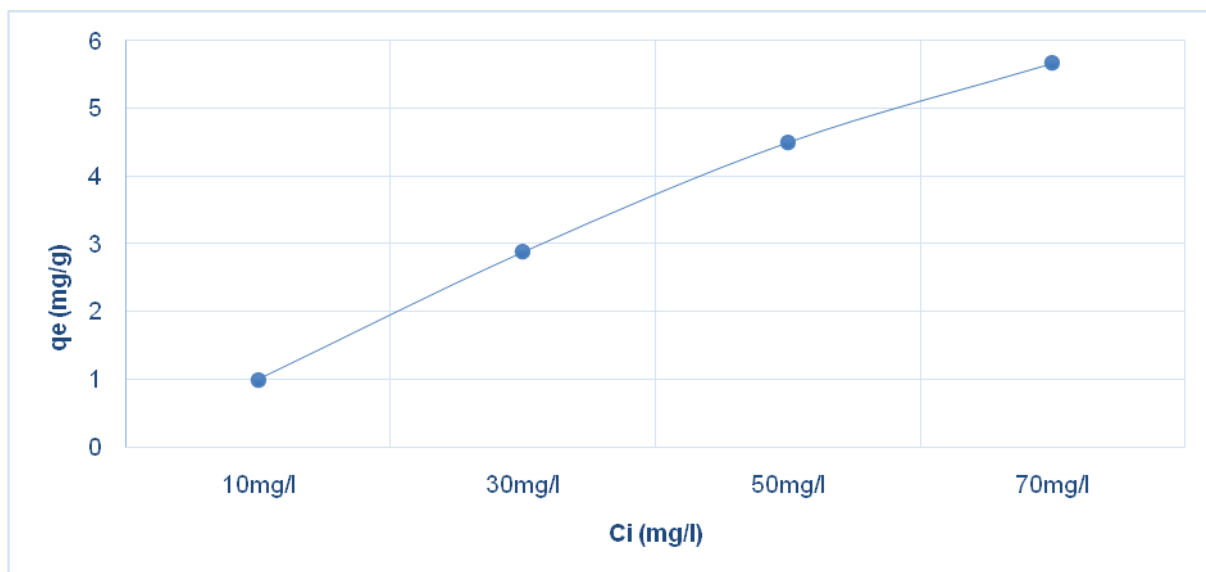


Figure V0-9 : Quantité du Cr (VI) adsorbé à l'équilibre en fonction de sa concentration initiale

5. Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'élimination du chrome a été démontré par la variation de la vitesse d'agitation et de la concentration initiale du Cr (VI) les résultats sont montrés sur les figures ci-dessous.

Lorsque la vitesse était de 100 rpm pour des concentrations de Cr VI de 20,40 et 60mg/L, l'efficacité d'élimination du chrome a atteint les 98%,90% et 80.6% respectivement. Ces valeurs on augmente jusqu'à 99.8%,94% et 85% en augmentant la vitesse à 300 rpm. Cela peut être dû au fait qu'une vitesse plus élevée, permet d'augmenter la probabilité de contact entre les ions du Cr (VI) est les particules, l'influence d'une grande vitesse peut être généré négative en perturbant la fixation des ions sur les particules comme elle peut rendre le processus d'adsorption hautement réversible. Ainsi, les ions adsorbés seront désorbés

immédiatement, ce qui diminue le taux net d'adsorption des ions chrome sur la surface de l'adsorbant.

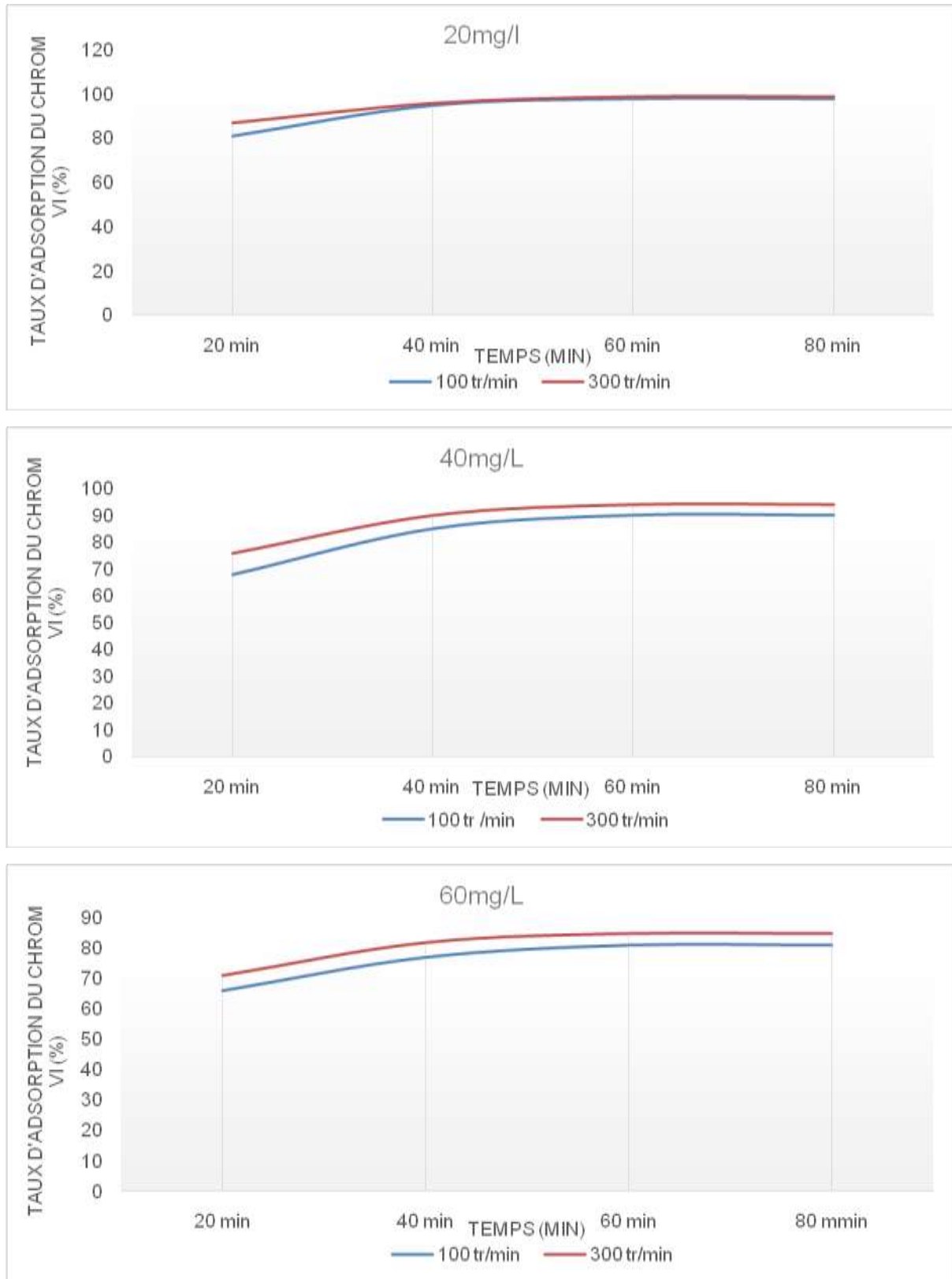


Figure V-10 : l'influence de la vitesse d'agitation sur le taux d'adsorption du Cr (VI) (C₀= 20, 40 et 60 mg/L, pH= 1.5, Q_{PAR}= 2.5g, vitesse d'agitation= 100 et 300 rpm)

