



Université M'hamed bouguerra boumerdès

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDÉS

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Spécialités : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

Thème

**Elimination de chrome hexavalent de l'eau par adsorption sur la
poudre de coque d'arachide**

Soutenu le : 27 Octobre 2020

par : BENKERRI Namira

KADER Rihab

Jury de soutenance :

Président :	H. BALOUL	MCB	UMBB
Promoteur :	F. BOUMECHHOUR	MCA	UMBB
Co-promoteur :	M. AMITOUCHE	MCA	UMBB
Examineur :	N. OUAZANE	MCB	UMBB

Dédicace

Avec tout amour et respect je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci mes parents.

A mes chers frères Amir et Iounes

A ma chère sœur Hayat

A ma cousine Rosa

A la mémoire de ma grand'mère paternelle et ma grand'mère maternelle, à qui je souhaite le paradis.

A ma binôme Namira

A toutes mes amies, Mira, Fairouz, Nora, Zahia, Rania et Imene

Sans oublier Houda

Je dédie aussi ce travail à tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé pour finir ce travail

A tous les enseignants qui nous ont formés.

A toute la promo 2019/2020 de génie des procédés et spécialement la promo de génie de l'environnement

Rihab

Avec tout amour et respect je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci mes parents.

A mon cher frère Alaa Eddine

A mes chères sœurs Djihad, Roufaïda et Rania

A ma binôme Rihab

*A toutes mes amies, Mira, Fairouz, Nora, Zahia, Rania et Imene
Son oublier mes belles amies Nariman, Imene et Chaima*

Je dédie ce travail à tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé pour finir ce travail et Ainsi qu'à tous ceux qui voulaient que nous échouions et nous détruisions

A tous les enseignants qui nous ont formés.

A toute la promo 2019/2020 de génie des procédés et spécialement la promo de génie de l'environnement

Namira

Remerciements

Nous tenons, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience durant toute ces années d'études.

Nous tenons à remercier notre promotrice, madame F. BOUMECHHOUR et notre co- promoteur Monsieur AMITOUCHE, pour leur encadrement, leur soutien tout au long de notre travail ainsi que leur aide documentaire et leurs encouragements.

Nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury Monsieur H. BALLOUL et Melle N. Ouazane qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques constructifs pour nous aider, par leurs commentaires et leurs discussions d'améliorer davantage ce travail.

Enfin, nous voudrions remercier toute personne qui nous a aidés de près ou de loin, nos familles et nos amis. Finalement nous remercions tous les enseignants du département de génie des procédés.

Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciements.....	iii
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	viii
Résumé.....	ix
Abstrat.....	ix
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET ENVIRONNEMENT.....	1
I. LES METAUX LOURDS.....	4
1. Généralité.....	4
2. Définition.....	4
a. Les métaux lourds essentiels.....	4
b. Les métaux lourds toxiques.....	5
3. Définition des éléments non-métalliques :.....	5
4. Sources des métaux lourds.....	5
a. Origines naturelles.....	6
b. Origines anthropiques.....	6
5. Toxicité des métaux lourds.....	7
6. Les impacts des métaux lourds.....	8
6.1. Effets sur l'environnement.....	8
6.2. Effets sur l'homme.....	8
7. Formes des métaux lourds dans l'eau.....	8
8. Les rejets de métaux lourds dans l'eau.....	10
9. Normes et réglementations des rejets de métaux lourds.....	10
II. LE CHROME.....	11
1. Généralité.....	11
2. Origine.....	11
3. Propriétés physique et chimique de chrome.....	12
4. Domaine d'utilisation de chrome.....	13
5. Abondance de chrome (VI) dans la nature.....	13
6. Pollution des eaux par le chrome.....	13
7. Toxicité.....	14

8. Procédés d'élimination de chrome	14
a. Procédés membranaire	14
b. La précipitation chimique.....	14
c. Les procédés biologiques	14
d. Procédés d'adsorption	14
Bibliographie.....	15
CHAPITRE II : PROCEDES D'ADSORPTION	18
1. Généralité.....	19
2. Définition.....	19
3. Les types d'adsorption.....	19
a. Adsorption physique	20
b. Adsorption chimique.....	20
4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	20
5. Application d'adsorption	21
6. Les isothermes d'adsorption	22
6.1. Classification des isothermes	22
• Classe L (Langmuir)	22
• Classe S (Singmoide)	22
• Classe H (Haute affinité).....	22
• Classe C (partition Constante).....	22
6.2. Les modèles d'isotherme	23
a. Modèle de Freundlich	24
b. Modèle de Langmuir.....	24
c. Autre types	26
• Isotherme de Tamkin :	26
• Isotherme de Toth.....	27
• Isotherme d'Elovich.....	27
• Isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller)	27
• Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	27
7. Cinétique d'adsorption	28
a. Le modèle pseudo première ordre	30
b. Le modèle pseudo second ordre	30
Bibliographie.....	31
CHAPITRE III : ADSORBANTS ET ARACHIDES	34
I. LES ADSORBANTS	35
1. Caractère et propriétés d'un adsorbant.....	35
2. Types d'adsorbants.....	36

2.1. Charbon actif.....	36
2.2. Adsorbants minéraux.....	36
2.3. Adsorbants à base de polymère.....	37
2.4. Sciures de bois.....	38
3. Biosorbants.....	38
4. Critique de sélection des adsorbants	39
II. LES ARACHIDES	40
1. Définition.....	40
2. Origine.....	40
3. Description botanique de l'arachide.....	41
3.1. Port et tige	41
3.2. Racines et feuilles.....	41
3.3. L'inflorescence et les fleurs	42
a. Les fleurs aériennes.....	42
b. Les fleurs souterraines	42
3.4. Le fruit	42
3.5. Les grains.....	43
7. Les utilisations des arachides.....	45
7.1. En alimentation humaine	45
7.2. En alimentation animal	45
7.3. Utilisation médicinale.....	46
8. Production mondiale des arachides	46
8.1. Au niveau mondiale.....	46
8.2. Au niveau national	47
Bibliographie.....	49
CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE.....	52
1. Préparation de l'adsorbant	53
• Collecte	53
• Lavage	54
Conclusion Générale	55

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux éléments métallique essentiels et non-essentiels	5
Tableau I.2	les sources industrielles et agricoles des métaux lourds présents dans l'environnement	6
Tableau I.3	les principales sources naturelles et anthropiques en éléments traces	7
Tableau I.4	les métaux lourds et leurs temps de demi-vie biologique	7
Tableau I.5	principaux effets des métaux lourds	9
Tableau I.6	Les formes de quelques métaux lourds dans les eaux	10
Tableau I.7	Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie	10
Tableau I.8	teneurs admissibles de certains métaux lourds dans les eaux de surfaces d'après l'O.M.S	11
Tableau I.9	propriétés physico-chimiques de certains composés de chrome	12
Tableau II.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	21
Tableau II.2	Principaux modèles d'isotherme	29
Tableau III.1	Principale caractéristiques des adsorbants	36
Tableau III.2	Composition de 100 g de graine d'arachide	45
Tableau III.3	La production mondiale des arachides	48
Tableau III.4	Evolution des superficies et productions d'arachide au niveau des principales zones productrices en Algérie (2013).	48
Tableau III.5	superficies des productions de la culture d'arachide au cours de l'année 2014 dans la wilaya d'EL-Oued	49

Liste des figures

Figure II.1	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll	24
Figure II.2	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	30
Figure III.1	Feuille des arachides	42
Figure III.2	fleur d'arachide	43
Figure III.3	les grains d'arachide	44
Figure III.4	plante d'arachide	45
Figure III.5	coque d'arachide	46
Figure IV.1	a) plante de cacahuètes b) fruits d'arachide c) les coquilles d'arachide	54
Figure IV.2	Séparation des coques et des grains d'arachides	54
Figure IV.3	Lavage des coques d'arachide	55

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du chrome hexavalent Cr (VI) par les coques d'arachide (CA) considérées comme déchets naturels abondants.

Nous avons rappelé, tout d'abord, dans le premier chapitre les généralités sur les métaux lourds et le chrome(VI), leur classification et leur impact environnemental et puis dans un deuxième chapitre, nous avons présenté le phénomène d'adsorption, les différents types et le mécanisme d'adsorption ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption. Différents aspects liés aux adsorbants et à l'arachide ont été regroupé dans le chapitre 3.

Cependant, à cause de circonstances liées à la pandémie de COVID-19, seul une toute petite partie liée à la préparation de l'adsorbant a été réalisée.

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

Abstrat

The objective of this work is to study the adsorption of hexavalent chromium Cr (VI) by peanut shells (CA) considered to be abundant natural waste.

We first recalled in the first chapter the generalities of heavy metals and chromium (VI), their classification and their environmental impact and then in a second chapter, we presented the phenomenon of adsorption, the different types and mechanism of adsorption as well as models used to describe adsorption kinetics and isotherms. Different aspects related to adsorbents and peanuts have been grouped together in Chapter 3.

However, due to circumstances related to the COVID-19 pandemic, only a very small part related to the preparation of the adsorbent was carried out.

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

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز الكروم سداسي التكافؤ (Cr (VI بواسطة قشور الفول السوداني التي تعتبر نفايات طبيعية وفيرة.

استذكرنا أولاً في الفصل الأول عموميات المعادن الثقيلة والكروم (السادس) وتصنيفها وتأثيرها البيئي ثم في فصل ثان عرضنا ظاهرة الامتزاز ، الاختلاف. أنواع وآليات الامتزاز وكذلك النماذج المستخدمة لوصف حركية الامتزاز و متساوي الحرارة. تم تجميع الجوانب المختلفة المتعلقة بالمواد الماصة والفول السوداني معاً في الفصل 3. ومع ذلك ، نظرًا للظروف المتعلقة بجائحة COVID-19 ، تم تنفيذ جزء صغير جدًا فقط يتعلق بإعداد المادة الماصة.

