

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

FACULTE DE SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme De MASTER

Spécialité: Sciences et génie de l'environnement

Option : Génie de l'environnement

Thème

Élimination du chrome hexavalent de l'eau par adsorption sur
poudre de tiges de palmiers

Soutenu le 30/06/2018

par :

Mme. Bayou Selwa
Mr. Elbey Mohamed

Jury de soutenance :

Mr. AR.Yeddou

Pr.

UMBB

Président

Mr. H.Baloul

MAA

UMBB

Examineur

Mme. F.Boumechhour

MCB

UMBB

Promotrice

Année Universitaire : 2017 – 2018

Remerciements

Nous tenons avant tous à remercions Dieu tout puissant de nous donner la force et la volonté pour achever ce modeste travail.

Nous adressons nos profonds remerciements envers tous ceux et celles qui ont participé à réalisation ce travail de près ou de loin.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur *Mme boumechhour* pour laide compétente qu'elle nous a apportée, pour sa patience et son encouragement. Son œil critique nous a été précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Nos remerciements vont à tous les ingénieurs de laboratoire de l'environnement, qui nous ont offert des conditions de travail favorables.

Nous sommes très honorées de la présence à ce jury *Mr Baloul* , et *Mr Yeddou*, et nous remercions chaleureusement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions également les enseignants du département d'environnement pour tout le savoir qu'ils ont su nous transmettre durant ces années, sans oublier bien sur tout le corps professionnel de ce département.

Nous souhaitant aussi adresser nos remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Dédicace

A vous mon très chère maman, je dédie ce travail que j'ai mis à terme pour vous et grâce à vous. Oui Maman, c'est vous qui m'avez appris à avoir confiance en moi et à aller toujours de l'avant dans les études. Oui Maman, vous m'avez aidé en m'ouvrant toutes les portes du bien et en me protégeant de tout mal. Aujourd'hui Mama, tu n'es plus là pour voir la réalisation de mon travail, vous êtes parti tout en pensant à moi, mais vous êtes présent en moi, dans mon cœur et dans chacune de ces pages. Aujourd'hui, si j'en suis arrivée à ce stade, c'est grâce à Dieu et à vous en suivant tous vos précieux conseils qui sont restés gravés dans ma mémoire à jamais.

Merci Mama pour tout, et là où vous êtes j'espère que vous vous reposez en paix

- *À mon très cher papa, pour son sacrifices, son amour, son soutien et son prières, que dieu le prête tout le bonheur et longue vie*
- *À mon marie qui a porté avec moi le poids des difficultés avec tout ce qu'il pouvait, tout en pensant à moi.*
- *À mes petites filles « Yasmine, Melissa »*
- *À mes frères mes sœurs mes belles sœurs mes nouveau et mes nièces*
- *À tous mes proches des prés ou de loin.*
- *À tous mes amis.*

Mme Bayou Selwa

DEDICACE

C'est avec profonde gratitude et sincères mots que je dédie ce modeste travail de fin d'étude nos chers parents, qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite et nous ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux.

Nous espérons qu'un jour, nous pourrons leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour nous, que dieu prête tout le bonheur et une longue vie.

Je dédie aussi ce travail à mes frères et sœurs, mes nièces, mes nouveaux , ma famille, a tous mes amis.

Je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements.

Mr Elbey Mohamed

Liste des tableau

Chapitre I

Tableau I.1: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Tableau I.2: Normes de rejet d'effluent en Algérie

Tableau I. 3 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriel

Tableau I.4: Propriétés chimiques du zinc

Tableau I.5: Propriétés chimiques du cuivre

Tableau I.6: Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt

Tableau I.7 : Caractéristiques physico-chimiques du chrome

Chapitre II

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

Chapitre III

Tableau III.1 : Les Appareils et Marques.

Tableau III.2 : Matériel et produits

Chapitre IV

Tableau N°IV.1 : Résultats d'analyse physico-chimique

Tableau N°IV.2 : distribution granulométrique (la poudre de tige de palmier Brut)

Tableau N°IV.3 : distribution granulométrique carbonisé

Tableau N° IV.4: Attributions des bandes IR existants dans les tiges de palmiers

Tableau IV.5: paramètres équationnel des modèles Langmuir et Freundlich

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Le chrome

Chapitre II

Figure II.1: Schéma de l'adsorption physique

Figure II.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain solide.

Figure II. 3: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant

Figure II.4 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide

Figure II.5 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

Figure II.5 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

Figure II.7 : Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique

Figure II.8 : Nomenclature de numérotation des carbones des oses.

Figure II.9 : Structure des hémicelluloses

Figure II.10: Structure d'une lignine

Figure II.11 : Les tiges de palmier

Chapitre III

Figure III.1 : Aspect de la tige de palmier avant et après broyage

Figure III.2 : Etapes de Préparation des tiges de palmier

Figure III.3 : Etapes de préparation de charbon

Figure III.4: granulométrie à diffraction laser

Figure III.5: Spectrophotomètre infrarouge

Figure III.6: la courbe d'étalonnage

Chapitre IV

Figure IV.1 : Distribution granulométrique des tiges de palmier non carbonisé (Brut)

Figure IV.2 : Distribution granulométrique des tiges de palmier carbonisé

Figure IV.3: Spectre IRTF des Tige de palmier.

Figure IV.4 : Effet de la granulométrie de l'adsorbant et de temps.

Figure IV.5 : Effet de pH sur l'adsorption du Cr(VI)

Figure IV.6 : Effet de masse d'adsorbant Brut

Figure IV.7 : Effet de la concentration en chrome(VI)

Figure IV.8 : Effet de la vitesse d'agitation

Figure IV.9 : Effet de la masse de l'adsorbant carbonisé une heure à 450°C

Figure IV.10 : Effet de masse carbonisé une demi-heure à 600°C

Figure IV.11: Effet de masse d'adsorbant carbonisé une heure à 600°C

Figure IV.12: Effet de la concentration en chrome(VI) sur les tiges de palmier carbonisés une heure à 450°C

Figure IV.13: Effet de la concentration en chrome(VI) sur les tiges de palmiers carbonisés une demi-heure à 600°C

Figure IV.14: Effet de la concentration en chrome(VI) sur les tiges de palmiers carbonisés une heure à 600°C

Figure IV.15 : Isotherme d'adsorption de chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier

Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier carbonisé une heure à 600°C

Figure IV.17 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier

Figure IV.18 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de chrome (Adsorbant carbonisé à 600°C pendant une heure)

Figure IV.19 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier

Figure IV.20: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de chrome (Adsorbant carbonisé à 600°C pendant une heure)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	2
<u>CHAPITRE I</u>	
1. INTRODUCTION	3
2.DEFINITION	4
2.1. Métaux essentiels.....	4
2.2. Métaux toxiques	4
3. DANGERS DES METAUX LOURDS	4
4. EFFET DES METAUX LOURDS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT	5
5. SOURCE D'EMISSION.....	7
6. LES NORMES DE REJETS DES METAUX LOURDS DANS L'EAU.....	7
7.1. Le plomb.....	10
7.1.1. Caractéristiques et propriétés	10
7.1.2. Contamination de l'eau	10
7.1.3. Toxicité.....	11
7.2. Le zinc.....	11
7.3. Le cuivre	12
7.3.1. Origine des contaminations.....	12
7.3.2. Propriétés chimiques.....	13
7.4. Le cobalt.....	13
7.4.1. propriétés chimiques.....	13
7.5. Le chrome.....	14

7.5.1. Propriétés physiques et chimique de chrome	15
7.5. 2 .Sources	15
7.5.3. Effets sur la santé	15
7.5.4.Effets sur l'environnement	16
7.5. 5. Exposition.....	16
7.5. 6. Le chrome VI.....	17
7.5. 6 .1. Dangers pour la santé	18
8. TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS.....	19
8.2. FILTRATION.....	19
8.3. Adsorption	19
8.4. Méthodes électrochimiques (adsorption sur électrodes modifiées chimiquement)	19
8.5. Extraction liquide-liquide	20
8.6. Procédés biologiques.....	20
9. CONCLUSION	21
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	22

CHAPITRE II

1. INTRODUCTION	27
2. HISTORIQUE.....	27
3. DEFINITION DE L'ADSORPTION	27
4. TYPE D'ADSORPTION.....	28
4.1. Physisorption	28
4.2. Chimisorption	28
5. FACTEURS INFLUENÇANT L'EQUILIBRE D'ADSORPTION :	29

6. APPLICATION	31
7. DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION :	31
8. ÉQUILIBRE D'ADSORPTION SUR UN SOLIDE.....	32
8.1. Cinétique d'adsorption :	32
8.2. Isothermes d'adsorption	33
8.2.1. Classification des isothermes d'adsorption :	34
8.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	36
8.3.1. Modèle de Langmuir (Langmuir, 1916)	36
8.3.2. Modèle de Freundlich (Freundlich, 1906)	37
9. GENERALITE SUR LES ADSORBANTS	39
9.1. Critère de choix d'adsorbant	39
9.2. Types d'adsorbants	39
9.2.1. Charbons actifs	39
9.2.2. Adsorbants minéraux	40
9.2.3. L'argile	40
9.2.4. La zéolithe	40
9.2.5. L'alumine activée.....	40
9.2.6. Le gel de silice.....	40
9.2.7. Adsorbants à base de polymère	40
9.2.8. Adsorbants lignocellulosiques	41
9.2.8.1. Composition des fibres lignocellulosiques	41
a. La cellulose	42
b. Les hémicelluloses.....	42
c. La lignine	43
9.2.9. Les tiges de palmier	44
10. CONCLUSION	45

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	46
--	-----------

CHAPITRE III

I. INTRODUCTION	47
------------------------------	-----------

II. PREPARATION DES TIGES DE PALMIER :.....	47
--	-----------

III. PREPARATION DU CHARBON DES TIGES DE PALMIER	49
---	-----------

IV. EQUIPEMENTS, MATERIELS ET PRODUITS:	50
--	-----------

V. CARACTERISATION DES TIGES DE PALMIER.....	50
---	-----------

V.1. Les caractéristiques physiques	51
--	-----------

V.1.1. Analyse granulométrique	51
---	-----------

V.1.2. Mesure de pH et de la conductivité.....	52
---	-----------

V.1.5. La teneur en humidité	52
---	-----------

V.1.6. Mesure de la densité.....	53
---	-----------

V.2. Les caractéristiques chimiques	53
--	-----------

V.2.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF	53
--	-----------

VI. LA COURBE D'ETALONNAGE DE CR(VI):	53
--	-----------

VII. ADSORPTION DE CR(VI) PAR LES TIGES DE PALMIER	54
---	-----------

VII.1.ÉTUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION DU CHROME (VI) SUR LA POUDRE DE TIGE DE PALMIER BRUT	55
---	-----------

VII.1.1. Effet du temps et de la granulométrie.....	55
--	-----------

VII.1.2. Effet du pH	55
-----------------------------------	-----------

VII.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant	56
--	-----------

VII.1.4. Effet de la concentration en Chrome (VI).....	56
---	-----------

VII.1.5. Effet de la vitesse d'agitation	56
---	-----------

VII.2. Étude des paramètres influençant l'adsorption du chrome (VI) sur la poudre de tige de palmier carbonisé	56
---	-----------

VII.2.1. Carbonisation a 450°c pendant une heure.....	56
VII.2.1. 1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	56
VII.2.1.2. Effet de la concentration en chrome (VI):.....	57
VII.2.2. Carbonisation à 600°C pendant une demi-heure	57
VII.2.2. 1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	57
VII.2.2.2. Effet de la concentration en chrome (VI)	57
VII.2.3. Carbonisation à 600°C pendant une heure	58
VII.2.2. 1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	58
VII.2.2.2. Effet de la concentration en chrome (VI)	58

CHAPITRE IV

I. OBJECTIF DE L'ETUDE.....	59
II. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES TIGES DE PALMIER.....	59
II.1. Analyse par granulométrie à laser:.....	59
II.2. Analyse par spectroscopie IR	60
III. ETUDE DES PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION DU CR(VI).....	62
III.1. Poudre de tige de palmier à l'état brut.....	62
III.1.1. Effet de granulométrie et du temps.....	62
III.1.2. Effet du pH	63
III.1.3. Effets de la masse de l'adsorbant	64
III.1.4. Effets de la concentration en Cr(VI)	65
III.1.5. Effet de la vitesse d'agitation	67
III.2. Poudre de tige de palmier carbonisé à 450°C pendant une heure, à 600 pendant une demi-heure et à 600 pendant une heure.	67
III.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	68
III.2.2. Effet de la concentration en chrome(VI)	70

IV. ISOTHERME D'ADSORPTION	72
IV.1. Type d'adsorption	72
IV.2. Modélisation :	73
IV.3. Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de Cr(VI) sur les tiges de palmier brut et carbonisé.....	76
CONCLUSION GENERALE	79

Introduction générale

Introduction générale

Les différentes activités humaines : industrielles, agricoles, et autres génèrent des sous-produits et déchets qui peuvent se retrouver dans l'environnement et compromettraient l'équilibre des écosystèmes par les différentes pollutions qu'ils génèrent [1,2]. La pollution métallique des eaux naturelles est l'une des préoccupations mondiale en raison des différents risques sanitaires répertoriés par les instances internationales comme l'organisation mondiale de la santé (OMS) ou l'agence de protection de l'environnement (APE) [3].

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxique sur les systèmes nerveux. Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie puisque 'il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois et l'agro-alimentaire.

Le Chrome (VI) est la forme la plus problématique du chrome puisque il est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

Des quantités importantes de tige de palmier sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

Elaborer des charbons à partir des déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

L'objectif de notre travail est d'éliminer le chrome par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir les tiges de palmiers.