III. COMPARAISON ENTRE L'EFFICACITE DE CHARBON ACTIF ET NON ACTIF PREPARE A PARTIR DE POUDRE DE COQUE D'ARACHIDE

Pour comparer l'efficacité de l'élimination du Cr (VI) sur les différents charbons préparés à partir de coque d'arachide, les rendements d'élimination de ces derniers ont été examinés dans les mêmes conditions expérimentales (figures V-11, V-12 et V-13)

Les résultats montrent que le charbon activé par H_3PO_4 est nettement meilleur que celui activé par KOH et au charbon non activé.

Les études ont montré que le KOH produit uniquement un élargissement de la largeur des micropores, et le H_3PO_4 conduit à une répartition plus hétérogène de la taille des pores. L'activation à partir de H_3PO_4 met en évidence un double effet de ce composé. Il agit d'une part comme un catalyseur acide qui est connu pour favoriser les réactions de dépolymérisation des macromolécules qui constituent la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) tout en favorisant la formation de réticulation à travers des réactions de déshydratation, cyclisation et condensation [7]. D'autre part, H_3PO_4 est connu pour favoriser la formation de ponts phosphates et polyphosphates qui connectent et réticulent les fragments issus des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique. Il en résulte que l'addition (ou l'insertion) de groupes phosphates conduit à un processus de dilatation de la chaîne carbonée qui après l'élimination de l'acide, laisse la matrice dans un état développé avec une structure poreuse accessible [7]. Ce phénomène produit fortement un mélange de micropore et de mésopore [8].

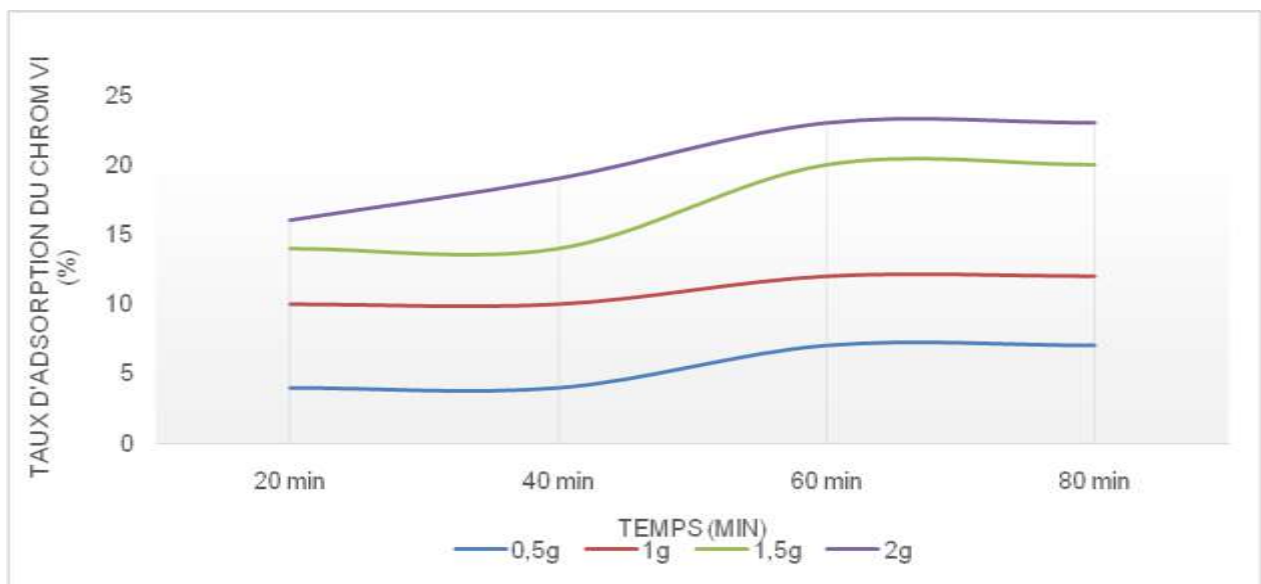


Figure V-11 : Taux d'élimination du Cr (VI) sur charbon non actif
($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5.4$, vitesse d'agitation = 300rpm)