الكلمات المفتاحية الكروم سداسي التكافؤ الامتزاز قشرة الفول السوداني الكربون المنشط.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis plus de cinquante ans, la pollution est l'un des plus graves problèmes auxquels est confronté notre monde moderne. On entend par pollution, la présence dans l'environnement de grandes quantités de produits chimiques dangereux, généralement créés par l'homme, dont les effets nuisibles peuvent se faire durant de longues périodes sur toute la planète. Cette pollution peut affecter l'eau, l'air et la terre.

L'eau source de vie sur terre, elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelque fois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement.

Les métaux présents dans les eaux ne se dégradent pas naturellement. Même à faible teneur, ils sont toxiques pour la faune aquatique, Le chrome (Cr) est considéré comme l'un des métaux lourds les plus toxiques. Il est nocifs pour la santé humaine. Le chrome hexavalent (VI) est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau.

L'élimination des polluants est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement, Plusieurs méthodes sont mise en œuvre pour traiter l'eau comme les procédés membranaire, la précipitation chimique, les procédés biologique et l'adsorption qui constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Ce procédé est développé rapidement et plus utiles pour éliminer le Cr (VI).

La méthode d'élimination de chrome par adsorption présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais présente l'inconvénient d'être chère à cause adsorbants utilisés. C'est pour cette raison qu'un grand nombre de travaux récents sont consacrés à la recherche d'adsorbants naturels.

L'objectif de ce travail est double : d'une part, présenter la méthode de préparation de la poudre de coque d'arachide en son état natif et du charbon actif, la description physico-chimique du matériau carboné obtenu à partir de ces pertes agricoles qui sont d'origine de la région d' El-Oued et d'autre part, traiter une solution synthétique contaminée par du chrome hexavalent par adsorption simple, performante et respectueuse de l'environnement. Les coques d'arachide comme déchet agricole ont été choisi à cause de leur disponibilité et parce qu'elles ne sont pas destinée à une autre utilisation.

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET ENVIRONNEMENT

I. LES METAUX LOURDS

1. Généralité

L'évolution extraordinaire qu'a connu l'industrie chimique a suscité, le rejet brutal et massif de résidus toxiques comme les métaux lourds dans l'environnement, et peu à peu, conduit à l'apparition de risques nouveaux, encore mal évalués, pour l'équilibre des écosystèmes. La dégradation de l'environnement, est, en fait, générale et concerne tous les milieux (air, eau et sol).

Un inventaire global des sources de contamination de l'environnement en général et de l'eau en particulier par les métaux lourds existe. Par ailleurs, des procédés de traitements, sont disponibles pour la dépollution des eaux.

2. Définition

De nos jours, il n'existe pas de définition générale pour les métaux lourds [1]. Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

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

- Tout métal ayant une densité supérieur à 5 [2].
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$).

D'un point de vue chimique, les métaux sont définis comme des éléments de la classification périodique formant des cations en solution. D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » (heavy metals, en anglais) désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments) [3].

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 (tableau I.1).

Les éléments traces métallique sont des métaux qui présents naturellement en quantités très faibles dans le sol, l'eau et l'air. Mais certains de ces substances montrent, à certains endroits, une présence anormalement élevée qui est généralement due aux rejets provoqués par l'activité humaine. En effet, nombre d'ETM entrant dans la composition ou la fabrication d'objets courants de la vie quotidienne [38].

a. Les métaux lourds 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 [4]. Certaines 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 millimolaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [3].

b. Les métaux lourds toxiques

Ces métaux ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration, ils n'ont aucuns effets bénéfiques connus pour la cellule [5]. Ce sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances, même quand ils sont rejetés en quantité très faibles. Ces éléments ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxiques [6]. Sont connus comme « non essentiels » et généralement ont une toxicité qui se développe par bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire. C'est le cas du plomb(Pb), du mercure(Hg) et du cadmium(Cd), qui ne présentent pas une fonction métabolique [7].

3. Définition des éléments non-métalliques :

Les éléments non-métalliques sont typiquement : solides, liquides, gazeux, point de fusion peu élevé, la une masse volumique $< 2.5 \text{ g/cm}^3$, mauvais conducteurs thermique et électrique. Ils sont des éléments non malléables (cassants), mats. Comme soufre (S), carbone (C), fluor (F), iode (I), sélénium (Se), chlore (Cl), phosphore (P)...

Le tableau I-1 présente les principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels.

Tableau I-1: les principaux éléments métalliques essentiels et non essentiels

Eléments essentiels majeurs	Oligo-éléments essentiels	Eléments essentiels en ultra traces	Eléments non-essentiels
Calcium, Potassium, Magnésium, Sodium	Fer, Cuivre, Magnésium, Zinc, Cobalt, Molybdène, Chrome, Nickel, Vanadium, Silicone, Arsenic	Lithium, Aluminium, Plomb, (Cadmium)* *essential si déficit de zinc	Cadmium, Mercure

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. Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement [8].

4. Sources des métaux lourds

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologique et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résistance des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, induisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène). Les métaux lourds se trouvent dans l'atmosphère l'hydrosphère, lithosphère. Leur distribution dans l'environnement procède de deux origines [9].

a. Origines naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [10].

b. Origines anthropiques

La source majeure de contamination est d'origine anthropique. Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation du flux de métaux, sont la pollution atmosphérique, la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle [11].

Les sources anthropogènes sont les suivantes [11] :

- Activités pétrochimiques.
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment).
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcation).
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents).
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides.
- exploitation minière.
- Agricoles.

Le tableau I-2 présente les sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [12].

Tableau I-2: les sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

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

Le tableau I-3 regroupe les principales sources naturelles et anthropiques en éléments traces.

Tableau I-4: les principales sources naturelles et anthropiques en éléments traces

Eléments	Sources naturelles	Sources anthropiques
Al	Aérosols terrigènes	Transport, énergie (charbon), sidérurgie, emballage
As	Activités volcaniques, aérosols terrigènes, végétation	Energie, déchets industrie (verre et métaux), transport, agriculture
Cd	Activités volcaniques, aérosols terrigènes, végétations	Métallurgie, énergie, déchets, transport, agriculture
Co	Aérosols terrigènes	Energie (charbon), métallurgie, transport, déchets (batterie)
Cr	Activités volcaniques, aérosols terrigènes	Sidérurgie, industrie (verre, ciment et papier), transport, agriculture, énergie, déchets
Cs	Aérosols terrigènes	Métallurgie, nucléaire (essais et accidents)
Cu	Aérosols terrigènes, aérosols marines, activités volcaniques, végétations	Transport, industrie, métallurgie, énergie, déchets, agriculture

5. Toxicité 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 sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés: émissions atmosphériques rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérogènes [14].

Tableau I-5: les métaux lourds et leurs temps de demi-vie biologique

Elément	Temps de demi-vie biologique
Mo	5 jours
Cu	13-33 jours
Mn	15-20 jours
Pb	20-30 jours dans le sang 40-60 jours dans 2-10 ans (1 ans dans le cerveau)
Hg	30-60 jours (1 ans dans le cerveau)
Cr	1-2 ans
Co	2-15 ans
Zn	2-3 ans
Cu	30 jours dans le sang 20-30 dans les reins

6. Les impacts des métaux lourds

6.1. Effets sur l'environnement

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps.
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [16].

6.2. Effets sur l'homme

Les métaux lourds peuvent être nocifs pour l'homme par le passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation [8]. L'organisation mondiale de la santé (OMS) déclare qu'environ 80% des maladies chroniques comme, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale.

Au niveau de la toxicité on distingue Les principaux dangers des métaux lourds [17]:

- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.

Le tableau I-5 présente les principaux effets des métaux lourds [18].

Tableau I-6: les principaux effets des métaux lourds

Elément	Effet
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous formes de Cr(VI)
Hg	
Ni	Allergie de peau, maladie respiratoires, possible cancérigène
Pb	Toxique
Zn	Toxique pour les végétaux à fort teneurs

7. Formes des métaux lourds dans l'eau

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. Les premières comme par 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 :

- Colloïdale.
- Soluble.
- En suspension.

Le tableau I-6 indique les formes de quelques métaux lourds dans les eaux [19].

Tableau I-7: les formes de quelques métaux lourds dans l'eau

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 – Cr dissous ((Cr(OH))₃) – Sous forme Cr⁶⁺ – Sou forme Cr³⁺
Plomb	Pb total	– Pb en suspension (Phosphate, Carbonate, Hydroxyde, Sulfure) – Pb dissous (Pb²⁺)
Cuivre	Cu total	– Cu dissous – Sous forme ionique Cu²⁺ et Cu⁺ – Sous forme complexe
Etain	Sn total	– Sn en suspension (oxyde...) – Organostannique – Sn dissous Sn⁺² et Sn⁺⁴
Nickel	Ni total	– Ni en suspension (Ni(OH)₂, Cyanure de Ni, Carbonate) – Ni dissous – Ni ionique Ni⁺² – Ni complexe (Cyanure, EDTA,...)

8. Les rejets de métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans l'eau. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [20].

9. Normes et réglementations des rejets de métaux lourds

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier [21]. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains [22]. 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 [23].

Le tableau I-7 représente les normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés et en Algérie [24-25].

Tableau I-7: tenures limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surface dans les principaux pays industrialisés et en Algérie

Elément	Concentration maximal en (mg/l)
Aluminium	5
Cadmium	0.2
Chrome VI	0.1
Chrome III	3
Cuivre	3
Fer	5
Nickel	5
Plomb	1
Etain	-
Zinc	5

Le tableau I-8 donne les teneurs admissibles de certains métaux lourds dans les eaux de surfaces d'après l'O.M.S [25].

