

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté de Technologie
Département de Génie de Procédés**

PROJET DE FIN DE CYCLE
Pour obtention du diplôme de
Master

Spécialité : Génie Chimique

THEME :

**ÉTUDE EXPERIMENTALE DU POTENTIEL D'ADSORPTION
D'UN POLLUANT METALLIQUE SUR UN BIOADSORBANT
ET COMPARAISON AVEC DU CHARBON ACTIF
COMMERCIAL**

Présenté par :

ZUA AFRICANO CANI

NUNES ABRAÃO MANUEL BUZI

Soutenu publiquement le : 28/06/2022 devant le Jury :

A. ASSELAH

E. Nouri

N.Ouslimani

MCA

Pr

Pr

UMBB

UMBB

UMBB

Promotrice

Président

Examinatrice

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier en premier lieu **Dieu le tout Puissant** de nous avoir donné le courage et l'aptitude pour mener à bien ce modeste travail.

Nous remercions chaleureusement notre promotrice M^{me} ASSELAH Amel pour sa disponibilité, sa gentillesse, sa patience et pour ses orientations visant à nous faire progresser dans nos recherches tout le long de la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier également Mr Nouri El Hadi qui a accepté de présider le jury, c'est un honneur pour nous de le voir siéger parmi les membres de jury de ce mémoire. Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à Mme N.Ouslimani qui a accepté avec bienveillance de participer au jury de ce mémoire et qui nous fait l'honneur d'examiner notre modeste travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude au Mr TAZEROUTI Ahmed ingénieur de laboratoire qui nous a orientées, mais également accueillies au sein du laboratoire C-07 durant la réalisation de ce travail et nous a permis de le mener dans de bonnes conditions.

Merci à M^{me} MENDAS Fatma, ingénieur de laboratoire B-12 qui a de près ou de loin contribué à ce que ce modeste travail.

Je remercie également toutes les personnes qui nous ont aidé et soutenu pendant ces années de préparation de Master. Ce travail est le reflet de la reconnaissance que je porte, à nos familles, mais aussi à nos amis. Qu'ils nous pardonnent s'il m'est impossible de tous les citer, mais je sais qu'ils se reconnaîtront.

DEDICACES

A ma famille

Aux êtres les plus chers à mon cœur, mes deux adorables et agréables parents José et Domingas, dont le mérite et les sacrifices m'ont permis de vivre ce jour, mes chères sœurs , Neusa, Suzana, Julia et mes frères Quela et Prefiro

A mes amies

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de
Continuer

A ma tante Sónia António pour tout support, motivation et des conseils qua me donne pendant ma formation.

A mes frères Flávio, Zurema, Avó menina, Aline et Elizama.

A mon binôme Nunes

DEDICACES

A ma famille

Aux êtres les plus chers à mon cœur, à mes chers parents João Nunes et Maria Mingas qui ont toujours cru en moi, à eux qui je dois tout dans la vie que Dieu les protège.

Sans oublier mon beau père Manuel Mingas et ma belle-mère Gilganese Moutou.

Dont le mérite et les sacrifices m'ont permis de vivre ce jour, mes chères sœurs, Janice, Leandra, Sara, Nurena, Flor et mes frères Virginio, Usemwa, Edilson, Mario et Marli.

A mes amies

A mon meilleur ami Deusdeu

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

A moi même

Enfin et surtout, je veux me remercier

Je veux me remercier d'avoir cru en moi

Je veux me remercier d'avoir fait tout ce travail acharné

Je veux me remercier de n'avoir aucun jour de congé

Je veux me remercier pour, pour ne jamais avoir abandonné

Je veux me remercier d'avoir toujours été un donneur

Et j'essaie de donner plus que je ne reçois

Je veux me remercier d'essayer de faire plus de bien que de mal

Je veux me remercier d'être juste moi à tout moment

A mon binôme CANI ZUA

INTRODUCTION	1
I.1-Histoire de l'utilisation du chrome	3
I.2-Domains d'utilisation du chrome	3
I.3-Abondance du chrome (VI) dans la nature	3
I.4-Sources d'émission du chrome	4
I.4.1-Sources naturelles	4
I.4.2-Sources anthropiques	4
I.5-Toxicité du chrome	4
I.6-Propriétés chimiques du chrome	5
I.7-Etats d'oxydation	6
a) Chrome trivalent Cr (III)	6
b) Chrome hexavalent Cr (VI)	6
I.8-Prédominance des espèces du chrome hexavalent en fonction du pH	6
I.9-Procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds	7
I.10-Procédés traditionnels	8
I.10.1-Précipitation	8
I.10.2-Échange d'ions	8
I.10.3-Autres procédés	9
I.11-Procédés récents	9
I.11.1-Procédés membranaires	9
I.11.2-Procédés biotechnologiques	11
II.1-Bref historique sur le phénomène d'adsorption	12
II.1.1-Définition de l'adsorption	12
II.1.2-Principe et application de l'adsorption	12
II.1.3-Application de l'adsorption	13
II.1.4-Critères de choix d'adsorbants industriels	14
II.1.5-Les types d'adsorption	14
II.2-Facteurs influençant le processus d'adsorption	15
II.2.1-Structure des adsorbants	15
II.2.2-Nature de l'adsorbat	15
II.2.3-La polarité et la concentration	15
II.2.4-Influence du pH	15
II.2.5-Influence de la température	15
II.2.6-Présence d'espèces compétitives	16
II.2.7-Masse de l'adsorbant	16

II.2.8-Distribution des diamètres des pores	16
II.2.9-Nature de l'adsorbant	16
II.2.10-Porosité et surface spécifique	17
II.3-Les différents adsorbants	18
II.3.1-Les zéolites	18
II.3.2-Les alumines	18
II.3.3-Les argiles	18
II.3.4-Les gels de silice	18
II.3.5-Adsorbants à base de polymères	19
II.3.6-Le charbon actif	19
II.4-Les isothermes d'adsorption	20
II.4.1-Classification des isothermes d'adsorption	20
II.4.2-Modèles d'isothermes	21
II.4.3-Cinétiques d'adsorption	23
II.4.4-Modèle cinétique du pseudo premier ordre	23
II.4.5-Modèle cinétique du pseudo-second ordre	24
II.4.6-Modèle de diffusion intra-particulaire	24
II.4.7-Modèle de Boyd	24
II.4.8-Modèle cinétique d'Elovich	25
II. 5-Etude des paramètres thermodynamiques	25
III.1-Préparation et caractérisation des adsorbants EPTs et CAC	27
III.1.1-Le charbon actif	27
III.1.2-Les épiluchures de pomme de terre (EPTs)	27
III.1.3-Analyse physico-chimique des EPTs	28
III.1.4-Caractérisation des épiluchures de pomme de terre (EPTs)	29
III.1.4.1-Le point de charge zéro (PZC)	29
III.1.4.2- Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	29
III.1.4.3-Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	30
III.1.4.4- Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX)	31
III.1.4.5-Analyse granulométrique	31
III.1.4.6-Etude paramétrique de l'adsorption du chrome sur les EPTs et sur CAC en poudre	32
IV.1-Analyse physico-chimique des EPTs	33
IV.2-Le point de charge zéro (PZC)	33

IV.3-Analyse par morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) _____	34
IV.4-Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) _____	35
IV.5-Résultats de l'analyse granulométrique _____	37
IV.6-Etude des paramètres influençant l'adsorption du chrome hexavalent par les EPTs et le CAC _____	38
IV.6.1-Choix de la longueur d'onde _____	38
IV.6.2-Etablissement de la courbe d'étalonnage _____	38
IV.6.3-Etude de l'effet de la masse _____	40
IV.6.4-Determination du temps d'équilibre. _____	41
IV.6.5-Etude de l'effet du pH _____	42
IV.6.6-Etude de l'effet de la concentration initiale du Cr (VI), et du temps de contact ____	44
IV.6.7-Etude de l'effet de la température _____	45
IV.7-Etude de l'équilibre d'adsorption _____	47
IV.7.1-Modélisation des isothermes d'adsorption _____	48
IV.8-Modélisation de la cinétique d'adsorption pour les EPTs et CAC _____	52
IV.9- Etude des paramètres thermodynamiques _____	61
Conclusion	
Références bibliographiques	
Résumé	

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux	3
Tableau I.2 : Propriétés physiques du chrome	5

CHAPITRE II

Tableau III.1 : Réactifs et matériels.	26
Tableau III.2 : Caractéristiques du fournisseur du charbon actif commercial	27

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Valeurs du taux d'humidité, du taux de cendres et de la densité apparente de l'adsorbant EPT.	33
Tableau IV.2 : Identification des groupements fonctionnels relatifs au spectre IR des EPTs	35
Tableau IV.3 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) dans l'échantillon « épluchure de pomme de terre ».	36
Tableau IV.4 : Tamisage des fractions des EPTs.	37
Tableau IV.5 : Mode opératoire du dosage par DPC.	38
Tableau IV.6 : Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour le CAC	51
Tableau IV.7 : Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour les EPTs.	51
Tableau IV.8 : Valeurs des constantes du modèle de Freundlich pour les EPTs et le CAC.	51
Tableau IV.9 : Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre.	52
Tableau IV.10 : Constantes cinétiques des modèles du pseudo premier, du second ordre, de Weber et Morris et d'Elovich pour les EPTs et le CAC.	60
Tableau IV.11 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome hexavalent sur les EPTs et du CAC.	62

CHAPITRE I

Figure I.1: Représente le diagramme de prédominance des espèces du Cr (VI) en fonction du pH d'après Marcelo et al ----- 7
Figure I.2 : Diagramme de prédominance des espèces du Cr (VI) en fonction du pH----- 7
Figure I.3 : Schéma d'une membrane sélective ----- 10

CHAPITRE II

Figure II.1: Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif ----- 13
Figure II.2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant. --- 17
Figure II.3 : La Structure poreuse de charbon actif----- 18
Figure II.4 : Principaux types d'isotherme d'adsorption ----- 20
Figure II.5 Mécanisme de phénomène d'adsorption (modèle de Langmuir)----- 22
Figure II.6 Mécanisme de phénomène d'adsorption (modèle de Freundlich)----- 23

CHAPITRE III

Figure III.1 : Photographie de l'appareil à spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ----- 30

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Point isoélectrique de l'adsorbant CAC et EPT ----- 33
Figure IV.2 : Photomicrographie MEB des EPTs : (a) grandissement x1600 ----- 34
Figure IV.3 : Spectre IRTF des EPTs ----- 35
Figure IV.4 : Distribution granulométriques des EPTs ----- 37
Figure IV.5: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ----- 38
Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du chrome (VI) ----- 39
Figure IV.7 : Solutions à différentes concentrations pour la courbe d'étalonnage ----- 39
Figure IV.8 : Effet de masse du CA et les EPTs sur l'élimination du Cr (VI) ; $t=70\text{min}$, 300 tr/min , $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,9$ ----- 40
Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption du CAC (I) et les EPTs (II) sur l'adsorption du Cr (VI) ; $(C)=10\text{mg/l}$, 300 tr/min , $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,9$ ----- 41
Figure IV.10 : Effet du pH du CAC et les EPTs sur l'adsorption du Cr (VI) ; $t=70\text{min}$, 300 tr/min , $T=25^\circ\text{C}$ ----- 42
Figure IV.11 : Effet du temps de contact et de la concentration initial du CAC et les EPTs sur l'adsorption du Cr (VI) ; $t=70\text{min}$, 300 tr/min , $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,9$ ----- 44
Figure IV.12 : Montage pour étudier l'effet de la température ----- 45
Figure IV.13 : Effet de la température du CAC et les EPTs sur l'adsorption du Cr (VI) ; $(C)=10\text{mg/l}$, 300 tr/min , $\text{pH}=4,9$ ----- 46
Figure IV.14 : Isotherme d'adsorption du Cr (VI) par le CAC et les EPTs ----- 47
Figure IV.15 : Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich du système Chrome VI- CAC ----- 49
Figure IV.16 : Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich du système Chrome VI- EPTs ----- 50
Figure IV.17 : Modèles linéaires du pseudo premier et du second ordre pour les EPTs ----- 53
Figure IV.18 : Modèles linéaires du pseudo premier et du second ordre pour le CAC ----- 54
Figure IV.19 : Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd pour les EPTs ----- 56
Figure IV.20 : Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd pour le CAC ----- 57
Figure IV.21 : Modèle linéaire d'Elovich pour les EPTs(I) et CAC(II)----- 59
Figure IV.22 : Détermination des paramètres thermodynamiques d CAC et EPT ----- 61

Abréviations

CAC : Charbon Actif commercial
EPTs : Épluchures de pomme de terre
pH : Potentiel d'hydrogène
q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l ou mmol/l)
C_e : Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)
m : Masse de l'adsorbant (g)
q_m ; **C_m** : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
K_L : Constante de l'équilibre d'adsorption adsorbât-adsorbant selon Langmuir
K_F : Constante de la relation de Freundlich
n : Coefficient de l'équation de Freundlich
K₁ : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹)
q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g⁻¹ d'adsorbant sec)
K₂ : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g/.mg.min).
pH_{pzc} : Potentiel de charge nulle
TH (%) : Taux d'humidité
CT (%) : Taux de cendre
DRX : Diffraction des rayons X
FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
FX : Fluorescence par les rayons X
BET : Modèle de Brunauer, Emmett et Teller
K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/gmin^{1/2})
q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),
B_t : fonction mathématique de F.
α : est le taux initial l'adsorption en mg/g min
β : est la constante de désorption en g/mg
AIEA : L'agence internationale de l'énergie atomique
ρ_{app} : masse volumique apparente(g/cm³)
V : volume de la fiole (cm³).
P₀ : poids du creuset vide.
P₁ : poids du creuset + échantillon séché à l'étuve 105°C.
P₂ : poids du creuset + résidu calciné.
R_L : Facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre
λ : la longueur d'onde en angströms,
d : la distance réticulaire en angströms,
θ : l'angle de diffraction ou de réflexion en degrés.
A : Absorbance
Ø ou d : Diamètre des particules de l'adsorbant
ATR : réflexion totale atténuée

INTRODUCTION

La pollution peut être définie comme toute forme de contamination ayant un impact nocif sur les organismes de l'écosystème, en modifiant le taux de croissance et la reproduction d'espèces végétales ou animales, ou en interférant avec les commodités humaines, le confort, la santé ou les valeurs de la propriété [1].

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités humaines engendrent une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Cependant, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXI^{ème} siècle. L'homme a synthétisé volontairement toutes sortes de molécules de plus en plus complexes pour répondre à ses besoins importants. Ses activités ont modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité et en cherchant à canaliser son écoulement [2].

La pollution des eaux est aujourd'hui un problème sérieux en termes d'environnement. La volonté de résoudre ce problème général est marquée à la fois par une notion de temps et de type de polluants rejetés (métaux lourds, hydrocarbure, colorant ...) [3].

L'activité humaine est responsable de l'introduction de divers polluants dans l'environnement et plus particulièrement dans le milieu aquatique. Certains polluants peuvent être biodégradables et disparaissent avec le temps alors que d'autres ne le sont pas et peuvent persister, s'accumuler et devenir toxiques.

Dans le cas idéal, les déchets organiques se décomposent par autoépuration biologique jusqu'à minéralisation complète pour finir sous forme de substances inorganiques. D'autres polluants, introduits dans l'environnement par l'industrie, sont pratiquement réfractaires à toute forme de dégradation par voie biologique. Leur teneur augmente dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques [2].

La présence de métaux lourds dans les eaux usées est intéressante en raison de leurs effets toxiques connus sur le milieu récepteur et également sur la performance des procédés de traitement biologique des déchets. Les métaux lourds dans les habitats contaminés peuvent s'accumuler dans les micro-organismes, la faune et la flore aquatique, qui à leur tour peuvent entrer dans la chaîne alimentaire humaine et entraîner des problèmes de santé [4].

Les méthodes traditionnelles de traitement des eaux telles que l'incinération, la voie chimique classique se heurtent à divers inconvénients en termes de faisabilité, d'efficacité et de coût. En dépit de leur efficacité, les procédés d'épuration physico-chimique ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement.

Par ailleurs, l'élaboration de nouvelles techniques de traitement de l'eau fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, on rencontre l'adsorption qui a une grande utilité dans les industries en particulier pour séparer des composés toxiques, réfractaires et non biodégradables.

L'intérêt mondial croissant a suscité l'attention des industries pour trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Ces derniers, sont utilisés pour la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels. L'utilisation des bioadsorbants tels que les argiles, les noix et les coquilles de fruits, les pelures de fruits et de légumes et les sciures de bois qui sont disponibles et avec un faible coût, a montré ses preuves comme alternatives aux adsorbants traditionnels tels que le charbon actif qui est très coûteux [5].

Le présent travail a pour objet l'étude théorique de l'élimination de métaux lourds par la technique d'adsorption en utilisant des bioadsorbants obtenus à partir de déchets, les épiluchures de pomme de terre (les EPTs) on les compare avec du charbon actif commercial en poudre (CAC).

Ce travail est composé en plus de l'introduction et de la conclusion, de quatre chapitres organisés de la manière suivante :

- Chapitre I : Le Chrome.
- Chapitre II : Le phénomène d'adsorption.
- Chapitre III : Matériel, méthodes et techniques analytiques.
- Chapitre IV : Résultats et discussions.

I.1-Histoire de l'utilisation du chrome

Le chrome a été découvert par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin en 1797. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Ces premières utilisations pour l'élaboration de pigments apparurent vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre [6]. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications Industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement.

I.2-Domains d'utilisation du chrome

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome 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 [7]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques [8], dans l'industrie des peintures et colorants [9], dans l'industrie du bois, du pétrole [10], les industries agroalimentaires [11] et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [12]. 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.

I.3-Abondance du chrome (VI) dans la nature

Le chrome occupe le 21ème rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. La concentration moyenne du chrome dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches (jusqu'à 3400 mg/Kg de roche ignée) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques du Fe (III) = 0,067 nm et de Cr (III) = 0,064 nm). Le chrome (III) remplace le fer (III) ou Al (III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [7]. Les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roche et de minéraux sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Concentrations moyennes en chrome dans différents minéraux [13].

Minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
(Cr) ppm	3200/2900	400/300	450	200/150	50	25/5	5

I.4-Sources d'émission du chrome

Le chrome est présent dans l'environnement. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre. Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles et d'autres parts des activités industrielles.

La source principale étant anthropogénique.

I.4.1-Sources naturelles

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

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

I.4.2-Sources anthropiques

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

- L'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, de l'huile et du charbon.
- Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome (VI). Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et des pigments peuvent également libérer du chrome (III) et du chrome (VI). La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines.
- Les stockages inadaptés ou les infrastructures défectueuses sont à l'origine de graves pollutions industrielles.

Les rejets anthropiques estimés, dans les différents compartiments de biosphère [7] :

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

I.5-Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. Le chrome hexavalent est très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère

une grande mobilité dans les écosystèmes. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [14].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [15]. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg.

Des inhalations prolongées induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et pigments [16]. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont des éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaiblis, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [17].

I.6-Propriétés chimiques du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [7, 18].

Tableau I.2 : Propriétés physiques du chrome [6].

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	acide
Point de fusion	1 875 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol ⁻¹
Volume molaire	7,23x10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

I.7-Etats d'oxydation

L'isotope du chrome le plus abondant est le ^{52}Cr . Comme les autres métaux de transition, il peut exister à différents états d'oxydation : de la forme métallique Cr (0) à Cr (VI) la forme la plus oxydée. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement.

a) Chrome trivalent Cr (III)

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes : $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Le Cr (III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés. Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés Macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr (III) dans les eaux. La présence, la concentration et la forme de Cr (III) dans l'environnement dépendent de divers processus physiques : l'hydrolyse, la complexation, les réactions redox et l'adsorption.

b) Chrome hexavalent Cr (VI)

Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [19]. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions. Son diagramme de prédominance et de distribution est représenté sur la figure I.1. Le chrome hexavalent en solution aqueuse existe sous différentes formes dont la répartition dépend de l'acidité du milieu, de la nature de l'acide et de la concentration totale en chrome hexavalent.