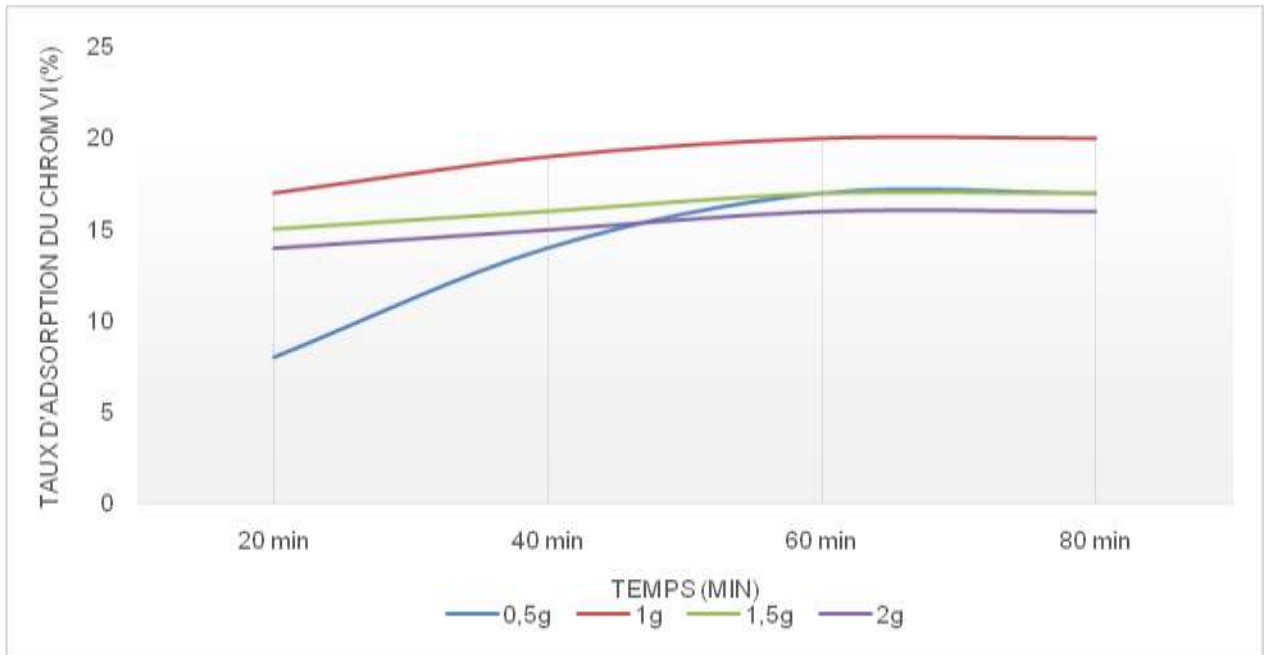


Figure V-12 : Taux d'élimination du Cr (VI) sur charbon activé par KOH
($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5.4$, vitesse d'agitation = 300rpm)

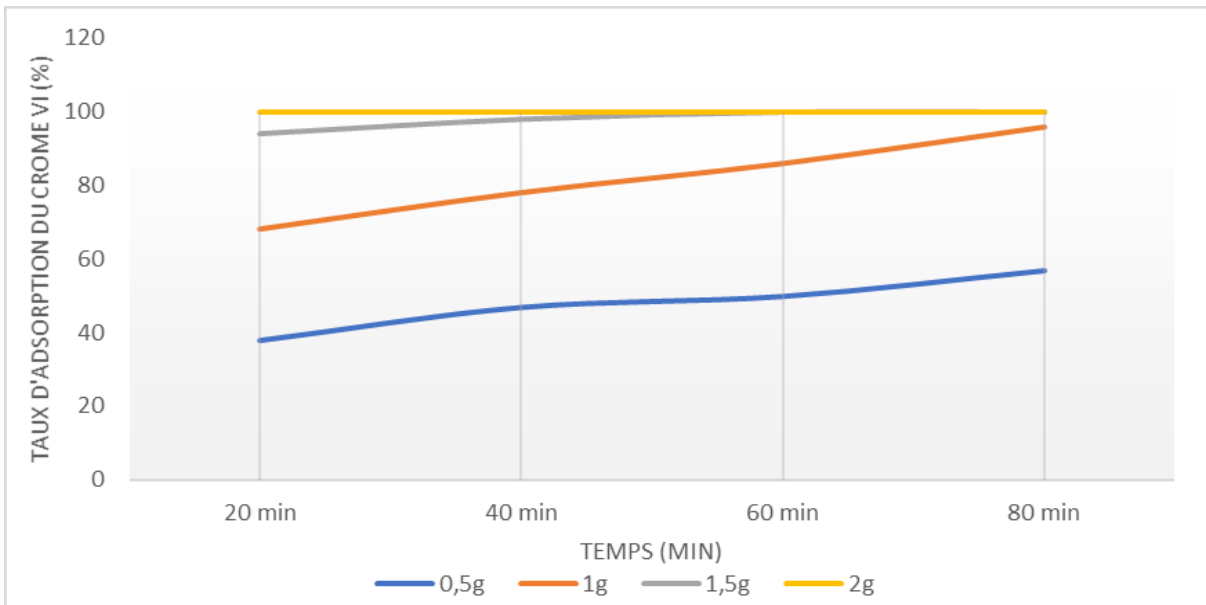


Figure V-13 : Taux d'élimination du Cr (VI) sur charbon activé par H_3PO_4
($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5.4$, vitesse d'agitation = 300rpm)

IV. MODELISATION DES ISOTHERMES ET DE LA CINETIQUE D'ADOPTION

A. Les isothermes d'adsorption (équilibre d'adsorption)

La modélisation des résultats expérimentales montre que la variation du rapport q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e donne une courbe de concavité tournée vers le bas ce qui la rend compatible avec l'isotherme "type L" (Langmuir normal) (figure V-14). Ce résultat peut être expliqué par l'existence de faibles interactions latérales entre les ions de chrome (VI) du aux faibles concentrations utilisées au départ (10-80 ppm).