Références bibliographiques

- [1] Gao X., Chen-Tung Arthur Chen. (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research*. 46 (6), p 1901–1911
- [2] Xu Y., Sun Q., Yi L., Yin X., Wang A., Li Y., Chen J. (2014). The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): Implications for historical pollution. *Science of The Total Environment*. 493(15), p 729–736
- [3] WHO. (2004). Guidelines for drinking-water quality, 3rd Edition – Chemical fact sheets.

Chapitre I: Généralités sur les métaux lourds

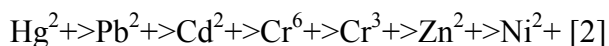
1. Introduction

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'ils' agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles.

Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire :mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc. Les métaux lourds ont un fort caractère bio accumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme .

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité). En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb^{2+}), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétrastyle des essences) mais aussi sous forme de complexes :(le salicylate de plomb, provenant de la complexations du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélate (exemple plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soit la transformation qu'elles subissent lors de leur cheminement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [1].

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :



Dans ce chapitre nous exposerons successivement, la signification du terme «métaux lourds», les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur l'homme. Ensuite nous donnerons quelques généralités sur les métaux lourds; notamment le métal cible de notre étude le chrome .

2. Définition

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique est $> 5 \text{ g/cm}^3$. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces et peuvent se trouver dans l'air, dans l'eau, et dans le sol. L'appellation «métal lourd» est entrée dans les usages et est passée dans de nombreuses législations. Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe parmi les métaux lourds constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement. Ils sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire.

Selon Nieboer et Richardson, les métaux lourds peuvent être classés en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné [1].

Du point de vue biologique, on distingue deux types de métaux, selon leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques

2.1. Métaux essentiels

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

2.2. Métaux toxiques

Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd) [3].

3. Dangers des métaux lourds

- ❖ Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- ❖ Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries.
- ❖ Ils changent notre code génétique.
- ❖ Ils produisent les radicaux libres.
- ❖ Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification
- ❖ Ils causent des allergies.
- ❖ Ils endommagent les cellules nerveuses [4].

4. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement**4.1. Effet sur la santé [5, 6]**

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres.

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- ❖ Irritabilité
- ❖ Peur
- ❖ Nervosité
- ❖ Inquiétude
- ❖ Instabilité émotionnelle
- ❖ Perte de confiance
- ❖ Timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- ❖ Indécision
- ❖ Perte de la mémoire immédiate
- ❖ Toutes les sortes d'insomnies
- ❖ Dépression

Symptômes neurologiques :

- ❖ Fourmillement des mains
- ❖ Sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs
- ❖ Léger tremblement des mains.

Symptômes de la tête :

- ❖ Saignement des gencives
- ❖ Gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu

- ❖ Dents qui bougent
- ❖ Mauvaise haleine
- ❖ Sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- ❖ Abscès buccaux
- ❖ Vertiges
- ❖ Sifflement dans les oreilles
- ❖ Troubles de l'audition
- ❖ Difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet).

Symptômes digestifs :

- ❖ Allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- ❖ Coliques
- ❖ Symptômes cardiaques :
 - ❖ Arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
 - ❖ Problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé).

4.2. Effet sur l'environnement [7-12]

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

5. Source d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (voir tableau I.2), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, La circulation routière génère des pollutions aux plomb et zinc[13].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physicochimiques, la concentration-évaporation mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement.

En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants, outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participe à leur diffusion dans l'environnement. (tableau I.1)

6. Les normes de rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et Chaussées. L'eau constitue un élément fondamentale matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques.

L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [14].

La décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocives pour l'environnement, à cause de la toxicité et de la non biodégradabilité [15].

Ainsi, les normes sont fixées dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de la pollution pour la santé humaine et/ou l'environnement [16]. Pour l'Algérie, le décret du 16 avril 2006 [18] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau I.2: Normes de rejet d'effluent en Algérie [14].

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,01
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

Tableau I. 3 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriel [19]

Métal (mg/l) pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Cr	Hg
CEE	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05
FRANCE	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.005
BELGIQUE	2	2	3	5	1	1	2		2	0.1
ALMAGNE	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-----
SUISSE	1	1	2	2	1	1	10	-----	2	0.1

Tableau I.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [17].

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

7. Quelques métaux lourds

7.1. Le plomb

Est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [20]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Céruosite), de Sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

7.1.1. Caractéristiques et propriétés

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes.

Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux de chlorures, de chromate, de nitrate, de phosphates et de sulfates [21].

Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétra méthyle et de plomb tétra éthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [22].

7.1.2. Contamination de l'eau

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [23].

Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [24].

7.1.3. Toxicité

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [25].

7.2. Le zinc

Est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinc en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels... etc.

Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles,) représentent 14 % de la consommation de Zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques

7.2.1. Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.4 : Propriété chimiques du zinc [26]

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C

7.3. Le cuivre

Elément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniac, produits organiques, etc.).

En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [26].

7.3.1. Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles [27].

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniac sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissance à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout dans l'industrie pétrolière; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L) [28, 29]

7.3.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.5 : Propriétés chimiques du cuivre [30]

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

7.4. Le cobalt

Est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33%) pour les superalliages (22%) et les alliages durs (11%). Une part importante (22%) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7%) pour la fabrication d'aimants.

Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme la catalyse (11%), les pigments (9%), les pneus les colles les savons...

La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche [31].

7.4.1. propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cobalt sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.6 : Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt

Numéro atomique	27
Masse atomique	58,9332 g.mol⁻¹
Masse volumique	8,9 g.cm⁻³ à 20°C
Température de fusion	1495 °C
Température d'ébullition	2900 °C

7.5. Le chrome

Le chrome est naturellement présent en petites quantités dans la roche et le sol, et une partie est libérée dans les milieux aquatiques par suite de la météorisation et de l'érosion. Plus de 70 % du chrome présent dans l'environnement provient de sources anthropiques telles que les fonderies de métaux non ferreux, les raffineries, les tanneries, les rejets d'eaux pluviales d'origine urbaine, les effluents des usines de pâtes et papiers et les rejets des centrales thermiques. Le chrome peut exister sous neuf états d'oxydation différents, et les formes trivalente (Cr(III)) et hexavalente (Cr(VI)) sont les plus courantes dans l'environnement. À l'issue de l'examen, la recommandation proposée pour le chrome total dans l'eau potable est une concentration maximale acceptable (CMA) de 0,1 mg/L (100 µg/L). . [32]



Figure I.1: le chrome

7.5.1. Propriétés physiques et chimique de chrome

Les propriétés physiques et chimiques du chrome sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.7 : Caractéristiques physico-chimiques du chrome [33]

Symbole chimique	Cr
Aspect	Métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique	51,996
Masse volumique	24
Point de fusion	1857°C
Point d'ébullition	2672°C
Isotopes stables 53	9,55%
Isotopes stables 52	83,76%
Minerai d'origine	La chromite : minerai de fer chrome

7.5.1 .Sources

Le chrome se classe au 21ème rang des éléments sur le plan de l'abondance ,Plus de 40 minéraux. contenant du chrome ont été identifiés, et le chromite (FeCr_2O_4) est le plus courant de ces minéraux dans la roche crustale.

Le chrome est naturellement présent en petites quantités dans la roche et le sol et une partie est libérée dans les milieux aquatiques par suite de la météorisation et de l'érosion .

Plus De 70% du chrome présent dans l'environnement provient de sources anthropiques telles que les fonderies de métaux non ferreux . les raffineries ,les tanneries ,les rejets d'eaux pluviales d'origine urbaine .les effluents des usines de pâtes et papiers et les rejets des centrales thermiques [34].

7.5.2. Effets sur la santé

La toxicité du chrome chez l'humain varie selon la forme du composé, son état d'oxydation et la voie d'exposition. Les études démontrent que la forme trivalente du chrome n'est que peu ou pas toxique, alors que les composés de chrome hexavalent sont classés comme étant

cancérogènes pour l'homme lorsqu'ils sont inhalés, en se fondant sur des données suffisantes chez l'humain et les animaux. L'effet critique sur la santé sur lequel repose la recommandation pour le chrome dans l'eau potable est l'hyperplasie diffuse de l'intestin grêle, car elle constitue le paramètre le plus sensible et elle précède la formation de tumeurs. Les modèles pharmacocinétiques à base physiologique pour la souris et l'humain et la modélisation de la dose de référence ont été utilisés pour déterminer les doses externes appropriées chez l'humain d'après les données chez les animaux

La CMA proposée pour le chrome dans l'eau potable est basée sur les effets sur la santé du Cr(VI) et tient compte à la fois des effets cancérogènes et des effets non cancérogènes.[32]

7.5.3.Effets sur l'environnement

Les quantités chrome détectées dans l'hydrosphère, la pédosphère, l'atmosphère, et la biosphères sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle.

Les déchets contenant du chrome sont considérés comme problématiques en raison de leur comportement dans les couches profondes du sol lorsqu'il sont stockés des décharges

En milieu alcalin ,on estime que la stabilité des chromates peut atteindre 50ans ,et qu'ils peuvent migrer vers les nappes aquifères ,même au travers de sols cohérents ,la combustion de boues contenant des composés chromiques doit être évitée en raison du risque de formation de chromate .

7.5. 4. Exposition

Les concentrations naturelles du chrome dans les eaux de surface et les eaux souterraines dépendent directement des caractéristiques géologiques régionales, de la météorisation minérale, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada du rythme d'accumulation des sédiments et des régimes de précipitations. Les concentrations moyennes de chrome total dans les eaux de surface non contaminées sont généralement inférieures à 1 µg/L. Les concentrations de chrome dans les eaux souterraines peuvent être beaucoup plus élevées que dans les eaux de surface. Les Canadiens peuvent être exposés au chrome total par les aliments, l'eau potable, la poussière, le sol et l'air. La source la plus importante d'exposition au Cr(VI) est l'eau potable. Afin de protéger le plus possible la santé humaine, on a présumé lors de l'évaluation que la totalité du chrome présent dans l'eau potable est sous forme de Cr(VI) [32].

7.5. 5. Le chrome VI

Le chrome VI, également appelé chrome hexavalent, est une forme stable du chrome. Le chrome VI est peu présent dans la nature ; seuls le chromate de plomb et le chromate de potassium existent sous la forme de minéraux naturels. Les concentrations de fond dans l'air, l'eau, le sol et nos aliments sont généralement faibles à extrêmement faibles. La plupart des composés du chrome VI sont produits par l'homme soit intentionnellement, soit de manière non intentionnelle comme sous-produits de certains processus de travail. La fumée de tabac contient également des composés du chrome VI, en concentrations pouvant être des centaines de fois plus élevées que celles de l'air extérieur normal, ce qui fait d'elle la principale source d'exposition non professionnelle à ces substances [35].

Les composés du chrome VI sont classés en deux catégories :

les hydrosolubles (ex. chromate de sodium, chromate de potassium, etc.) et les non hydrosolubles (ex. chromate de baryum, chromate de plomb, etc.). Aux Etats-Unis, l'Occupational Health and Safety Administration (OSHA) classent les composés du chrome comme non hydrosolubles lorsque la solubilité est de 0,01 gramme par litre d'eau, et comme hautement hydrosolubles lorsque la solubilité est supérieure à 500 grammes par litre d'eau. Les composés situés dans la fourchette intermédiaire sont considérés comme légèrement solubles.

Les composés du chrome VI ont un large champ d'application dans divers environnements de travail :

- ❖ pigments pour la coloration du textile (chromate d'ammonium, chromate de potassium, chromate de sodium) ;
- ❖ pigments pour la coloration de peinture, d'encre, de plastique (chromate de plomb, chromate de zinc, chromate de baryum, chromate de calcium, dichromate de potassium, chromate de sodium) ;
- ❖ Inhibiteurs de corrosion (trioxyde de chrome ou acide chromique, chromate de zinc, chromate de baryum, chromate de calcium, chromate de sodium, chromate de strontium) ;
- ❖ conservation du bois (trioxyde de chrome) ;
- ❖ traitement et revêtement des métaux (trioxyde de chrome, chromate de strontium) ;
- ❖ tannage du cuir (dichromate d'ammonium). En outre, le chrome VI peut aussi apparaître dans d'autres situations de travail bien qu'il soit indésirable
- ❖ dans le secteur de la construction, comme impureté du ciment Portland ;

- ❖ comme sous-produit du façonnage, soudage et découpage d'acier inoxydable (INOX) par exemple, même si le matériau de base ne contient pas de chrome à l'état hexavalent [35].

7.5. 5 .1. Dangers pour la santé

a. A long terme : cancer du poumon et hyperesthésie

Les composés du chrome VI comme des substances dont il est prouvé qu'elles peuvent causer un cancer chez l'homme. L'exposition à ces substances peut à terme provoquer un cancer du poumon. Il a été démontré que les ouvriers qui ont été exposés sur leur lieu de travail à la présence de chrome hexavalent dans l'atmosphère, ont déclaré beaucoup plus de cancers du poumon que les ouvriers qui n'y ont pas été exposés. Il a été constaté que le risque de cancer du poumon augmentait déjà après deux à trois ans de travail. C'est pourquoi il est important de prendre immédiatement des mesures visant à réduire l'exposition au chrome VI.

Les composés du chrome VI sont en outre irritants pour le nez, la gorge et les poumons. En cas d'exposition répétée ou prolongée, les muqueuses nasales peuvent être endommagées, des saignements de nez peuvent survenir et des ulcères peuvent se former. Dans certains cas, les dommages peuvent aller jusqu'à une perforation de la cloison nasale. Les travailleurs peuvent également devenir hypersensibles. En cas d'allergie, le moindre contact avec d'infimes quantités peut très vite provoquer une réaction asthmatique ou une éruption cutanée grave.[36]

b. A court terme : lésions cutanées et oculaire

Les composés du chrome VI sont non seulement irritants pour la peau, mais ils peuvent aussi causer de graves lésions de par leurs propriétés caustiques ou corrosives. Des ulcères peuvent se développer sur une peau lésée. Ces ulcères du chrome apparaissent généralement à la racine des ongles, sur les doigts, le dos des mains et les avant-bras. Ils commencent par un petit bouton, qui peut se développer en un ulcère à bord surélevé et induré. Les ulcères peuvent s'enfoncer profondément dans les tissus souples et constituer un foyer d'infection secondaire, mais n'évoluent pas – pour autant qu'on le sache – en cancer. Il peut s'écouler des mois avant que la peau ne se régénère.