I.8-Prédominance des espèces du chrome hexavalent en fonction du pH

Les espèces de chrome (VI) présentes en solution aqueuse sont les ions bichromate (HCrO_4^-), les ions chromate (CrO_4^{2-}) et les ions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

L'acide chromique, H_2CrO_4 , existe dans des domaines de très faible pH (<1) [19].

Les équilibres suivants montrent la prédominance des différentes formes en fonction du pH.

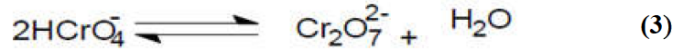
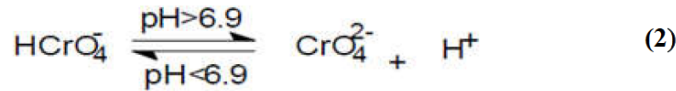


Figure I.1: Représente le diagramme de prédominance des espèces du Cr (VI) en fonction du pH d'après Marcelo et al.[20].

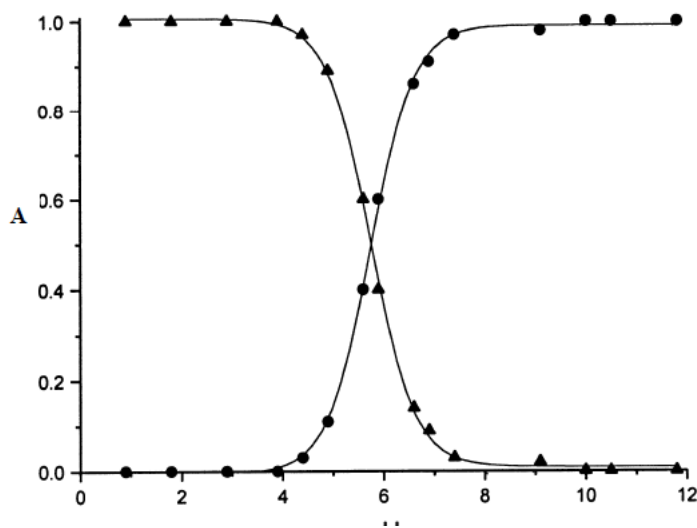


Figure I.2 : Diagramme de prédominance des espèces du Cr (VI) en fonction du pH [20]. [Cr (VI)] = 3,3x10⁻⁴mol/L. (▲) ions bichromate (●) ions chromate.

L'acide chromique (H₂CrO₄) existe seulement dans des solutions de pH inférieur à 1. La figure I. 9 montre que les ions (HCrO₄⁻) prédominent dans un domaine de pH compris entre 1 et 6,9. Pour des concentrations supérieures à 10⁻³ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en Cr (VI), l'espèce dichromate (Cr₂O₇²⁻) coexiste dans le même domaine. A des pH supérieurs à 8, le Cr (VI) existe seulement sous la forme des ions chromate (Cr O₄²⁻).

I.9-Procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds

L'application par les industriels des restrictions fixant des teneurs limites pour les métaux lourds, dans les effluents liquides, a encouragé le développement de diverses techniques et méthodes pour pouvoir respecter ces limites imposées. Parallèlement aux procédés traditionnels de dépollution des eaux usées, domestiques ou industrielles contenant

des métaux, d'autres méthodes plus performantes permettant d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles se sont développées, nous citons en particulier :

- Les procédés membranaires,
- Les méthodes biotechnologiques, qui ont connu ces dernières années un essor important.

I.10-Procédés traditionnels

I.10.1-Précipitation

La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui précipitent. Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide constituant la solution épurée.

Il faut par ailleurs signaler que cette technique ne permet pas l'élimination totale des cations dissous, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement [21].

Concernant le chrome, la précipitation s'effectue en deux étapes [22] :

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

Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux. Dans le cas de l'utilisation de ce dernier réactif, on note que le fer (II), joue un double rôle du réducteur et du précipitant du Cr (VI). Les deux étapes se déroulent simultanément et donnent lieu à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui est co-précipité avec l'hydroxyde de Cr (III). Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en chrome.

I.10.2-Échange d'ions

Ces procédés consistent à faire passer la solution à traiter sur un matériau susceptible d'échanger un ion (le plus fréquemment Na^+ ou H^+) avec le cation polluant. Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations des ions métalliques à l'entrée sont relativement faibles ($< 500 \text{ mg/L}$), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0.05 à 0.1 mg/L . En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la

décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates.

Le traitement des eaux par échange d'ions s'applique bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [23,24], mais il présente un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes à traiter sont importants et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé. Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants lignocellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz traités par l'épichlorhydrine et l'hydroxyde de sodium [25] ou par l'acide tartrique [26]. En cas d'épuration d'effluents chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement.

I.10.3-Autres procédés

Parmi les autres procédés traditionnels susceptibles d'être mis en œuvre mais moins répandus que les précédents, nous pouvons citer :

- La cémentation qui est basée sur la réduction d'un cation métallique par un métal plus réducteur,
- Les méthodes électrochimiques qui consistent à réduire le cation sur une électrode sous l'action d'un courant électrique. Très souple de mise en œuvre, ces méthodes présentent l'inconvénient de maintenir dans la solution traitée des concentrations résiduelles relativement importantes [27].

I.11-Procédés récents

I.11.1-Procédés membranaires

Le principe consiste à faire circuler l'eau à traiter à travers une paroi mince (membrane semi-perméable) (voir la figure fig. I.3) sous l'action d'un gradient de concentration en arrêtant certaines molécules et en laissant passer d'autres. La sélection peut s'effectuer :

- Soit par la taille des pores,
- Soit par des critères d'affinité entre molécules ou ions et la membrane [28].

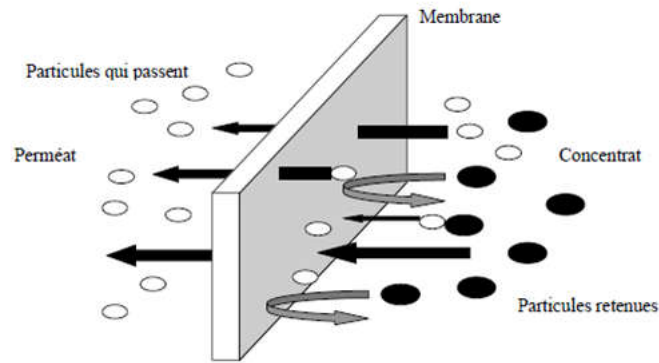


Figure I.3 : Schéma d'une membrane sélective.

Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière.

- Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration.
- Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.
- Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Cette catégorie de procédés n'a jamais été testée pour l'élimination du chrome.

Quelques procédés membranaires ont été testés par Mousavi Rad et coll. [29] pour l'élimination du chrome. Il a été montré que les membranes d'osmose inverse rejettent facilement les formes ioniques du chrome à pH= 4 atteignant 90 %. Par contre pour les membranes de nanofiltration rejettent le chrome hexavalent à pH= 4 atteignant 75 % et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40% seulement au même pH. Ces pourcentages d'élimination peuvent s'améliorer à des pH plus élevés [30].

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces mais la mise en œuvre de ces techniques exige des coûts d'exploitation importants. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

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

I.11.2-Procédés biotechnologiques

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

Bien qu'il soit difficile d'effectuer un classement de ces différentes méthodes nous distinguerons :

- a) Celles qui utilisent des microorganismes (bioaccumulation des métaux lourds par des bactéries [31,32], des champignons ou des algues [33,34]. La bio-dépollution consiste à activer la capacité naturelle que possèdent de nombreux organismes à dégrader les polluants en composés inerte. Ces organismes peuvent être indigènes (déjà présent dans la zone polluée), ou exogène (ajoutée au milieu), ou encore être prélevés sur le site pollué, cultivé au laboratoire pour être ensuite réintroduit dans le site pollué.

- b) Celles qui mettent en œuvre des matériaux d'origine naturelle, la cellulose et ses dérivés [35-37], les polysaccharides notamment l'alginate, le chitosane, l'agarose, des carbohydrates [38-40].

Les procédés de biosorption ont des avantages comparés aux méthodes conventionnelles [41].

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

II.1-Bref historique sur le phénomène d'adsorption

Le terme « adsorption » a pour la première fois été utilisé en 1881 par Keyser pour décrire et établir une différenciation entre la condensation d'un gaz à la surface et son adsorption, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [42].

Le phénomène d'adsorption est devenu aujourd'hui un outil très nécessaire pour la purification et la séparation des substances indésirables. Il est largement répandu pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants, il a également une applicabilité large dans le traitement d'eaux résiduaires [43].

II.1.1-Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules d'un fluide sur la surface d'un solide, ce qui augmente la concentration des molécules de ce fluide sur la surface du solide sans pour autant modifier le volume de ce milieu poreux [44].

C'est un processus physique et ou chimique dans lequel une substance s'accumule à l'interface entre les phases, ce dernier peut être solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. L'adsorbat étant la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant : la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu [45].

II.1.2-Principe et application de l'adsorption

Le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant. Les matériaux adsorbants disposent de larges surfaces spécifiques, généralement développées sur des matériaux poreux industriels. Au cours de l'adsorption d'une espèce chimique comme une molécule de polluant en solution aqueuse [46]. Le transfert de la phase liquide vers la phase solide se déroule en plusieurs étapes qu'on peut définir comme suit :

- a- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide ou gazeuse) au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide sur la surface de l'adsorbant.
- b- **Diffusion interne** : les molécules du liquide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.
- c- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des particules à la surface des pores de l'adsorbant [47].

C'est à l'issue de ces étapes que l'illustration ci-dessous décrit de manière simplifiée que l'élément à adsorber atteint le site d'adsorption où il est effectivement retenu, en fonction de la force de liaison qui se met en place (physisorption ou chimisorption).

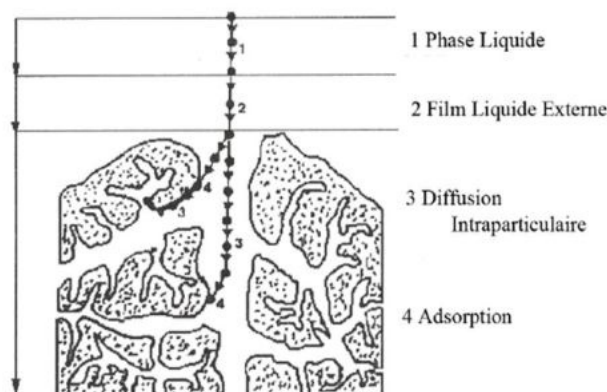


Figure II.1: Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif [48].

L'adsorption est un processus exothermique, ce qui signifie qu'elle se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances [49].

II.1.3-Application de l'adsorption

Les différentes applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la distinguent des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules.
- La rétention des composants à très faibles concentrations, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleur, odeur, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

On peut citer quelques exemples d'application de l'adsorption, notamment :

- Le traitement d'air chargé en composés organiques volatils
- La récupération des métaux lourds des eaux résiduaire industrielles.
- Le séchage, la purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La récupération du toluène en héliogravure ou du Perchloroéthylène dans les secteurs du dégraissage et du nettoyage à sec.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et de la désodorisation de l'air.

- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de diverses substances sur un adsorbant donné) [50, 51].

II.1.4-Critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- Haute capacité d'adsorption,
- Grande efficacité,
- Sélectivité élevée,
- Résistance physique,
- Inertie chimique,
- Aptitude à être régénéré facilement,
- Prix peu élevé.

II.1.5-Les types d'adsorption

L'étude du phénomène d'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées, on distingue deux types d'adsorption qui diffèrent par leur nature de fixation et par les énergies mises en jeu.

II.1.5.1-Adsorption physique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant est assurée par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). Elle se produit sans modification de la structure moléculaire, mettant en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 KJ/mole). La physisorption est rapide et réversible [52].

II.1.5.2-Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique accompagnée d'une formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, donnant naissance à des forces de liaisons très importantes. La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 80 KJ/mole. L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée par une haute température [53].

II.2-Facteurs influençant le processus d'adsorption

II.2.1-Structure des adsorbants

La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné.

II.2.2-Nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont fondamentales et possèdent un rôle important lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant.

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- De sa concentration,
- De sa solubilité : selon la règle de LUNDELIUS « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [54].

II.2.3-La polarité et la concentration

L'adsorption d'une substance croit avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

II.2.4-Influence du pH

C'est un facteur essentiel et prédominant dans le phénomène d'adsorption, Il touche directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [55].

II.2.5-Influence de la température

L'adsorption est un processus généralement exothermique, par conséquent, son déroulement doit être favorisé par un abaissement de la température. L'adsorption est donc étroitement conditionnée par la température dont l'augmentation favorise les processus de chimisorption et dont l'abaissement favorise l'adsorption physique [56].

II.2.6-Présence d'espèces compétitives

La présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur un adsorbant, la plupart des études qui se sont intéressées à ce phénomène enregistrent une inhibition de l'adsorption en présence d'autres espèces chimiques susceptibles de se comporter comme un concurrent avec les ions de l'adsorbant à adsorber.

II.2.7-Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse d'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé.

II.2.8-Distribution des diamètres des pores

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption dans les composés organiques aromatiques. Le charbon macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon mésoporeux dans le cas de l'adsorption de macromolécule (Arar, 2016).

II.2.9-Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit :

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à $500 \text{ m}^2/\text{g}$, caractéristique d'une très forte microporosité ;
- La nature physico-chimique de la surface (la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc.) conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbant ;
- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant ;
- La densité des particules : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption ;
- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, ces Adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores comprises

entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de U.I.C.P.A : (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées [57].

II.2.10-Porosité et surface spécifique

II.2.10.1-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 . Son estimation est conventionnellement une mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche d'adsorption.

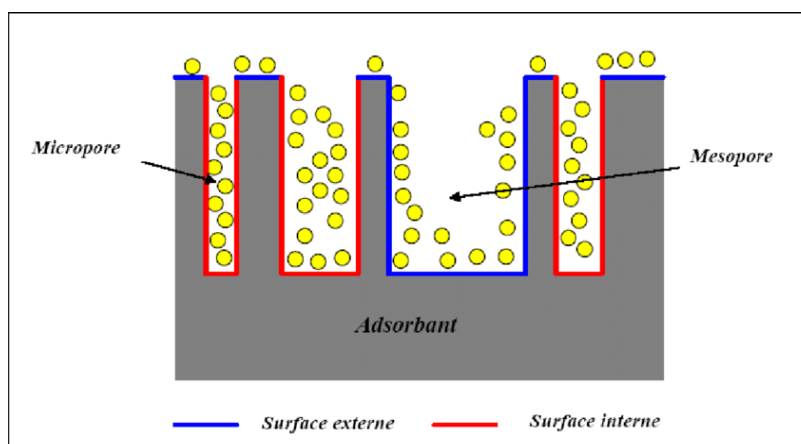


Figure II.2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

II.2.10.2-Porosité

La classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A) définit trois types de porosités :

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores ;
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence des micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V par unité de masse). Par conséquent l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à ceux dans les nano et les mésopores [58].

Ces trois types de porosités sont illustrés dans la figure ci-dessous.

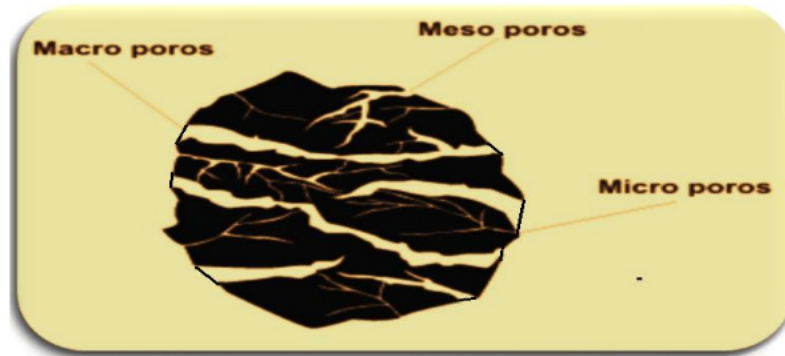


Figure II.3 : La Structure poreuse de charbon actif [58].

II.3-Les différents adsorbants

La plupart plus ou moins modifiés pour présenter des performances suffisantes à leur application dans divers domaines.

II.3.1-Les zéolites

Une zéolithe (du grec Zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolites : les zéolites naturelles et les zéolites synthétiques, Elles sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants.

II.3.2-Les alumines

Les alumines activées ($\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint $350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules.

II.3.3-Les argiles

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

II.3.4-Les gels de silice

Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque graine de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des très fortes polarités du gel de silice.

La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 m².g⁻¹. Sa surface interne se répartie en un nombre infini des pores microscopiques.

II.3.5-Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux [59].

II.3.6-Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et utilisé à grande échelle dans de nombreuses applications. Il est produit à partir de matériaux carbonés végétaux (bois, noix de coco, etc.) animal (os, etc.) ou minéraux (charbon, résidus pétroliers, etc.), par une méthode physique (carbonisation) suivie d'une méthode chimique (l'activation).

Ce matériau peut être considéré comme un polymère organique poreux présentant une surface spécifique élevée avec un haut degré de réactivité, une taille de pores qui permet l'entrée de molécules à l'intérieur de celui-ci et une grande capacité d'adsorption qui le distingue des autres matériaux [60].

Le charbon actif est synthétisé par le biais de deux méthodes, l'une thermique comprenant la carbonisation : une conversion accélérée de la matière sous l'action de températures élevées entre 400 et 1000°C et sous atmosphère inerte de manière à obtenir un produit fortement carboné solide ayant une microporosité rudimentaire limitée qui pourra ensuite être développé dans le processus d'activation [51].

L'autre méthode est chimique, c'est un processus dans lequel on utilise un agent oxydant à une température élevée, de manière à développer les pores existants, d'en créer d'autres et d'en améliorer la capacité d'adsorption [61].

Malgré son efficacité indéniable dans le domaine de la dépollution de l'eau, sa préparation reste une source importante de pollution, elle représente également une forte consommation d'énergie, c'est pour cela que de nombreux travaux tendent à investiguer le pouvoir épurateur de biomatériaux sans transformations et présentant des performances similaires, afin d'être conformes aux nouvelles réglementations concernant l'environnement.

II.3.7. Les bioadsorbants

Les bioadsorbants sont des matières organiques naturelles ou des résidus biodégradables tels que les déchets. Ils sont caractérisés par une cinétique de décomposition rapide [60].

II.4-Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution à température constante [62].

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution. La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation suivante [63] :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

Où m est la masse d'adsorbant, Ci et Ce les concentrations initiales et à l'équilibre du Colorant respectivement, V le volume de la solution.

II.4.1-Classification des isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption qu'on classe en quatre types illustrés sur la figure qui suit.

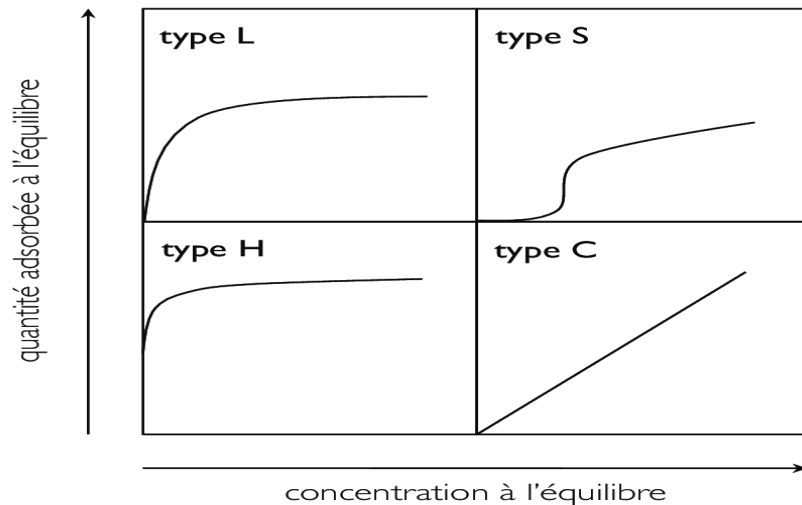


Figure II.4 : Principaux types d'isotherme d'adsorption [64].

• L'isotherme de type S

Il est caractérisé par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance considérée en solution, cette dernière traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée pour des concentrations faibles.

- **L'isotherme de type L**

Il possède une forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e (concentration à l'équilibre) tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Ce type d'isotherme traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant.