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

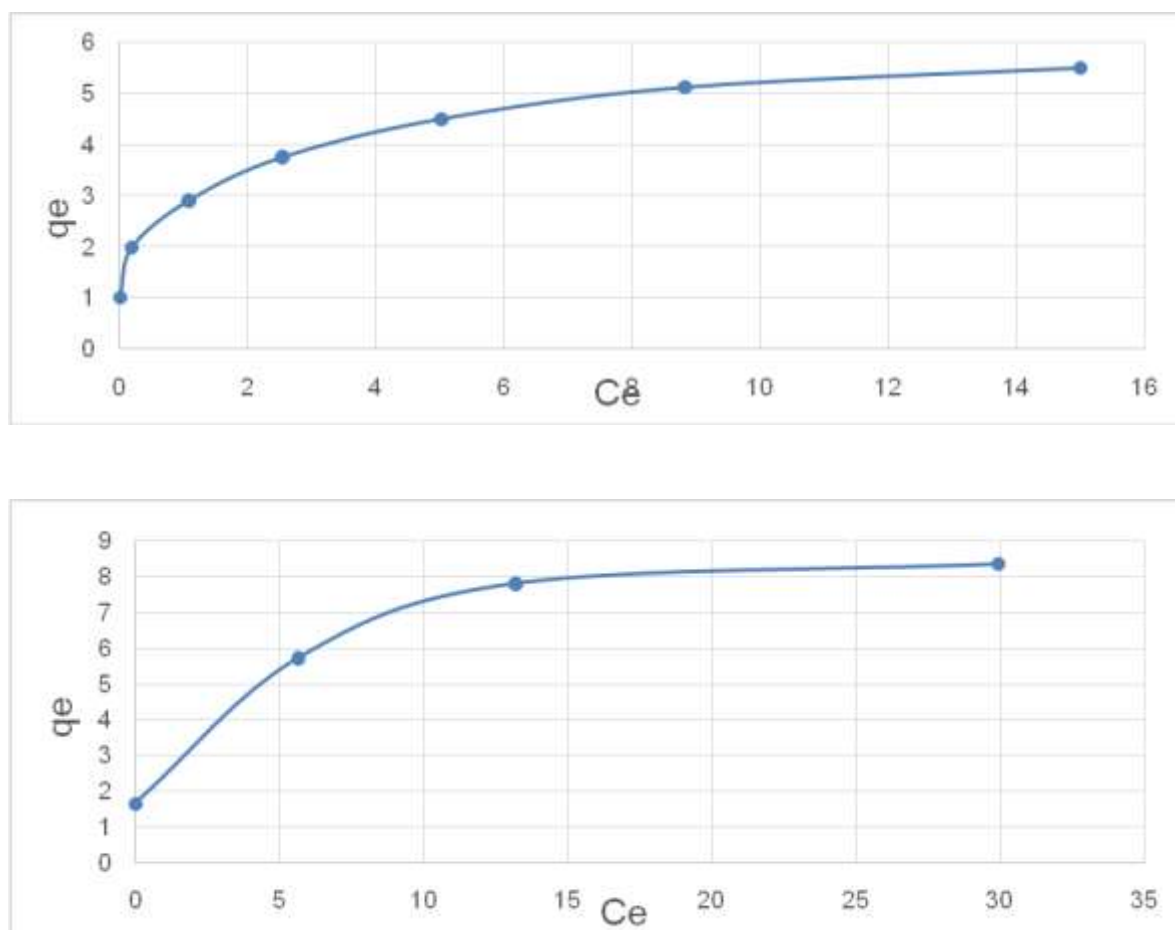


Figure V-14 : Isotherme d'adsorption du Cr (VI) sur poudre de coque d'arachide et charbon actif.

1. Modèle de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{bC_e q_{max}}$$

Avec : **b** : constante d'équilibre de Langmuir K_L

q_{max}: Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir, En traçant $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ un droit de pente $\frac{1}{bq_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}}$.

Les résultats obtenus selon le modèle de Langmuir sont représentés dans les graphes ci-dessous :

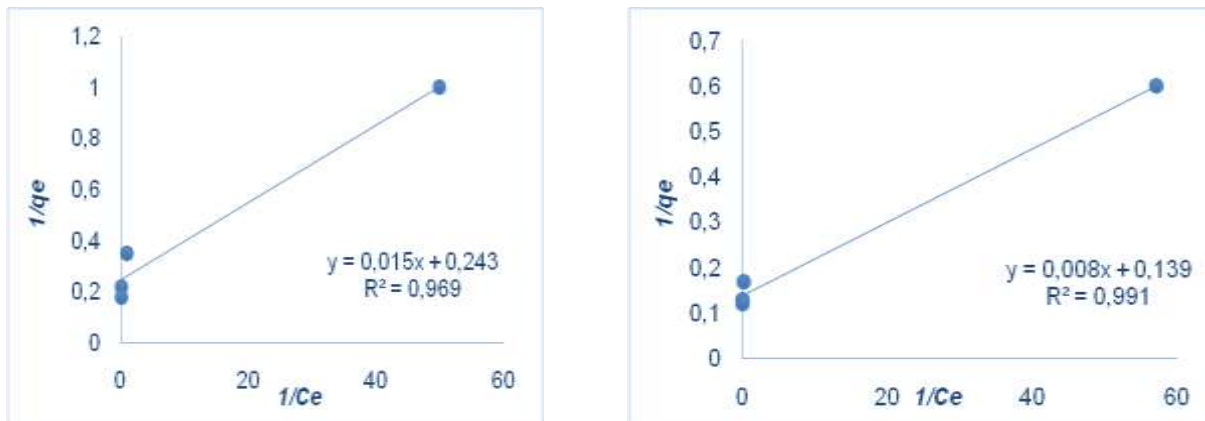


Figure V-15 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir pour différent adsorbant (PAR, CA)

Les paramètres de Langmuir sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V-5 : Les paramètres de Langmuir

Echantillons	R ²	Q _{max}	b	R _L (C ₀ =50mg/L)
PAR	0.9695	4.11	16	0.0013
CA	0.9916	7.18	17.2	0.0012

2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

- Avec K_f et n des constantes

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous devons obtenir, en traçant $\ln q_e = f(\ln C_e)$, une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée a l'origine $\ln K_f$

Les résultats obtenus selon le modèle de Freundlich sont représentés dans les graphes ci-dessous :

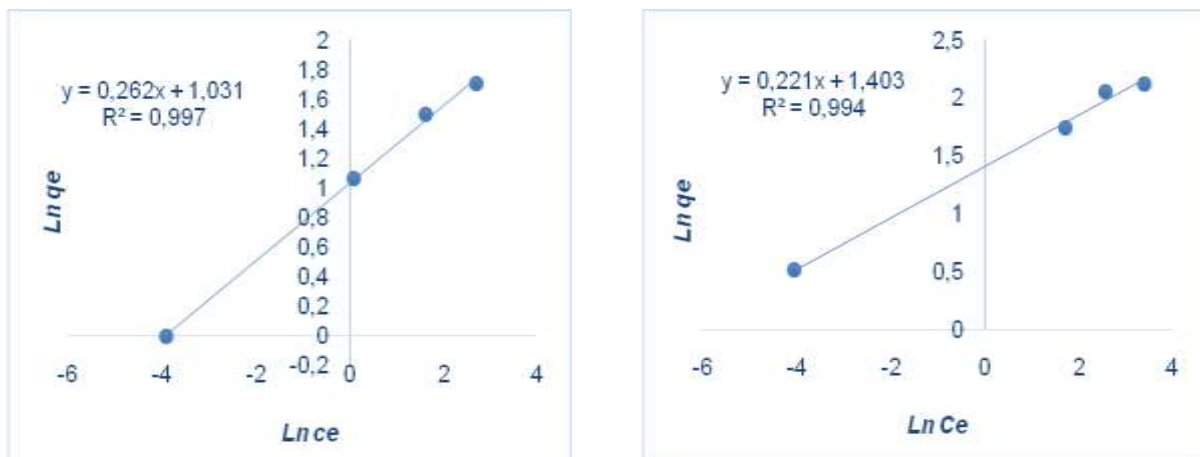


Figure V-16 : Les isothermes d'adsorption de Freundlich pour diffèrent adsorbant (P_{AR} , C_A)

Les paramètres de Freundlich sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V-6 Les paramètres de Freundlich

Echantillons	R ²	1/n	K _f (mg/g)
P _{AR}	0.9977	0.2622	2.81
C _A	0.9942	0.2211	4.07

La comparaison des paramètres équationnels apparaissant dans les figures V-15 et V-16 représentant les modèles de Langmuir et de Freundlich, nous donne une estimation de la compatibilité de l'isotherme d'adsorption des ions chrome (VI) sur poudre de coque d'arachide et charbon actif avec ces modèles.