Tableau I-9: teneurs admissibles de certains métaux lourds dans les eaux de surfaces d'après l'O.M.S

Elément	Valeur indiquée (mg/l)	Elément	Valeur indiquée (mg/l)
Arsenic	0.05	Manganèse	0.1
Cadmium	0.005	Mercur	0.001
Chrome	0.05	Plomb	0.05
Cuivre	0.05	Sélénium	0.01
Fer	0.1	Zinc	5

II. LE CHROME

1. Généralité

Le chrome est le 21ème élément le plus abondant dans la terre et le sixième concernant les métaux de transition.

Le minerai principal de chrome est la chromite ferrique (FeCrO_4), qui se trouve principalement en Afrique du Sud (avec 96% de réserve mondiale). En Russie et les Philippines; les sources incluent le crocoïte PbCrO_4 , et l'ocre de chrome Cr_2O_3 .

L'émeraude, le rubis et les pierres précieuses détiennent leurs couleurs des traces de chrome [17].

Le chrome se présente dans la nature sous plusieurs formes en fonction de son degré d'oxydation. Parmi les deux formes les plus stables (i.e. Cr trivalent et Cr hexavalent) [26].

Le chrome trivalent (Cr^{3+}): se comporte typiquement comme un cation dans les processus d'adsorption. Son adsorption augmente avec le pH, mais décroît en présence de cations compétiteurs. La rétention de chrome trivalent par les alluvions est rapide.

Le chrome hexavalent (Cr^{6+}): présente un comportement rappelant celui des anions, son adsorption diminue lorsque le pH augmente, ainsi qu'en présence d'anions compétiteurs.

La présence du chrome hexavalent dans l'eau potable à des concentrations supérieures à la limite de potabilité ($0,05 \text{ mg.l}^{-1}$) induit de graves conséquences sur la santé des habitants (bioaccumulation dans le corps humain, poumons) [27].

2. Origine

Le chrome a été découvert par LOUIS NICOLAS VAUQUELIN en 1797 à (plomb rouge de Sibérie), ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [28].

Il est Parmi les métaux lourds les plus employés dans l'industrie à cause de la dureté de la résistance à la corrosion et de la solidité qui le caractérisent. Les principales sources de pollution par le chrome sont l'extraction de minerai, fabrication de colorants et de pigments, tannage du cuir, industrie textile [29].

3. Propriétés physique et chimique de chrome

Le chrome est un métal gris très dur et très brillant. Le métal pur est cassant d'une couleur bleutée [26]. Le chrome a un poids moléculaire de 51,966 gr/mol. La plupart des ses composés sont des solides à la température ambiante, placé dans le groupe (VI a) du tableau périodique, de numéro atomique 24, et de configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (exception à la règle de Klechkowski). Sa température de fusion est de 1875°C , et celle d'ébullition est de 2672°C . Son rayon atomique est 0,127 nm, tandis que le rayon ionique est de 0,061 nm (Cr^{3+}) et 0,044 nm (Cr^{6+}) [30].

Les principales propriétés physico-chimiques de certains composés du chrome sont présentées au tableau I-9. Étant donné que les composés présents dans l'environnement ne sont pas documentés, les composés figurant au tableau I.9 sont ceux qui servent à étudier la toxicité du chrome ingéré [31].

Tableau I-9: propriétés physico-chimique de certains composés du chrome

Nom	Chrome (0)	Chlorure de chrome (III)	Oxyde de chrome (III)	Chromate de potassium (Cr(VI))	Chromate de sodium (Cr(VI))	Dichromate de potassium (Cr(VI))	Dichromate de sodium dihydraté (Cr(VI))
Synonyme	Chrome	Trichlorure de sodium	Oxyde chromique trioxyde de chrome (III)	Chromate de dipotassium sel dipotassique de l'acide chromique	Sel disodique de l'acide chromique	Dichromate de potassium sel dipotassique de l'acide dichromique	Sel disodique de l'acide dichromique dihydraté DSD
Formule chimique	Cr	CrCl_3	K_2CrO_4	K_2CrO_4	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Masse moléculaire relative	51,996	158,95	151,99	194,19	161,97	294,19	298,00
Point de fusion	$1900 \pm 10^\circ\text{C}$	-1150°C	2435°C	975°C	792°C	398°C	357°C
Point d'ébullition	2642°C	Se décompose à 1300°C	3000°C	Aucune donnée	Aucune donnée	Se décompose à 500°C	Se décompose à 400°C
Masse volumique	$7,14 \text{ g/cm}^3$ (28°C)	$2,87 \text{ g/cm}^3$ (25°C)	$5,22 \text{ g/cm}^3$ (25°C)	$2,37 \text{ g/cm}^3$ (18°C)	$2,71\text{-}2,74 \text{ g/cm}^3$ (température non indiqué)	$2,68 \text{ g/cm}^3$ (25°C)	$2,35 \text{ g/cm}^3$
Solubilité dans l'eau	Insoluble	Légèrement soluble dans l'eau chaude	Insoluble	$62,9 \text{ g/100g}$ (200°C) $65,0 \text{ g/100g}$ (25°C)	$87,3 \text{ g/100ml}$ (30°C)	$15,1 \text{ g/100g}$ (25°C)	$272,9 \text{ g/100g}$ (20°C)
Pression de vapeur	1 mm Hg (0,13 Kpa)	Aucune donnée	Aucune donnée	Aucune donnée	Aucune donnée	Aucune donnée	Aucune donnée

4. Domaine d'utilisation de chrome

Le chrome a de très nombreuses applications industrielles. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle.

Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques, dans l'industrie des peintures et colorants, dans l'industrie du bois, du pétrole, les industries agroalimentaires et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques. Une autre utilisation importante du chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux [16].

5. Abondance de chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocité (PbCrO_4) (Williams, 1988). Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4).

On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert [32].

6. Pollution des eaux par le chrome

La forme hexavalent du chrome est la plus problématique, le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogénies sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à $0,1 \text{ mg/L}^{-1}$ selon U.S.EPA [33].

7. Toxicité

La forme trivalente (Cr(III)) et hexavalent (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente divers conséquences sur la santé, sur la faune et la flore.

Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons. Ces maladies résultent souvent de l'ingestion des sels de chrome par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10mg/kg de poids corporel.

Les composés hexavalent du chrome sont absorbés plus facilement que les composés trivalents. Les données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85 % et de 5 à 30 % pour les particules inhalables de chrome(VI) et de chrome(III) respectivement [35].

La toxicité aiguë du Cr (VI) dépend de plusieurs facteurs environnementaux, dont le pH, la dureté de l'eau, la salinité et la température. En général, la toxicité du Cr(VI) augmente avec la diminution du pH (de 8 à 6), l'augmentation de la température (de 15 à 25 °C) et la diminution de la dureté ou la salinité du milieu aqueux [28].

8. Procédés d'élimination de chrome

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Parmi ces applications on cite:

a. Procédés membranaire

(Osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière [36].

b. La précipitation chimique

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 mg/l. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible. 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 [37].

c. Les procédés biologiques

(bio-réduction, bio-rémédiation).

Ce procédé est connu 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 micro-algues, 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 [38].

d. Procédés d'adsorption

Ces procédés seront développés dans le chapitre 2.

Bibliographie

- [1] : AZIRI Sabrina. Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en Chimie. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU. 19/09/2018
- [2] : M.Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).
- [3] : ADRIANO, Domy C. Arsenic. In : Trace elements in terrestrial environments. Springer, New York, NY, 2001. p. 219-261.
- [4] : KABATA-PENDIAS, A. et PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants (Boca Raton; London; New-York; Washington: CRC Press). 2001.
- [5] : BEKAERT, Émilie. Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicaté. Thèse de doctorat. Lille 1. 2004
- [6] : Salvarredy Aranguren, Matías Miguel. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Diss. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.
- [7] : Nies, Dietrich H. "Microbial heavy-metal resistance." Applied microbiology and biotechnology 51.6 (1999): 730-750.
- [8] : Benariba Rokia et all . La toxicité du cadmium et ses risques sur la santé humaine. Mémoire de master. Université des Frères Mentouri Constantine. 25/06/2016.
- [9] : MacKenzie, A. B., J. G. Farmer, and C. L. Sugden. "Isotopic evidence of the relative retention and mobility of lead and radiocaesium in Scottish ombrotrophic peats." Science of the Total Environment 203.2 (1997): 115-127.
- [10] : MIR Soumia, étude de contamination du Plomb et de Zinc dans les céréales cultivées (blé dur) dans région de sebdou (Tlemcen), Mémoire de Master, Université ABOU-BEKR BELKAID de Tlemcen, 2016
- [11] : CHIBANE, Katia et DJENNAD, Lynda. Caractérisation physico-chimique et dosage de quelques métaux lourds de certaines sources d'eau de la région de M'Chedallah wilaya de Bouira. 2019.
- [12] : J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005) 2004-59520
- [13] : AID Maria & AOURLACHE Nour El Imane. Utilisation de la technique INAA dans l'analyse de la pollution des sols par les éléments traces. Mémoire de master. Université Akli Mohand Oulhadj (Bouira) .25/09/2017
- [14] : KHALFAOUI AMEL. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, 2012.