Le chrome hexavalent est également irritant pour les yeux. Le contact direct des yeux avec l'acide chromique ou des poudres de chromate peut entraîner des lésions oculaires irréversibles[36].

8. Techniques d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous dans les eaux on fait souvent appel à des procédés comme l'adsorption, la séparation membranaire, l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation-floculation et la filtration. Des procédés de traitement biologique sont envisagés aussi

8.1. Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des floes formés qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation. [37].

8.2. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et particules colloïdales, les floes seront retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle-ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse) [37].

8.3. Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques. Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans le chapitre prochain [37].

8.4. Méthodes électrochimiques (adsorption sur électrodes modifiées chimiquement)

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est rendu possible grâce à une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc). Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) désigne toute

électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe redox, catalyseur, photo sensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée. Parmi les diverses électrodes modifiées les plus utilisées sont les électrodes à pâte de carbone qui ont vu leurs apparitions dès l'année 1958 [38].

Le développement des performances des capteurs pour une détection efficace de l'analyte est un domaine attrayant en électro analyse. Pour la fabrication d'une électrode à pâte de carbone traditionnelle EPC, la poudre de graphite est mélangée à la main avec un liquide liant telle que la paraffine ou des huiles de silicone. Cependant, une série d'innovations [38], a été appliquée pour la fabrication d'un nouveau type de EPC avec la performance électrochimique améliorée. Ainsi, la silice est largement utilisée en tant que modifiant.

Cette méthode a été appliquée pour la formation d'électrodes à pâte de carbone composées de différents types de silice aussi bien pure que chimiquement modifiée. Les applications concernent les électrodes à pâte de carbone composée de silice non-modifiée [39], de silice fonctionnalisée par des groupements organiques, ou encore de gels de silice recouverts d'une couche inorganique.

8.5. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible avec l'eau. Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer au milieu chlorhydrique par la triisocétylamine [40].

8.6. Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature. Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables [41].

9. Conclusion

Les métaux lourds se trouvent naturellement dans l'environnement, ils ont pour origine les ressources minières, volcaniques etc. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes pour les différentes activités humaines, les métaux lourds, sont utilisés dans divers secteurs de production comme par exemple la fabrication de générateurs électriques, textiles, carburants, verre etc. Ces éléments lourds issus de leurs milieux naturels, sont modifiés chimiquement en solution aqueuse ; ils peuvent subir des oxydo-réduction, devenir solubles ou pas selon leurs concentrations et même changer de forme selon le pH. Ce changement de forme ou d'espèce du métal peut engendrer des toxicités irréversibles néfastes pour le milieu aqueux voire pour l'écosystème tout entier. Les faibles concentrations exigées par les instances internationales (de l'ordre du microgramme) justifient leurs impacts négatifs sur l'environnement. C'est pourquoi beaucoup de techniques de traitement sont appliqués depuis longtemps, il a été cité dans ce chapitre la précipitation chimique, la filtration, les procédés biologiques etc. La technique d'adsorption adoptée dans cette étude pour l'élimination du chrome est développée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.institut-numerique.org> 2014
- [2] G. Sposito, Trace metals in contaminated water, Environmental Science and Technology. 15 (4) (1981) 396-403.
- [3] S. Kadouche, Utilisations des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université MOULOUD MAMMARI TIZI OUZOU, 2013.
- [4] E. Bekaert, Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiât silicaté, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2014.
- [5] M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).
- [6] P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).
- [7] http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml
- [8] ATSDR: Agence américaine des substances toxiques et du registre des maladies (Agency for Toxic Substances and DISEASE Registry),
- [9] USEPA : Agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency): base de données IRIS (IntegratedRisk Information System), <http://www.epa.gov/iris/>.
- [10] Classification de l'union européenne, <http://www.kémi.se/nclass/default.asp>.
- [11] IARC-CIRC : International agency for Research on cancer, Word HEALTH
- [12] Fiche toxicologique IRERIS: <http://www.ineris.fr/>
- [13] D. Uverneuil, B. Fnouille, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER (1997).
- [14] D. Chapman, Water qualityassessments et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).
- [15] H. G. Blatt, R. M. Sykes, T. L. Sweney, Management of toxic and hazardouswasters, Chelsea, 1999.
- [16] S. Bensaha, La décontamination des eaux usées sur un support naturel, Mémoire de magister, Université Abou BekrBelkaid, 2010. Organization-Centre international de recherche sur le cancer, Organisation mondiale de lasanté : <http://www.iarc.fr/>

- [17] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERISDRC-MECO-. (2005) 2004-59520
- [18] Journal officiel de la république algérienne N° 24, 16 avril. 2006.
- [19] M. Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau (N°561) 1993 :p. 3-19. [
- [20] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J. P. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 82 (2008) 70-77.
- [21] N. Bouchenafa-Saib, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun, V. Dubois, Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene, Applied Catalysis A : General. 286 (2005) 167-174.
- [22] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, A. A. Alhaija, Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, Chemical Engineering Journal. United Arab Emirates. 162 (2010) 997-1005.
- [23] M. L. Sekirifa, M. H. Mahammed, Etude Comparative De La Capacité Adsorbante d'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, Science & Technologie B-N°23. Juin (2005) 5-59.
- [24] N. M. Haimour, S. Emaish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, Waste Management. 26 (2006) 651-660.
- [25] Y. A. Alhamed, H. S. Bamufleh, Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from date's stones activated by ZnCl₂, Faculty of Engineering, Saudi Arabia. Fuel 88 (2009) 87-94.
- [26] A. H. El-Sheikh, A. Newman, H. Al-Daffaee, S. Phull, N. Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, Journal. Anal. Appl. Pyrolysis. 71 (2004) 151-164.
- [27] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, Bioresource Technology. 99 (2008) 5374-5383.
- [28] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, G. A. A. Singer, Textural properties of activated carbon from apricot stones, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects. 252 (2005) 143-151.

- [29] B. S. Girgis, A. A. Attia, N. A. Fathy, Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 299 (2007) 79-87.
- [30] O. Gerçel, H. F. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 (2007) 289-297.
- [31] A. Reffasa, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. BencheikhLehnocineb, M. Dubois, N. Batissec, L. Duclauxa, Carbon prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation : Characterization and adsorption of methylthylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*. (2009).
- [32] <http://WWW.canadiensante.gc.ca> 2018
- [33] Benamane sid_ali .récupération du chrome des rejets de bains de tannage par voie électrochimique .mémoire de magister génie des procédés 2011
- [34] comités fédéral –provincial –territorial sur l'eau potable : le chrome dans l'eau potable canada
- [35] <HTTPS:WWW.CAREXCANADA.CA> 2015-5-6
- [36] <http://www.werk.belgie.be/defaulttab.aspx?id=616>
- [37] Robert H., Perry et Don W. Green. (1999). *Perry's chemical engineers' handbook*, 7^{ème} Edition McGraw-Hill. 2582 p.
- [38] Svancara., Walcarius A., Kalcher K., Vytras K. (2009). Carbon paste electrodes in the new millennium, *Cent. Eur. J. Chem.* 7, p 598–656.
- [39] Walcarius A., Bessière J. (1997) Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. *Electroanalysis* 9, (9), 707-713.
- [40] Walcarius A., Despas, C., Bessière J. (1999). Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Anal. Chim. Acta.* 385, (1-3), 79-89
- [41] Robert H., Perry et Don W. Green. (1999). *Perry's chemical engineers' handbook*, 7^{ème} Edition McGraw-Hill. 2582 p.

Chapitre II: Adsorption

1. Introduction

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

2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [2].

3. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [2].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [3].

❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [4].

4. Type d'adsorption [5]

Selon les types et la nature des interactions adsorbât-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

4.1. Physisorption [6]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les *forces de Van der Waals* (figure II.1).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ❖ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- ❖ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- ❖ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

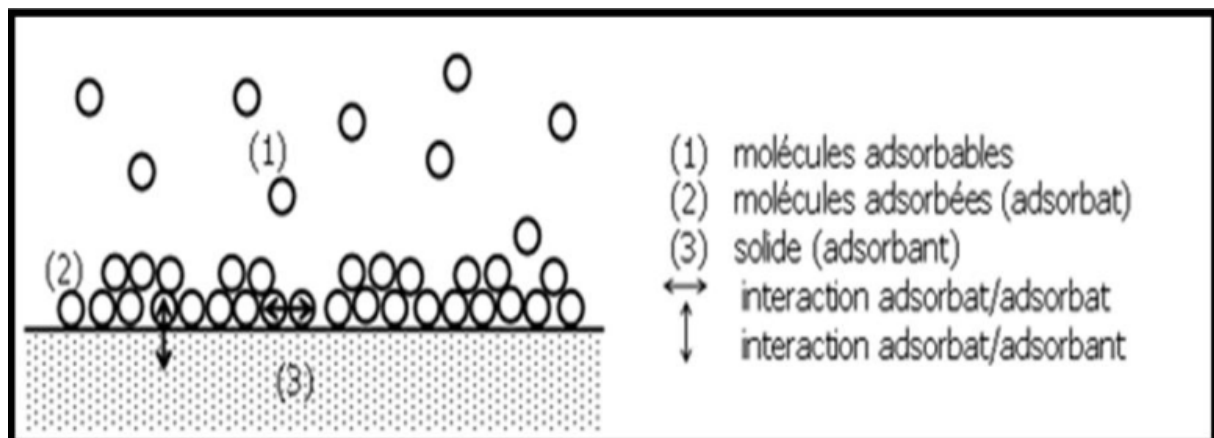


Figure II.1: Schéma de l'adsorption physique [6]

4.2. Chimisorption [6]

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- ❖ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- ❖ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- ❖ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- ❖ La non-réversibilité;
- ❖ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible Comparée à la température D'ébullition de l'adsorat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [8]:

- ❖ les caractéristiques de d'adsorbant :
 - ❖ polarité;
 - ❖ volume poreux;
 - ❖ surface spécifique;
 - ❖ fonctions superficielles;
 - ❖ La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores;
- ❖ les caractéristiques de l'adsorbat :
 - ❖ La polarité;
 - ❖ La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption, poids et saturation moléculaire;
 - ❖ L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente;
 - ❖ La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.
- ❖ les paramètres physiques :
 - ❖ la température : étant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption. La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macropores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon [9];
 - ❖ pH.

6. Application [10]

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

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

Parmi les applications, on cite :

- ❖ Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- ❖ Le raffinage des produits pétroliers;
- ❖ La catalyse de contact;
- ❖ La déshumidification et 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.

7. Description du mécanisme d'adsorption :

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- ❖ Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- ❖ Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- ❖ Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la Figure II.2.

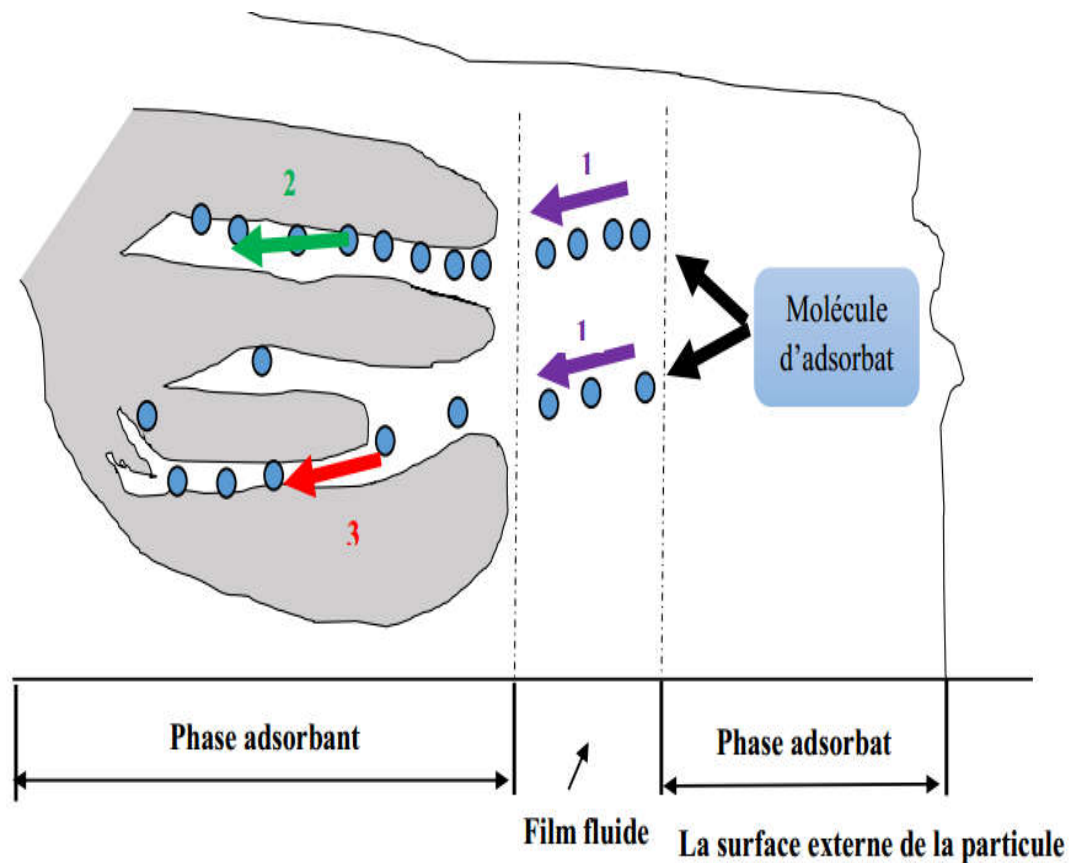


Figure II.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.