- **La courbe H**

C'est une version extrême de la courbe L traduisant une forte affinité de la phase solide pour la substance adsorbée pour des concentrations faibles [64].

- **La courbe C « linéaire »**

Elle est caractérisée par une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant [62].

II.4.2-Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles ont été développés pour caractériser les processus impliqués, dont on cite les plus utilisés :

- **Isotherme de Langmuir**

Le modèle le plus connu est celui de Langmuir [65]. Ce modèle suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante. L'isotherme de Langmuir est donné par la relation :

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (2)$$

K : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g).

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

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

Des développements de l'équation ci-dessus conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$q_e = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg g^{-1} et C_e en mg L^{-1} , la constante K_L est exprimé en L.m. La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

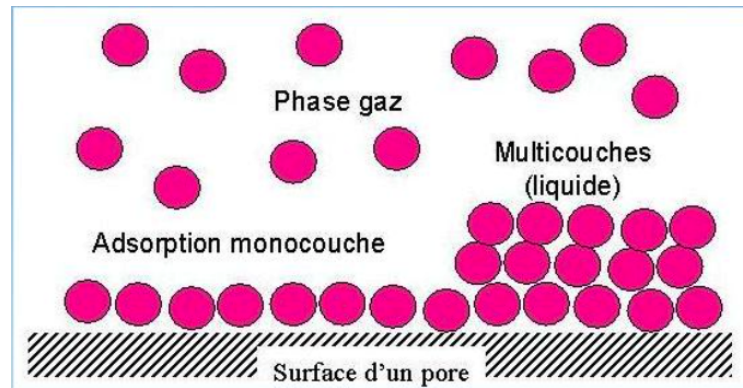


Figure II.5 Mécanisme de phénomène d'adsorption (modèle de Langmuir).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

C_0 : concentration initiale

R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) si les conditions de l'adsorption sont favorables.

R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) si les conditions de l'adsorption sont défavorables [64].

- **Isotherme de Freundlich**

Le modèle simple et empirique de Freundlich est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$q = K F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis un soluté donné.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e : R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) si les conditions de l'adsorption sont :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

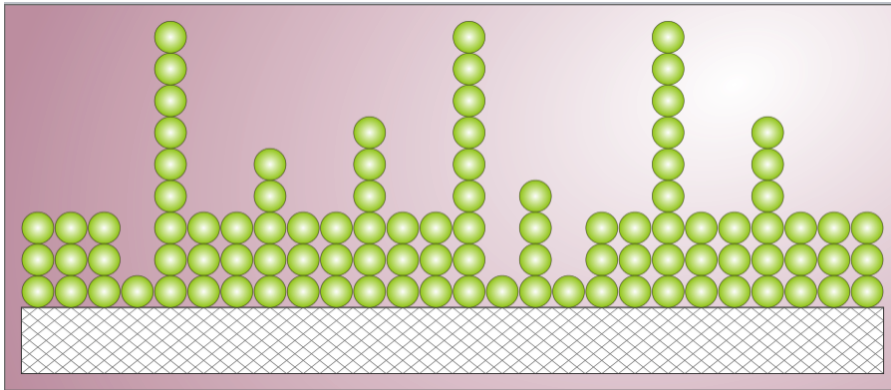


Figure II.6 Mécanisme de phénomène d'adsorption (modèle de Freundlich).

II.4.3-Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant [66]. Elle permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant, ainsi elle permet d'avoir une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide ainsi que pour décrire la cinétique d'adsorption, les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, etc. [67].

II.4.4-Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle du pseudo premier ordre, établi par Lagergren, est la première équation de vitesse décrivant la cinétique d'adsorption d'un couple adsorbant-adsorbé. Elle est basée sur la quantité adsorbée. La vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et celle adsorbée à l'instant t .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ; q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

En appliquant les conditions limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ et après intégration de l'équation on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303}t \quad (9)$$

La constante de vitesse K_1 , et la quantité d'équilibre d'adsorption q_e , peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'interception entre $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t).

II.4.5-Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté selon la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

q_t , q_e : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et K_2 est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

On peut déterminer les valeurs de K_2 et q_e , en traçant la courbe de t/q en fonction de t .

II.4.6-Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante :

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (12)$$

Avec :

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

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

Les valeurs de K et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de q_t en fonction de t_0 [66 ; 67].

II.4.7-Modèle de Boyd

Pour déterminer l'étape limitante de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitante contrôlant le processus.

$$F = 1 - \frac{1}{\pi^2} \exp(-Q_t) \quad (13)$$

Avec : $B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (14) \quad \text{où} \quad F = q/q_e \quad (15)$

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

B_t : fonction mathématique de F.

Si l'évolution de B, en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante qui contrôle le processus, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [68].

II.4.8-Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption.

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(\beta Q_t) \quad (16)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (17)$$

α est le taux initial d'adsorption en mg/g min et β est la constante de désorption en g/mg liées à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption [69].

II. 5-Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été calculés en utilisant les équations suivantes :

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (19)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (20)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad (21)$$

Avec K_c est la constante d'équilibre,

C_a est la concentration en phase adsorbant à l'équilibre (mg L⁻¹)

C_e est la concentration d'équilibre en solution (mg L⁻¹).

CHAPITRE III : MATERIELS, METHODES ET PRODUITS

Les réactifs et les équipements sont donnés dans ce chapitre ainsi que les méthodes utilisées pour notre étude :

Tableau III.1 : Réactifs et matériels.

Équipements	<ul style="list-style-type: none">- Spectromètre IRTF (THERMO SCIENTIFIC smart iTR)- Multi-agitateurs magnétiques (VELP SCIENTIFICA)- Four à moufle- Balance analytique 0.0001 (OHAUS EXPLORER PRO)- Tamiseuse (RETSCH AS 200)- Centrifugeuse (SIGMA 2-16P)- Spectromètre UV/Visible (JENWAY 6300)- Thermomètre (HANNA HI 8751 range - 40°C à +150°C)- Etuve de séchage (HERAEUS type B5050 F)- pH-mètre
Petit matériel	<ul style="list-style-type: none">- Bêchers- Fioles (coniques, jaugée)- Barreaux magnétiques- Pipete et propipette
Produits	<ul style="list-style-type: none">- Charbon actif- Épluchure de pomme de terre- Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$)- Hydroxyde de sodium NaOH (0,1N)- Acide chlorydrique HCl (0,1 N)- Nitrate de potassium (KNO_3)- Acide sulfurique (H_2SO_4)- Ethanol 98%- 1,5-Diphenylcarbazyde

III.1-Préparation et caractérisation des adsorbants EPTs et CAC

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de la faculté de Technologie – Université de Boumerdès. Il porte sur l'élimination du chrome Cr (VI) par adsorption sur un adsorbant végétal naturel visant ainsi à exploiter et à explorer des matériaux naturels peu coûteux en les valorisant dans la dépollution des eaux contaminées par les espèces métalliques. Notre choix a porté sur un déchet agricole : les épiluchures de pomme de terre (EPTs). Une comparaison du rendement d'adsorption obtenu par cet adsorbant brut a été réalisée par rapport à un adsorbant commercial (CAC), le charbon actif en poudre

III.1.1-Le charbon actif

Le charbon actif utilisé est commercial sous forme de poudre. Ses caractéristiques données par le fournisseur sont regroupées dans le tableau :

Tableau III.2 : Caractéristiques du fournisseur du charbon actif commercial

Le fournisseur	Biochem Chemopharma
Densité à 20 °C	1900 kg/m ³
Densité relative à 20°C	1,9 kg/m ³
Caractéristiques	Micropores (nombre) -Fort Macropores (nombre) -Moyen Dureté -Forte Teneur en cendres ≤5% Valeur du pH 6.0-7.5

III.1.2- Détermination du point de zéro charge pH_{pzc} du CAC :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [70]. Pour déterminer le pH_{pzc} de CAC nous avons appliqué la méthode décrite par L.J.S.Cerovic [71]. Cette méthode simple et rapide consiste à mettre 20ml de KNO₃ (0,01N) dans des béchers et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition d'une solution de NaOH ou de HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque bécher 0,1g de l'échantillon à caractériser. L'ensemble est maintenu en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé.

III.1.2-Les épiluchures de pomme de terre (EPTs)

Les épiluchures de pomme de terre comme de nombreuses biomasses, sont des produits ayant probablement des capacités à fixer diverses molécules par adsorption. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une étude paramétrique sur les différents paramètres qui influencent le phénomène. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du métal lourd (Cr

IV), nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le taux d'humidité, le taux de cendre et le pH isoélectrique ont été également déterminés.

Le matériau issu de l'agriculture (épluchures des pommes de terre : EPT) provient de la région d'Oued Souf. Les épluchures ont subi un lavage à l'eau de robinet pour éliminer les impuretés suivies d'un séchage à l'air libre pendant 72h.

III.1.3-Analyse physico-chimique des EPTs

III.1.3.1-Le taux d'humidité :

Le taux d'humidité renseigne sur la masse réelle du matériau adsorbant mis en contact avec l'effluent. Ce paramètre a été déterminé par pesée d'une quantité connue de matériau (15g), avant et après dessiccation à 105°C jusqu'à masse constante. Le taux d'humidité (TH%) est exprimé en pourcentage de la masse humide et se calcule selon la formule :

$$TH = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} * 100 \quad (22)$$

Avec :

M_0 : masse de creuset vide séché à 105°C pendant deux heures.

M_1 : masse du creuset séché plein de l'EPT utilisée.

M_2 : masse constante (creuset+ EPT) après dessiccation à 105°C.

III.1.3.2-La masse volumique apparente :

La masse volumique apparente (ρ_{app}), est déterminée par remplissage d'une fiole de volume v par une masse m des EPTs.

La masse volumique apparente (ρ_{app}) est calculée par la formule :

$$\rho_{app} = \frac{m}{v} \quad (23)$$

Avec :

ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm³) ;

m : masse de l'EPT(g) ;

v : volume de la fiole (cm³) .

III.1.3.3-Taux de cendres :

Les cendres ont été déterminées sur la matière sèche (5g d'échantillon étuvé à 105°C jusqu'à stabilisation du poids de la matière sèche). Après l'obtention de la matière sèche les creusets et leur contenu sont portés dans un four à moufle à 550°C pendant environ huit heures. Ces creusets sont ensuite pesés après avoir été refroidis dans un dessiccateur.

Le calcul du taux de cendres se fait alors comme suit :

$$CT(\%) = \frac{p_2 - p_0}{p_1 - p_0} * 100 \quad (24)$$

Avec :

P₀ : poids du creuset vide.

P₁ : poids du creuset + échantillon séché à l'étuve à 105°C.

P₂ : poids du creuset + résidu calciné.

Tous les résultats sont donnés dans le tableau IV.3.

III.1.4- Caractérisation des épluchures de pomme de terre (EPTs)

III.1.4.1-Le point de charge zéro (PZC)

Dzomback et Morel [72] ont décrit le point isoélectrique comme le point de charge nulle déterminé par mesures électrocinétiques. (Jolivet, 1994 ; Naveau, 2005) [73], ont défini le point isoélectrique comme correspondant à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Pour un pH inférieur au PZC, la charge de surface du solide sera positive et les espèces anioniques en solution pourront s'adsorber ; pour un pH supérieur au PZC, la charge de surface du solide sera négative et les espèces cationiques pourront se fixer à sa surface [74].

Le pH_{pzc} des EPTs est déterminée via la méthode décrite précédemment par L.J.S. Cerovic [71].

III.1.4.2- Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

- **Principe de la méthode:**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse des surfaces. Elle peut fournir rapidement des informations sur la morphologie des particules et la composition chimique des matériaux et permet aussi à la fois de voir la forme des grains et leur taille individuelle, cette technique possède un avantage nettement supérieur au microscope optique aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale [56].

- **Conditions d'analyse:**

Pour plus de détails sur l'état de surface de l'adsorbant, on a effectué une analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant le microscope QUANTA 650 (Allemagne). Cette technique est basée sur les interactions électron- matière,

capable de produire les images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle permet aussi une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (dispersion d'énergie aux rayons X).

Le grossissement se fait jusqu'à x100000, la pression est variable et on a deux types d'images : contraste topographique et chimique avec un détecteur à dispersion d'énergie aux rayons X (EDX).

III.1.4.3-Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

- **Principe de la méthode :**

La FTIR est une technique d'analyse destructive, elle est fondée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 1 et 1000 μ m, soit un nombre d'ondes $\nu=1/\lambda$ compris entre 1 et 10⁻³ m⁻¹. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un instrument essentiellement qualitatif utilisé notamment pour obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance et les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée qui sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques [75]. Elle permet aussi d'acquérir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification d'un composé donné [76]. La méthode d'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier permet de mettre en évidence les groupements chimiques de adsorbants. L'analyse spectroscopique infrarouge a permis l'identification de groupements fonctionnels constituant l'EPT.

- **Condition d'analyse et logiciel de traitement :**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, Thermo Nicolet iS-10, piloté par un logiciel de traitement et d'analyse Omnic 9.



Figure III.1 : Photographie de l'appareil à spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [77].

Nous avons travaillé en mode ATR (réflexion totale atténuée) mono-réflexion avec un cristal ZnSe. Le contact entre l'échantillon et le cristal est assuré par un système de serrage dynamométrique appliquant une pression contrôlée sur l'échantillon. La cellule ATR permet d'obtenir des spectres représentés soit en transmission (%T), soit en absorbance ($A = \log \frac{1}{T}$), en fonction du nombre d'onde dans la plage entre 4000 - 600 cm^{-1} .

III.1.4.4- Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX)

- **Principe de la méthode:**

L'échantillon EPT pressé est utilisé pour l'analyse des éléments majeurs et traces. La pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon à analyser.

- **Conditions d'analyse:**

L'analyse est réalisée par un spectromètre séquentiel (à dispersion de longueur d'onde) Bruker-Axs : S8 TIGER, Anode en rhodium, (Allemagne). Le logiciel utilisé pour le traitement des données est le Spectra plus.

La concentration des EPT est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission, le temps de mesure et le détecteur).

La perte au feu (PAF) est obtenue par calcination de l'échantillon dans un four à 1050°C pendant deux heures, elle exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité, CO₂, matière organique etc.).

III.1.4.5-Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique sert à déterminer la distribution en poids des particules d'un matériau suivant leurs dimensions. La méthode granulométrique largement employée est le tamisage à sec. Cette technique consiste à séparer les particules du matériau en le faisant passer à travers une colonne de tamis dont les mailles varient entre 1000 et 45 μ m dans notre cas. On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage. Les particules les plus fines traversent le tamis mis en vibration alors que les grosses particules sont retenues.

III.1.4.6-Etude paramétrique de l'adsorption du chrome sur les EPTs et sur CAC en poudre

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du chrome sur les EPTs et sur le CAC dans un but de comparaison de la quantité adsorbée en se focalisant en premier lieu sur l'influence de certains paramètres sur la rétention du métal lourd par l'adsorbant utilisé (EPT). Pour ce faire, le choix de la longueur d'onde est nécessaire pour l'établissement de la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration qui permet de déterminer la concentration d'une solution à partir de l'absorbance de solutions de concentrations connues.

D'après nos expériences voici les différents résultats et interprétations des paramètres physico-chimiques de nos adsorbants (CAC et EPT) réagissant avec le chrome VI.

IV.1-Analyse physico-chimique des EPTs

Les valeurs du taux d'humidité, du taux de cendres et de la densité apparente de l'adsorbant EPT sont données dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs du taux d'humidité, du taux de cendres et de la densité apparente de l'adsorbant EPT.

Paramètres	Résultats
Taux de cendres (%)	9,834
Taux d'humidité (%)	16,13
Masse volumique apparente (g/cm ³)	0,15

IV.2-Le point de charge zéro (PZC)

Les courbes du pH isoélectrique du charbon actif commercial CAC et des EPT sont représentées sur la figure IV.1.

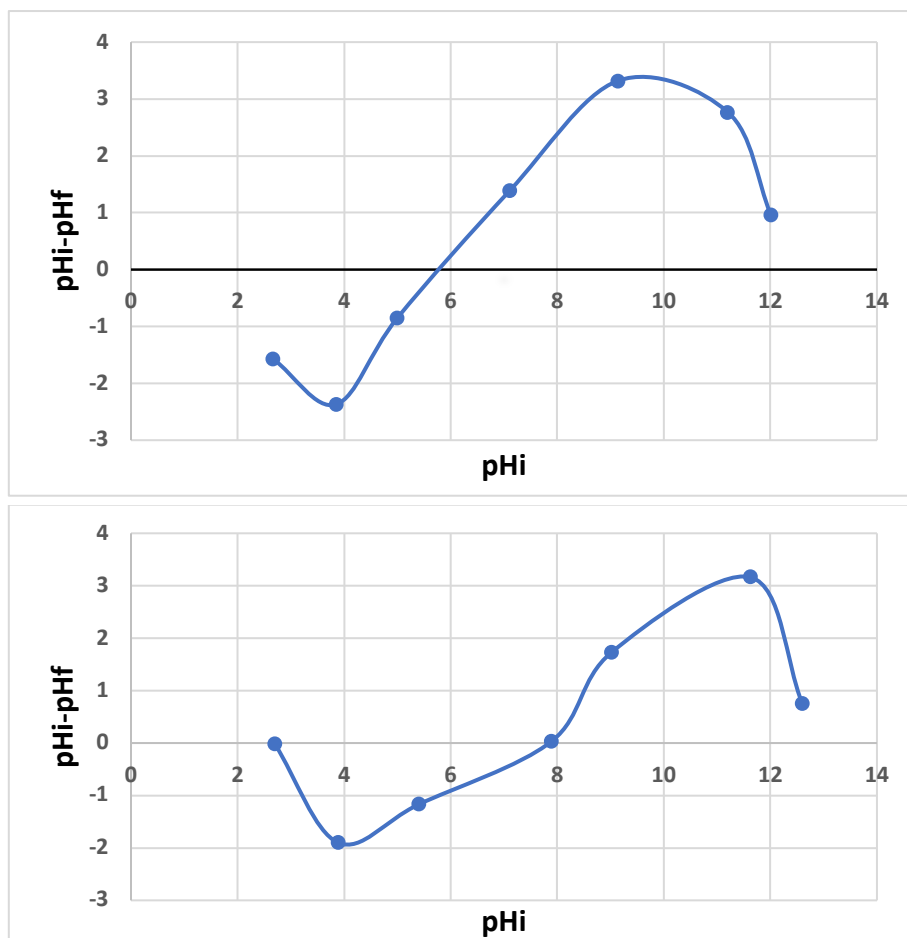


Figure IV.1: Point isoélectrique de l'adsorbant CAC et EPT.

L'intersection de la courbe tracée (pH initial-pH final) en fonction de pH initial avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

Lorsque les valeurs de pH sont inférieures aux valeurs obtenues de pH, la surface de l'adsorbant sera protonée par un excès de protons H^+ de la solution, ce qui signifie que la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour les valeurs de pH supérieures, la surface est chargée négativement. La charge de la molécule est affectée par le pH de son environnement et peut devenir chargée positivement ou négativement en raison de gain ou de la perte, respectivement de protons H^+ , et les surfaces se chargent naturellement pour former une « double couche » ;

Le CAC étudié a un caractère basique et son pH_{pzc} est de 8,00 et dans le cas des EPTs la valeur obtenue du pH_{pzc} est de 5,8, et il a un caractère acide. De ce fait la charge globale de la surface sera positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle sera négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{pzc} .

Comme le métal lourd utilisé est acide, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions de charge négative (anions), ces ions auront donc une meilleure affinité avec la surface de l'adsorbant quand celui-ci est en présence d'un $pH <$ à son pH_{pzc} . De ce fait les deux adsorbants auront une bonne affinité avec le polluant étudié mais le CAC a eu une affinité supérieure à des EPTs comme on a remarqué dans les expériences suivantes.