- [15] : AIT Khaldoun Brahim, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II), et cd(II) par le TRL-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinités, Mémoire de Magister, université de MOULOU MEMAMRI TIZI-OUZOU.25/12/2011
- [16] : Belaib F. Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie. 2006
- [17] : BENBEKHTI Soumia, NEDJAR Hind, Adsorption du chrome sur la marne argileuse en solution aqueuse. Mémoire de master. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID de TLEMCEM. 10 juin 2019
- [18] : NORDINE Narimane, et al, Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, 2018
- [19] : BENAMANE Sid-Ali, Récupération de chrome des rejets de bains de tannage par voie électrochimique, Mémoire de Magister génie des procédés, Université M'HAMED BOUGARA de Boumerdès, 28 avril 2011
- [20] : D.Chapman, Water quality assessments et FNSPON second édition. UNESCO/WHO/UNEP), (1996)
- [21] : BOEGLIN, Jean-Claude. "Analyse des eaux résiduaire: Mesure de la pollution." Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau 1.P4200 (1997).
- [22] : LABOURET, Anne, CUMUNEL, Pascal, BRAUN, Jean-Paul, et al. Cellules solaires-5e éd.: Les bases de l'énergie photovoltaïque. Dunod, 2010.
- [23] : BOEGLIN, Jean-Claude. "Analyse des eaux résiduaire: Mesure de la pollution." Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau 1.P4200 (1997).
- [24] : Journal officiel de la république Algérienne, Décret exécutif N°26, valeur limites des paramètres de rejets d'effluents du 23 Avril 2006
- [25] : Journal officiel de la république Algérienne Démocratique et populaire. Conventions et accords internationaux-lois et décrets-arretes, décisions, avis, communication et annonces, 1993
- [26] : Ncibi, Mohamed, Borhane Mahjoub, and Mongi Seffen. "Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne: Posidonia oceanica (L.) delile." Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 21.4 (2008): 441-449.
- [27] : DEBIÈCHE, T. H., MANIA, J., et MUDRY, J. Pollution d'une nappe alluviale par le chrome et l'étain à partir d'un stockage de résidus métallurgiques: Application à la basse plaine de la Seybouse, Nord-Est Algérien. Africa Geosciences Review, 2003, vol. 8, no 4, p. 425-435.
- [28] : Hannat, Belaid D, adsorption du chrome hexavalent par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336, mémoire de master, Bejaia, 2016-201
- [29] : Benbekhti S, Nedjar H, adsorption de chrome sur la marne argileuse en solution aqueuse, mémoire de master, université de Tlemcen, 2019.
- [30] : M. REBHI Abdelghani El Mahdaoui. Evaluation de la rétention du Chrome Hexavalent et Trivalent dans le sol de la région d'Ain Oussera. Mémoire de Magister. Ecole Nationale Polytechnique. 23 Mai 2010

-
- [31] : Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable, Le chrome dans l'eau potable, Canada, La période de consultation se termine le 23 septembre 2015.
- [32] : Amélie Janin, développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté, Thèse, Université du Québec, Mai 2009. P27
- [33] : Amer D, Boucherguine B, Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite active, mémoire de master, université de Bejaia, 04/07/2017
- [34] : CHEBALLAH Karima, récupération du chrome hexavalent par nouveaux procédés chimiques, Thèse, Université MOULOUD MAMMERI de Tizi-ouzou, 19 octobre 2017, p11
- [35] : Ikhlas MARZOUK TIRIFI, étude de l'élimination du chrome hexavalent par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, thèse de doctorat, Tunis, 2012
- [36] : ISSOLAH Imad eddine, ITBREN Hadjer, élimination du chrome hexavalent de l'eau par adsorption sur poudre de coque d'arachide, mémoire de master de l'université de boumerdes, 2017-2018
- [37] : Camargo. A.O, Okeke. B.C, Bento. F. M, Frankenberger. W. T, Biorem, J. 8 (2004) 23-30
- [38] : reflexions.uliege.be/Cms/C_40629/les-elements-traces-cest-quoi

CHAPITRE II : PROCÉDES D'ADSORPTION

1. Généralité

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques et applications environnementales et pharmaceutiques [1].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface de l'adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène [2].

2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité. Elle définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface des particules dissoutes dans l'eau (gaz, ion métallique, molécules organiques, constituants indésirables ou toxiques...) [3].

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat dans le cas général ou fluide frigorigène dans les procédés de production de froid, se fixent sur la surface d'un solide appelé un adsorbant. Le terme surface du solide correspond à la totalité des surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [4].

3. Les types d'adsorption

Il faut distinguer deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique (ou physisorption).
- L'adsorption chimique (ou chimisorption).

La différence entre la physisorption et la chimisorption se ramène à une différence entre les types d'interactions (ou de forces) qui retiennent les substances aqueuses de l'adsorbant solide [5].

a. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption, s'effectue sans formation de liaison. L'attraction entre le gaz et le solide est due à des forces intermoléculaires d'origine purement physiques (forces de Van der Waals) qui sont relativement faibles (de l'ordre de 10 à 50 kJ/mol). C'est un processus réversible qui peut donner lieu à un phénomène de désorption du gaz par une simple hausse de la température ou une baisse de la pression [6].

b. Adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimique covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées, ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules peuvent directement liées au solide [7].

L'ensemble de ces critères est regroupés dans le tableau II-1 [8].

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

propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
type de liaison	Liaison de Van Der-Waals	Liaison chimique
température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbant	plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
Individualité des molécules	l'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Faible	Difficile
Cinétique	Rapide indépendant de la température	Très lent
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
Energie mise en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

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

- **Surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Un excellent adsorbant doit posséder une grande surface spécifique [9].

- **Nature d'adsorbat**

Le point d'ébullition, la solubilité, la polarité, le poids moléculaire ainsi que la structure moléculaire ont une influence notable sur le phénomène d'adsorption [10].

- **Nature d'adsorbant**

Les caractéristiques des adsorbants (origine, volume poreux, surface spécifique, distribution poreuse, granulométrie et réactivité de surface) jouent un rôle important au cours du processus d'adsorption [11].

- **La polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant, par exemple, l'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite est non-polaire [12].

- **La porosité**

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité total et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50 nm) aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores (ou manopores) avec un rayon inférieur à 2 nm [13].

- **La température**

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Ce paramètre affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Selon la nature du comportement d'interaction adsorbant-adsorbat devant le changement de la température, ce dernier tend à diminuer ou augmenter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Puisque l'adsorption est un phénomène exothermique, l'augmentation de la température fait la diminution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant [14].

- **Le pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [15].

- **Vitesse d'adsorption**

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [16].

5. Application d'adsorption

L'adsorption est utilisée pour différentes applications :

- Le raffinage des produits pétroliers.
- Le séchage, la purification.
- La catalyse.
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (la méthode de fractionnement est basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [17].

6. Les isothermes d'adsorption

6.1. Classification des isothermes

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.1) présente cette classification [18].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

- **Classe L (Langmuir)**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 à plat, 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 [18].

- **Classe S (Singmoïde)**

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.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [18].

- **Classe H (Haute affinité)**

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 [18].

- **Classe C (partition Constante)**

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 [18].

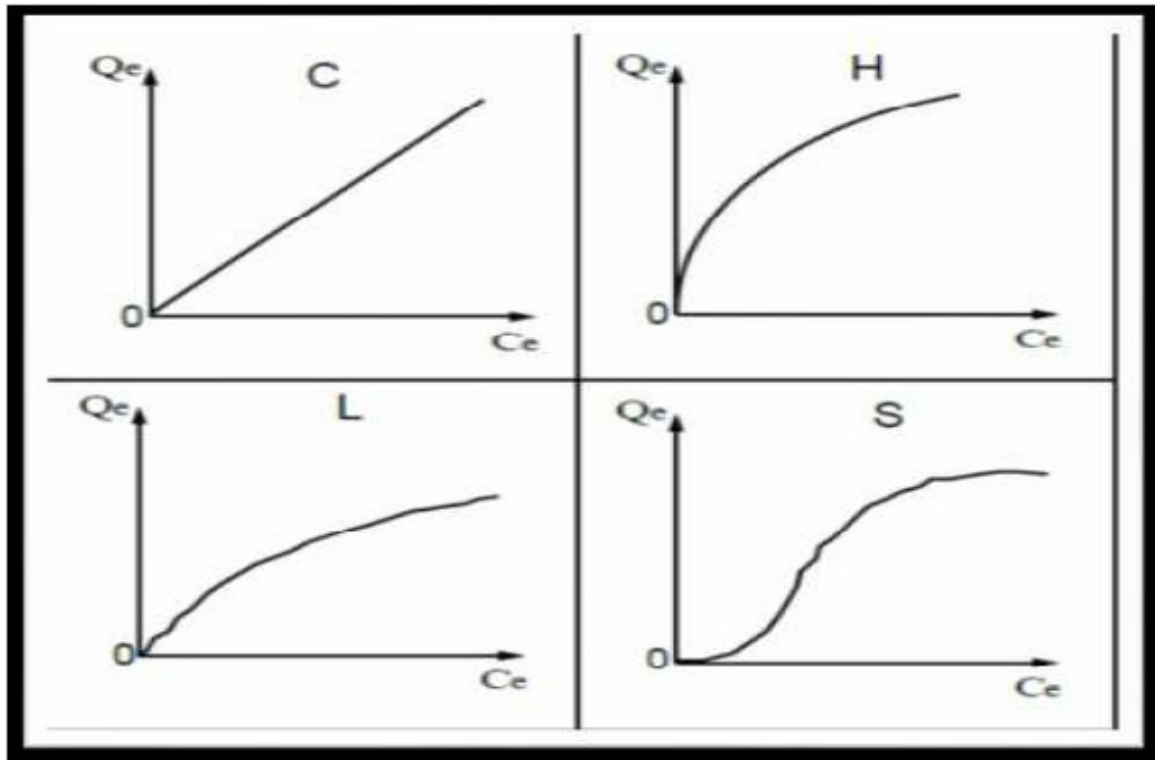


Figure II.1: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll

6.2. Les modèles d'isotherme

Une grande partie des études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel s'effectue à l'aide d'« isothermes d'adsorption ». Ceux-ci sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée, reliant la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption [19], donc on peut dire que l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et adsorbat.

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation: (**Equation II-1**)

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

Avec :

q_{ads} : La quantité de soluté adsorbée (mg/g).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).

C_e : Concentration l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

V : Volume de solution (l).

m : Masse de solide adsorbant (g).

Les isothermes les plus connues est les plus utilisés sont celles de Langmuir qui repose sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais qui reste la plus utilisée. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir [20].

Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche [20].

a. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est souvent un bon modèle particulièrement pour l'adsorption dans le liquide. Ce modèle constitue aussi une distribution exponentielle des sites d'énergies caractéristique des surfaces hétérogènes.

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante : **(Equation II-2)**

$$q_t = K_f C_e^{1/n}$$

Avec :

q_t : La quantité adsorbée par gramme de solide (mg/g).

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

K_f et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant déterminés expérimentalement.

Après linéarisation on obtient : **(Equation II-3)**

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

K_f et n sont des constantes, la valeur de K_f , peut cependant être prise comme capacité relative d'adsorption et $\frac{1}{n}$ indique l'intensité de la réaction [21].

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $\frac{1}{n}$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $\frac{1}{n}$ diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $\frac{1}{n} = 1$: l'isotherme linéaire de type C.
- $\frac{1}{n} > 1$: l'isotherme concave de type S.
- $\frac{1}{n} < 1$: l'isotherme convexe de type L.
- $\frac{1}{n} \ll 1$: l'isotherme de type H.

Plus $\frac{1}{n}$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [22].

b. Modèle de Langmuir

Décrivant une isotherme d'adsorption en couche monomoléculaire, le modèle théorique présenté par Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes [10] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites déterminés.
- Une seule molécule est adsorbée par site.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.

- Absence d'interaction entre molécules des sites contigus.

Le modèle est décrit par la relation : **(Equation II-4)**

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

q_e : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

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

b : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (L/mg).

C_e : Concentration résiduelle de la solution à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de cette équation donnée par la relation **(Equation II-4)** permet de déterminer graphiquement q_m est : **(Equation II-5)**

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e}$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées une constante sans dimension appelée paramètre d'équilibre, RL, qui peuvent être défini par l'équation suivante [23]. **(Equation II-6)**

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e}$$

C_0 : La concentration initiale en métal dans la solution (mg/L).

- $RL = 0$: il est irréversible.
- $0 < RL < 1$: favorable.
- $RL = 1$: linéaire.
- $RL > 1$: non favorable.

Forme 1 de l'équation de Langmuir [24]

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Stumm et Morgan (forme 1) comme suit : **(Equation II-7)**

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e}$$

En traçant $\frac{C_e}{q_m}$ en fonction de C_e on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{b q_m}$.

Forme 2 de l'équation de Langmuir [24]

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de Weber (forme 2) comme suit: **(Equation II-8)**

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

En traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{b q_m}$

Forme 3 de l'équation de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente aussi selon la forme suivante :

(Equation II-9)

$$q_e = \frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$$

En traçant q_e en fonction de $\frac{q_e}{C_e}$, on obtient une droite de pente $-\frac{1}{b}$ et d'ordonnée à l'origine q_m .

Forme 4 de l'équation de Langmuir [24]

Le modèle de Langmuir peut également être présenté sous la forme suivante :

(Equation II-10)

$$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$$

En traçant $\frac{q_e}{C_e}$ en fonction de q_e , on obtient une droite de pente $-b$ et d'ordonnée à l'origine bq_m .

Forme 5 de l'équation de Langmuir [24]

Le modèle de Langmuir peut également être linéarité sous la forme suivante

(Equation II-11)

$$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b$$

En traçant $\frac{1}{C_e}$ en fonction de $\frac{1}{q_e}$, on obtient une droite de pente bq et d'ordonnée à l'origine $-b$.

c. Autre types

- Isotherme de Tamkin :

(Equation II-12) [25]

$$\ln q_e = \frac{R T}{b_t} \ln A_t C_e$$

R : constante des gaz l'universel (8.314 KJ/mol).

T : température absolue.

C_e : concentration à l'équation des ions métallique (mg/l).

A_t et **b_t** : constantes de isotherme de Temkin.

- **Isotherme de Toth**

(Equation II.13) [26]

$$q_e = \frac{C_e q_{mt}}{\left(\frac{T}{K_t} + C_e^{mt}\right)^{1/mT}}$$

q_{mt} : la capacité maximale de Toth (mg/g).

K_t : constante d'équilibre de Toth.

mT : l'exposant du modèle de Toth.

- **Isotherme d'Elovich**

(Equation II-14) [27]

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right)$$

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

k_e : constante d'équilibre d'Elovich (l/mg).

- **Isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller)**

(Equation II-15) [28]

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K \left[\frac{C}{C_0}\right]}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0}\right]}$$

C : concentration au temps t .

C_0 : concentration initial (mg/g).

q_t : capacité adsorbée au temps t (mg/g).

q_m : capacité de rétention mono moléculaire (mg/g).

- **Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)**

(Equation II-16) [26]

$$q_e = X_m \exp(-K \varepsilon^2)$$

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

X_m : capacité d'adsorption (mg/g).

K' : constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/KJ).

ε : potentiel de polanyi. (Equation II-17) $\varepsilon = \ln 1 + \frac{1}{C_e}$

Le tableau II.2 présente les principaux modèles d'isotherme [29].

Tableau II.2: principaux modèles d'isotherme

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Freundlich	$Q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\log(q_e) \text{ vs } \log(C_e)$
Langmuir 1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \times \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} \text{ vs } \frac{1}{C_e}$
Langmuir 2	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs } C_e$
Langmuir 3	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e \text{ vs } \frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} \text{ vs } q_e$
Langmuir 5	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} \text{ vs } \frac{1}{q_e}$
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \theta$ $\frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e)$	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$ Avec : $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$	$q_e \text{ vs } \ln C_e$
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\frac{q_e}{q_m} = \theta$ $= \exp(-\beta \varepsilon^2)$ Avec : $\beta = \frac{1}{E^2} \text{ et } \varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e}$	$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \ln \left(\frac{C_s}{C_e}\right)$	$\ln q_e \text{ vs } \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)$
Toth	$\frac{q_e}{q_m} = \theta$ $= \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n}$	$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n$ $= \left(\frac{1}{q_m}\right)^n \times (C_e)^n$ $+ \left(\frac{1}{q_m K_L}\right)^n$	$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n \text{ vs } (C_e)^n$

7. Cinétique d'adsorption

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.

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.

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

- Les adsorbants de surface homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain.
- 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 [30].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II-2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

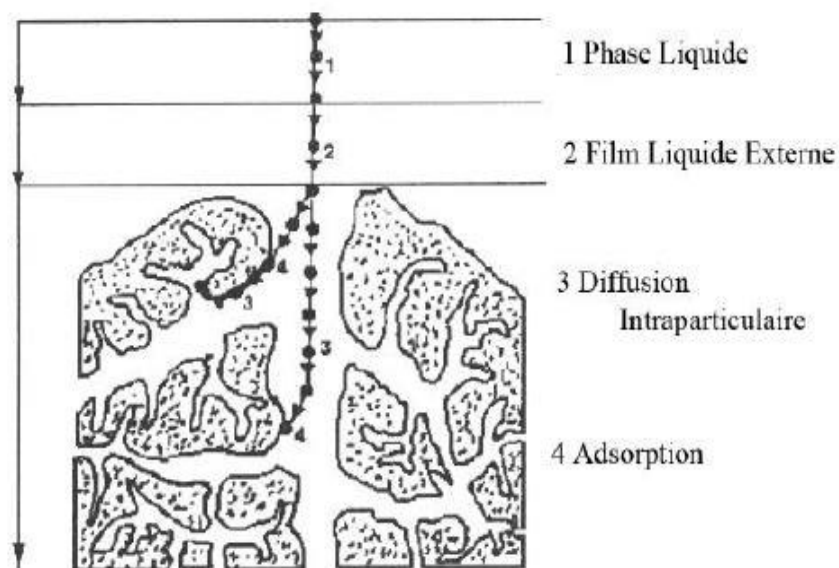


Figure II-2: domaine d'existence d'une soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [29]

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

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [29].

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La

littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques, nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides [31].

a. Le modèle pseudo première ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren 1898. Dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à cet instant [32].

L'équation de pseudo du premier ordre est généralement représentée comme suit [33] : (Equation II-18)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Où k_1 est la constante de vitesse d'équilibre de le pseudo cinétique du premier ordre (1/min)

Après intégration et application des conditions, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ (Equation II-12) devient : (Equation II-19)

$$\log(q_e - q_t) = \frac{\log q_e - K_1}{2.303 t}$$

b. Le modèle pseudo second ordre

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [32].

Le modèle pseudo-second-ordre est donné par l'expression suivante : (Equation II.20)

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

K_2 : constante de vitesse de réaction d'adsorption de second ordre, en (g/mg/min).

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

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration de l'équation (Equation II.13) on obtient : (Equation II.21)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

On trace $f(t) = \frac{t}{q_t}$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle du premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [34].

Bibliographie

- [1] : Nora SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. .diplôme de MAGISTER. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras .2013
- [2] : HANNAT Katia & BELAID Djamila, Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336, Université A. MIRA – Bejaia, mémoire de magistère, 11/09/2017.
- [3] : Bahia MEROUFEL Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes thèses de doctorat Université de Lorraine 2015.
- [4] : Hamza MOUSSA BENABDELLAH. Etude expérimentale de production Frigorifique par Adsorption Solide : Application à la Conception d'une Plateforme de Trigénération à partir de Biomasse en Milieu Rural. Mémoire de Magistère. Faculté des Science de l'Ingénieur /Ecole Doctorale en Energétique et Développement Durable. 29 octobre 2011.
- [5] : Mr. BOUMEDIENE Maamar. Etude de l'extraction des nitrates résiduaire des eaux souterraines par adsorption et échange d'ions. Mémoire de Magistère .Centre Universitaire Hassiba Benbouali de chlef. 26/10/2000.
- [6] : Ludovic DELIERE. Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent. THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON. 06/10/2015.
- [7] : D.M .Ruthven, Principles of adsorption and adsorption process, Ed Willey, New York USA, 1984.
- [8] : CHITOUR, C. E. physico-chimie des surfaces. volume II Ed. OPU, Alger, 1992.
- [9] : NASSAR, Nashaat N. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. Journal of hazardous materials, 2010, vol. 184, no 1-3, p. 538-546.
- [10] : ZONBOT, Zakaria. Caractérisation physico-chimique d'une argile locale pour usage comme support adsorption. Diss. Université de Laghouat-Amar Telidji, 2012
- [11] : HAMZAOUI, Mohamed. Etude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants. Diss. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 26 juin 2012.
- [12] : F. Edline. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 2ème édition, Liège, édition Cebedoc Editeur, 1992.
- [13] : Abdelkader OUAOUAK. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse. Université de Mohamed Khider - Biskra. 2017.
- [14] : Mr. DOUINAT Oukacha. Valorisation d'un déchet agro-alimentaire Pour l'adsorption de micropolluants. Diplôme de Magistère en chimie. Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem. 04/04/2012. P39
- [15] : Melle MOUSSA Nawel. Etude par spectroscopie FT-IR des phénomènes D'adsorption. Mémoire de Magistère. UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM. 2012. p17
- [16] : AZZOUZ AINES ; Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. Diplôme de Magister .Oran 06 / 07 / 2011.