1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

8. Équilibre d'adsorption sur un solide [11, 12]

8.1. Cinétique d'adsorption :

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

- A. Une adsorption spécifique sur les parois des pores.
- B. Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.
- C. La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure II. 3)

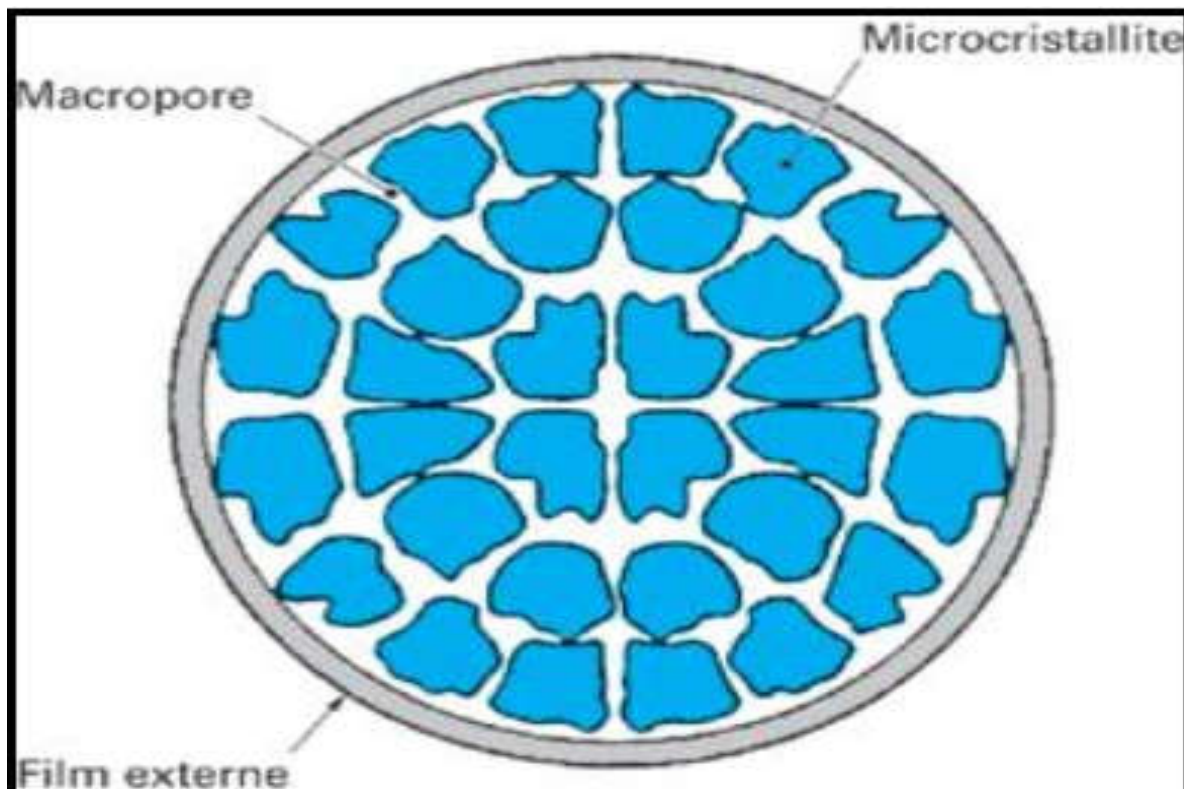


Figure II. 3: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [13].

8.2. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [14].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

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

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V_m$: masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

8.2.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.4 présente cette classification [14].

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

a. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [14].

b. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

c. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [14].

d. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [14].

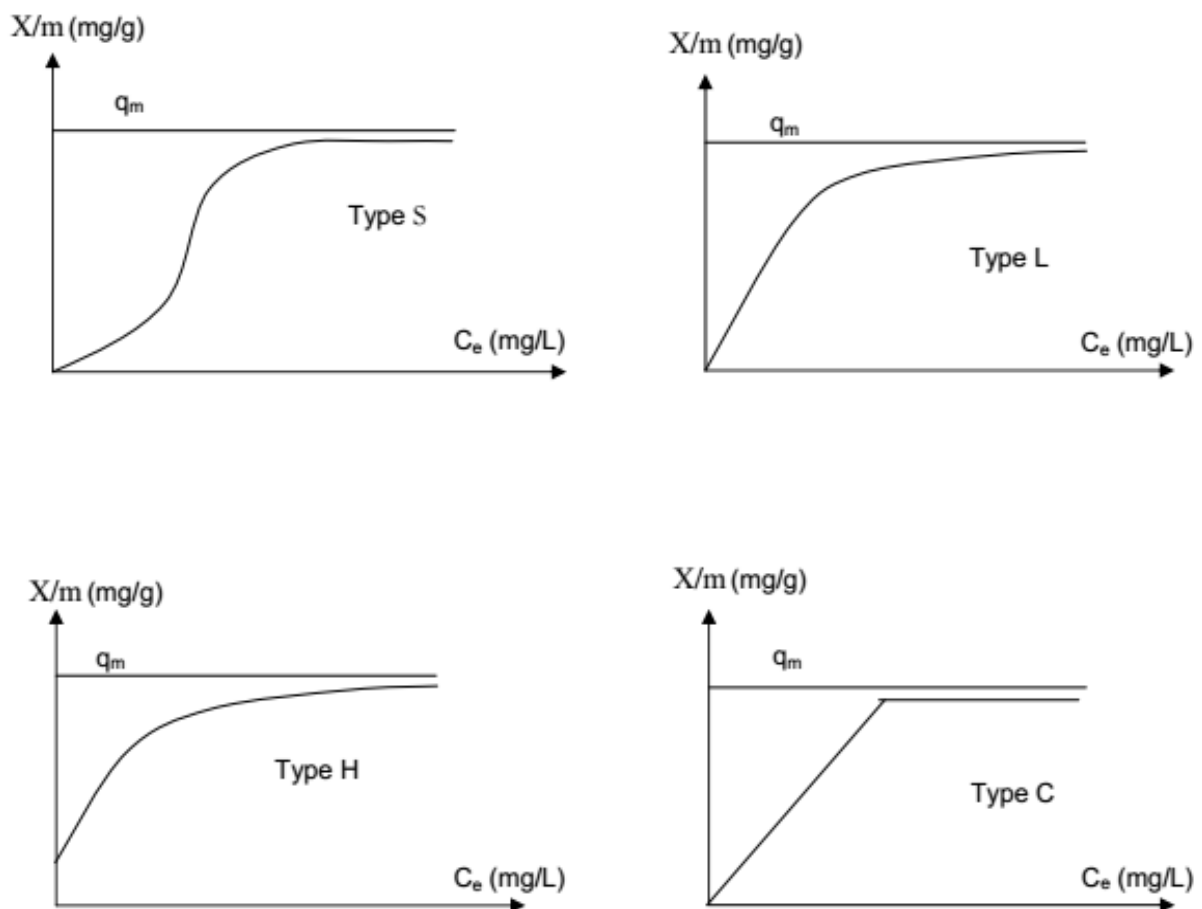


Figure II.4 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [14].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les plus importantes sont les suivants :

- ❖ La forme de l'isotherme.
- ❖ L'existence des paliers sur les isothermes.
- ❖ Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- ❖ L'orientation des molécules adsorbées.

8.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nome isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

8.3.1. Modèle de Langmuir (Langmuir, 1916)

L'isotherme de Langmuir proposée en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- ❖ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant;
- ❖ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule;
- ❖ Chacun de ces sites a la même affinité pour un type de soluté;
- ❖ L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas interactions entre molécules adsorbées.

L'équation de LANGMUIR est la suivante :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

La linéarisation de l'équation de langmuir done :

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

b : constantes de Langmuir.

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

q_m : La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant C_e/q_e en fonction de C_e , une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m \cdot b$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot K_L}$$

Où:

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

K_L : constante de Langmuir (L/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L = 1$

Favorable : si $0 < R_L < 1$

Irréversible : si $R_L = 0$

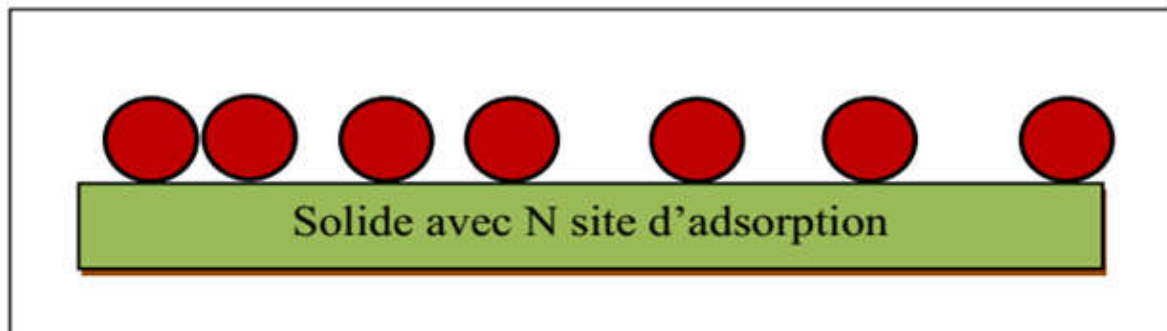


Figure II.5 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

8.3.2. Modèle de Freundlich (Freundlich, 1906)

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle repose sur les hypothèses suivante :

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

Elle est exprimée par la relation suivante :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f}$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

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

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

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

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$.

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles. L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite.

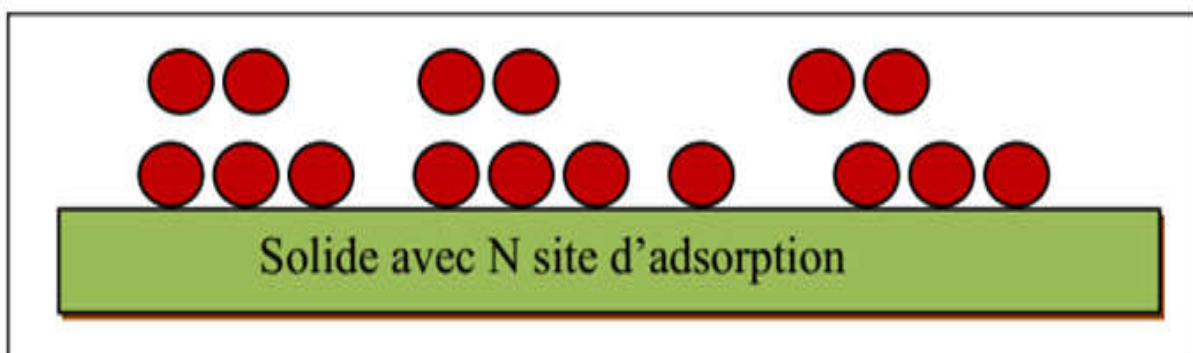


Figure II.5 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

9. Généralité sur les adsorbants

9.1. Critère de choix d'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes:

- ❖ Haute capacité d'adsorption : Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer;
- ❖ Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration;
- ❖ Sélectivité élevée : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants;
- ❖ Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau : Pour les procédés avec régénération in situ, les adsorbants doivent être faciles à régénérer;
- ❖ Cinétiques: La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements;
- ❖ Prix peu élevé : Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux;
- ❖ Longue durée de cycle;
- ❖ Longue durée de vie.

9.2. Types d'adsorbants : [15]

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

9.2.1. Charbons actifs [16]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

9.2.2. Adsorbants minéraux

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

9.2.3. L'argile

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

9.2.4. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés absorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [16].

9.2.5. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [17].

9.2.6. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [18].

9.2.7. Adsorbants à base de polymère

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

produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m²/g. [19]

9.2.8. Adsorbants lignocellulosiques

La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hemicelluloses et la lignine comme le montre la figure II.7. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hemicelluloses et 10-25 % de lignine [24]. On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes [25].

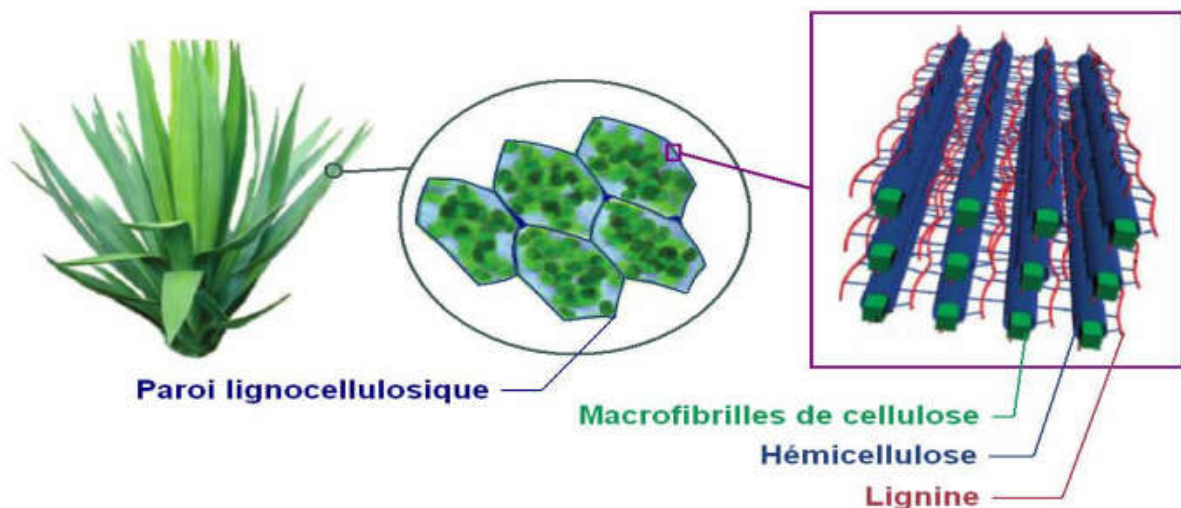


Figure II.7 : Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique [26].