IV.3-Analyse par morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

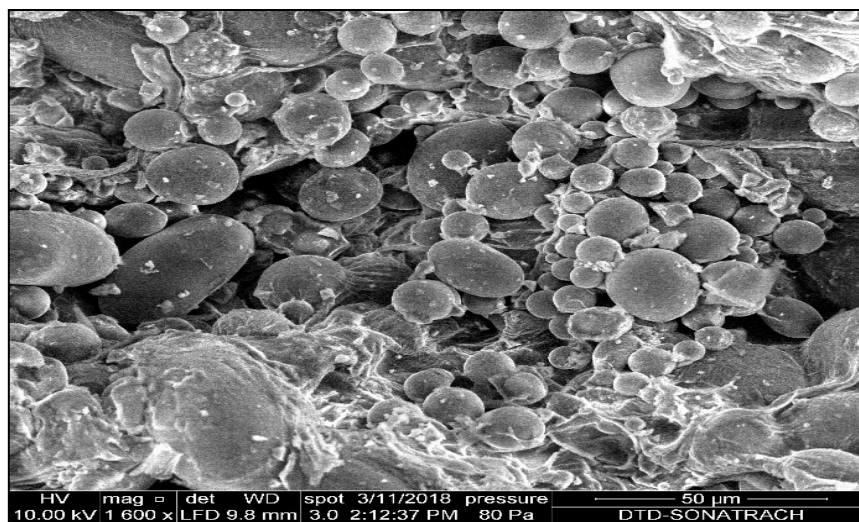


Figure IV.2 : Photomicrographie MEB des EPTs : (a) grandissement x1600.

La photomicrographie MEB montre la présence d'agrégats sous forme elliptique aux grains d'amidons gonflés qui ont des dimensions différentes de 10 à 200 µm, entre lesquelles il y a des vides. Cette structure est favorable à la diffusion des molécules de colorants. Il a été observé par Buléon, A et al. [78] et Leveque, E et al. [79] la présence de pores à la surface du grain dont le diamètre peut varier entre 0,05 et 0,1 µm.

IV.4-Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

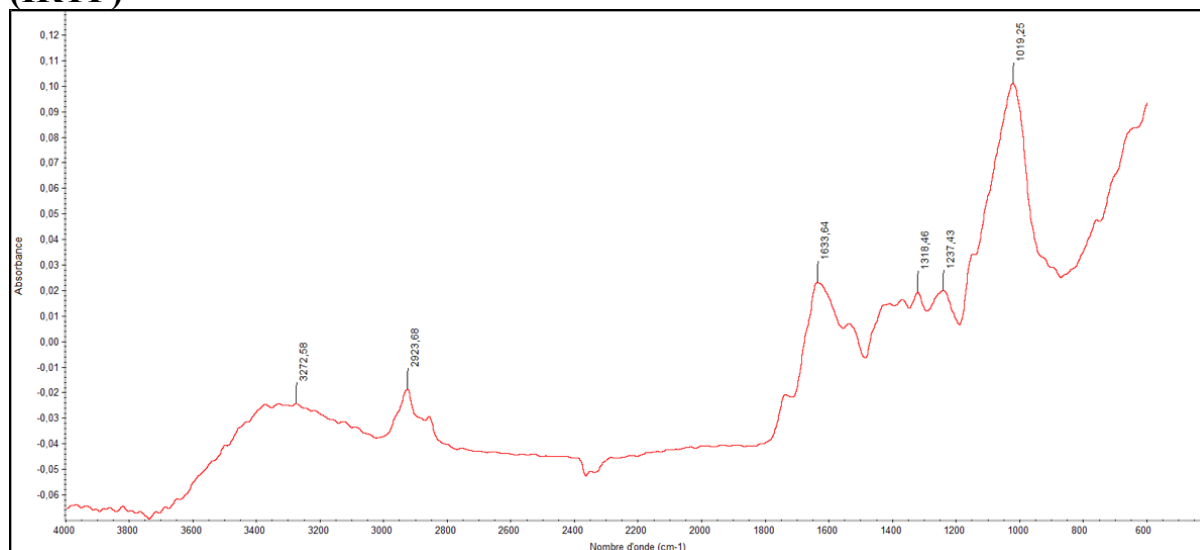


Figure IV.3 : Spectre IRTF des EPTs.

Tableau IV.2 : Identification des groupements fonctionnels relatifs au spectre IR des EPTs

Liaison	Type de liaison	Pic d'adsorption cm^{-1}	Apparence
O-H	Alcools, phénols	3400-3200	Large
N-H	Ions ammoniums	2400-3200	Faible à moyenne
C-N	C=O	1615-1700	Effets de conjugaison similaires à C=O
C-O-H	Aldéhyde de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose	1320-1242	Moyenne
C-O	Éthers	1220-1260	Moyenne
	Esters	1100-1300	Deux bandes (distinctes des cétones, qui ne possèdent pas une liaison C-O)
C-O-C	Fonctions cellulosiques	1000-1100	Forte

- Le spectre IRTF montre une large bande près de $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ qui indique la présence des alcools, phénols;
- La bande à $2400-3200\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations d'élongation N-H des structures ions ammoniums ;
- La bande située à $1615-1700\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation du groupe C-N avec C=O ;
- La bande à $1320-1242\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation du groupement C-O-H aldéhyde de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose ;
- Les bandes à $1220-1260\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations d'élongation du C-O du groupement éthers et aromatiques ;
- Les bandes à $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation C-O du groupement esters ;
- Les bandes à $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation C-O-C des fonctions cellulosiques.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de S. Boumchita et al. [80]. De plus, ces résultats concordent avec les données de la littérature ou c'est rapporté que la pomme de terre, plante herbacée contient de la pectine, de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose

Les résultats de l'analyse chimique exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon « épiluchure de pomme de terre » sont portés sur le tableau N° IV.3.

Tableau IV.3: Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) dans l'échantillon « épiluchure de pomme de terre ».

		%éléments chimiques																										
N°	Désignation	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	F ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LiO	CuO	ZnO	Rb ₂ O	IrO	ZrO ₂	MoO ₃	B ₂ O	PbO	H ₂ O ₁	Cl	Br	PAF	TOTAL	
1	Épiluchure de p de terre	0,09	0,37	0,19	0,37	0,34	0,37	3,64	0,26	<0,01	<0,01	0,03	<0,001	0,0013	<0,001	0,0017	0,0039	0,0021	0,0037	<0,001	<0,001	0,0018	<0,001	<0,001	2,09	0,03	94,33	100,00

A l'issue de ces résultats d'analyse chimique, on peut conclure que la composition chimique de l'échantillon « épiluchure de pomme de terre » est constitué essentiellement de potassium (K) et de chlore (Cl) avec la présence d'autres éléments dont la concentration est faible ou à l'état de traces. Le résultat obtenu pour la PAF montre un pourcentage égal à 94.33%, ce qui confirme la nature organique des EPT.

IV.5-Résultats de l'analyse granulométrique

Les résultats du tamisage de 24g d'EPT sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Tamisage des fractions des EPTs.

Ouverture du tamis(μm)	Refus tamis $a_i(g)$	Refus cumulé $A_i(g)$	Refus cumulé $A_i(\%)$	Tamisât (%)
1000	0	0	0	100
500	2,704	2,704	11,244	88,756
250	9,152	11,856	49,299	50,701
125	5,152	17,008	70,723	29,277
63	2,433	19,441	80,839	19,161
45	2,699	22,140	92,062	7,938
Fond	1,909	24,049	100	0

Les fractions retenues sur chacun des tamis sont pesées pour déterminer la distribution granulométrique. Les diamètres choisis sont :

$500 < \varnothing_1 < 1000 \mu\text{m}$, $250 < \varnothing_2 < 500 \mu\text{m}$, $125 < \varnothing_3 < 250 \mu\text{m}$, $63 < \varnothing_4 < 125 \mu\text{m}$, $45 < \varnothing_5 < 63 \mu\text{m}$ et $\text{Fond} < \varnothing_6 < 45$.

Les pourcentages massiques par fraction de diamètre sont respectivement : 11,244 %, 38,099%, 21,423%, 10,117%, 11,223% et 7,938%.

La distribution granulométrique des EPTs est représentée sur la figure IV.4.

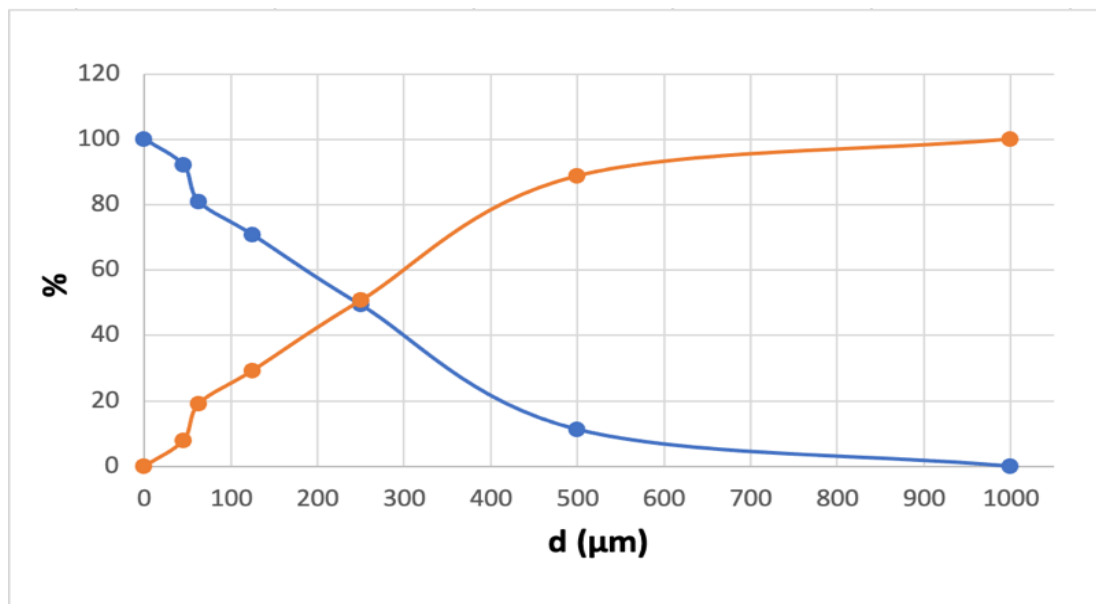


Figure IV.4 : Distribution granulométriques des EPTs.

D'après le graphe ci-dessus on peut voir que le diamètre moyen des particules d'EPTs utiles pendant toutes expériences réalisées dans ce travail a été de $250\mu\text{m}$.

IV.6-Etude des paramètres influençant l'adsorption du chrome hexavalent par les EPTs et le CAC

IV.6.1-Choix de la longueur d'onde

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué un balayage, de plusieurs solutions de chrome en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. Les résultats sont donnés dans la figure et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm. Cette valeur est identique à celle trouvée par [81].

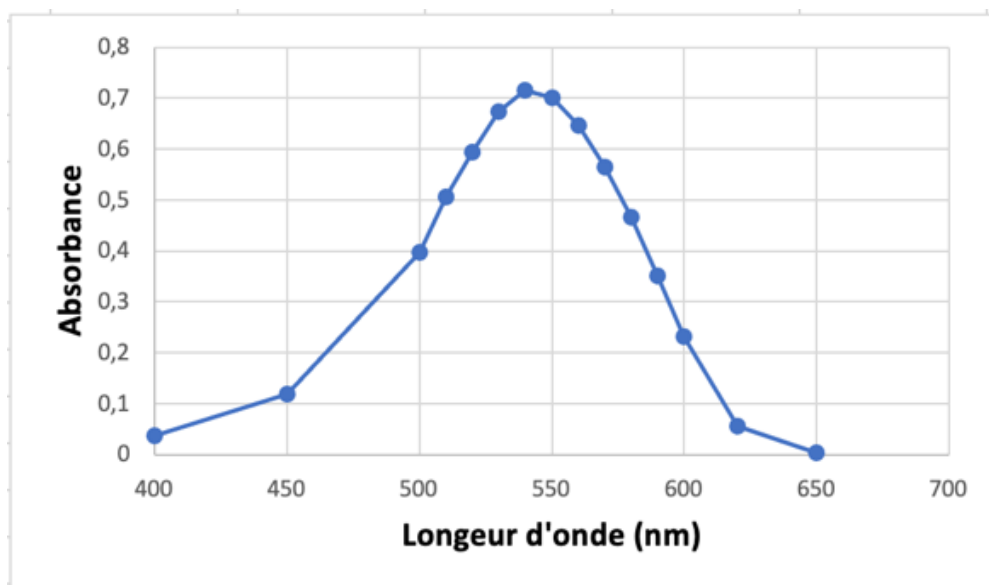


Figure IV.5: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

IV.6.2-Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml numérotées, on introduit successivement les solutions indiquées dans le tableau, tout en agitant après chaque addition.

Tableau IV.5 : Mode opératoire du dosage par DPC.

N° des fioles	T	1	2	3	4	5	6	7
Solutions étalon du chrome à 5mg/L	0	0.5	1	5	6	8	10	15
H₂O	50	49.5	49	45	44	43	40	35
Correspondance du Cr (VI) en mg/L	0	0.05	0.10	0.50	0.60	0.80	1.00	1.50
Solution du DPC en ml	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

Pour le composé étudié, nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées, la droite de la courbe d'étalonnage du ($K_2Cr_2O_7$) dichromate du potassium est ainsi établie. Nous avons obtenu une droite avec un coefficient de détermination 0.9994. Cette courbe servira à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

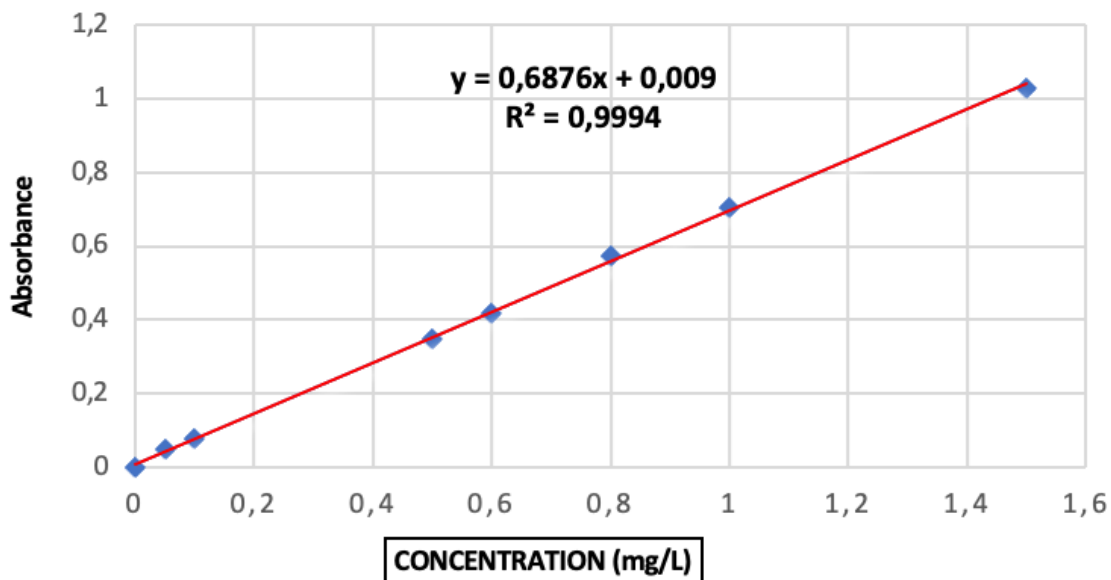


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage du chrome (VI).

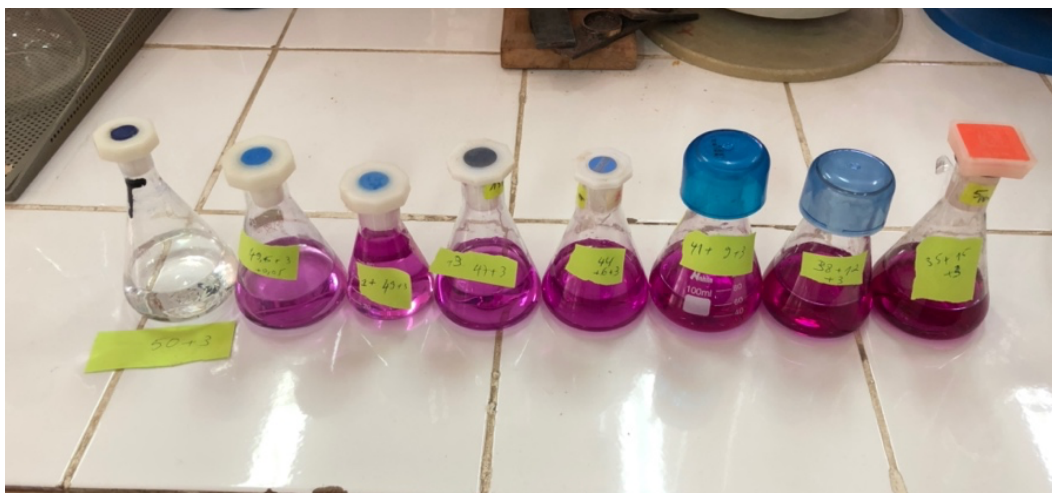


Figure IV.7 : Solutions à différentes concentrations pour la courbe d'étalonnage

IV.6.3-Etude de l'effet de la masse

L'influence de la masse d'adsorbant a été étudiée en agitant 50 ml de solution de Cr (VI) à 10mg/l avec différentes masses d'adsorbant (EPT et CA) allant de 0,25 à 1,5g, sous une vitesse constante (300rpm) durant 70min, à température ambiante et pH initial de la solution (4,90).

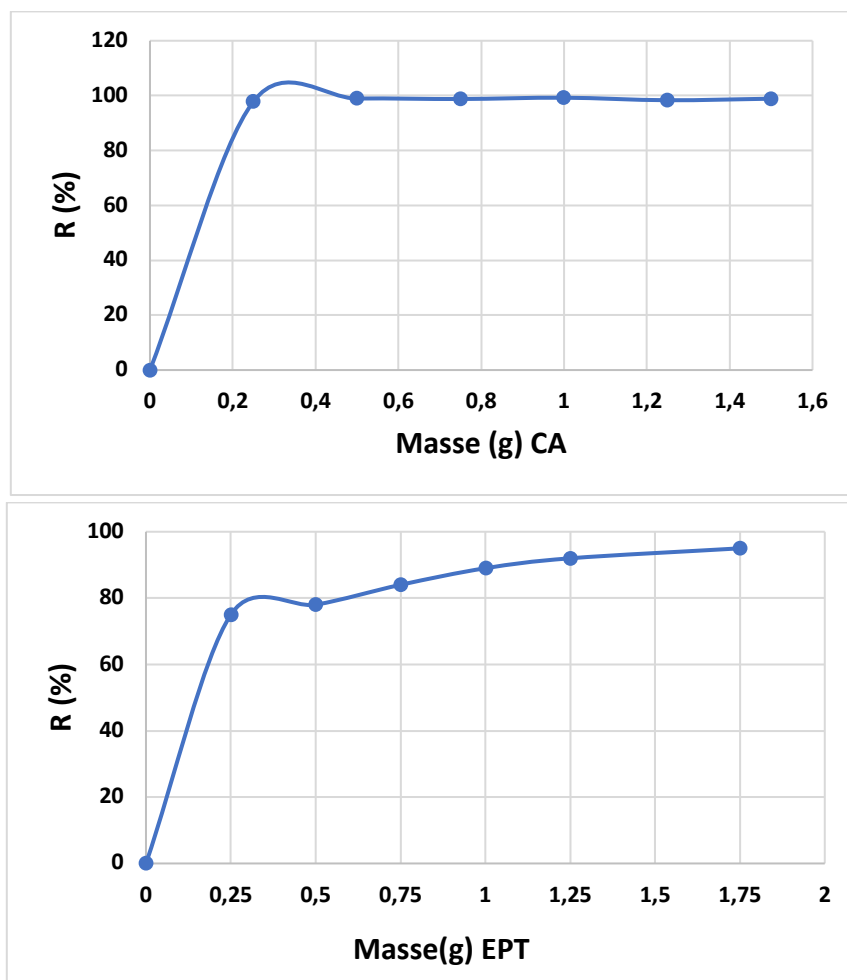


Figure IV.8 : Effet de masse du CA et les EPTs sur l'élimination du Cr (VI) ; t=70min, 300 tr/min, T= 25°C, pH=4,9.