Ces modèles prévoient une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées. Dans le cas de Langmuir, ces sites sont énergétiquement équivalents, dans le cas de Freundlich il y a coexistence de sites d'énergies différentes, distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption [9].

Les paramètres équationnels des deux modèles ainsi que les coefficients de corrélation sont représenté dans les tableaux V-4 et V-5 ; La capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir est égale à 4.11 et 7.18 mg/g sur poudre de coque d'arachide et charbon actif tandis que l'intensité d'adsorption (1/n) calculée à partir de l'équation de Freundlich est égale à 0.2622, 0.2211, ce qui justifie le type d'isotherme trouvé [10].

B. Cinétique d'adsorption

1. Modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être représenté par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Avec, q_e et qt les quantités du Cr (VI) adsorbé (mg g⁻¹) au moment de l'équilibre et à tout instant du temps, t , respectivement, et k_1 (L min⁻¹) la constante de vitesse du pseudo premier ordre de Lagergren

Si la relation de Lagergren est vérifiée en portant $\ln(q_e - qt)$ en fonction du temps nous devons obtenir une droite de pente $-k_1$ et d'origine $\ln q_e$.

Les résultats obtenus le modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren sont représenté dans les graphes ci-dessous :

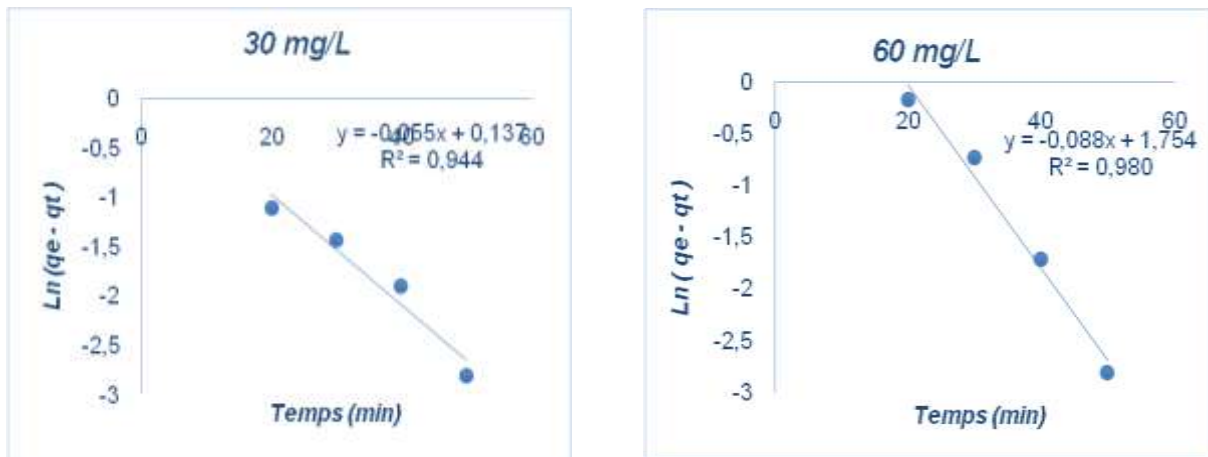


Figure V-17 : Les modèle cinétique d'adsorption de Lagergren du pseudo1er ordre pour poudre de coque d'arachide ($C_0 = 30$ et 60 mg/L)

Les paramètres de Lagergren sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V-7 : Les paramètres de pseudo premier ordre de Lagergren (P_{AR})

P_{AR}	R^2	K_l	Q_e
30 mg/l	0.9445	0.0557	1.1468
60 mg/l	0.9805	0.0888	5.7822

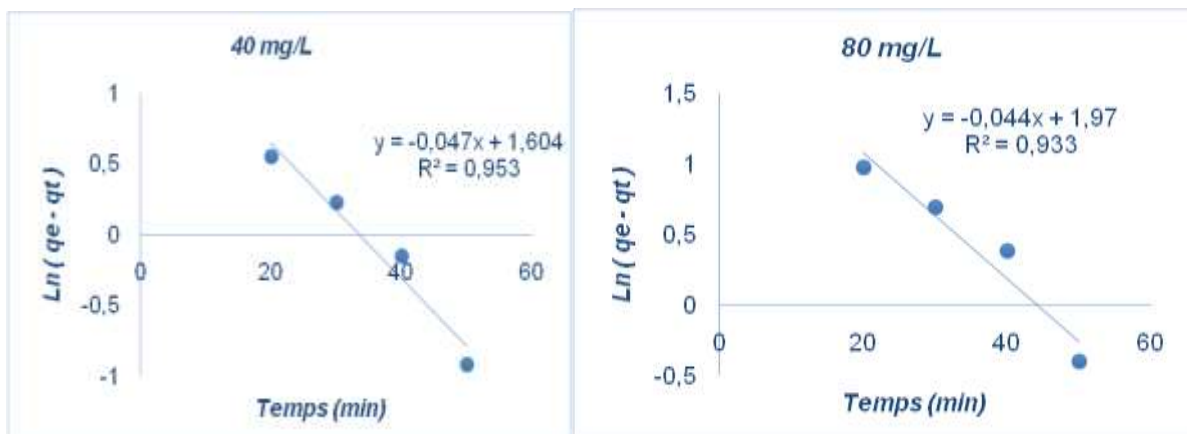


Figure V-18 : Les modèle cinétique d'adsorption de Lagergren du pseudo1er ordre pour charbon actif ($C_0 = 40$ et 80 mg/L)

Les paramètres de Lagergren sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V-8 : Les paramètres de pseudo premier ordre de Lagergren (C_A)

C_A	R^2	K_l	q_e
40 mg/l	0.9534	0.0479	4.9729
80mg/l	0.9338	0.0445	7.1706

2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre peut être décrit par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Avec, k_2 (mg g⁻¹ min⁻¹) constante de vitesse du pseudo second ordre de Lagergren

Si cette équation est vérifiée en portant en fonction du temps nous devons obtenir une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'origine égale à $\frac{1}{k_2 q_e^2}$

Les résultats obtenus le modèle cinétique du pseudo second ordre de Lagergren sont représenté dans les graphes ci-dessous :