[17] : BENBEKHTI Soumia, NEDJAR Hind. Adsorption du chrome sur la marne argileuse en solution aqueuse. Thèse de Doctorat. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN. 10 juin 2019.

[18] : N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. 2007.

[19] : MOREL, R. Les sols cultivés, techniques et documentations. Dynamique générale de la matière organique. Ed. Lavoisier, 1989, p. 310-325.

[20] : Melle DJEFFAL Lemya. Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba. Mémoire de Magistère. UNIVERSITE BADJI- MOKHTAR, ANNABA. 2007-2008

[21] : FREUNDLICH, Herbert. Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1907, vol. 57, no 1, p. 385-470.

[22] : BENBRAHIM Fatima et BELLIL Hanane. Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchet agricole. Mémoire de master. Université Dr. Tahar Moulay SAIDA. 14/07/2019

[23] : MALEKI, Afshin, HAYATI, Bagher, NAGHIZADEH, Maryam, et al. Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, vol. 28, p. 211-216.

[24] : CHAWKI DJELLOUL. EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA. Thèse de Doctorat. 10/04/2014

[25] : Maather F.Sawalha, Jose R.Peralta-Videa, Jaime Romero-Gonz'ler, Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherme studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn (II) by leaves of soltbush (Atriples canescens), J.Chem. Thermodynamic, 39(2007), 488-492

[26] : Naimma Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse de doctorat, 17 Décembre 2008

[27] : KARNITZ JR, Osvaldo, GURGEL, Leandro Vinicius Alves, DE MELO, Julio Cesar Perin, et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. Bioresource technology, 2007, vol. 98, no 6, p. 1291-1297.

[28] : CHITOUR, S. E. Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse. Edition OPU. Alger, 1981.

[29] : AKSAS HAMOUCHE.ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR L'UTILISATION DES ADSORBANTS NATURELS. Résumé de Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences de L'Ingénieur BOUMERDES. 2012-2013

[30] : Ikhlass MARZOUK TRIFI. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat en cotutelle. 22/12/2012.

[31] : Mr Boutarène Habib; Djelloul Sabrina. Caractérisation et propriétés d'un adsorbent obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration. Mémoire de Master .UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA .2015/2016.

[32] : AZIRI Sabrina. Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en Chimie. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU. 19/09/2018

[33] : MOHAMMAD-KHAH, A. et ANSARI, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. Int J Chem Tech Res, 2009, vol. 1, no 4, p. 859-864.

[34] : Joseph, Osnick. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Diss. INSA LYON, 2009.

CHAPITRE III : ADSORBANTS ET ARACHIDES

I. LES ADSORBANTS

1. Caractère et propriétés d'un adsorbant

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Ce pendant, 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 $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) [1].

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation de gaz dépend de la structure interne des adsorbants. La différence de structure, donc des propriétés adsorbants est simplement liée à la nature de l'adsorbant et à la différence de la méthode de préparation.

Il existe donc une surface externe de grain, celle de son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins et une surface interne qui est celle des pores, cette dernière étant pour les solides poreux largement supérieure à la surface externe.

Les pores sont classés selon leurs tailles en trois catégories (classification de l'IUPAC):

- Les micropores de largeur inférieure à 2 nm.
- Les mésopores de largeur comprise entre 2 et 50 nm.
- Les macropores de largeur supérieure à 50 nm [2].

Les adsorbants industriels développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) caractéristiques d'une très forte microporosité [3]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH.

Le tableau III-1 présent les principales caractéristiques des adsorbants [3].

Tableau III-1: principales caractéristiques des adsorbants

Adsorbants	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne ()	Masse volumique apparentes (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 500
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 850
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

2. Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle [4].

2.1. Charbon actif

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement afin d'augmenter sa surface interne. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 500 à 1500 m² par gramme de charbon actif. Cela lui permet d'avoir une grande capacité d'adsorption et de faciliter les réactions chimiques. Sa structure est proche de celle du graphite, ordonné sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [5].

Les qualités adsorbants du charbon activé sont fonction des matières, des procédés de transformation et des procédés d'activation. Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres (CAP) et les granulés (CAG).

Charbon en poudre : le charbon en poudre se présente sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 µm et est utilisé généralement en combinaison avec les traitements de clarification. Introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation,

Il se trouve inversé dans les floes, éliminé ensuite par décantation et/ou filtration. Il est impossible de le régénérer lorsqu'il est récupéré en mélange avec les boues.

Charbon en grain : on constate de larges variétés dont il est fondamental de tenir compte lors du choix du charbon, sa granulométrie varie de 0,45 à 2,2 mm. Il est souvent utilisé sous forme de lit traversé par l'eau à traiter; l'eau débarrassée progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et donc de plus en plus actives [6].

Les charbons actifs sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe, etc. La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café [7].

2.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés [4].

- l'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants [4].

- **La zéolithe**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [8].

- **L'alumine active**

Les alumines activées sont obtenues par la thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative de $\text{AlO}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes. Moyennement polaires et hydrophiles [9].

- **Le gel silice**

Il s'agit d'une forme synthétique de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$, ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques sr silice colloïdale, ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Leurs distributions de taille de pore dépendent de leurs méthodes de séparation. La présence de groupement hydroxyles confère une polarité à la surface ce qui fait que les molécules polaire telle que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbées préférentiellement par rapport aux molécules non polaire. Les gels de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif [10].

2.3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [11].

2.4. Sciures de bois

Le bois est un matériau composite d'origine végétale, produit par les arbres vivants. C'est un matériau de construction dont la formation industrielle génère des sous-produits et des sciures, qui peuvent être valorisés pour d'autres usages, tels que la valorisation énergétique comme combustible et comme adsorbant propre, naturel et à faible coût.

Le bois est un matériau composite naturel constitué de fibre de structure complexe. Ces fibres sont constituées de micro fibrilles de cellulose (40-60%), enrobée de deux types de polymères amorphes : la lignine (25-30%) ET les hémicelluloses (15-25%) [12].

3. Biosorbants

La recherche d'adsorbants à faible coût et facilement disponibles pour le traitement des eaux est devenue un objectif principal de plusieurs recherches. À ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation de ces biomatériaux ont été publiées. Parmi les biosorbants utilisés dans le traitement des eaux usées, on peut citer : les déchets agricoles, les sous-produits industriels, les coquilles, les bactéries, les cyanobactéries, les algues (microalgues et macroalgues), les levures, les champignons, etc [13].

• Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. Elle est un polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type C1 (β)-C4. Les molécules de cellulose ne sont pas libres mais associées entre elles par des liaisons hydrogène intercaténares pour constituer des "microfibrilles" extrêmement résistantes qui protègent la cellule. La cellulose semble ne pas jouer un grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [14].

• Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de quantité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux.

La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale totale. 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 [15].

La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse [16], dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0,338 mmol.g⁻¹ respectivement [17]. ont obtenu des capacités d'adsorption respective de 1,37 et de 1,22 mmol.g⁻¹ vis-à-vis du cuivre et du cadmium pour une lignine préparée à partir d'un extrait de pulpe d'eucalyptus. Au-delà de ces composés, il existe d'autres éléments actifs susceptibles de jouer un rôle favorable à l'adsorption des polluants, tels que les tanins, la chitine/chitosane et les pectines.

- **Chitine**

La chitine est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le principal constituant du squelette des arthropodes, (crustacés, insectes, etc.) et se retrouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons [18].

Le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenu soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine, ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons [19].

4. Critique 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 lourds à éliminer dans des conditions de l'alimentation. Plus ces capacités sont grandes, plus les productivités seront importantes et moins les coûts d'investissement seront élevés [20].

- **Sélectivité**

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation sera facile et plus les procédés seront performants au niveau des rendements ou des énergies à mettre en jeux [20].

- **Régénérabilité**

Pour les procédés avec régénération, les adsorbants doivent être faciles à régénérer [21].

- **Cinétique**

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 [21].

- **Résistance 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 [21].

- **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 [22].

Beaucoup de travaux sont déjà effectués en utilisant des matériaux naturels, à titre d'exemple les dérivés de déchets agricoles comme supports d'adsorption, tel que les peaux d'orange, tiges de maïs et les sciures de bois d'eucalyptus [23].

Concernant le choix du déchet agricole utilisé comme adsorbant dans ce travail notamment les coques d'arachide, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ces substances en grande quantité.
- Leurs faible coût et ne sont pas destinées à une autre utilisation [23].

II. LES ARACHIDES

1. Définition

L'arachide (**Arrachis hypogé 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 soit vivaces.

Les arachides sont de plantes autogames, de 30 à 70 cm de haut, érigées ou rampantes, à croissance continue dont le fruit mûrit en terre. Leur cycle végétatif est de 90 à 150 jours pour les variétés les plus tardives [24].