La figure IV.8 montre le pourcentage d'élimination du Cr (VI) en fonction du dosage de l'adsorbant (CAC). On observe que ce pourcentage augmente avec l'augmentation des doses de l'adsorbent de 0,25g à 1,5g. Au-delà de 0,5g un palier commence à apparaître. Par conséquent, la dose de 0,5g de CAC a été utilisée dans les essais qui suivent.

La figure IV 8 montre le pourcentage d'élimination du Cr (VI) en fonction du dosage de l'adsorbant (EPT). On observe que ce pourcentage augmente avec l'augmentation des doses de l'adsorbent de 0,25g à 1,5g, au-delà de 1g un palier commence à apparaître. Par conséquent, la dose de 1g d'EPT a été utilisée dans les essais qui suivent.

L'augmentation du pourcentage d'élimination du Cr (VI) avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à l'augmentation de la surface et donc du nombre de sites d'adsorption disponibles. L'augmentation non significative observée au-delà de 1g suggère qu'après une certaine dose d'adsorbant, le maximum d'adsorption est atteint et le taux d'élimination du Cr (VI) est de 95,02% et 99,24% pour les EPTs et le CAC respectivement la quantité de Cr (VI) liée à l'adsorbant ainsi que la quantité de Cr (VI) libre restent constantes

IV.6.4-Determination du temps d'équilibre.

L'étude de la cinétique de l'élimination du dichromate de potassium de l'adsorption sur le CAC et les EPTs a été menée en batch en isotherme (T= 25°C).

La figure montre la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur le CAC et EPTs.

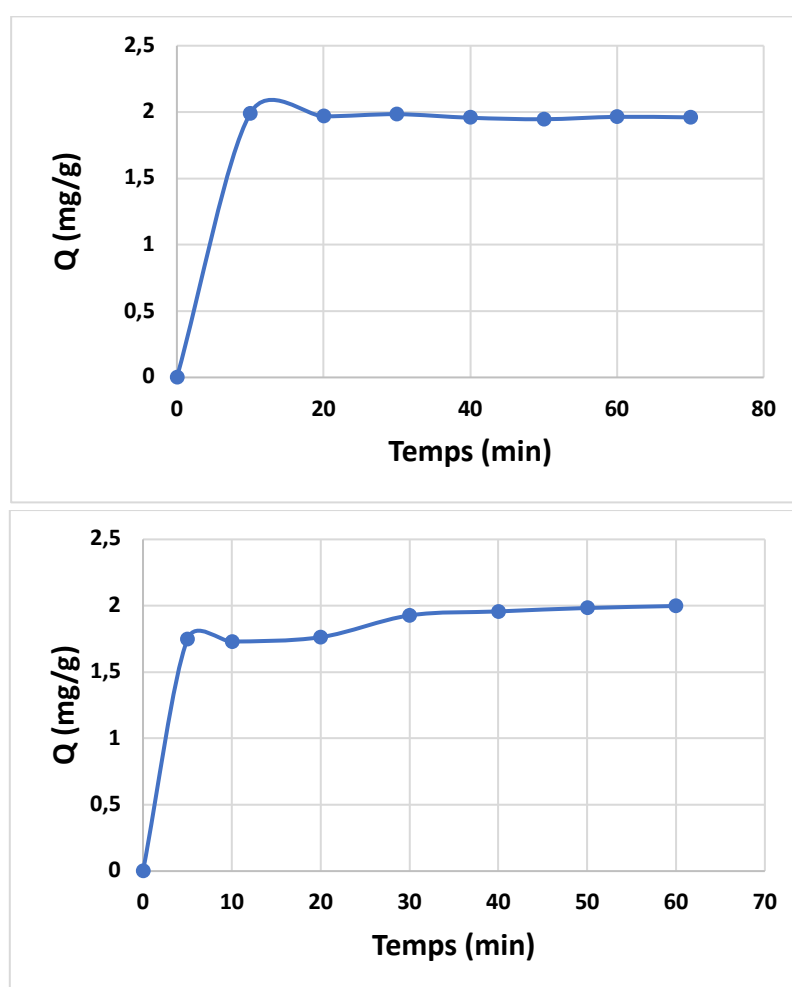


Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption du CAC (I) et les EPTs (II) sur l'adsorption du Cr (VI) ; (C)=10mg/l, 300 tr/min, T= 25°C, pH=4,9.

Nous considérons que l'adsorption du Cr (VI) sur le CAC et les EPTs est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 10min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 70min et 60min de réaction pour le CAC et les EPTs respectivement.

IV.6.5-Etude de l'effet du pH

L'influence du pH a été étudiée en agitant 50mL de solution de Cr (VI) à 10mg/l avec une masse d'adsorbant de 0,5g et 1g de CAC et de EPTs respectivement, sous une agitation constante (300rpm), pendant 70 min, à température ambiante, les solutions ont été ajustées à des valeurs précises de : 2,4,6,8,10,12 par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCL) à 0,1 M ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1M, les résultats sont rapportés dans les figures ci-dessous :

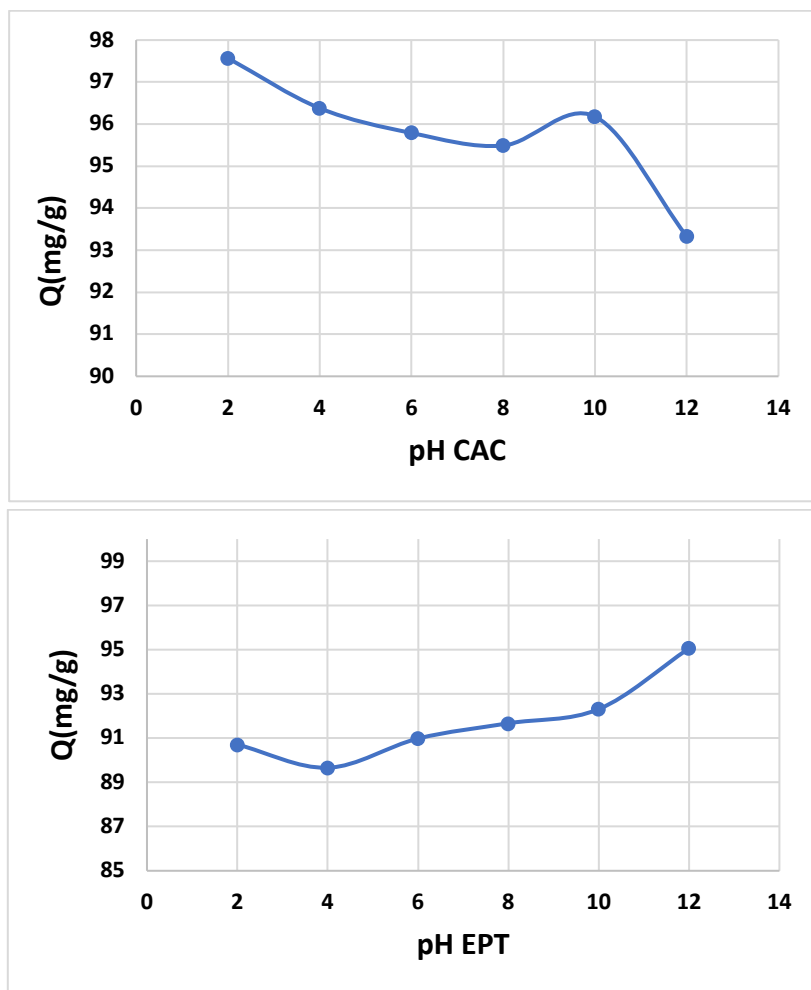


Figure IV.10 : Effet du pH du CAC et les EPTs sur l'adsorption du Cr (VI) ; $t=70$ min, 300 tr/min, $T= 25^{\circ}\text{C}$.

A partir de la figure, on observe que le meilleur rendement d'élimination est obtenu à pH=2 pour le CAC avec un taux d'élimination de 97,57% et pour le EPT à pH=12 avec un taux d'élimination de 95,06%.

Sur le graphique relatif au CAC, on observe une réduction du rendement d'élimination de 2 à 8 lentement et au pH 10 on observe une légère augmentation suivie d'une brusque réduction au pH=12.

Sur le graphe relatif au EPTs, on observe une réduction de rendement d'élimination de solution avec un pH=2 à 4 et de Ph=4 à 12 on observe une augmentation de rendement d'élimination croissant.

A pH basique la diminution du rendement d'élimination pour l'adsorbant CAC est de l'ordre 93,33% de pH=12. Cette baisse est due aux forces électrostatiques de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat par la présence des ions OH^- en solution et la charge négative d'adsorbant CAC.

La diminution du rendement d'adsorption pour les pH acides, s'explique par la présence des protons H^+ en solution qui engendre la répulsion électrostatique entre la molécule du Cr (VI) et la surface d'adsorbant de plus en plus positive lorsque le pH devient acide.

IV.6.6-Etude de l'effet de la concentration initiale du Cr (VI), et du temps de contact

L'effet de la concentration initiale du Cr (VI) et le temps du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat a été étudié en variant la concentration initiale de 10, 20 et 30mg/L en CAC et EPTs. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre à température ambiante et à pH initial 4,9 de la solution. D'après les figures ci-dessous, le temps d'équilibre est atteint à 70minutes.

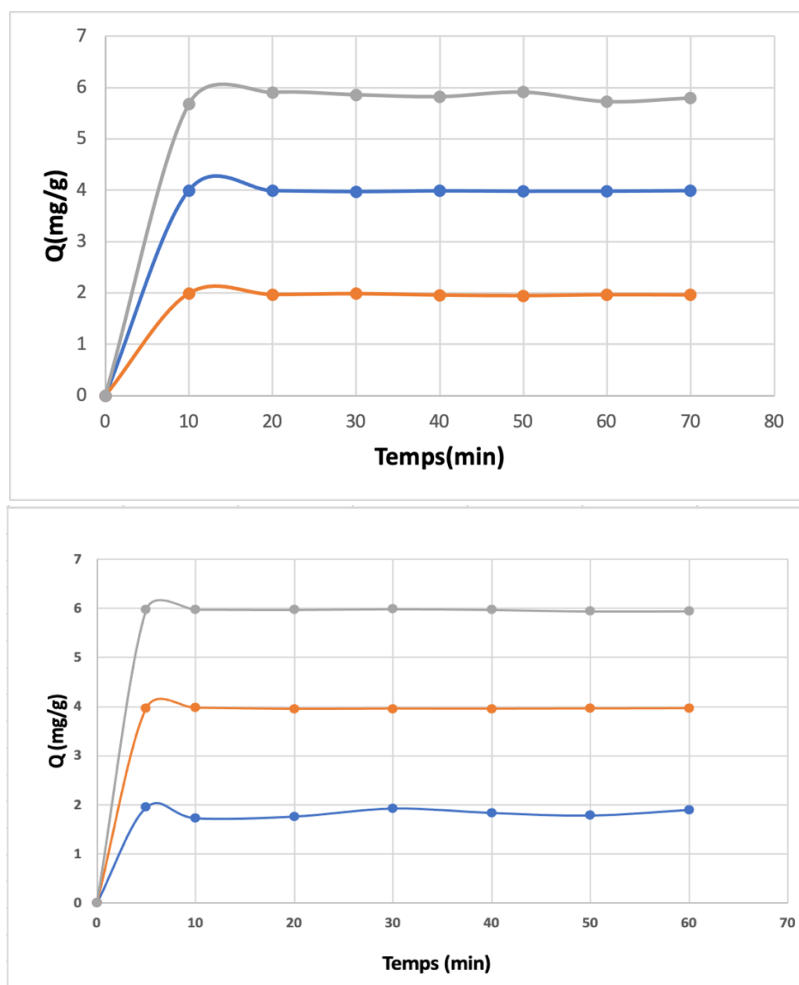


Figure IV.11 : Effet du temps de contact et de la concentration initial du CAC et les EPTs sur l'adsorption du Cr (VI) ; $t=70\text{min}$, 300 tr/min , $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4,9$.

Les résultats représentés sur les figures, montrent une augmentation de la capacité de sorption de 1,990 à 5,906 mg/g en augmentant la concentration initiale du Cr (VI) de 10 à 30 mg/L pour l'adsorbant CA. Concernant l'adsorbant EPT, la capacité d'adsorption est de 1,947 à 5,981 mg/L pour les concentrations 10 et 30 mg/L.

Les courbes représentent la même allure, pour laquelle on distingue trois étapes :

- La première révèle une adsorption rapide avec une quantité d'adsorption de l'ordre d'assez important obtenu au bout de 10 minutes ; cette étape correspond à la saturation des sites accessibles situés à l'interface solide-liquide.
- La deuxième, de plus en plus lente, peut être attribuée à la diffusion dans les pores moins accessibles, notamment les micropores. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.
- Enfin, la dernière zone, représentée par un palier, correspond à l'établissement d'un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

IV.6.7-Etude de l'effet de la température

L'influence de la température a été étudiée en agitant 50mL de solution de Cr (VI) à 10mg/l avec une masse d'adsorbant de 0,5g du CAC et 1g de EPTs, sous une agitation constante (300rpm), pendant 20 min, au pH de la solution, et à des températures variant de 30 à 60°C, celle-ci a été contrôlée avec un thermomètre électronique (figure IV.12).



Figure IV.12 : Montage pour étudier l'effet de la température.

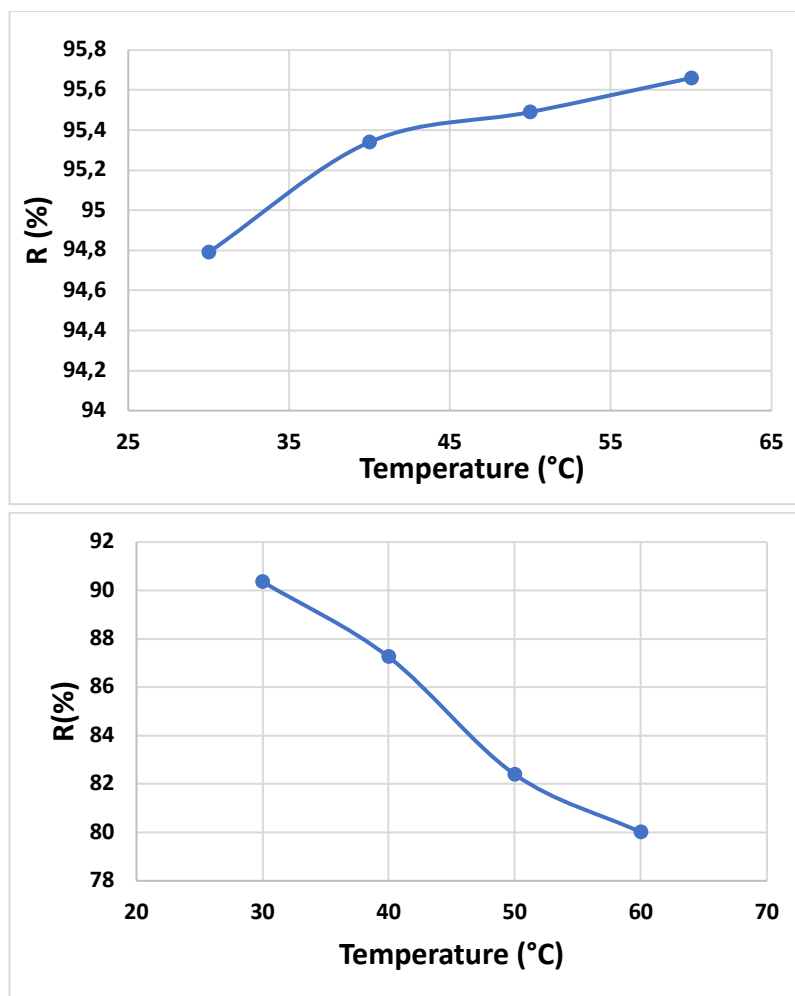


Figure IV.13 : Effet de la température du CAC et les EPTs sur l'adsorption du Cr (VI) ; (C)=10mg/l, 300 tr/min, pH=4,9.

Le graphe I montre que le rendement d'élimination de Cr (VI), dépassent les 94,76% et 95,66%, on peut remarquer que le rendement d'adsorption augmente avec l'élévation de la température. L'étape rapide jusqu'à 40°C.

L'étape lente s'effectue au-delà de ces températures. Ceci explique l'effet endothermique d'adsorption où celle-ci est contrôlée par le processus de diffusion.

Avec l'augmentation de la température, résulte l'élévation de la mobilité du Cr (VI) en solution et la diminution des forces d'attraction où de diffusion du Cr (VI) sur la surface active du CAC. Les capacités d'adsorption du Cr (VI) sera ralenti en conséquence. Ce phénomène endothermique d'adsorption, a été observé aussi pour d'autres matériaux pour le même métal lourd étudié.

Le graphe II montre qu'une augmentation de la température s'accompagne par une diminution du pourcentage d'élimination du Cr (VI) qui passe de 90,36% à 80,01%. Ce phénomène, laisse à penser que la réaction est exothermique et que par conséquent l'augmentation de la température défavorise le mécanisme d'adsorption (physisorption).

IV.7-Etude de l'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle fondamental dans la compréhension des mécanismes d'adsorption et apportent des explications sur le mécanisme d'adsorption du polluant sur le matériau adsorbant. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption nous avons représenté les courbes suivantes exprimant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l).

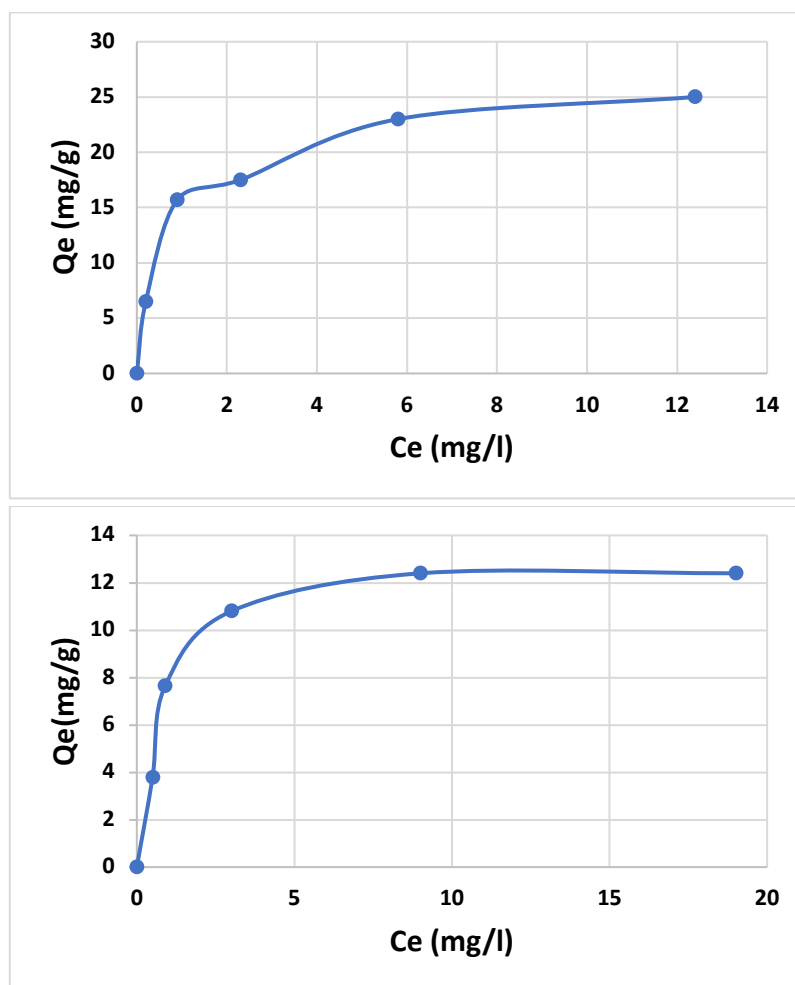


Figure IV.14 : Isotherme d'adsorption du Cr (VI) par le CAC et les EPTs.

Selon la classification des isothermes d'adsorption de [82], l'allure de l'isotherme des EPTs et du CAC indique que les quantités adsorbées (q_e) sont faibles à basses concentrations. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont donc faibles, ceci est caractéristique des isothermes de **type L**.