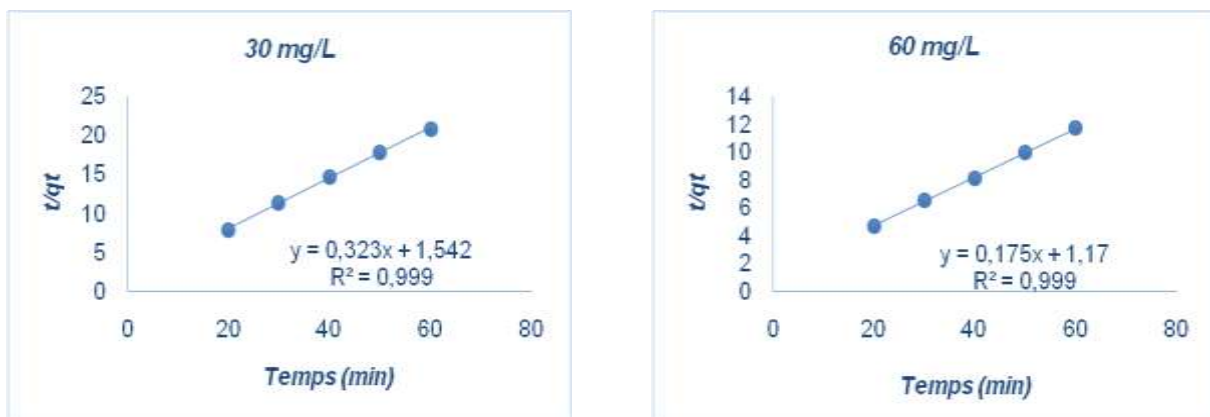


Figure V-19 : Les modèle cinétique d'adsorption de Lagergren du pseudo second ordre pour poudre de coque d'arachide ($C_0 = 30$ et 60 mg/L)

Les paramètres de Lagergren sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V-9 : Les paramètres de pseudo second ordre de Lagergren (P_{AR})

P_{AR}	R^2	q_e	K_2
30mg/l	0.991	3.0769	0.0694
60mg/l	0.997	5.6915	0.0264

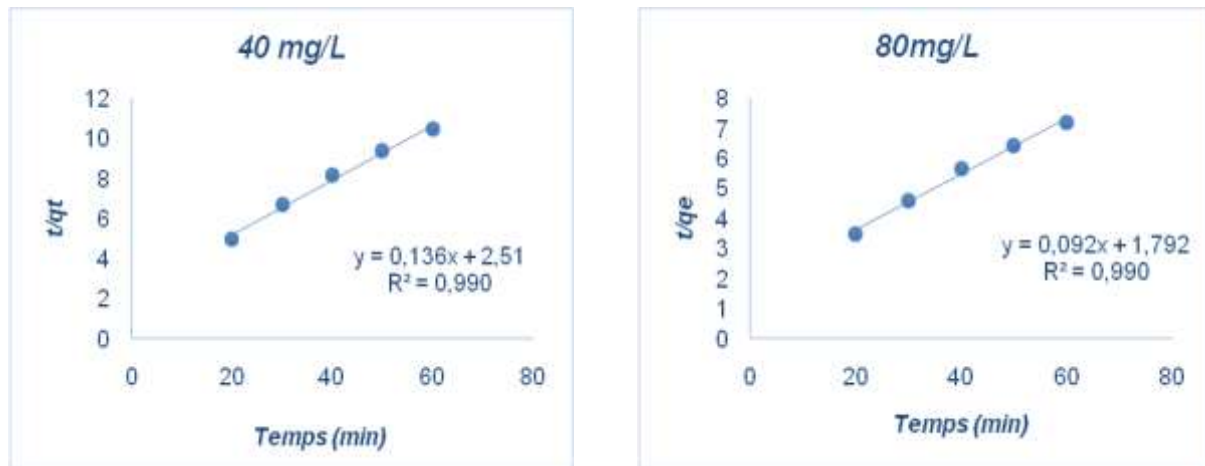


Figure V-20 : Les modèle cinétique d'adsorption de Lagergren du pseudo second ordre pour charbon actif ($C_0 = 40$ et 80 mg/L)

Les paramètres de Lagergren sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V-10 : Les paramètres de pseudo second ordre de Lagergren (C_A)

C_A	R^2	Q_e	K_2
40 mg/l	0.9904	7.35	0.0074
80 mg/l	0.9904	10.81	0.0048

D'après les résultats obtenus, suit à la comparaison entre les deux modèles de Lagergren pour les deux adsorbants nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par ces modèles ne présentent pas une grande différence cependant le model de pseudo second ordre est légèrement meilleure que celui du pseudo premier ordre ; Donc, nous conclurons, que l'adsorption du chrome (VI), sur la poudre de coque d'arachide et le charbon préparer à partir de cette dernière, s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2 plutôt que de l'ordre 1.

V. Comparaison des performances des adsorbants

1. Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption (q_{max}) du chrome (VI) obtenus dans différentes études

La capacité maximale d'adsorption (q_{max}) des deux adsorbants (P_{AR} , C_A) utilisés dans la présente étude a été comparée aux capacités d'adsorbants citées par la littérature.

Le tableau (V-11) montre que les résultats obtenus par la présente étude sont très satisfaisants et comparables aux autres résultats obtenus dans la littérature.

Les différences observées dans les capacités d'adsorption des ions du Cr (VI) peuvent être attribuées aux pH de la solution et aux propriétés de l'adsorbant telles que la structure et les groupements fonctionnels de ces derniers

Tableau V-11 : Comparaison entre la capacité maximale d'adsorption (q_{max}) du chrome (VI) obtenus dans différentes études

Adsorbant	Q_{max}	pH	Références
CA (Coque de jatropha)	11.75	2	[11]
Argile épuisée activée	1.42	2	[12]
Canne à sucre	13.4	2	[13]
Poudre de la coque d'arachide	4.11	1.5	Présente étude
CA (Poudre e la coque d'arachide) activé par H_3PO_4	7.18	5.4	Présente étude
Epis de Mais	3	2	[11]
Coque d'arachide	4.32	4	[14]
Boue rouge	1.60	5.2	[15]
Clinoptilolite	2.40	4	[16]
Sciure de coque de noix de coco	3.46	3	[17]
Sciure de cocotier	3.30	6	[18]

2. Comparaison entre les taux d'adsorption (%) et les capacités d'adsorption (q_e) des deux adsorbants (P_{AR} , C_A) avec une estimation approximative des coûts de revient des deux processus

La figure V-12 représente une comparaison entre les taux d'adsorptions et les capacités d'adsorptions du P_{AR} et C_A , la comparaison montre une approximation entre les résultats des deux adsorbants. Cependant la capacité d'adsorption du C_A est légèrement supérieure à celle du P_{AR} , cela peut être liée à la libération de nouveaux sites d'adsorption lors l'activation chimique