9.2.8.1. Composition des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques possèdent donc une structure spécifique, qui leur confère une résistance indispensable au maintien des végétaux. En plus d'une architecture complexe, les fibres lignocellulosiques sont composées majoritairement de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Leurs proportions varient en fonction de leur localisation dans les fibres lignocellulosiques. D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles [27].

a. La cellulose

La cellulose est un polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux, des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kénaf, des fibres de feuilles comme l'abaca ou le sisal ou les fibres de graines comme le coton ou les noix de coco [28].

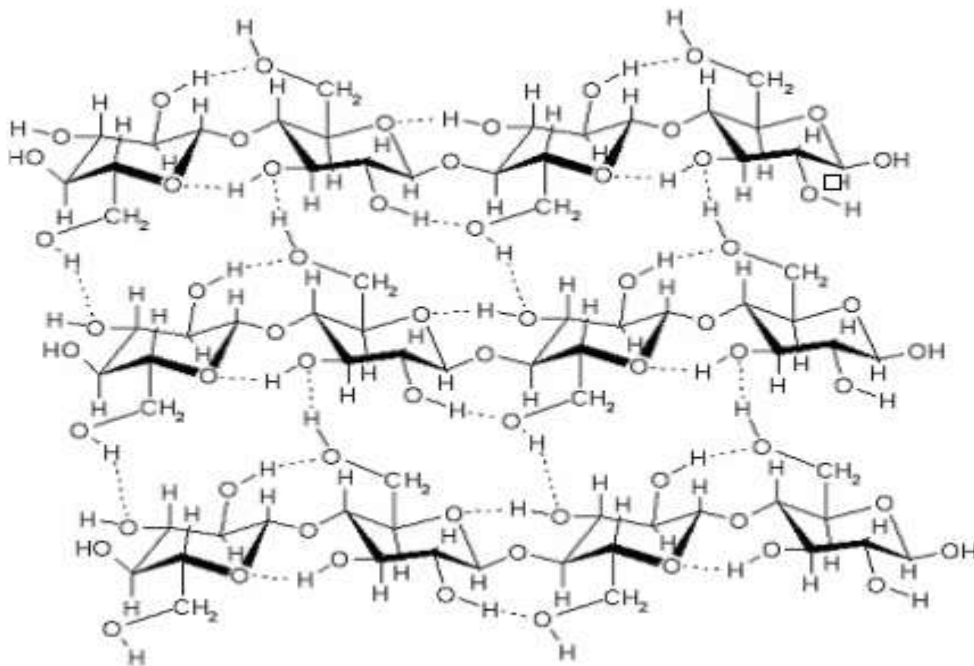


Figure II.8 : Nomenclature de numérotation des carbones des oses.

b. Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est une famille de composés hétéro polysaccharidiques variés. Les unités monomériques de ces macromolécules glucidiques sont des pentoses (principalement xylose et arabinose), des hexoses (principalement glucose, mannose, galactose, rhamnose et fucose) et des acides carboxyliques (principalement les acides mannuronique et galacturonique).

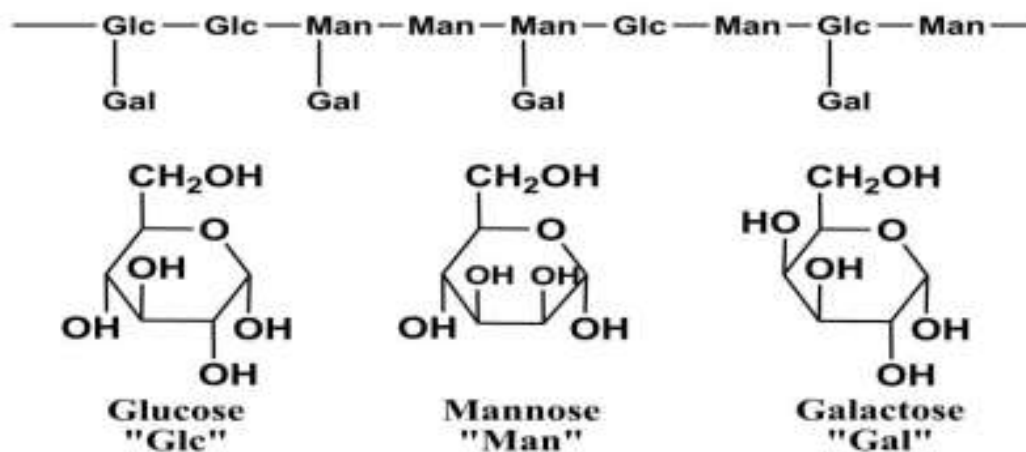


Figure II.9 : Structure des hémicelluloses

c. La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé in situ ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. La structure de base est du phénolpropane, elle possède une partie variable associée à la présence de substituant méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toutes les lignines est la présence de fonctions OH aliphatiques mais là aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine de polymère. Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée au polysaccharide par des liaisons covalentes qui améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques.

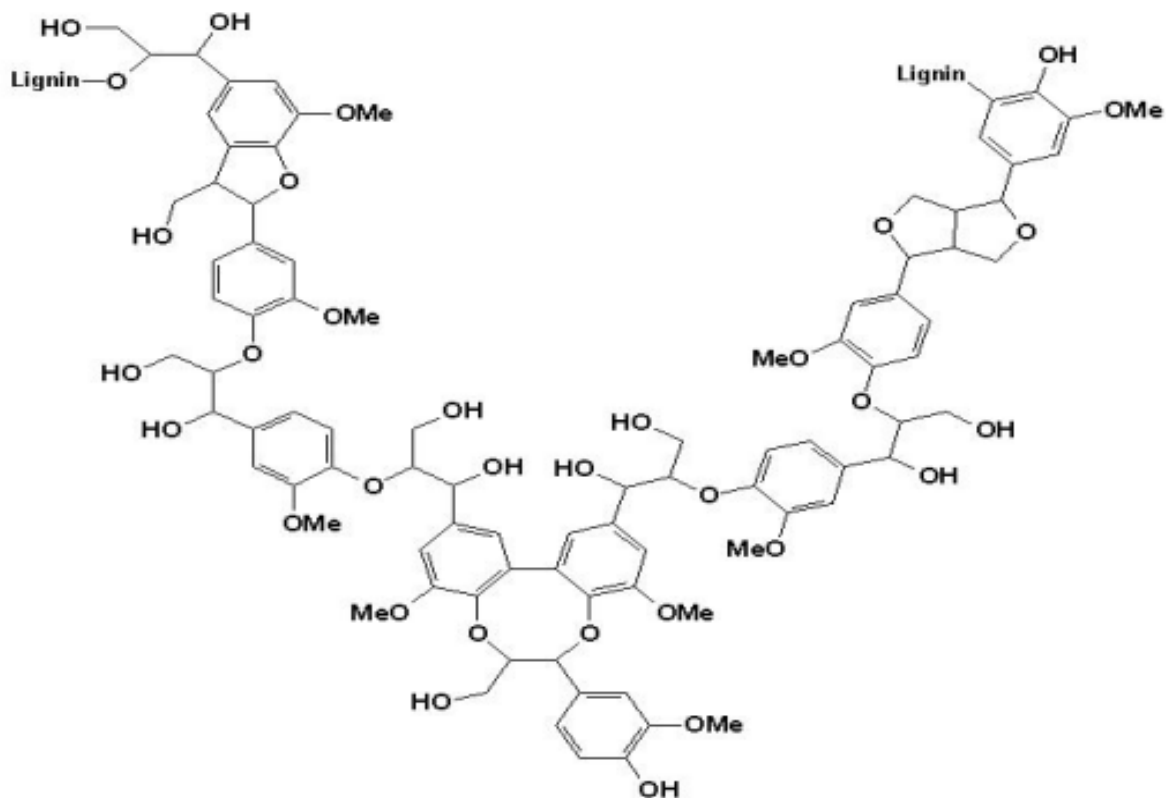


Figure II.10: Structure d'une lignine

9.2.9. Les tiges de palmier

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation.

Les tiges de palmier sont parmi les adsorbants naturels et peu coûteux et qui sont considérées comme un nouvel éco-matériau dans les recherches scientifiques. Cette dernière est de type

lignocellulosique, parmi ces caractéristiques on peut citer d'après les chercheurs :

- ❖ Un pouvoir d'absorption assez élevé de l'eau (123.5% en moyenne).
- ❖ Les fibres sont poreuses avec une surface alvéolée[29].



Figure II.11 : Les tiges de palmier

10. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants les plus répandus provenant de différentes origines.

Références bibliographiques

- [1] Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Melle Nora SEDIRA, Année universitaire 2012-2013.
- [2] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [3] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [4] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine,2012.
- [5] B. M. Groy, techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible 1978.
- [6] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2^{ème} Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366
- [7] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [8] A.ABOUZOID, (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- [9] N.SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister En chimie physique et analytique, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012-2013.
- [10] S .Nouacer. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, mémoire de doctorat-LMD en chimie analytique et environnement, université badji mokhtar – annaba, 2014-2015.
- [11] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec, Modeling the adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCs using surface complexation models, Applied Surface Science. 196(2002) 356-365.
- [12] J. P. Chen, M. Lin, Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon. 39 (2001) 1491-1504.
- [13] Technique de l'ingénieur. J1092. www.technique-ingenieur.fr
- [14] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).

- [15] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [16] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis*. 4 (1952) 259-269
- [17] M. L. Sekirifa, M. H. Mahammed, Etude Comparative De La Capacité Adsorbante d'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, *Science & Technologie B-N°23*. Juin (2005) 5-59.
- [18] N. M. Haimour, S. Emaish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*. 26 (2006) 651-660.
- [19] Y. A. Alhamed, H. S. Bamufleh, Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from date's stones activates by ZnCl₂, Faculty of Engineering, Saudi Arabia. *Fuel* 88 (2009) 87-94.
- [20] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4^{ème} Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
- [21] I. Langmuir, Modeling of adsorption, *Phys. Rev.* 6 (1915) 78-80.
- [22] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [23] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013

Chapitre III: Matériels et méthodes

I. Introduction

Le palmier dattier (nom scientifique : *Phoenix dactilifera*) joue un rôle économique, social et écologique très important pour les peuples des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, par la production des dattes et par les divers usages de ses sous-produits au profit des oasis et de leurs cheptels. En effet, les palmiers apportent de la nourriture (fruits, sucres, boissons), certains matériaux de construction (stipe, feuilles) et des fibres à utilisation diverses (habillement, objets de décors,...).

Dans le but de valoriser les déchets de palmier (les tiges de palmier) on l'utilise comme adsorbant de chrome hexavalent. Pour cela nous avons d'abord préparé le matériau à l'état brute et le carboniser à différentes températures.

Les caractéristiques physiques (analyse granulométrique, humidité, densité, le pH et conductivité et les caractéristiques chimiques (Infra Rouge) sont étudiées dans ce chapitre utilisant plusieurs techniques d'analyse.

II. Préparation des tiges de palmier :

Les tiges de palmiers collectées lavés plusieurs fois à l'eau courante pour éliminer les poussières et les impuretés adhérentes, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis rincés à l'eau distillée et sécher dans l'étuve à 105°C pendant 24 h. L'échantillon a été coupées en petits morceaux, broyé et tamisé pour que ne retenir la fraction comprise entre 1mm et 125 µm. puis conservées dans des bocal fermé hermétiquement. (figure III.2)



Figure III.1 : Aspect de la tige de palmier avant et après broyage

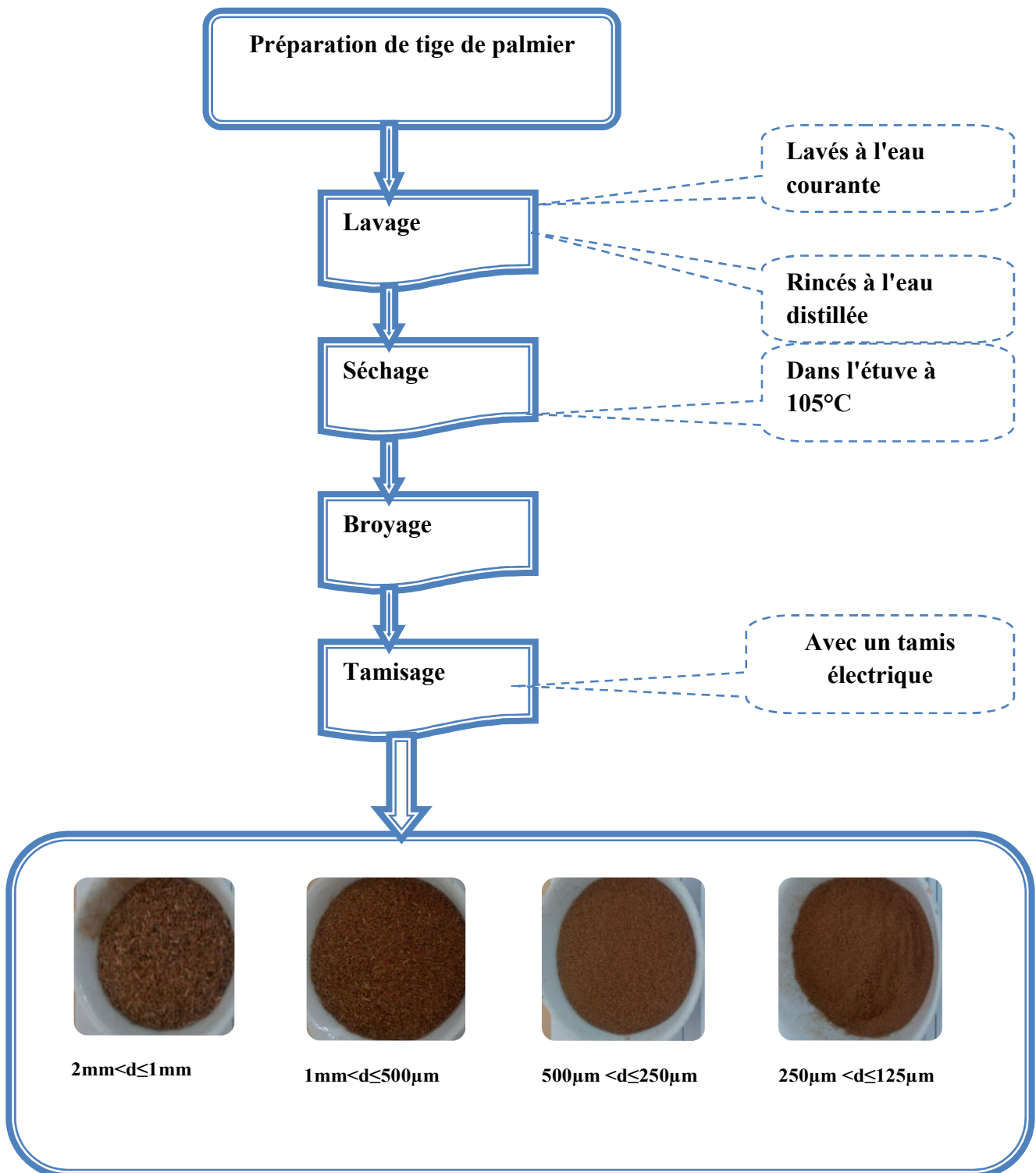


Figure III.2 : Etapes de Préparation des tiges de palmier

III. Préparation du charbon des tiges de palmier

La carbonisation (pyrolyse) est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire. (figure III.3)