IV.7.1-Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption du chrome VI sur les EPTs et le CAC, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles classiques caractérisant la formation d'une monocouche et de multicouche respectivement seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre. Les courbes permettent d'obtenir par régression linéaire, les valeurs de la capacité maximale d'adsorption nécessaire à la saturation, données en mg/g (q_{max}), la constante de Langmuir exprimée en mg/g (K_l) et les constantes de Freundlich K_f et n qui représentent la capacité d'adsorption en g/mg.min et l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant respectivement.

Les différentes linéarisations de Langmuir ainsi que la linéarisation de Freundlich sont représentées sur les figure IV.15 ; IV.16.

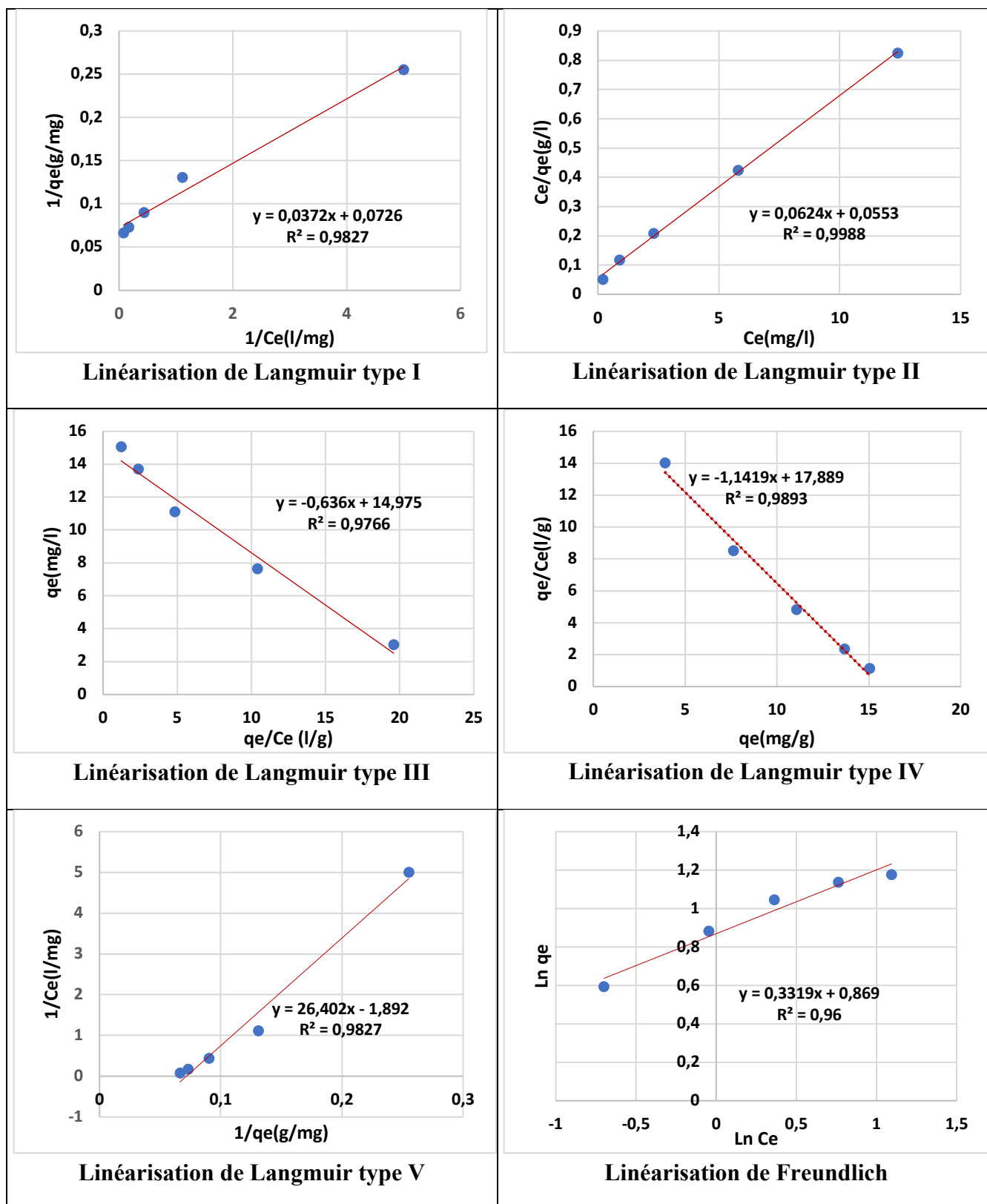


Figure IV.15 : Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich du système Chrome VI-CAC.

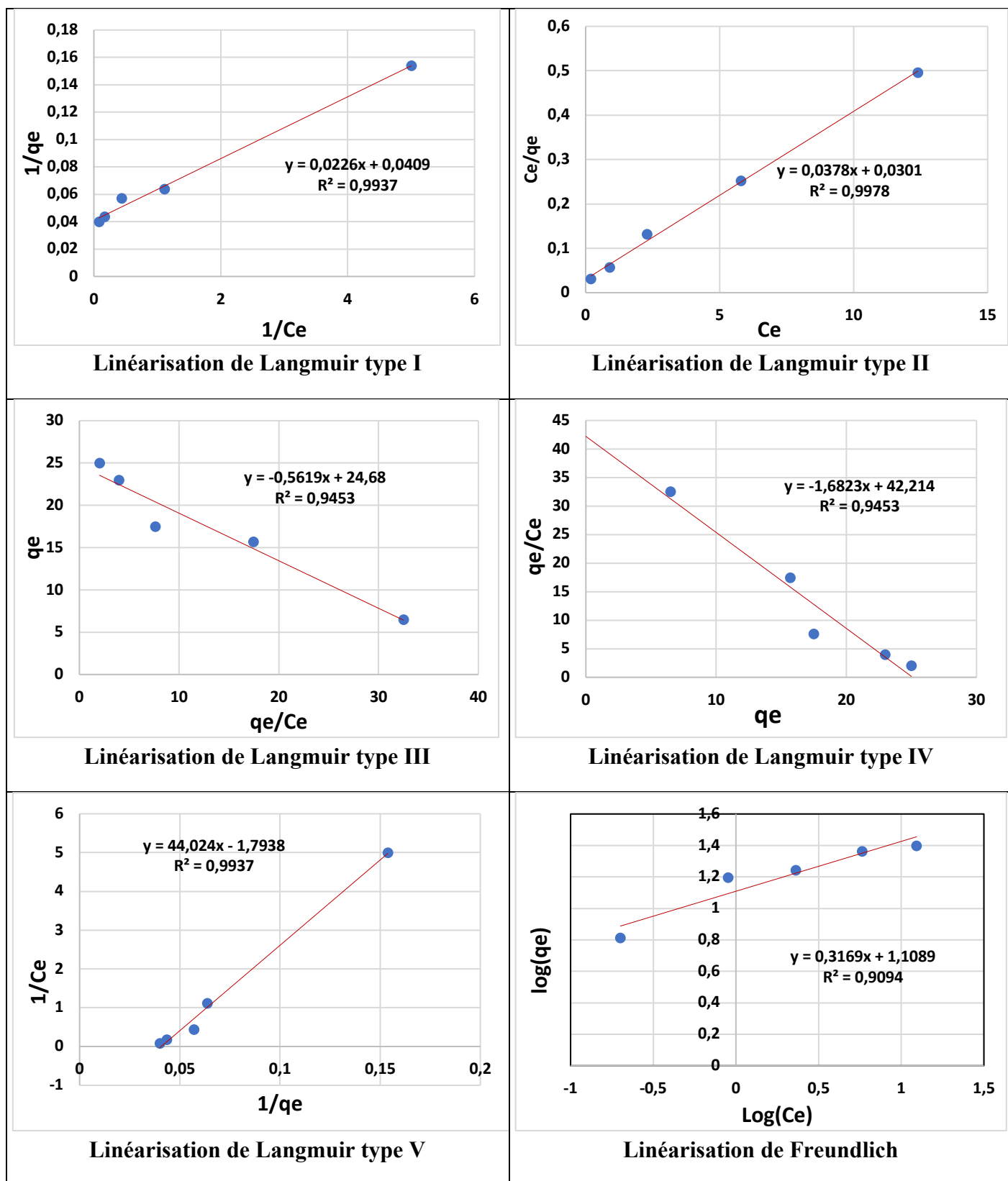


Figure IV.16 : Modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich du système Chrome VI-EPTs.

Les valeurs des constants de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur les tableaux suivants :

Tableau IV.6 : Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour le CAC

Types	K_l (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
Types I	1,8139	24,4259	0,9937
Types II	-1,2584	26 ,6801	0,9978
Types III	-1,7796	26,4270	0,9453
Types IV	1,6822	25,0941	0,9953
Types V	1,7937	25,5432	0 ,9937

Tableau IV.7 : Valeurs des constantes du modèle de Langmuir pour les EPTs.

Types	K_l (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
Type I	0,0027	13,7835	0,9827
Type II	0,0034	16,0179	0,9988
Type III	1,5723	14,9749	0,9766
Type IV	1,1419	15,6657	0,9893
Type V	1,8920	13,9545	0,9827

Tableau IV.8 : Valeurs des constantes du modèle de Freundlich pour les EPTs et le CAC.

Adsorbant	n	K_f (g/mg.min)	R^2
CAC	3,1557	12,8499	0,9094
EPT	5,97	11,989	0,96

Il a été observé par le tracé des isothermes de Langmuir et Freundlich que le coefficient de détermination le plus élevé est pour le modèle de Langmuir 2 et 4 (0,9953 et 0,9953) et (0,9988 et 0,9893) pour le CAC et les EPTs respectivement, suivi du modèle de Freundlich (0,9094 et 0,96) pour les EPTs et le CAC respectivement. Il est donc clair que le meilleur modèle pour définir l'adsorption du chrome VI sur le CAC et les EPTs est le modèle Langmuir. Par conséquent, notre processus d'adsorption pourrait suivre les hypothèses que suppose ce modèle (Langmuir) et qui sont comme suit :

- L'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécules d'adsorbant à la surface de l'adsorbant ;
- L'énergie de l'adsorption est constante ;
- Il n'y a pas de transmigration de l'adsorbant sur la surface [83].

Les capacités d'adsorption maximale q_{max} pour les CAC et les EPTs ont été déterminées et valent 26 ,6801 et 16,0179 respectivement. Ces valeurs sont comparables à d'autres bioadsorbants, toutefois il est possible que cette capacité s'améliore en faisant subir aux EPT

un traitement chimique (activation acide/basique), addition de substances chimiques etc... d'après Oktem et al. [84].

La valeur de la constante d'isotherme de Freundlich « n » qui décrit l'intensité d'adsorption de l'adsorbant également indiqué dans le tableau est de 3,1557, ceci indique que l'adsorption du chrome VI par l'adsorbant EPT est favorable. En effet, selon Sarada et al. [85], cette constante « n » comprise entre 1 et 10 indique que l'intensité d'adsorption est favorable. La nature favorable d'adsorption peut être exprimée en fonction du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre, qui est défini par :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (22)$$

Avec : C_0 la concentration initiale du Chrome VI

- Pour $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable
- Pour $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.
- Pour $R_L = 1$, l'adsorption est linéaire
- Pour $0 < R_L < 1$, l'adsorption est favorable [86].

Les valeurs de R_L sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.9 : Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre.

C_0	R_L (EPT)	R_L (CA)
10 mg/l	0,0522	0,0502
20 mg/l	0,0736	0,0419
30 mg/l	0,0532	0,0207

Les valeurs du facteur de séparation pour l'adsorption du Chrome VI sur les EPTs et CAC sont inférieures à 1 et supérieures à 0, ce qui indique une adsorption favorable. L'adsorption devient plus favorable à mesure que la concentration initiale du Chrome VI augmente. La présence plus importante de molécules du Chrome VI favorise l'adsorption sur les EPTs et CAC.

IV.8-Modélisation de la cinétique d'adsorption pour les EPTs et CAC

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté cinq modèles de cinétique, à savoir les modèles de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre, weber et Morris, Boyd et Elovich.

Les tracés de ces deniers sont représentés sur les figures IV.17, IV.18, IV.19, IV.20, IV.21.

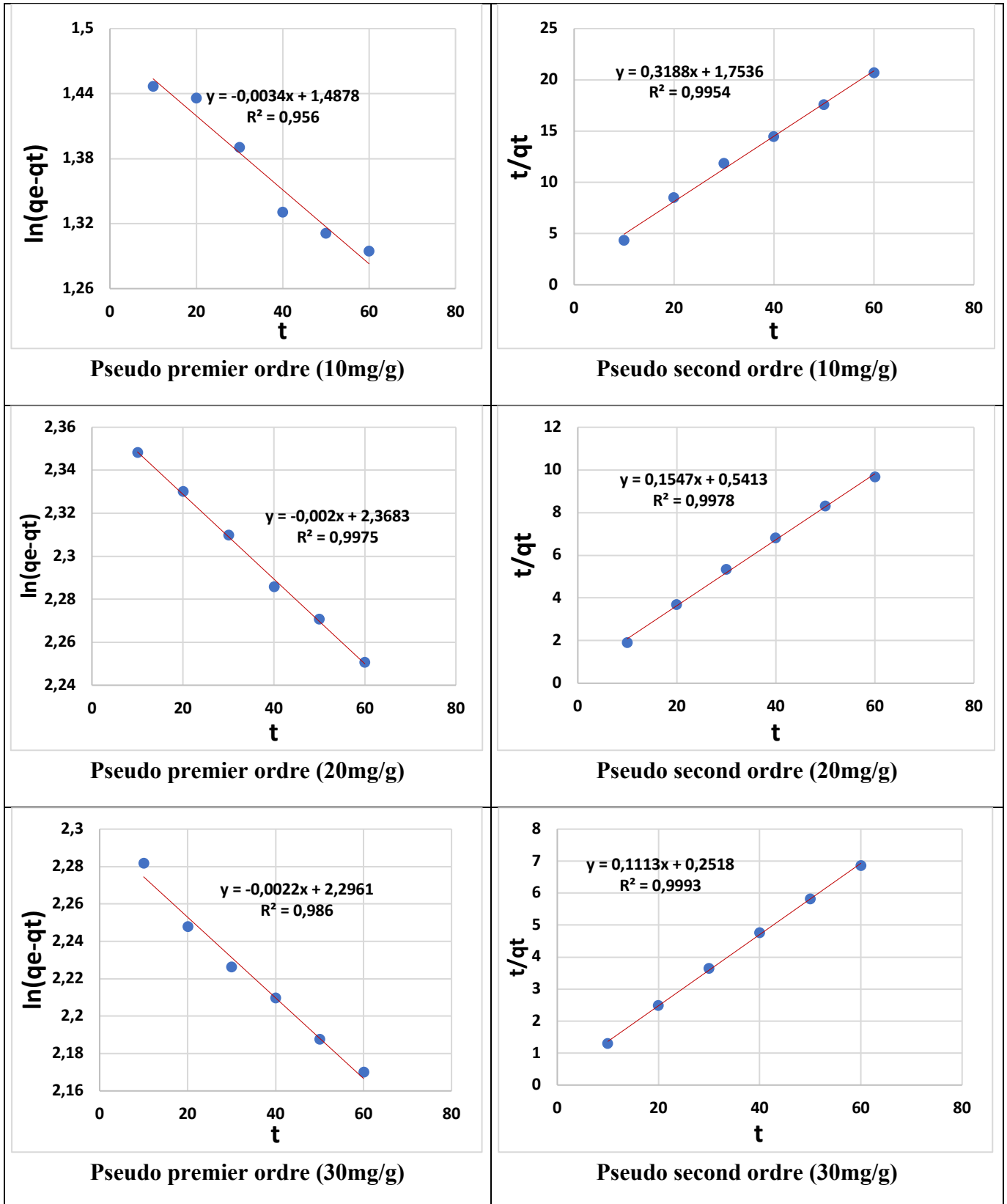


Figure IV.17 : Modèles linéaires du pseudo premier et du second ordre pour les EPTs.

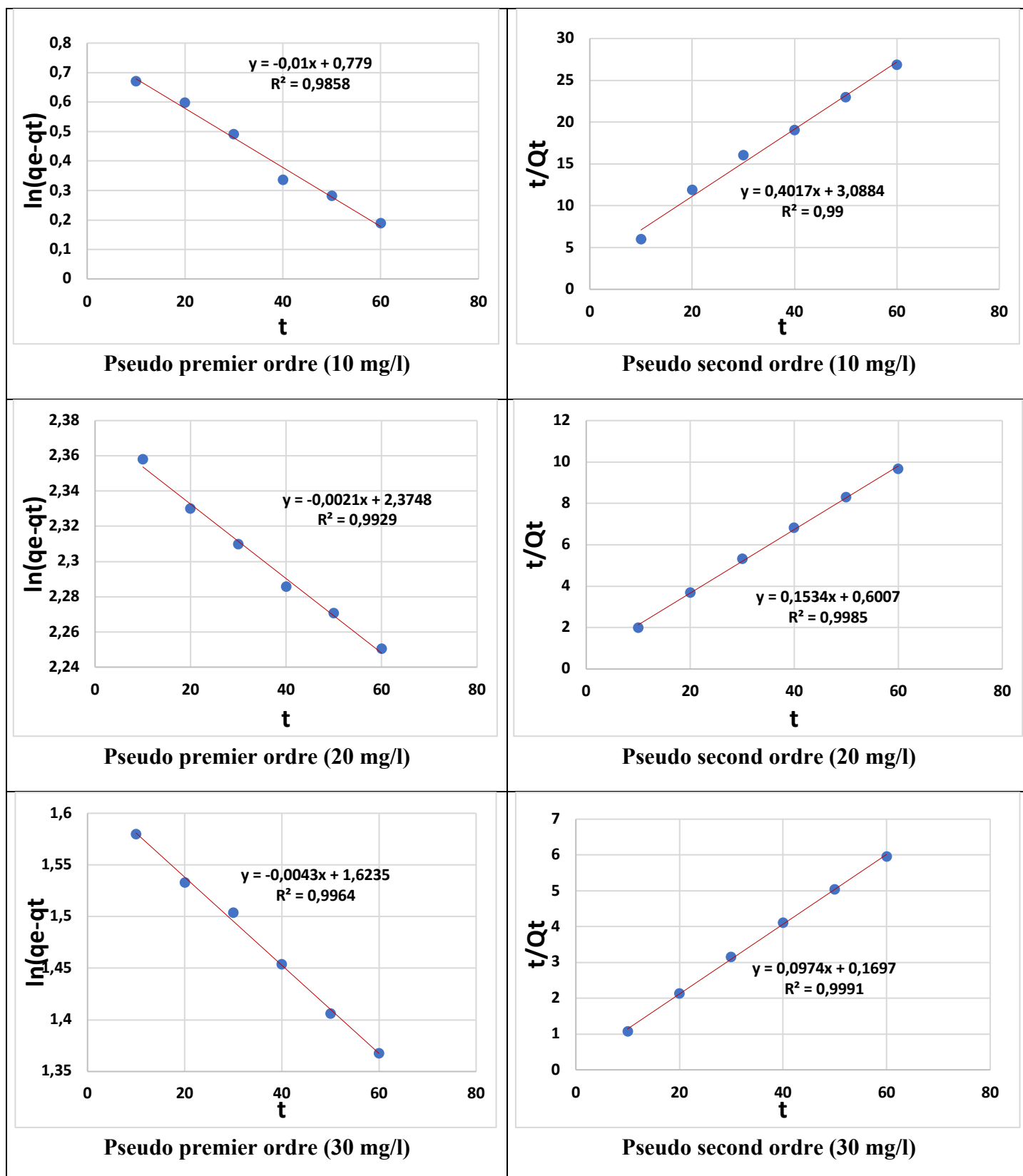


Figure IV.18 : Modèles linéaires du pseudo premier et du second ordre pour le CAC.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le coefficient de détermination. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de détermination le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un coefficient de détermination $R^2=0.9993$ et $0,9991$ pour les EPTs et le CAC respectivement. On peut en déduire donc que le modèle du pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du chrome VI sur les EPTs et le CAC. Les vitesses d'adsorption (K_2) augmentent légèrement lorsque la concentration du polluant augmente ceci revient à la diminution de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition augmente sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations.