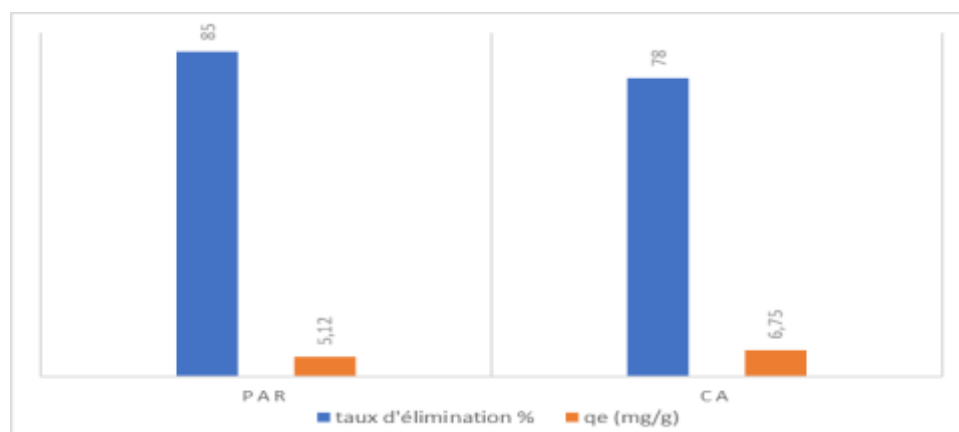


Figure V-21 : Comparaison entre les taux d'élimination du chrome (%) et les capacités d'adsorptions (q_e) des deux adsorbants (P_{AR} , C_A)

P_{AR} ($C_0=60\text{mg/L}$, $\text{pH} = 1.5$ et une dose d'adsorbant = 2.5g)

C_A ($C_0=60\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5.4$ et une dose d'adsorbant = 1.5 g)

Le tableau V-21 donne une estimation approximative des coûts de procédé d'élimination du Cr (VI) sur poudre de coque d'arachide et sur charbon actif, La comparaison des coûts a démontré des dépenses plus importantes pour le procédé d'élimination sur charbon activé par H_3PO_4 que celui sur la poudre de coque d'arachide.

Tableau V-12 : Estimation approximative des coûts de préparation des adsorbants

Poudre de coque d'arachide (Q=2.5g)	Charbon activé par H_3PO_4 (Q=1.5g)
Acidification de la solution par l'acide Chlorhydrique ($V_{\text{HCL}}=3\text{mL}$, 0.1N)	/
/	Imprégnation chimique par l'acide orthophosphorique ($V_{\text{H}_3\text{PO}_4}=10\text{mL}$, 0.1N)
/	Carbonisation thermique ($T=500^\circ\text{C}$, $t=1\text{h}$)

Liste des références bibliographiques

- [1]: G. McKay, M.S. Otterburn, A.G. Sweeny, *Water Res.* 14 (1980) 21–27.
- [2]: N.K. Hamadi, X.D. Chen, M.M. Farid, M.G.Q. Lu, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chem. Eng. J.* 84 (2001) 95–105.
- [3]: V. Sarin, K.K. Pant, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 15–20.
- [4]: D. Park, Y.S. Yun, J.M. Park, *Process. Biochem.* 40 (2005) 2559–2565.
- [5]: M. Kobya, *Adsorpt. Sci. Technol.* 22 (2004) 51–64.
- [6]: C. Namasivayam, D. Sangeetha, Recycling of agricultural solid waste coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 449–452
- [7]: Jagtoyen, M. and F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 1998. 36(7-8): p. 1085-1097.
- [8]: Prauchner, M.J. and F. Rodríguez-Reinoso, Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, (2012) p :163-171.
- [9]: M. L. Sekirifa, M. Hadj -Mahammed, Etude comparative de la capacité absorbante d'un charbon actif issue de noyau de dattes et un charbon actif commercial, *Laboratoire d'analyses physico-chimiques Université de Ouargla, Algérie.* 23 (2005) 55-59.
- [10]: M. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'université de Neuchâtel. Suisse. (2002).
- [11]: GARG, U.K., KAUR, MP, GARG, VK et SUD, D., 2007. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. In : *Journal of Hazardous Materials.* 2007. Vol. 140, n° 1-2, pp. 60–68.
- [12]: WENG C.H., Y.C. SHARMA et S.H. CHU (2008). Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by spent activated clay. *J. Hazard. Mater.* ,155, 65-75
- [13]: SHARMA D.C. et C.F. FORSTER (1994). A preliminary examination into the adsorption of Cr (VI) using low-cost adsorbents. *Biores. Technol.*, 47, 257-264
- [14]: MOHAMMAD ILYAS, AZIZ AHMAD AND MUHAMMAD SAEED., 2013. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions Using Peanut shell as Adsorbent.
- [15]: J. Pradhan, S. N. Das and R. S. Thakur, *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 137 (1999).
- [16]: S. K. Ouki and M. Kavannagh, *Waste Management and Research*, 15, 383 (1997).
- [17]: K. Selvi, S. Pattabhi and K. Kadirvelu, *Bioresource Technology*, 80, 87 (2001).
- [18]: H. C. P. Srivastava, R. P. Mathur and I. Mehrotra, *Environmental Technology Letters*, 7, 55 (1986).

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur un bio résidu qui est la poudre de coque d'arachide en son état natif et après transformation en un charbon actif.

De ce fait, la partie expérimentale a englobé les étapes suivantes :

- Préparation des adsorbants utilisés dans cette étude qui sont : la poudre de coque d'arachide P_{AR} et le charbon actif C_A .
- Une caractérisation physico-chimique et structurale des deux adsorbants.
- Une étude des différents paramètres influençant l'élimination du Cr (VI) de façon à optimiser les conditions opératoires à savoir : le pH, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation et le temps de contact.
- Comparaison entre l'efficacité des trois types de charbon préparés (le charbon non activé C_{nA} , le charbon activé par KOH et le Charbon activé par H_3PO_4) vis-à-vis de l'adsorption du Cr (VI),
- Une modélisation des résultats expérimentaux obtenus à savoir : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle cinétique pseudo premier et second ordre de Lagergren,
- Comparaison des capacités d'adsorptions maximales obtenues selon le modèle de Langmuir avec celles trouvées dans la littérature.
- Comparaison des taux d'adsorptions (%) et des capacités d'adsorptions (q_e) entre la P_{AR} et le C_A avec une estimation approximative des coûts de leur préparation.