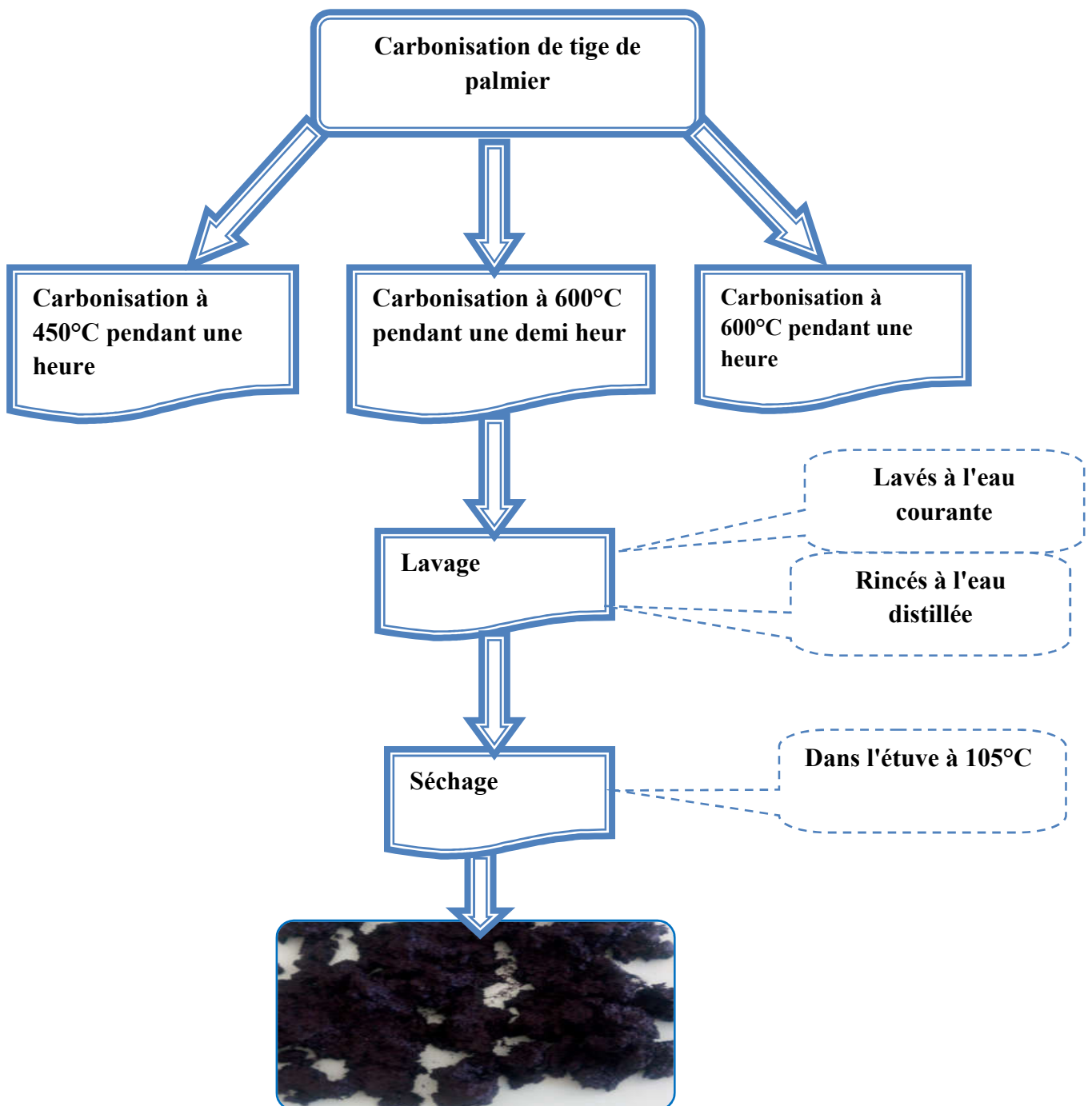


Figure III.3 : Etapes de préparation de charbon

IV. Equipements, matériels et produits:

Les appareils ainsi que leurs références sont cités dans le tableau III.1 (voir les photos des appareils en annexe A).

Tableau III.1 : Les Appareils et Marques.

Appareil:	Marque:
Agitateur	VELP Scientifica
Balance	Adventurer OHAUS
PH-mètre	HANNA pH 210
conductivimètre	OHAUS STARTER 3100C
Broyeur	WARING Commercial
tamiseur	Retsch AS 300
Spectrophotomètre UV	JENWAY 6300
Centrifugeuse	BENCH-Top NF-400
Jar-Test	Fisher Bioblock scientific
Four à moufle	MF120

Les produits et matériels utilisés dans cette étude sont illustrés dans le tableau suivant (Tableau III.2) :

V. Caractérisation des tiges de palmier

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, désorption, échange ou autres. Dans ce but, les tiges de palmiers, ont été caractérisées en utilisant différents paramètres de caractérisation avec différentes techniques analytiques brièvement décrites ci-dessous :

Tableau III.2 : Matériel et produits

Matériels :	Produits :
<ul style="list-style-type: none"> • Cuve en quartz (spectrophotomètre) • Creuset • Barreau magnétique • Spatule • Entonnoir • Poire • Pipette 10ml • Fiole jaugé 50ml • Fiole jaugé 1000ml • Burette • Béchers • Eprouvette de 20ml • Eprouvette de 10ml • dessiccateur 	<ul style="list-style-type: none"> • Eau Bidistilé • Bichromate de potassium • HCl 1N • KOH 1N • Acide Nitrique • Acide Sulfurique • Alcool • Diphénylcarbazine

V.1. Les caractéristiques physiques

V.1.1. Analyse granulométrique

L'étude de la granulométrie a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide. La distribution granulométrique des tiges a été déterminée en utilisant un granulométrie à diffraction laser de marque MASTERSIZER. La technique de la granulométrie laser utilisée est basée sur le principe de la diffraction et de la diffusion d'un faisceau laser. (figure III.4)



Figure III.4: granulomètre à diffraction laser

V.1.2. Mesure de pH et de la conductivité

Le pH est mesuré avec un pH- mètre HANNA. Dans le filtrat de 5 g de tiges de palmiers mis en contact avec 50 ml d'eau bidistillée préalablement agitées pendant 16 heures. La conductivité caractérise la résistance au passage du courant en solution contenant les porteurs de charge ou ions : cation et anion y compris les protons H^+ et les hydroxyles OH^- apportés par le changement de pH de la solution. La conductivité est réalisée en utilisant un conductimètre (OHAUS STARTER 3100C) sur le même filtrat que le pH. [10]

V.1.5. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans l'adsorbant, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. On met 3g de l'adsorbant dans ces deux états brute et carboniser dans un creuset en céramique et on pèse. On sèche dans une étuve à $105^{\circ}C$.

A sa sortie de l'étuve on met le creuset dans le dessiccateur et on le refroidit à température ambiante puis on le repese. On refait l'opération jusqu'au l'obtention d'une masse constante.

Le taux d'humidité (% H) peut être calcule par la formule suivante:

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0}$$

m_0 : Poids du creuset vide

m_1 : Poids du creuset contenant la masse initiale

m_2 : Poids du creuset contenant la masse sèche

V.1.6. Mesure de la densité

Pour la mesure de la densité apparente, on introduit une quantité de l'adsorbant dans une éprouvette de 10cm³, on pèse l'éprouvette vide, et avec l'adsorbant.

La densité est calculée comme suit : $\rho = \frac{m}{V}$

V.2. Les caractéristiques chimiques

V.2.1. Analyse structurale par spectroscopie IRTF

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels. Les analyses de spectroscopie IR ont été effectuées au niveau du laboratoire de la faculté des sciences, université de Boumerdes à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type "Nicolet 560 FTIR" couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre [4000 et 400 cm⁻¹]. (figure III.5)



Figure III.5: Spectrophotomètre infrarouge

VI. La courbe d'étalonnage de Cr(VI):

Pour cette étude, il a été utilisé une solution synthétique de chrome hexavalent. Cette solution mère a été préparée à partir de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ 2,829g diluer dans un litre de l'eau distillé pour obtenir 1g de chrome hexavalent. On lui rajout 2 à 3 gouttes d'acide nitrique. L'étalonnage et la mesure du Cr(VI) ont été réalisés en spectrophotométrie UV-Visible à 540 nm après complexations avec la 1,5 diphenylcarbazide en milieu acide sur un Spectrophotomètre JENWAY 6300.

A partir de la solution mère étalon de chrome (VI) à 1g/L, une solution fille de 5mg/L a été préparé et à partir de laquelle des dilutions de concentrations de : 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 ; 0,4 ; 0,45 et 0,5 mg/l couvrant la gamme (0– 500µg/L) ont été préparés.

Ces solutions ont été laissées au repos pendant au moins 10 minutes, l'eau distillée a été pris comme témoin. Les essais sont répétés trois fois et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons.

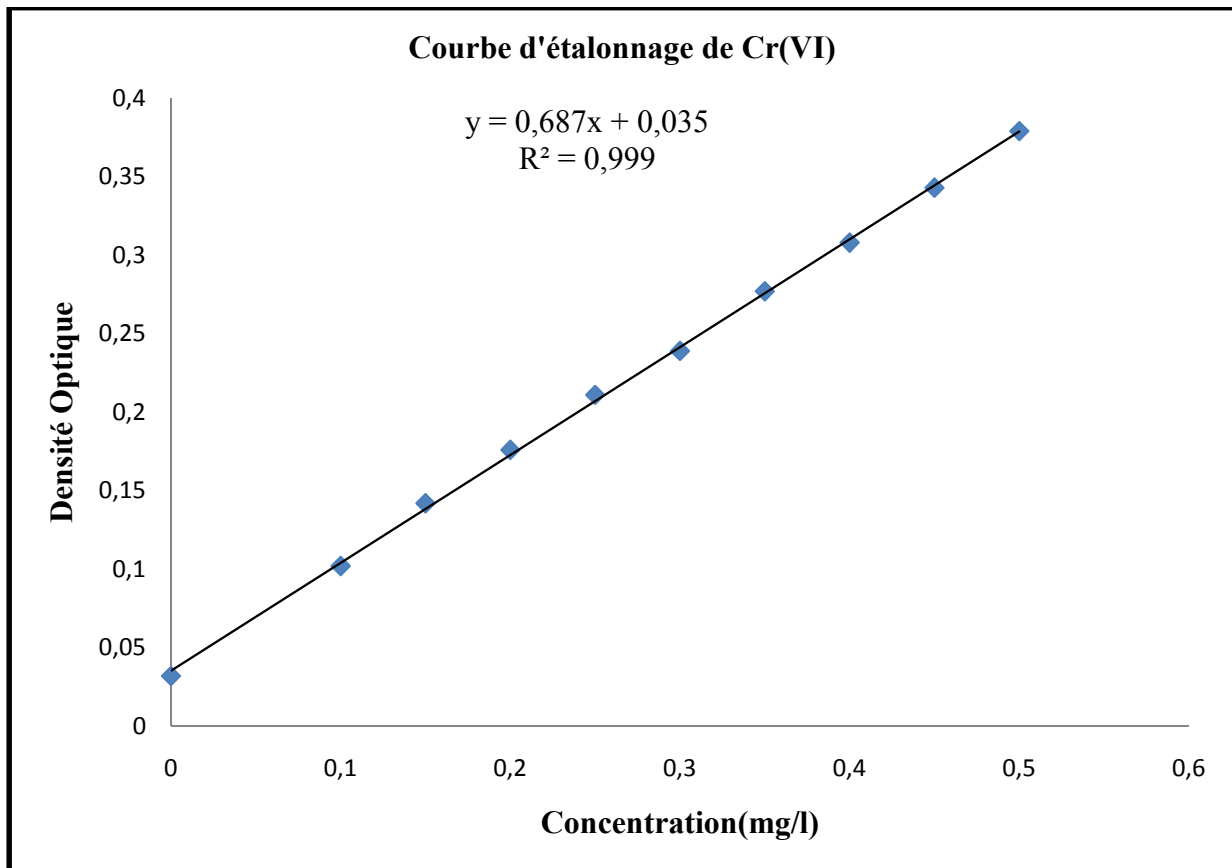


Figure III.6: la courbe d'étalonnage

VII. Adsorption de Cr(VI) par les tiges de palmier

Les expériences d'adsorption ont été effectuées avec un JAR TEST dans des béchers de 800ml. Dans chaque bécher une masse m d'adsorbant a été soigneusement mélangée avec 200mL de la solution de Cr(VI) à une concentration C_0 . Les effets de pH, de la dose d'adsorbant, la concentration initiale du métal et l'effet de la vitesse d'agitation ont été testés. Après agitation de la série d'essais à température ambiante les échantillons sont centrifugée et diluer selon la courbe d'étalonnage de chrome (VI) pour mesurer en fin la concentration résiduelle du chrome hexavalent.