Les variétés d'arachides se répartissent en deux grandes catégories :

- **Les variétés à tige rampante**, à folioles glabres et à fruits isolés, qui sont cultivées surtout en Afrique.
- **Les variétés à tige dressée**, à folioles poilues et à fruits groupés, qui proviennent pour la plupart d'Asie et qui sont plus aptes à la mécanisation des cultures [25].

2. Origine

L'arachide est une plante originaire du Brésil. De nos jours, s'est elle 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 [25].

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 signalé en Afrique, alors qu'il en existe au Brésil [26].

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 Mato Grosso au Brésil [27].

3. Description botanique de l'arachide

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 [28].

3.1. Port et tige

L'arachide cultivée présente pour certaines variétés un port érigé et un port rampant pour d'autres. La tige mesurant 0.20 à 0.70 cm et peut comporter plusieurs ramifications. Ces dernières sont toujours herbacées de couleur vert clair, vert sombre ou plus ou moins pourpre. Les tiges deviennent creuses en vieillissant [29].

3.2. Racines et feuilles

Le système racinaire comporte un pivot à chevelu abondant qui peut s'enfoncer à plus de 1.30 mètre de profondeur et peut porter des nodules sur les racines primaires et secondaires, essentiellement sur les quinze premiers centimètres [29].

Les feuilles sont nombreuses, composées de 2 ou 3 paires de folioles membraneuses et ovales. Elles ont une coloration verte plus ou moins foncée en fonction de la variété.

Les feuilles sont portées par un pétiole (portion étroite de la feuille reliée à la tige) de 4 à 9 cm de long, enserrée à sa base par 2 stipules, larges, longues et lancéolées [30].



Figure III-1:feuilles des arachides

3.3. 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 [26].

a. 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 [26].

b. 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).elle sont fréquentes chez variétés hâves et se rencontrent sur 90% des plantes [26].

3.4. Le fruit

Le fruit est un gosse de couleur jaune paille de 3 à 4 cm de long, contient un nombre de graines variant de une à quatre suivant les variétés et les conditions de culture [31].



Figure III-2 : fleur d'arachide

3.5. Les grains

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 [32].



Figure III-3 : les grains d'arachide

La graine d'arachide se compose, à poids relativement égal, d'éléments oléagineux et non oléagineux. Elle contient 47% de graisses, 26% de protéine et 17 à 19% d'hydrates de carbone. Le tableau suivant donne la composition de 100 grammes de graine d'arachide et leur équivalent énergétique.

Le tableau III.2 présent les compositions de 100 g de grain d'arachide.

Tableau III-2 : composition de 100 g de grain d'arachide

Constituants :	Brute avec peau (%)	Brute sans peau (%)
Eau	5.66	5.4
Protéines	26	26.3
Graisses	47.5	48.4
Hydrates de carbone	18.6	17.6
Fibres	2.4	1.9
Cendres	2.3	2.3
Minéraux	1.15	1.15
Autres	0.5	0.5
Energie (J)	2.361	2.378

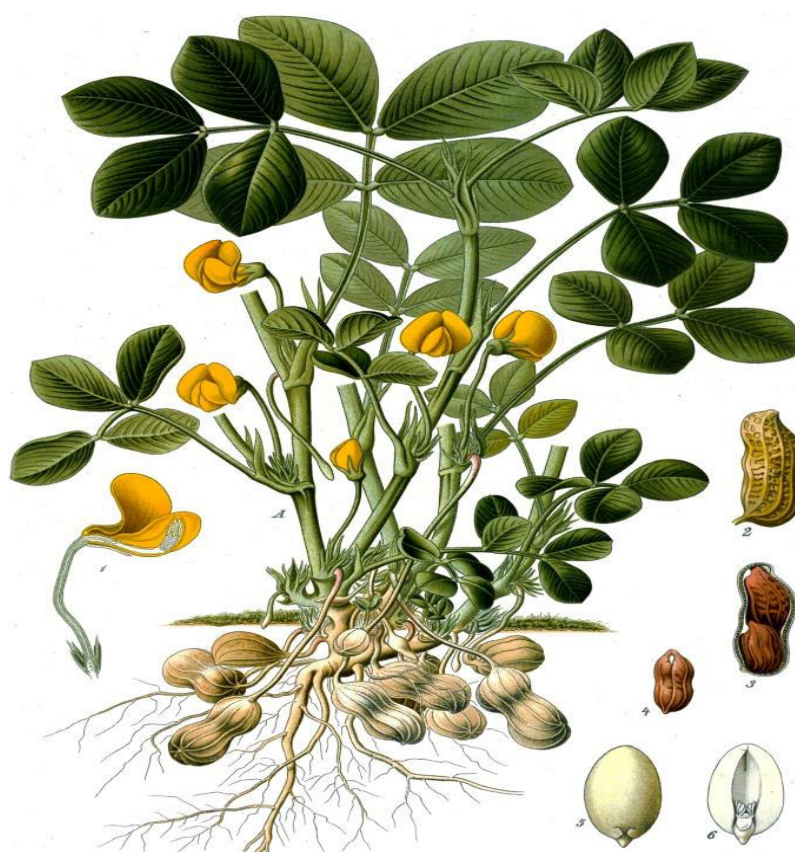


Figure III-4 : plant d'arachide

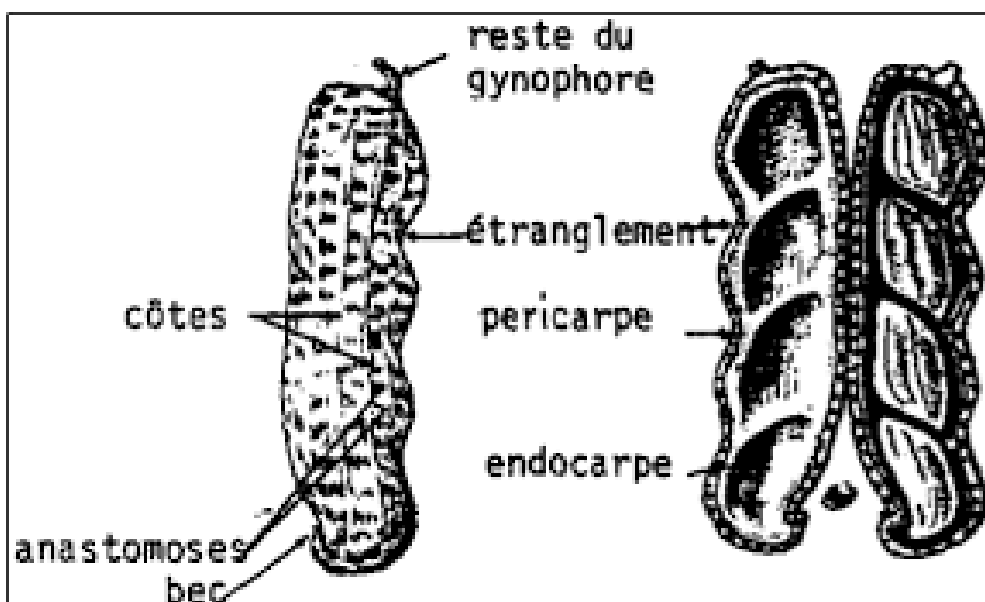


Figure III-5 : coque d'arachide

7. Les utilisations des arachides

L'arachide est l'une des principales oléagineuses consommées dans le monde. Elle se prête à de nombreuses utilisations.

7.1. En alimentation humaine

L'utilisation de l'arachide dans les applications alimentaires est aujourd'hui très développée et est principalement transformée en plusieurs dérivés qui entrent dans la composition des produits alimentaires.

- La graine d'arachide est un aliment de grignotage (consommée hors de repas). Elle peut être consommée entière fraîche, mais le plus souvent séchée, grillée et salée [34].
- La farine et le beurre d'arachide sont utilisés dans l'industrie agro-alimentaire pour la fabrication de biscuits [32].
- L'huile d'arachide est très appréciée par la fabrication de certains produits alimentaires en raison de sa très bonne tenue aux hautes températures et de sa stabilité [24].

7.2. En alimentation animal

Le tourteau d'arachide (résidu de la graine après extraction de l'huile) riche en protéine (48 à 50%), constitué pendant longtemps un élément important dans l'alimentation du bétail en Europe et singulièrement en France.

Les fanes servent également à l'alimentation du bétail, à tel point que dans certaines régions, l'arachide est cultivée pour la seule production de fanes [35].

7.3. Utilisation médicinale

Comme toutes les légumineuses, l'arachide possède des propriétés médicinales [36]:

- L'arachide est utilisée dans le diagnostic des boutons et les crises d'asthme.
- Des études médicales ont montré que la consommation de noix en général et d'arachide en particulier réduisait les risques de maladies cardiovasculaires.
- Les valeurs nutritives de l'arachide ont été récemment mises à profit dans la composition d'aliments à haute valeur nutritive utilisés pour le traitement de la malnutrition sévère chez l'enfant.

L'arachide a toutes sortes d'usage en médecines traditionnelles africaine et indienne [37].

- Des extraits de gousse se prennent sous forme de goutte dans l'œil pour traiter la conjonctivite.
- Des macérations de coques et téguments sont appliquées contre l'ophtalmie.
- Des infusions de feuille en goutte dans les yeux pour traiter les blessures oculaires et la cataracte.
- Le jus des feuilles et des graines broyées s'administre en goutte dans l'oreille atteinte d'écoulement auriculaire (otite par exemple).
- Des macérations de téguments sont employées contre la syphilis tandis que celle des graines contre la blennorragie.

8. Production mondiale des arachides

8.1. Au niveau mondiale

L'arachide, deuxième production végétale dans le monde et cultivée par plus de 120 pays, est une culture majeure dans la plupart des régions tropicales et subtropicales.