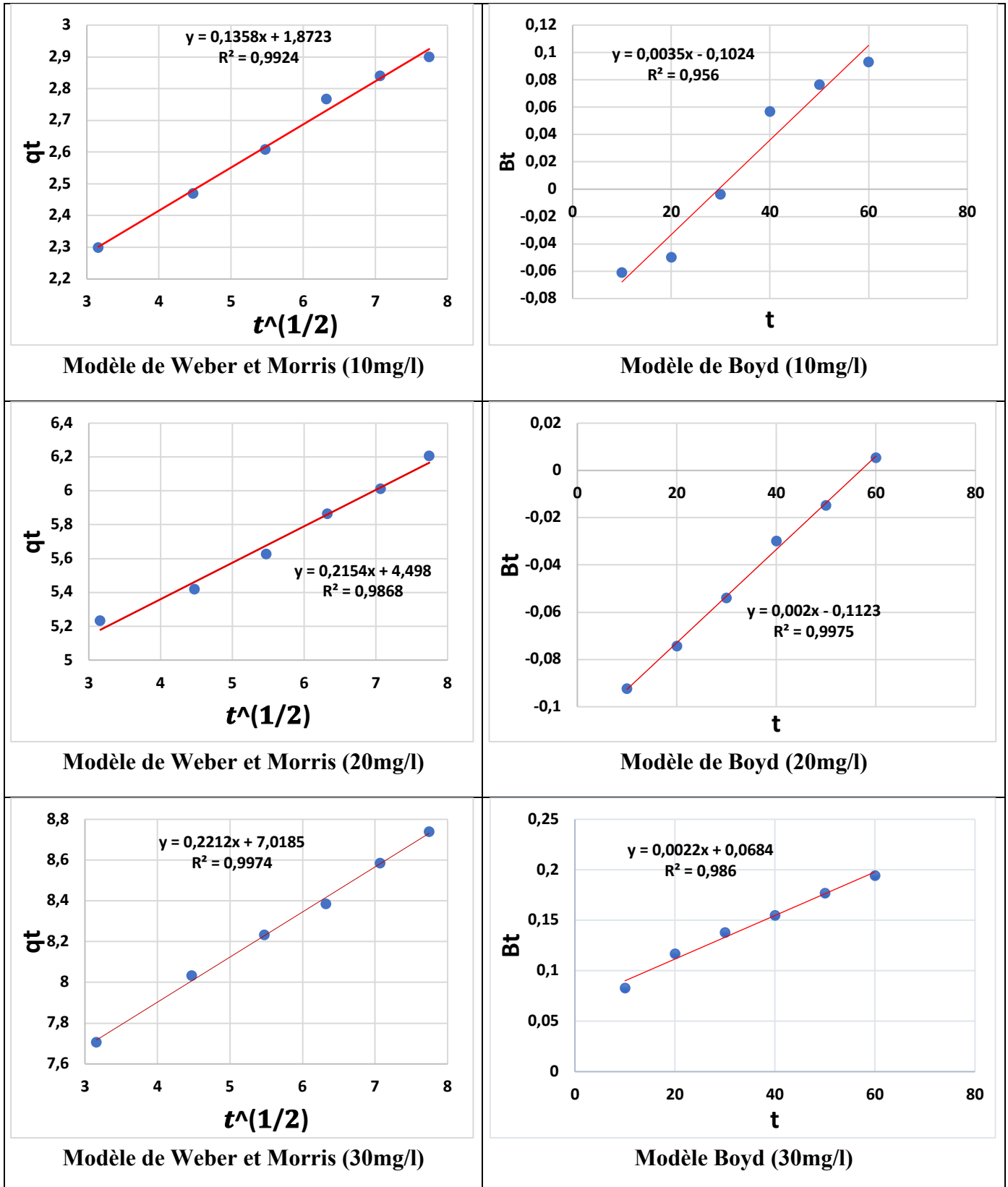


Figure IV.19 : Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd pour les EPTs.

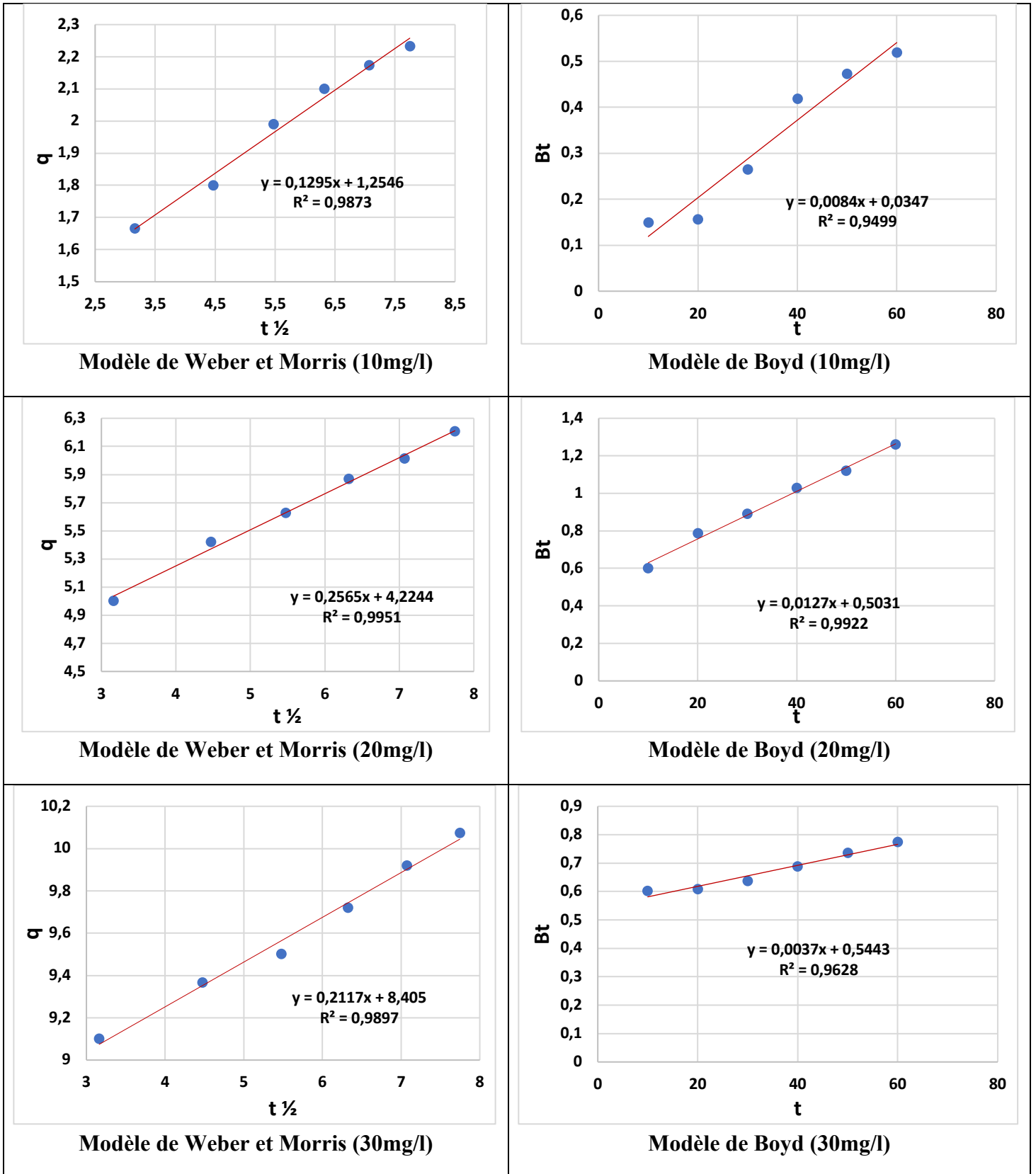


Figure IV.20 : Modèles linéaires de Weber et Morris et de Boyd pour le CAC.

Pour le modèle intraparticulaire de Weber et Morris, nous remarquons que les droites tracées $q = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion du chrome VI dans les pores des EPTs est le mécanisme qui contrôle la cinétique de sorption. Pour confirmer ce résultat, l'introduction du modèle de Boyd qui permet de distinguer entre la diffusion intraparticulaire et extraparticulaire était nécessaire. Les droites obtenues $B_t = f(t)$ ne passent pas par l'origine (voir Figure IV.18). Ceci nous amène à conclure que la diffusion du chrome VI dans les pores des EPTs utilisé n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption mais qu'elle est limitée par le transport extraparticulaire.

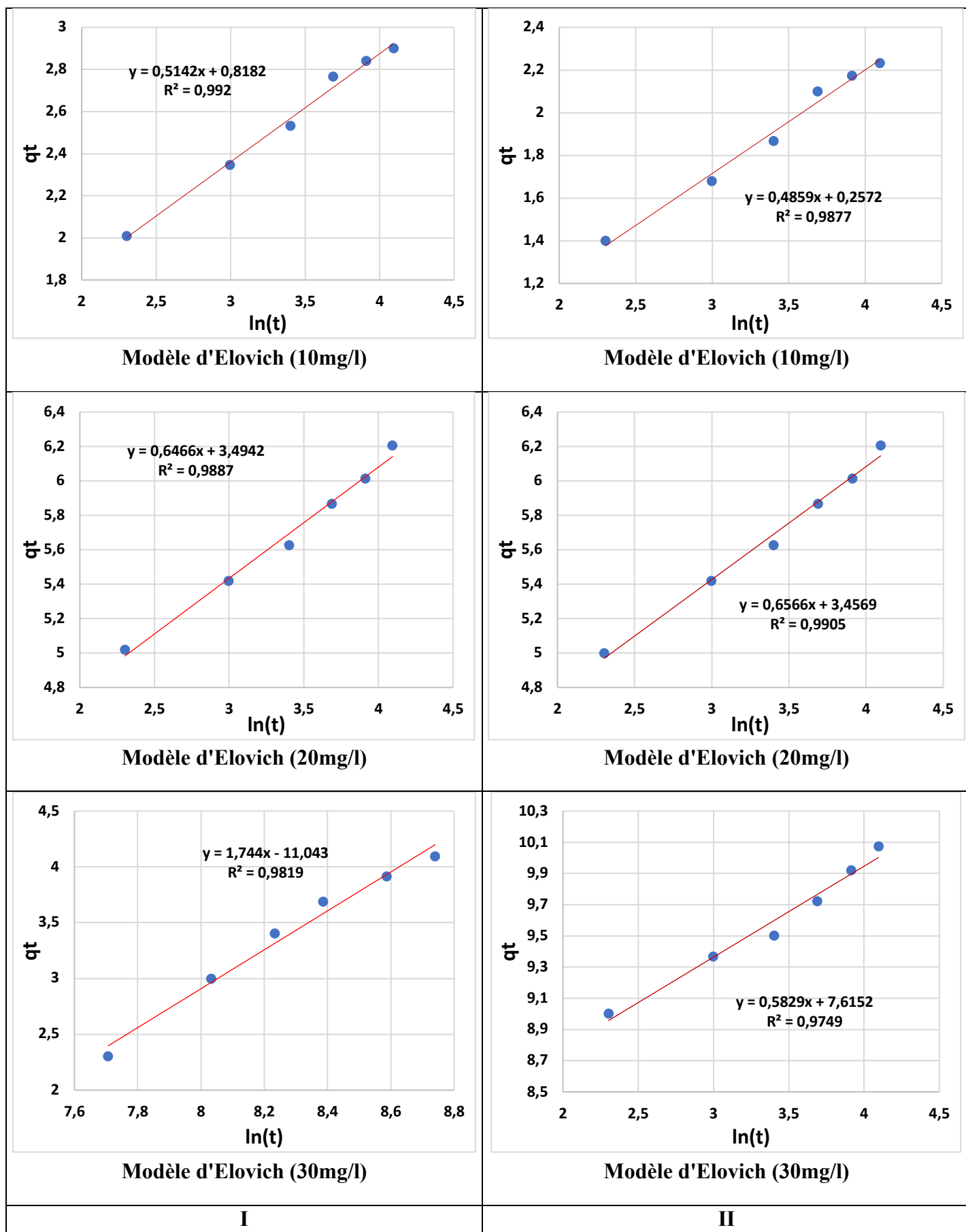


Figure IV.21 : Modèle linéaire d'Elovich pour les EPTs(I) et CAC(II)

Les résultats montrent que le processus de la réaction d'adsorption est une chimisorption selon le modèle d'Elovich et que la réaction est du second ordre pour les trois concentrations : 10, 20 et 30mg/l.

L'existence de groupements chimiques variés sur l'adsorbant, nous a amené à examiner l'applicabilité d'un modèle adapté aux surfaces hétérogènes, tel que le modèle d'Elovich. Ceci donne une possibilité à la réaction chimique de contrôler le mécanisme d'adsorption. La quasi parfaite linéarité entre q_t et $\ln(t)$ indique que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type d'adsorption qui correspond à une chimisorption, puisque les valeurs de R^2 sont très proches de l'unité (toutes supérieures à 0,9800).

Les valeurs des constantes cinétiques de ces modèles sont regroupées dans le tableau IV.10 :

Tableau IV.10 : Constantes cinétiques des modèles du pseudo premier, du second ordre, de Weber et Morris et d'Elovich pour les EPTs et le CAC.

EPT				
Modèles	Constantes	10mg/l	20mg/l	30mg/l
Pseudo premier ordre	$K_1 (min^{-1})$	-0,00057	-0,00032	-0,00036
	$q_{exp cal} (mg/g)$	4,4273	10,6791	9,9348
	$q_{exp} (mg/g)$	6,5	15,7	17,5
	R^2	0,956	0,9975	0,986
Pseudo second ordre	$K_2 (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0,1816	0,2857	0,4421
	$q_{exp cal} (mg \cdot g^{-1})$	3,1389	6,4645	8,9831
	$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	6,5	15,7	17,5
	R^2	0,9954	0,9978	0,9993
	$q_{exp cal} / q_{exp}$	0,4815	0,4117	0,5133
Weber et Morris	$K_d (mg / g \cdot min^{1/2})$	57,0311	35,9591	35,0243
	C_d	1,8723	4,4980	7,0185
	R^2	0,9924	0,9868	0,9974
Elovich	$\alpha (mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	1,9447	1,5464	1,7762
	$\beta (g \cdot mg^{-1})$	2,5243	9,6303	4,6490
	R^2	0,992	0,9887	0,9819
CAC				
Modèles	Constantes	10mg/l	20mg/l	30mg/l
Pseudo premier ordre	$K_1 (min^{-1})$	-0,00016	-0,00035	-0,00071
	$q_{exp cal} (mg \cdot g^{-1})$	2,1793	10,7490	5,0706
	$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	3,8	7,64	10,8
	R^2	0,9858	0,9929	0,9964
Pseudo second ordre	$K_2 (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0,0523	0,3918	0,0559
	$q_{exp cal} (mg \cdot g^{-1})$	2,4891	6,5180	10,2648
	$q_{exp} (mg \cdot g^{-1})$	3,8	7,64	10,8
	$q_{exp cal} / q_{exp}$	0,6550	0,8576	0,9504

	R ²	0,99	0,9985	0,9991
Weber et Morris	$K_d(mg/g \text{ min}^{1/2})$	59,8190	30,1963	36,5963
	C_d	1,2546	4,2244	8,405
	R ²	0,9873	0,9951	0,9897
Elovich	$\alpha(mg. g^{-1}min^{-1})$	2,0579	1,5229	1,7156
	$\beta(g. mg^{-1})$	0,8249	1,26966	275,105
	R ²	0,9877	0,9905	0,9749

IV.9- Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations (18, 19, 20, 21).

ΔH° et ΔS° ont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln K_c$, en fonction de $1/T$:

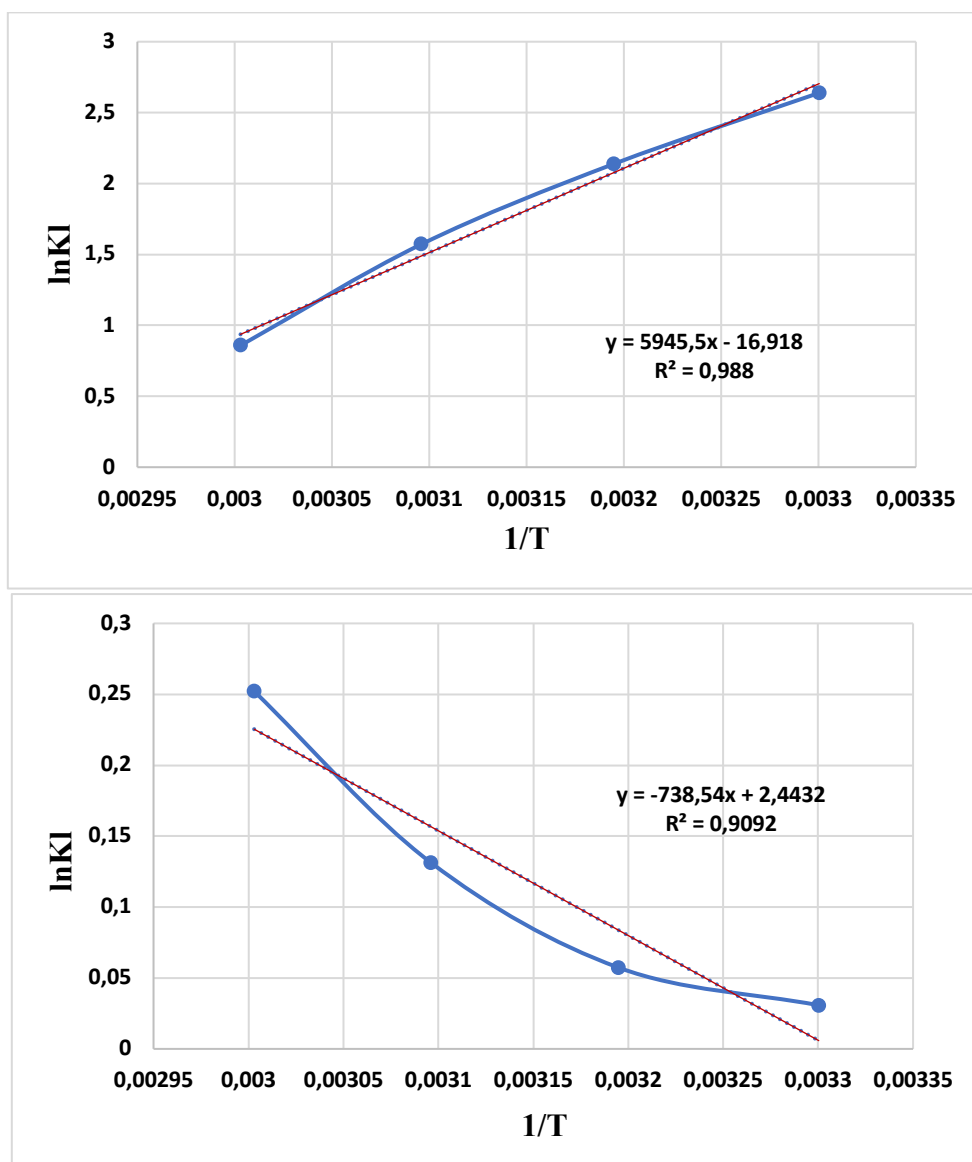


Figure IV.22 : Détermination des paramètres thermodynamiques d CAC et EPT

Le tableau montre les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

Tableau IV.11 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome hexavalent sur les EPTs et du CAC.

Absorbants	T(°C)	$\Delta H^\circ(KJ.mol^{-1})$	$\Delta S^\circ(KJ.mol^{-1})$	$\Delta G^\circ(KJ.mol^{-1})$
EPT	30	-48,39662763	-0,13771	-6,509023779
	40			-5,44917071
	50			-4,133745287
	60			-2,325920663
CAC	30	6,011678726	0,019888	-0,075889846
	40			-0,146053413
	50			-0,345554431
	60			-0,683547177

- **Pour le système chrome VI-EPT**

L'enthalpie libre ΔH° est négative ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique.

L'entropie ΔS° libre est négative cela veut dire que les molécules du Chrome (VI) restent plus ordonnées sur l'interface solide solution au cours de l'adsorption.

Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG° suggèrent que l'adsorption du Chrome VI sur EPT est spontanée et très favorable.

- **Pour le système chrome VI-CAC**

La valeur positive de l'enthalpie libre ΔH° implique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption.

L'entropie libre ΔS° est positive cela veut dire que les molécules du Chrome (VI) restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours de l'adsorption.

Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG° suggèrent que l'adsorption du Chrome VI sur CAC est spontanée et très favorable.

L'objectif de ce travail est de valoriser un résidu agricole qui sont les épluchures de pomme de terre considéré jusqu'à présent comme un déchet et faire une étude expérimentale sur la possibilité d'utilisation des mêmes pour l'élimination du chrome VI.

Les résultats ont montré que les paramètres étudiés (pH, masse d'adsorbant, température, le temps de contact...) affectent grandement le phénomène d'adsorption du chrome VI sur les épluchures de pomme de terre, le pourcentage d'élimination du chrome VI augmenté avec l'augmentation du temps de contact, du pH ainsi que de la dose de l'adsorbant, cependant il a été inhibé par l'augmentation de la température différent du CAC au la température est proportionnelle au pourcentage d'élimination. La cinétique d'adsorption a indiqué que le temps d'équilibre se situe aux environs de 70 min, le profil cinétique se déroule en deux temps, une adsorption rapide au début, plus lente ensuite jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

La fixation du chrome VI sur les EPTs et sur le CAC est influencée par la variation du pH. Les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus à des pH d'ordre 2 et 12 pour CAC et EPTs respectivement, une masse optimale des EPTs à 0,5 g et 1g de CAC à une vitesse d'agitation de 300 tr/min.

Nos résultats ont montré que le modèle de Langmuir est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption du chrome VI sur le EPTs et CAC avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0,9988 et 0,9978 respectivement.

La cinétique a montré que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du chrome VI. Le modèle du pseudo second ordre est mieux adapté pour la modélisation de la cinétique avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0,9993 et 0,9991 pour les EPTs et le CAC respectivement et que le processus de la réaction d'adsorption est une chimisorption selon le modèle d'Elovich.

Le modèle de Webber et Morris à montrer que la diffusion est extra particulaire et le modèle de Boyd à confirmer le modèle de Webber et Morris.

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude suggèrent que les épluchures de pomme de terre pourraient être un adsorbant à faible coût intéressant pour éliminer le chrome VI des eaux usées contaminées par le chrome (VI). Par conséquent, il peut être examiné plus en détail et considéré comme une alternative moins chère aux adsorbants commerciaux.

L'étude thermodynamique a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) indiquant que le mécanisme d'adsorption est différent pour chaque système adsorbant-adsorbat :

- L'adsorption du Cr (VI) – EPT est exothermique et spontanée.
- L'adsorption du Cr (VI) – CAC est endothermique et spontanée.

Les molécules du chrome restent plus ordonnées sur l'interface des EPTs dans la solution au cours de l'adsorption différent du cas du CAC elles restent moins ordonnées.

En perspective, il serait intéressant de réaliser l'activation chimique ou physique pour améliorer la performance de notre adsorbant (EPTs).

- [1] Clark, R.B (2001) Marine pollution, 5^{ème} édition Oxford University Press. <http://bookboon.com/en/marine-pollution-ebook>.
- [2] Zgheib, S. (2009) Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctorat de l'école nationale des ponts et chaussées.
- [3] Mimanne, G., Benhabib, K. e Benghalem, A. (2014) Study of the adsorption of heavy metals (Pb and Cd) in aqueous solution on activated Carbon and Sodium montmorillonite from western Algeria. *J.Mater.Environ. Sci.* 5(4) : p. 1298-1307.
- [4] Ong, S.-A., et al. (2010) Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge. *J Science Asia*, 36(3) : p. 204-209.
- [5] Bouaziz Karime I. (2014) Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Université de Toulouse. Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [6] TRIFI, I.M. (2013) Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Tunis El Manar et Université Paris-Est Créteil ICMPE.
- [7] B.J. Alloway (2013) Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway B. (eds) *Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution*, Vol .22. Springer, Dordrecht
- [8] F. C. Richard et A. C. M. Bourg. (1991) Aqueous geochemistry of Cr: a review. *Water Res.*, Vol.25 (7), p.807- 816.
- [9] C. Tonetti et R. Innocenti (2009) Determination of heavy metals in textile materials by atomic absorption spectrometry: verification of the test method. *AUTEX Research Journal*, , Vol. 9, No 2.
- [10] Institut National de Recherche et de Sécurité (2016) Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique n°80 - Edition: Novembre <http://www.inrs.fr/fichetox>
- [11] F. Moerman, E. Partington (2014) Materials of construction for food processing equipment and services: requirements, strengths and weaknesses. *Journal of Hygienic Engineering and Design.*, Vol.6, p.10-37.
- [12] R. W. Puls, D. A. Clark, C. J. Paul et J. J. Vardy. (1994) Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. *Journal of soil and Contamination*, Vol. 3, issue2.
- [13] S. Jabcovic (1974) Manuel de chimie de l'environnement, OMS, Genève.

- [14] A. Prasad (2016) Role of chromium compounds in diabetes. *Indian Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Vol. 3(1), p.17-23.
- [15] R P Wedeen et L F Qian (1991) Chromium-induced kidney disease. *Environ Health Perspect.*, Vol. 92, p.71–74.
- [16] S. De Flora (2000) Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. *Carcinogenesis*, Vol. 21, Issue 4, p. 533–541.
- [17] V. Balachandar, M. Arun, S. M. Devi et coll (2010) Evaluation of the genetic alterations in direct and indirect exposures of hexavalent chromium [Cr (VI)] in leather tanning industry workers North Arcot District, South India. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Vol. 83, Issue 7, p. 791–801.
- [18] INERIS (2014) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés, DRC-14-136881-07003A, p. 104. (<http://www.ineris.fr/rsde/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>).
- [19] A. Logeswari, S.Mano, A.Merly Xavier, M.Thirumarimurugan, T.Kannadasan (2013) Removal of Chromium from Synthetic Tannery Effluent by Using Bioadsorbents. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*, Vol. 3, Issue 1. P. 72-76.
- [20] M. Marcelo-Sena. S. Scarminio, E. Collins et H. Collins (2000) Speciation of aqueous chromium (VI) solutions with the aid of Q-mode factor analysis followed by oblique projection. *Talanta*, Vol. 53, p. 453–461.
- [21] S.H. Abdel-Halim, A.M.A. Schehata et M.F. El-Shahat (2003) Removal of lead ions from industrial wast water by different types of naturals material. *Water Research.*, Vol. 37, p. 1678-1683.
- [22] J.M. Sun, R. Li et J. C. Huang (2007) Optimum pHs for Cr (VI) co-removal with nucleated Cu (II) precipitation in continuous-flow fluidised metal strippers. *Water SA.*, Vol. 33, No 1
- [23] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technologie*, Vol. 77, p. 247-255.
- [24] T.G. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon et S.Y. Thomas Choong (2005) Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, Vol.175, Issue.3, p. 305-316.
- [25] U. Kumar, M. Bandyopadhyay (2006) Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresour Technol.*, Vol.97(1), p.104-9.

- [26] K.K. Wong, C.K. Lee, K.S. Low et M.J. Haron (2003) Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere.*, Vol.50 (1), p. 23-8.
- [27] Heidmann et W. Calmano (2008) Removal of Cr (VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation and Purification Technology*, Vol. 61, Issue 1, Pages 15-21.
- [28] R.D. Noble et S.A. Stern (1996) *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*. *Chemical Engineering Science.*, Vol. 51, No. 2, p. 325- 326.
- [29] S. A. Mousavi Rad, S. A. Mirbagheri et T. Mohammadi (2009) Using Reverse Osmosis Membrane for Chromium Removal from Aqueous Solution. *World. Acad. Sci. Eng. Technol.*, Vol.57, p.348–352.
- [30] J. Yoon, G. Amy, J. Chung, J. Sohn et Y. Yoon (2009) Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes. *Chemosphere.*, Vol.77(2). p. 228-35.
- [31] A.H. Hawari et C.N. Mulligan (2006) Biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 97, p. 692-700.
- [32] F. Pagnanelli, M. Trifoni, F. Beolchini, A. Esposito, L. Toro et F.veglia (2001) Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems, *Process Biochemistry*, Vol. 37, p. 115-124.
- [33] P. Kaewsarn et Q.Yu (2001) Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. *Environmental Pollution*, Vol. 112, p. 209-213.
- [34] M.A. Hashim et K.H. Chu (2004) Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal.*, Vol. 97, p. 249-255.
- [35] V. Vinodhini et N. Das (2010) Relevant approach to assess the performance of sawdust as adsorbent of chromium (VI) ions from aqueous solutions. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, Vol.7 (1), p.85-92.
- [36] J. F. Fiset, J. F. Blais, R. Ben Cheikh et R. D. Tyag (2000) Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'eau*, Vol. 13, n° 3, p. 325-349.
- [37] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla et K. L. Dorris (2000) The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.B80, p. 33–42.

- [38] X. Hou, X. Wang, B. Gao and J. Yang (2008) Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres. *Carbohydrate Polymers.*, Vol. 72(2), p. 248-254.
- [39] G. Crini. (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, Vol. 30(1), p. 38-70.
- [40] N. Fiol, J. Poch et I. Villaescusa (2004) Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies. *Chemical Speciation and Bioavailability*, Vol. 16(1-2 SPEC. ISS.), p. 25-33
- [41] A. Ünsal, K. Elif, T. Sevilay et A. Zümriye (2004) Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium (VI) and Nickel (II) onto Dried Activated Sludge. *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 191, p.1589-1605
- [42] Kania. A. (2010) Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat : chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois : faculté des sciences Jean Perrin, 172p
- [43] Yu, L et Luo, Y-M (2014) The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no 1, p. 220-229.
- [44] Mebarki.B (2017) Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire. Thèse de doctorat : Génie Climatique. Université de Constantine, ,161p
- [45] Sreeremya. S (2017) Adsorption-Review. *International Journal of Advance Research and Development*. Volume2, N°.2, p1-4. Disponible : sur < www.ijarnd.com>.
- [46] Chekem, C (2017) Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales : application au traitement de l'eau par photocatalyse. Thèse de doctorat : sciences de l'ingénieur. Université de Perpignan, 255p.
- [47] Adrar, I (2016) Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse. Mémoire de magister : Chimie de l'Environnement. Université de Tizi-Ouzou, 102p.
- [48] Arar, S et Hazourli, A (2016) Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux.
- [49] Meullemiestre, A. (2014) Valorisation des déchets de la filière « bois » en deux étapes : isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif : cas du pin maritime. Thèse de doctorat : génie des procédés Université de La Rochelle, 2014,244p. Disponible sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01174996>.

[50] Sedira, N (2013) Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister : Environnement et traitement des eaux. Université de Souk Ahras, 149p.

[51] Guedidi, H (2015) Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat : chimie. Université de Grenoble : l'École Doctorale SISEO, 230p.

[52] Benamraoui, F (2018) Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de doctorat : Génie Chimique. Université de Sétif : faculté des technologies, 103p.

[53] Alami, A et al (2018) Etude et modélisation d'un système thermique alimenté par énergie géothermique. Thèse de doctorat, Génie Mécanique, Option : Energétique et Environnement. Université de Sidi Bel Abbès : Faculté de Technologie, 131p.

[54] F Edeline (1998) L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie, 4ème Edition., CEBEDOC. SPRI. Liège.

[55] Bentahar, Y. Caractérisation (2016) physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat : Génie des Matériaux et de l'Environnement. Université de Nice-Sophia Antipolis, 171p. Disponible sur : < <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01452518> >

[56] Boughaita, I (2018) Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Thèse de doctorat : Matériaux et Environnement. Université de Skikda, 147p.

[57] Chitour, S. E (1992) Physico-chimie des surfaces, volume II, éd OPU.

[58] Chaouch, N (2016) Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées. Thèse de doctorat en chimie. Batna : Université Hadj Lakhdar, 143p.

[59] Bouaziz K, I (2014) Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

[60] Chauvin, E (2015) Préparation de charbon actif à partir de coques de noix de palmier à huile pour la récupération d'or et le traitement d'effluents cyanurés. Thèse de doctorat : sciences agronomiques et ingénierie biologique. Louvain : Université catholique de Louvain, 250p.

[61] Ghecham, F-Z (2019) Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation. Thèse de Doctorat : Sciences Hydraulique. Biskra : Faculté des Sciences et de la technologie, 217 p.

[62] Meroufel-Zenasni, B (2015) Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Thèse de doctorat, Université de Lorraine. Disponible sur : http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php.

[63] Bouzid, S. (2015) Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums. Thèse de doctorat : Physico-chimie des matériaux minéraux.

[64] Abidi, N (2015) interactions argiles naturelles -effluents teinturier -influence des propriétés de surface des argiles et mécanisme d'adsorption des colorants. Thèse de doctorat : géochimie de l'environnement. Université de Strasbourg, 264p. Disponible sur <https://tel.archivesouvertes.fr/tel-01222041>.

[65] Langmuir, I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, vol. 40, no 9, p. 1361-1403.

[66] Djelloul, C (2014) Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat : Chimie industrielle. Université de Biskra : Faculté des sciences et de la technologie, 116p.

[67] Medjdoub N. (2015) Réduction du 4-Nitrophénol par un catalyseur à base d'or supporté sur argile. Thèse de doctorat : Génie chimique. Université Ferhat ABBAS Sétif : Faculté de Technologie

[68] G.B.Boyd et al, J. Am. Chem. Soc.69,2836-2848,947.

[69] C.C. Manole (2010) Thèse de Doctorat, Polytechnique de Toulouse

[70] F.Benamraoui (2014) Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif.

[71] L.J.S. Cerovic et al (2007) Colloid and surface A, Physicochem, Eng, Aspects, 297.

[72] Dzombak, David A., (1957) Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide/David A. Dzombak, Frarn,ois M. M .Morel. p. cm. "A Wiley-Interscience publication.Bibliography: p. ISBN 0-471-63731-9

[73] Jolivet J.P (1994) De la solution à l'oxyde, condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes, Savoirs Actuels, CNRS Editions, Paris.

- [74] Bakouan, C (2018) Caractérisation de quelques sites latéritiques du Burkina Faso : application à l'élimination de l'arsenic (III) et (V) dans les eaux souterraines. Thèse de doctorat : Physicochimie des Matériaux. Université Ouaga I Pr JKZ et de l'Université de Mons, 242p.
- [75] Mansri, A (2016) Composites A Base De Copolymères Et De Bentonite Pour La Coagulation/Floculation, Rétenion Des Polluants Et Pour L'inhibition De La Corrosion. Thèse De Doctorat : Chimie Industrielle. Université Des Sciences Et De La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 169p.
- [76] Sahli, M (2015) Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. Thèse de doctorat : Physique Energétique. Constantine : Université des Frères Mentouri de Constantine, 114p.
- [77] Nadia Bouguettaya Laboratory of Polymers Treatment & Forming (2022) University M'Hamed Bougara Boumerdes - UMBB – Algeria.
- [78] Buléon A., Colonna P., Planchot V., Ball S. (1998) International journal of Biological Macromolecules, 23(2) 855-112
- [79] Leveque E., Haye B., Belarbi A. (2000) Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, P 14.
- [80] S. Boumchital, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S. Lairini V. Nenov, F. Zerrouq, (2016) Élimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre.
- [81] J. Rodier (1997) L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8e édition, Dunod, Paris.
- [82] Giles, C., Smith, D., et HuitsON, A (1974) general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science, vol. 47, no 3, p. 755-765.
- [83] AMAN, T., Kazi, a., Sabri, M., et al (2008) Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 63, no 1, p. 116-121.
- [84] Öktem, y., Soyulu, S., et AYTAN, N (2012) The adsorption of methylene blue from aqueous solution by using waste potato peels; equilibrium and kinetic studies.
- [85] Sarada, B., Prasad, M. Krishna, K., Kishore, K. et al (2014) Cadmium removal by macro algae *Caulerpa fastigiata*: characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 2, no 3, p. 1533-1542.

[86] G. Rivard (2011) Thèse de Doctorat, Université du Québec, Trois-rivières.

Le but de cette étude est de tester la faisabilité de l'adsorption d'une espèce métallique (chrome VI) en utilisant une biomasse préparée à partir d'épluchures de pomme de terre en vue de valoriser ce déchet de l'agriculture et comparé avec le charbon actif commercial.

La caractérisation des épluchures de pomme de terre a été réalisée par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), par microscopie à balayage électronique (MEB) et par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) et leur pH isoélectrique, taux d'humidité, taux de cendres, masse volumique ont été déterminés. L'effet de certains paramètres sur l'élimination du chrome VI a été étudié, les résultats ont montré que l'augmentation de la dose de ce bioadsorbant, de la concentration initiale du chrome VI et du pH ont un impact positif sur l'adsorption du chrome VI. Cependant l'augmentation de la température de l'adsorbant possède un effet défavorable sur l'élimination du chrome VI.

La cinétique d'adsorption a été investiguée à différentes concentrations initiales en appliquant les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. Ce dernier a mieux représenté la cinétique d'adsorption du chrome VI sur les épluchures de pomme de terre avec ($R^2=0,9993$), L'analyse des isothermes d'adsorption a permis de conclure que les données obtenues à l'équilibre étaient mieux représentées par l'isotherme de Langmuir avec ($R^2=0,9988$), la capacité d'adsorption en monocouche maximale (q_{max}) des EPTs qui en découle a été obtenue à 16,02 mg/g.

Les mots clé : Chrome VI, épluchures de pomme de terre, adsorption, caractérisation, cinétique, isothermes.

Abstract

The goal of the present study is to test the feasibility of the biosorption of the metallic species (chromate VI) using biomass prepared from potato peel waste in order to value this agricultural waste that was compared with active charcoal.

Potato peels waste characterization was performed by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), Scanning electron microscope (SEM) and by X-ray fluorescence (XRF) their pH value at the point of zero charge, humidity rate, ash rate, volumic mass was determined. The influence of few parameters on a chromate VI removal was discussed. The results show that the increase of the initial concentration, dose of biosorbent, and pH has a positive impact on the biosorption of the heavy metal. However, the temperature has a negative effect on the chrome VI removal when increased.

Biosorption kinetic data obtained at different concentrations were modeled using pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models to determine the rate constants. It was found that the pseudo second-order fits the kinetics of the biosorption of the chromate VI with an ($R^2=0,9993$), equilibrium biosorption data were analyzed by the Langmuir and

Freundlich isotherms. The equilibrium data were best represented by the Langmuir isotherm model ($R=0,9988$) showing maximum monolayer biosorption capacity, (q_{max}), of 16,02 mg/g.

Keywords: Chromate VI, potato peel waste, adsorption, characterization, kinetic, isotherms.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى اختبار جدوى امتزاز نوع معدني (الكروم السادس) باستخدام الكتلة الحيوية المحضرة من تقشير البطاطس من أجل استعادة هذه النفايات الزراعية ومقارنتها بالكربون المنشط التجاري.

تم إجراء توصيف تقشير البطاطس بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورير (FTIR) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطياف التآلق بالأشعة السينية (FX) وتم تحديد درجة الحموضة المتساوية الكهربائية ، ومحتوى الرطوبة ، ومستوى الرماد ، والكثافة. تمت دراسة تأثير بعض المعلمات على إزالة الكروم السادس ، وأظهرت النتائج أن الزيادة في جرعة هذا الممتز الحيوي ، والتركيز الأولي للكروم السادس والرقم الهيدروجيني لها تأثير إيجابي على امتصاص الكروم السادس. ومع ذلك ، فإن الزيادة في درجة حرارة الممتز لها تأثير سلبي على إزالة الكروم السادس.

تم التحقيق في حركية الامتزاز بتركيزات أولية مختلفة من خلال تطبيق نماذج زانفة من الدرجة الأولى ونماذج زانفة من الدرجة الثانية. هذا الأخير يمثل بشكل أفضل حركية الامتزاز للكروم السادس على قشور البطاطس مع ($R^2 = 0,9993$) ، أدى تحليل متساوي الحرارة الامتزاز إلى استنتاج مفاده أن البيانات التي تم الحصول عليها عند التوازن كانت ممثلة بشكل أفضل بواسطة Langmuir isotherm مع ($R^2 = 0,9988$) ، تم الحصول على أقصى قدرة امتزاز أحادية الطبقة من عند 16.02 ملغ / غرام q_{max} .

الكلمات المفتاحية: الكروم السادس، تقشير البطاطا، الامتزاز، التوصيف، الحركية، متساوي الحرارة.