Le taux d'élimination et la quantité adsorbée du métal sur les tiges de palmiers, ont été calculés selon les équations suivantes :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100$$

C₀ : Concentration initial (mg/l)

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

m : masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

VII.1. Étude des paramètres influençant l'adsorption du chrome (VI) sur la poudre de tige de palmier Brut

VII.1.1. Effet du temps et de la granulométrie

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Des masses de 1.5 mg/l de l'adsorbant avec différentes granulométrie ont été ajoutées à des volumes de 200ml de la solution de chrome (VI) à pH=4 dans un intervalle de temps de 20 à 120min.

Chaque 30min, on fait un prélèvement qui sera centrifugé à 4100tr/min pendant 10min, on fait la dilution (selon la courbe d'étalonnage) et on ajoute 3ml de diphénylcarbazide pour donner une coloration rouge violet susceptible d'un dosage par spectrométrie d'absorption moléculaire à une longueur d'onde de 540nm. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N°1).

VII.1.2. Effet du pH

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Une granulométrie fixe de l'adsorbant $\leq 125\mu\text{m}$. Une masse fixe de l'adsorbant 1.5g, est ajoutée dans chaque bécher contenant 200ml de solution de chrome à 15mg/l pendant 150min.

Le PH des solutions est ajusté par des solutions de KOH à 1N et HCl à 1N.

Chaque 40min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 2).

VII.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Différentes masse de l'adsorbant [0,1/0,5/1/1,5/2g] avec une granulométrie fixe $\leq 125\mu\text{m}$ sont ajoutées à des volumes de 200ml de solution à 15mg/l de chrome, pH = 2,1 pendant un temps de 150min.

Chaque 40min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 3).

VII.1.4. Effet de la concentration en Chrome (VI)

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Pour cela on prépare 5 solution de 200ml à différentes concentrations en chrome [20/40/60/80/100mg/l] ; Le pH ajusté à 2,1 ; des masse de 1g d'adsorbant avec granulométrie $\leq 125\mu\text{m}$ sont ajoutées. Les essais ont duré 80min.

Chaque 20min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 4).

VII.1.5. Effet de la vitesse d'agitation

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest. Une granulométrie de l'adsorbant $\leq 125\mu\text{m}$, des masses de l'adsorbant de 1g, sont ajoutées dans chaque bécher contenant 200ml de solution de métal à 100mg/l. le pH ajusté à 2.1 et nous avons varié les vitesses d'agitation à 100, 200 et 300tr/min. Les essais ont duré 40min. Chaque 40min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 5).

VII.2. Étude des paramètres influençant l'adsorption du chrome (VI) sur la poudre de tige de palmier carbonisé**VII.2.1. Carbonisation a 450°C pendant une heure**

La carbonisation se fait dans un four a moufle à une température de 450°C, l'échantillon est mis dans un creuser et recouvert de papier d'aluminium percé est on laisse pendant une heure. Après on met notre échantillon dans un dessiccateur pour protéger notre charbon contre l'humidité. Le charbon sera lavé avec de l'eau distillé est mis dans l'étuve à 150°C pour séchage et conservé dans des boite bien étanches.

VII.2.1. 1. Effet de la masse de l'adsorbant

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Différentes masse de l'adsorbant [0,25/0,5/1/1,5/2g] sont ajoutées à des volumes de 200ml de solution à 15mg/l de chrome, pH = 6,8 pendant un temps de 120min.

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (Chaque 20min), et sont séparées du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45µm de diamètre;

ces échantillons sera centrifugé à 4100tr/min pendant 10min et diluer (selon la courbe d'étalonnage) puis on ajoute 3ml de diphénylcarbazine pour donner une coloration rouge violet susceptible d'un dosage par spectrométrie d'absorption moléculaire à une longueur d'onde de 540nm. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N°6).

VII.2.1.2. Effet de la concentration en chrome (VI):

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Pour cela on prépare 5 solution de 200ml à différentes concentrations en chrome [20/40/60/80/100mg/l] ; Le pH = 6,8 ; des masses de 1g d'adsorbant sont ajoutées. Les essais ont duré 80min.

Chaque 20min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 7).

VII.2.2. Carbonisation à 600°C pendant une demi-heure

VII.2.2. 1. Effet de la masse de l'adsorbant

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Différentes masse de l'adsorbant [0,25/0,5/1/1,5/2g] sont ajoutées à des volumes de 200ml de solution à 15mg/l de chrome, pH = 6,8 pendant un temps de 120min.

Chaque 20min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 8).

VII.2.2.2. Effet de la concentration en chrome (VI)

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Pour cela on prépare 5 solution de 200ml à différentes concentrations en chrome [20/40/60/80/100mg/l] ; Le pH = 6,8 ; des masses de 1g d'adsorbant sont ajoutées. Les essais ont duré 80min.

Chaque 20min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 9).

VII.2.3. Carbonisation à 600°C pendant une heure**VII.2.2. 1. Effet de la masse de l'adsorbant**

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Différentes masses de l'adsorbant [0,25/0,5/1/1,5/2g] sont ajoutées à des volumes de 200ml de solution à 15mg/l de chrome, pH = 6,8 pendant un temps de 120min.

Chaque 20min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 10).

VII.2.2.2. Effet de la concentration en chrome (VI)

Les essais sont réalisés à des températures ambiantes dans des béchers par agitation avec un JarTest à 300tr/min. Pour cela on prépare 5 solutions de 200ml à différentes concentrations en chrome [20/40/60/80/100mg/l] ; Le pH = 6,8 ; des masses de 1g d'adsorbant sont ajoutées. Les essais ont duré 80min.

Chaque 20min on fait un prélèvement pour analyse du chrome résiduel. (Les résultats sur le taux d'élimination sont illustrés dans le tableau N° 11).

Chapitre IV: Résultats et Discussion

I. Objectif de l'étude

Cette partie expérimentale nous permet d'éliminer le Cr(VI) en valorisant un déchet qui est les tiges de palmier. Dans cette étude, on essayera d'améliorer la capacité d'adsorption de ce matériau en optimisant les paramètres influençant le procédé.

II. Analyse physico-chimique des tiges de palmier

Les résultats d'analyse de l'adsorbant sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau N°IV.1 : Résultats d'analyse physico-chimique.

Tige de palmier Caractéristiques	Etat Brut	Etat Carbonisé
pH	5,6	8,68
Conductivité	2,05mS/cm	0,00μS/cm
Humidité	9,41%	4,99%
Densité apparente	2,01035g/cm ³	1,97933 g/cm ³

II.1. Analyse par granulométrie à laser:

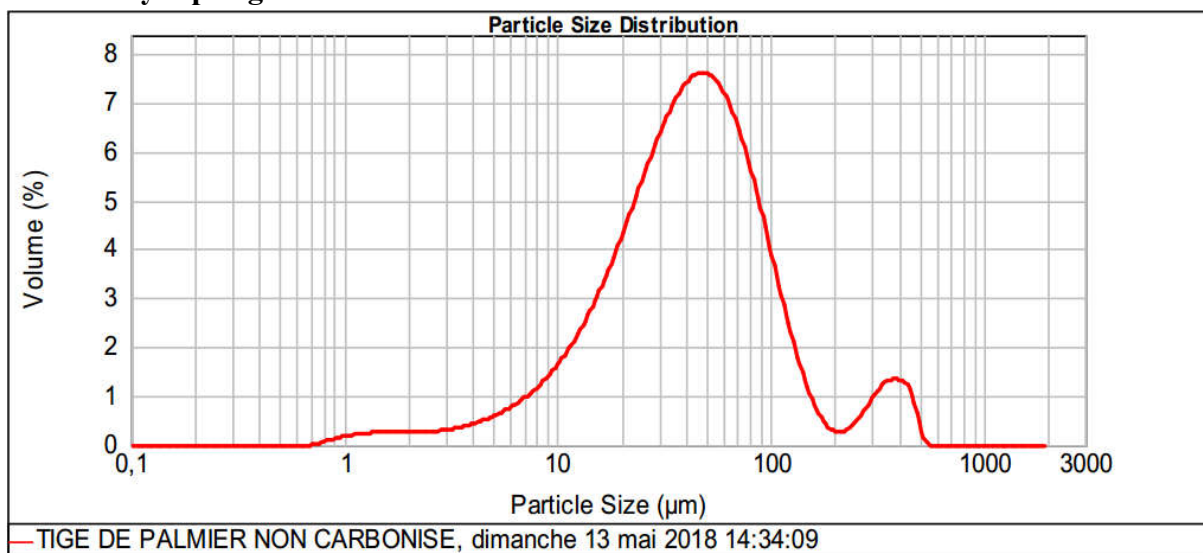
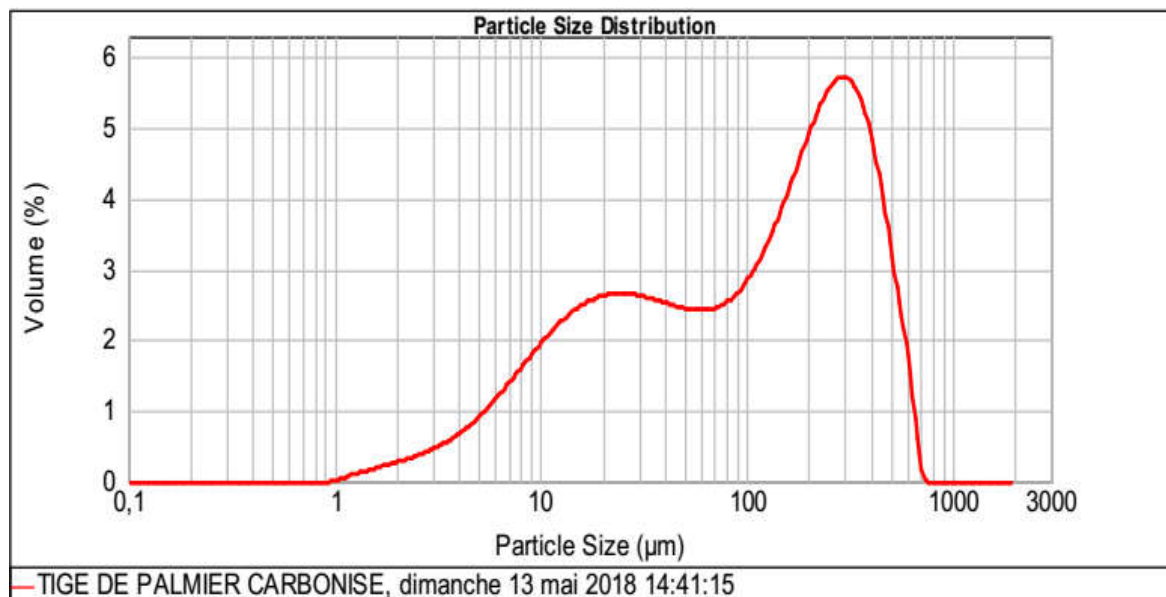


Figure N°IV.1 : Distribution granulométrique des tiges de palmier non carbonisé (Brut)

Tableau N°IV.2 : distribution granulométrique (la poudre de tige de palmier Brut)

Volume %	La granulométrie
0	$0,010 \geq d > 0,724 \mu\text{m}$
0,04 et 1,33	$0,832 \geq d > 10,000 \mu\text{m}$
1,63 et 3,78	$11,482 \geq d > 104,713 \mu\text{m}$

**Figure N°IV.2** : Distribution granulométrique des tiges de palmier carbonisé**Tableau N°IV.3** : distribution granulométrique carbonisé

Volume %	La granulométrie
0	$0,010 \geq d > 0,955 \mu\text{m}$
0,02 et 1,67	$1,096 \geq d > 10,000 \mu\text{m}$
1,86 et 2,52	$11,482 \geq d > 104,713 \mu\text{m}$
2,77 et 0,00	$120,226 \geq d > 10000,00 \mu\text{m}$

II.2. Analyse par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge a pour but essentiel la mise en évidence des groupements fonctionnels (voir figure N° IV.3 et tableau N° IV.4)