Les conclusions que l'on peut tirer de ce travail sont résumées ci-dessous :

- Les spectres d'analyses infrarouge des deux matériaux, la poudre de coque d'arachide et le charbon activé par H_3PO_4 , montrent l'existence d'une différence entre les groupements des deux adsorbants. Cela est due au fait que l'activation chimique a apporté une certaine modification sur la structure de la matière première qui est la poudre de coque d'arachide.
- Les meilleures efficacités d'adsorption pour les deux bio adsorbant ($P_{AR, CA}$) ont été obtenus on utilise la fraction granulométrique la plus faible ($<125\mu m$).
- L'optimisation des paramètres opératoires nous a emmené à éliminer 99.9% du Cr (VI) à une concentration initiale en chrome égale à 10 ppm sur une masse de P_{AR} égal à 2,5 g a une température ambiante et pH 1.5. La vitesse d'agitation est de 300 rpm tandis que le temps de contact vaut 40min.
- En testant l'efficacité des trois types de charbon étudiés vis-à-vis de l'adsorption du Cr (VI), les meilleurs rendements sont donnés par le charbon activé par H_3PO_4 (99,9%),

CONCLUSION GÉNÉRALE

alors qu'ils ne sont que de 20.5% et 25% pour le charbon activé par KOH et charbon non activé respectivement. Ces rendements sont obtenus pour une masse de 1,5 g d'adsorbant et une concentration initiale de 10 ppm à une température ambiante à pH 5.4. La vitesse d'agitation est de 300 rpm tandis que le temps de contact vaut 60min.

- Les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur les adsorbants préparés à l'origine de poudre de coque d'arachide ; sont de "type L" et sont bien décrites par les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.
- L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur la poudre de coque d'arachide et de charbon activée par H₃PO₄ a permis de préciser que la réaction soit de 2^{ème} ordre décrit par le modèle de Lagergren.
- Les adsorbants fabriqués à partir de la poudre de coque d'arachide sont d'une efficacité aussi bonne que celle trouvée dans la littérature.
- L'estimation des coûts de préparation des adsorbants a montré que des dépenses relatives à la préparation des charbons actifs sont plus importantes par rapport à celles de la poudre de coque d'arachide.

Pour finir il serait intéressant d'approfondir et d'améliorer les études concernant les adsorbants naturels locaux pour l'élimination du chrome des eaux.

ANNEXE I

Matériels utilisés

- PH mètre –JENWAY 3310-



- Jar-test –WiseStir-



- Balance électronique –KERN 770-



- Spectrophotomètre –JENWAY 6300-



- Four a moufle -MF120



- Broyeur –WARING-



- Tamiseuse automatique -Retsch As 300-



- Centrifugeuse –SIGMA 2-16 –



ANNEXE II

Préparation des solutions

- Pour préparer une solution de chrome (VI) de 1 000 mg/l, dans une fiole jaugée de 1000 ml, 2,828 g de $K_2Cr_2O_7$ ont été dissout (Séché au préalable à 105°C jusqu'à poids constant) dans environ 800 ml d'eau distillé et en suit était compléter jusqu'au trait de jauge. Quelques gouttes d'acide nitrique ($d= 1.40$) ont été ajouté pour conservation de la solution. Cette solution peut-être conservé pour environ 2 ans.
- Pour préparer une solution d'acide sulfurique à 176 g/L, 100 ml d'acide sulfurique chimiquement pur ($d = 1,83$) a été verse avec précaution dans 100ml d'eau. Après refroidissement, la solution a été transvaser dans une fiole jaugée de 1 L et complété avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.
- Une solution d'acide de diphényle carbazide a été préparé, 0.2 g de 1-5 diphényle carbazide chimiquement pure été dissout dans 100 ml alcool éthylique à 95 ° et 400 ml de solution d'acide sulfurique à 176 g/L déjà préparer.

- **Méthode d'adsorption en mode batch**

L'adsorption de Cr (VI) sur chaque adsorbant a été déterminée selon :

ISO 11083 :1994 Qualité de l'eau — Dosage du chrome (VI) — Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec la 1,5-diphénylcarbazide.

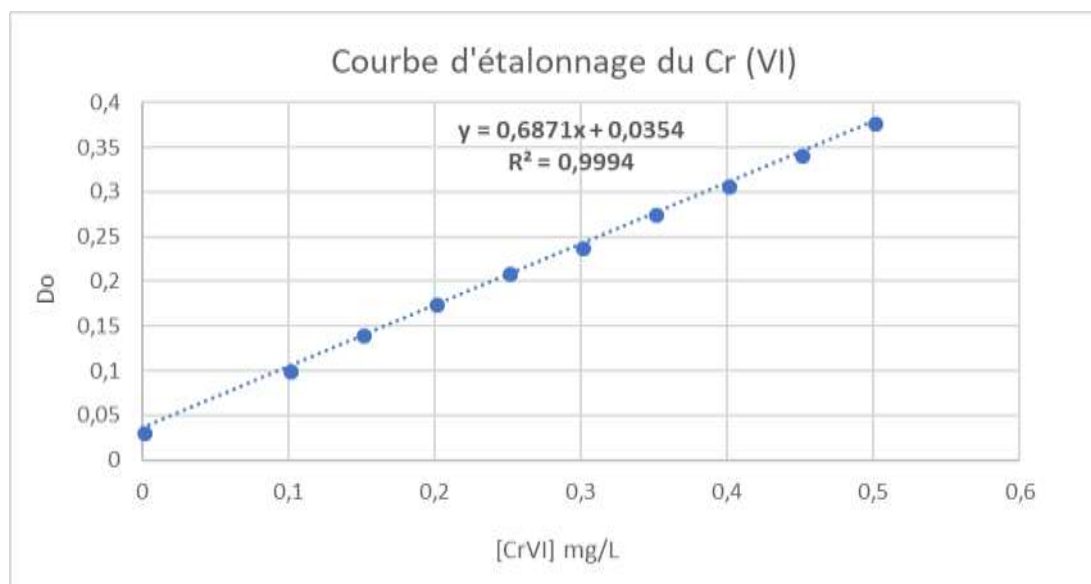
La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrométrique pour la détermination du chrome (VI) dans l'eau. La méthode est applicable à la détermination du chrome (VI) dissous dans les eaux dans l'intervalle de concentration de 0,05 mg / l à 3 mg / l. La plage d'application peut être étendue par dilution de l'échantillon.

- **Etablissement de la courbe d'étalonnage**

A partir de la solution mère étalon de chrome (VI) à 1g/L, on a préparé une solution fille de 5mg/L et à partir on a préparé des dilutions de concentrations de : 0,1 ; 0.15 ; 0,2 ; 0.25 ; 0.3 ; 0.35 ; 0.4 ; 0.45 et 0,5 mg L-1 couvrant la gamme (0– 500µg/L)

Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau distillé. Les essais sont répétés trois fois et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons. A partir de ces valeurs moyennes, nous avons obtenu le tableau suivant :

[Cr VI] mg/l	DO
0	0.032
0.1	0.102
0.15	0.142
0.2	0.176
0.25	0.211
0.3	0.239
0.35	0.277
0.4	0.308
0.45	0.343
0.5	0.379



Courbe d'étalonnage du Cr (VI)