En 2013, la production mondiale d'arachide a dépassé 45 millions de tonnes sur une superficie de 25.4 millions d'hectares. Les principaux producteurs sont la Chine, l'Inde, le Nigéria et les EU ; mais de nombreux autres pays d'Afrique et d'Amérique du sud fournissent une production non négligeable [36].

Le tableau III-3 présente la production mondiale des arachides.

Tableau III-3 : 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

8.2.Au niveau national

En Algérie, la culture d'arachide est marginalisée par rapport aux autres cultures.

Selon **MADR 2013**, la production nationale d'arachide en 2013 a dépassé 25.5 quintaux sur une superficie de 2 249 d'hectares.

La Wilaya d'El-Taref vient en première position et fournit 45% de cette production, celle d'El-Oued vient ensuite et contribue avec 28% de la production nationale [38].

Le tableau III-4 présente l'évolution des superficies et productions d'arachide au niveau des principales zones productrices en Algérie de l'année 2013.

Tableau III-4 : Evolution des superficies et productions d'arachide au niveau des principales zones productrices en Algérie (2013)

Wilaya	Superficie (ha)	Production (qx)
Adrar	164	2 614
Bechar	3	50
El-Bayadh	2	20
El-Taref	1 250	11 500
El-Oued	564	7 340
Ghardaia	266	3 900
Total Algérie	2 249	25 514

Selon l'annuaire Statistique de la wilaya d'El-Oued en Campagne agricole

2013/2014 la production totale de produit d'Arachide et la superficie cultivée dans la wilaya d'El-Oued est présentée dans le tableau III-5 suivant [39]:

Tableau III-5 : Les superficies des productions de la culture d'arachide au cours de l'année 2014 dans la wilaya d'EL-Oued (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
Delila	40	1000
Hassani Abd le Karim	36	900
Hassi Khalfa	70	1750
Sidi Ouen	70	1750
Trifaoui	50	1250
Magren	50	1250
Ourmase	20	500
Ougla	0,20	6,25
La Somme	570	14250

Bibliographie

- [1] : Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.
- [2] : ChristelleV AGNER. CARACTERISATION DE SURFACE D'ADSORBANTS CARBONES ET ETUDE DES EQUILIBRES ET CINETIQUES D'ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE. France. 13 octobre 2003.
- [3] : MONOD, G. Mémento technique de l'eau. 9 ème édition. Degrémont (Ed.), 1989, p. 250.
- [4] : Sedira Nora, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire magister, université Mohamed Chérif Massaadia, Souk-Ahras, 2012-2013
- [5] : BOONAMNUAYVITAYA, Virote, CHAIYA, Chaiyan, et TANTHAPANICHAKOON, Wiwut. The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue. Journal of chemical engineering of Japan, 2004, vol. 37, no 12, p. 1504-1512.
- [6] : CHAWKI DJELLOUL. EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES. Thèse de Doctorat. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA. 10/04/2014
- [7] : ROY, G. K. et SARMA, K. J. R. Fluidized bed heat transfer. 1970.
- [8] : Fiani, Adsorption de pollution gazeux sur des filtres à charbon actif, modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE, Saint-Etienne, France, 2000
- [9] : Nabil EITLIL, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capteur du dioxyde de carbone en post-combustion, thèse doctorat, institut national polytechnique de LORRAINE, 4 novembre 2008
- [10] : HANNAT Katia, BELAID Djamila, Adsorption du chrome hexavalent par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336, mémoire de master, université A.MIRA, Bejaia, 11 septembre 2017
- [11] : MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, 2004, vol. 42, no 1, p. 83-94.
- [12] : Ame Dehya, Boucherguine Basma, Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite active, mémoire de master, université A.MIRA, Bejaia, 4 juillet 2017
- [13] : AZIRI Sabrina. Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en Chimie. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU. 19/09/2018
- [14] : BAILEY, Susan E., OLIN, Trudy J., BRICKA, R. Mark, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water research, 1999, vol. 33, no 11, p. 2469-2479.
- [15] : Osnick JOSHEPH. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Il faut vérifier goosle scholar . 2009
- [16] : PETERNELE W. S., WINKLER-HECHENLEITNER A. A., GOMEZ PINEDA E. A. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. Bioresource Technology, 1999, vol. 68, pp. 95-100.

- [17] : MOHAN, Dinesh, PITTMAN JR, Charles U., et STEELE, Philip H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent. *Journal of colloid and interface science*, 2006, vol. 297, no 2, p. 489-504.
- [18] : CHIOU M. S., HO P. Y., LI H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 60, pp. 69-84.
- [19] : BAILEY, Susan E., OLIN, Trudy J., BRICKA, R. Mark, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, 1999, vol. 33, no 11, p. 2469-2479.
- [20] : Mecheri Ghania, Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial, mémoire de master, université Larbi ben M'hidi, oum el bouaghi, 2015-2016
- [21] : Guesmia Cherifa Yasmine, Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant a base de graine de citrouille, mémoire de master, université Badji Mokhtar, Annaba, 2017
- [22] : Elmyre CLERVIL, Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organique et minéraux, mémoire online, université Quisqueya, 2007
- [23] : AJOUAD Samira, Elimination d'un colorant anionique par un adsorbant nature, mémoire de master, université de Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 27/06/2018
- [24] : SCHILLING, R: L'Arachide en Afrique tropicale. Collection: Le techniciend'agriculture tropicale. Editions : Maisonneuve et Larose. 1996. 171 p. pages 15- 30 et 142-146.
- [25] : CLEMENT J.M: Larousse agricole. Edition Librairie Larousse. Paris. 1981.
- [26] : IBRA Fall: L'arachide, grand prix du président de la république pour les sciences et les technologies. 1988. 300 pages
- [27] : FERGUSON, Morag E., JARVIS, Andrew, STALKER, H. Tom, et al. Biogeography of wild *Arachis* (Leguminosae): distribution and environmental characterisation. *Biodiversity & Conservation*, 2005, vol. 14, no 7, p. 1777-1798.
- [28] : ROUSSET, Patrick. Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales. 2008.
- [29] : GILLIER. P. L'arachide, Maisonneuve et Larose. Agroalimentaires, Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, Paris, 2000. *Journal of Clinical Nutrition* 9: S28 – mS32. 1969
- [30] : CARON. H et GANES D: Agriculture spéciale. Centre d'édition de reproduction et de diffusion de documents pédagogiques Mai 1993.
- [31] : VÉDRINE, Hubert et MOÏSI, Dominique. Les cartes de la France à l'heure de la mondialisation: dialogue avec Dominique Moïsi. Fayard, 2000.
- [32] : HUBERT P., (ING. D'Agronomie); Fiche technique d'agriculture spéciale. 20.0.
- [33] : KNODEN, Jean-Luc, DUFOUR, Loïc, et BINDELLE, Jérôme. Fabrication de beurre de cacahuete. Collection Manuels et Techniques, Brussels, Belgium, 2003, p. 14.
- [34] : NOVELLO C., SANTAMARIA C: L'allergie alimentaire. Thèse magister. Université Paris XII – Val de Marne. Paris. 2005. 32 p.
- [35] : RAO, PV SUBBA. Centre D'Orsay. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE PARIS.1987

-
- [36] :** AGUIEB, Zineb et MESSAI BELGACEM, Messaouda. Valorisation des arachides (*Arachis hypogea* L.) cultivées à la Wilaya D'El-Oued. 2018.
- [37] :** RAKOTOARIMANANA S Rb: Contribution a l'amélioration de la comestibilité de l'huile d'arachide artisanale par raffinage. Mémoire d'Ingénieur en Génie Chimique. Université d'Antananarivo. 110 P. 2010
- [38] :** MADR : La Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et de la Pêche. 2003.
- [39] :** FAO :Ministère de l'agriculture. 2014

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce travail, nous avons choisi les coques d'arachide comme supports d'adsorption. Pour cela, on a pris en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ces substances en grande quantité.
- Leurs faible coût et ne sont pas destinées à une autre utilisation.

L'arachide est une plante annuelle de la famille des légumineuses, elle produit des fleurs jaunes qui une fois fécondées donneront naissance à des fruits souterrains, nommés « cacahuètes ».



Figure 0-1 : a) plante de cacahuètes b) fruits d'arachide c) les coquilles d'arachide

1. Préparation de l'adsorbant

• Collecte

Une quantité d'arachide en provenance de la région d'El Oued jugée suffisante pour les expérimentations a été achetée. Par la suite, nous avons séparé les coques d'arachide des fruits (figure IV.2).



Figure IV-2 : Séparation des coques et des grains d'arachides

- **Lavage**

Les coquilles ont été bien lavées avec l'eau de robinet afin d'éliminer tous les résidus, l'opération est renouvelée jusqu'à l'obtention d'une eau très claire. Ensuite, un rinçage avec de l'eau distillée a été réalisé pour éliminer toutes traces d'imputées (figure IV.3). Un séchage à l'air libre puis dans l'étuve à 50-60 °C a été réalisé.

Cependant, en se préparant à entamer l'étape suivante de concassage, broyage et tamisage pour préparation du charbon actif, nous avons arrêté notre stage au CRD de Boumerdes à cause de circonstances liées à la pandémie de COVID-19. Ainsi, nous n'avons pas été en mesure de terminer le travail expérimental.



Figure IV-3 : Lavage des coques d'arachide

Conclusion Générale

L'objectif fixé de ce travail était l'étude de l'élimination du chrome hexavalent Cr (VI) comme polluant par la technique d'adsorption. L'adsorbant utilisé est un bio résidu qui est la coque d'arachide réduite en poudre en son état natif et après transformation en charbon actif,

Notre travail, a prévu l'étude de l'influence de divers paramètres tels que la masse de d'adsorbant, le pH de la solution, la cinétique d'adsorption et la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et ainsi établir les conditions optimales d'adsorption du Cr (VI) sur les coques d'arachide .

Cependant, à cause de circonstances liées à la pandémie de COVID-19, seul une toute petite partie liée à la préparation de l'adsorbant a été réalisé