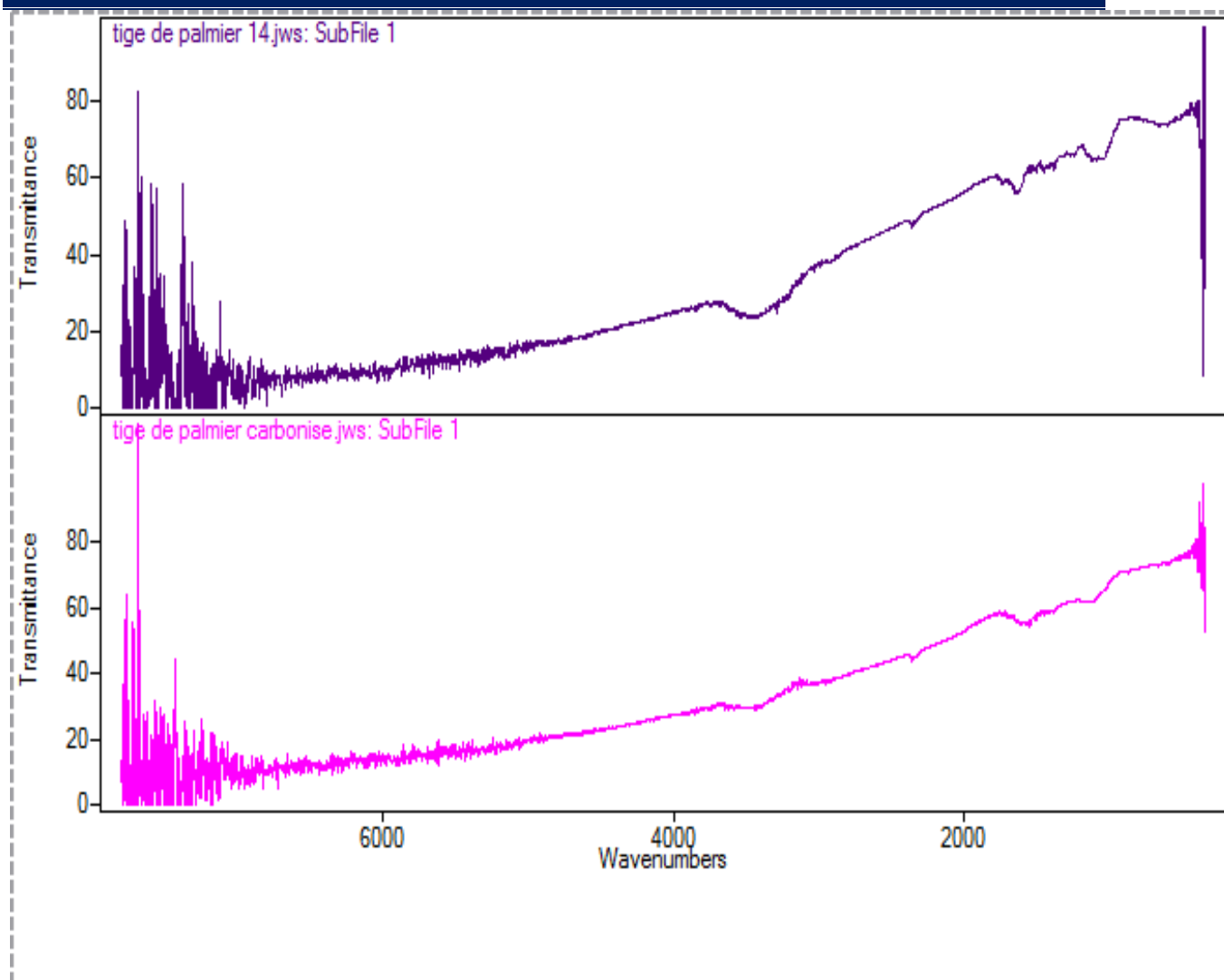


Figure N° IV.3: Spectre IRTF des Tige de palmier.

Tableau N° IV.4: Attributions des bandes IR existants dans les tiges de palmiers

Fréquence cm^{-1}	Attribution possible
3000-3500	Elongation OH intramoléculaire, de forme symétrique- Alcool
2359	Elongation $\text{-C}\equiv\text{C-}$, absente pour les alcynes disubstitués symétriquement. Bande très sensible au moment dipolaire, elle peut être d'intensité très faible.
1380	Déformation O-H, la déformation =C-O est en dessous de 700 cm^{-1}
1630	Elongation >C=C< aromatique ($1600\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$), fréquence faible à cause de la conjugaison.
876	Déformation correspondant à 1 H entouré de 2 groupements

III. Etude des paramètres influençant l'adsorption du Cr(VI)

III.1. Poudre de tige de palmier à l'état brut

III.1.1. Effet de granulométrie et du temps

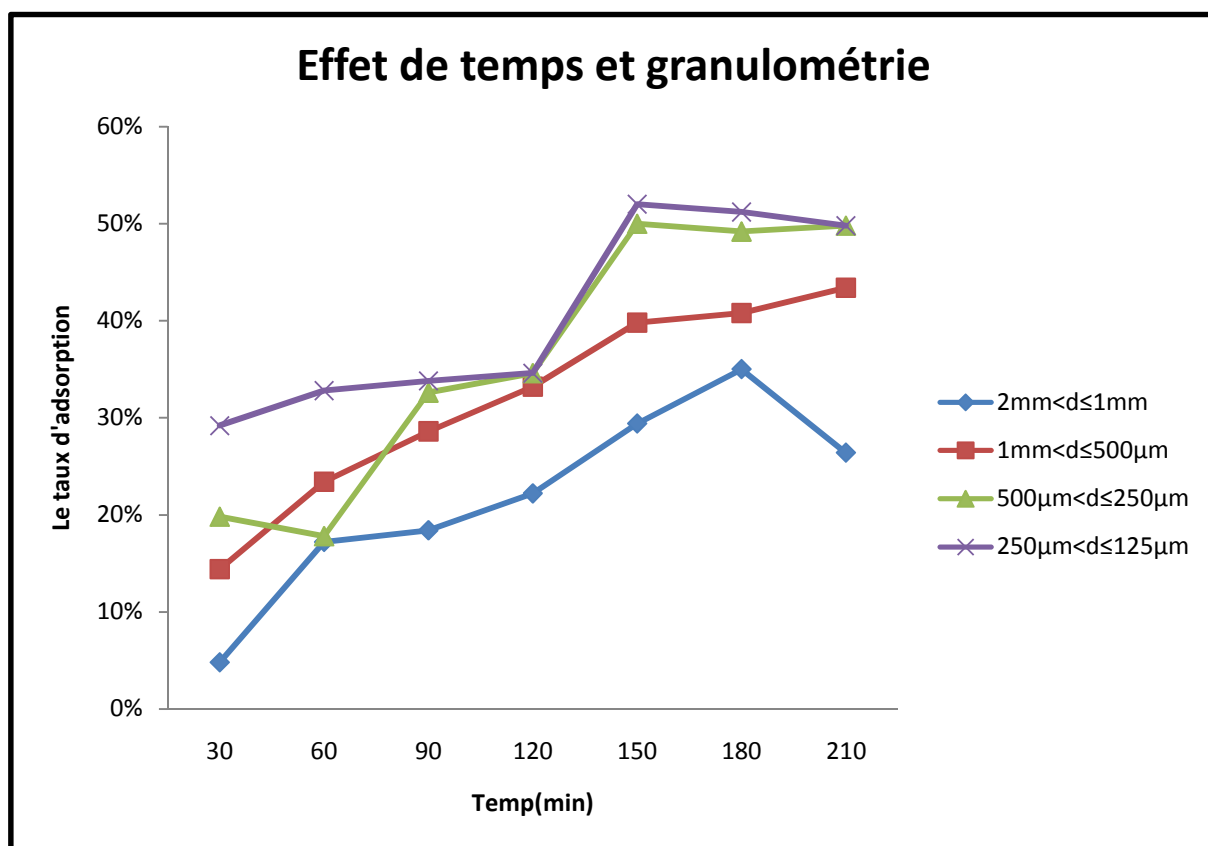


Figure N°IV.4 : Effet de la granulométrie de l'adsorbant et de temps.

(Conditions opératoires : pH=4, T=ambiante, $C_0=15 \text{ mg.l}^{-1}$, $V=200 \text{ ml}$, masse de l'adsorbant=1.5 g, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

Interprétation :

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre de tige de palmier de diamètre <125 µm.

On peut observer à partir de Figure N°IV.1 que l'adsorption augmente avec la diminution de la granulométrie. En effet dans la granulométrie pour la plus petite (<125 µm) le taux d'élimination de Cr(VI) augmente jusqu'à une valeur maximal de 52%. Ceci s'explique par le

fait que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [18]. L'utilisation de particules de très petites dimensions est donc à conseiller du point de vue de l'efficacité d'adsorption des métaux.

III.1.2. Effet du pH

L'élimination des métaux par adsorption dépend grandement du pH. Dans cette étude le pH varie de 1,6 à 5 et ajusté par addition de HCl ou KOH.

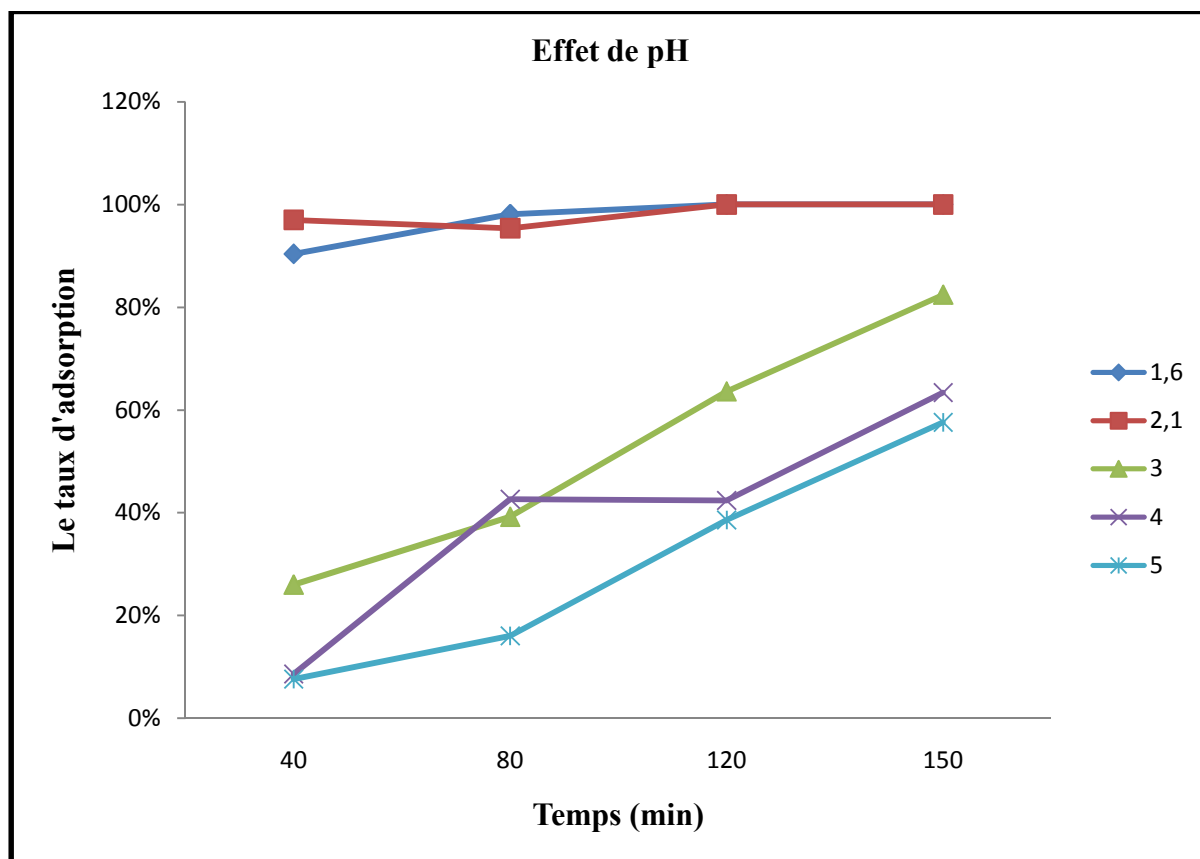


Figure N° IV.5 : Effet de pH sur l'adsorption du Cr(VI)

(Conditions opératoires : Granulométrie $250 \mu\text{m} < d \leq 125 \mu\text{m}$, $T = \text{ambiante}$, $C_0 = 15 \text{ mg.l}^{-1}$, $V = 200 \text{ ml}$, masse de l'adsorbant = 1.5 g, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

Interprétation :

Les résultats des essais montrent une augmentation systématique du taux d'adsorption quand le pH diminue. Les meilleurs rendements sont obtenus en milieu **très acide** à un pH égal à 1,6 et 2,1, avec un taux d'élimination égal à 100 %.

Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide les groupements fonctionnels tapissant la surface des TPAL (groupements carboxyles, lactones, phénols) subissent une protonation

forte qui donne au matériau une charge positive globale. Selon le pH ou domaine de pH, on peut retrouver différentes formes ioniques de Cr (VI).

Par exemple à pH compris entre 1 et 5, les formes de Cr(VI) dominantes sont : HCrO_4^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui ont un caractère anionique alors que pour un $\text{pH} > 5$, on retrouve plutôt l'espèce CrO_4^{2-} [1]. À $\text{pH} < 1$, la forme dominante est H_2CrO_4 . A pH basique, l'adsorption diminue par l'effet d'ions hydroxyle (OH^-) qui peuvent s'adsorber sur la surface des TP_{AL} diminuant ainsi le nombre de sites accessibles au Cr(VI). La surface devient de moins en moins protonée entraînant une répulsion entre les espèces anioniques de Cr(VI) et la surface de TP_{AL} .

La même tendance de l'effet du pH a été rapportée pour d'autres matériaux [2].

III.1.3. Effets de la masse de l'adsorbant

Dans le but d'examiner l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons varié la quantité d'adsorbant en fonction de temps.

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du Cr(VI) augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant introduite (Figure IV.5). Cette amélioration des rendements peut être justifiée par le fait que l'augmentation de la dose de l'adsorbant permet d'avoir en plus des sites d'adsorption des ions chrome [3].

La même constatation a été faite par certains auteurs. Selon *Zhang et al. (2011)*, le rendement d'élimination du zinc (100 mg/l) augmente avec l'augmentation de la dose de bentonite (0,2 à 2 g/l).

Mishra et Patel (2009) ont trouvé le même résultat en utilisant le kaolin (5 à 20 g/l) pour traiter des solutions synthétiques d'eau distillée contenant initialement 100 mg/l de zinc.

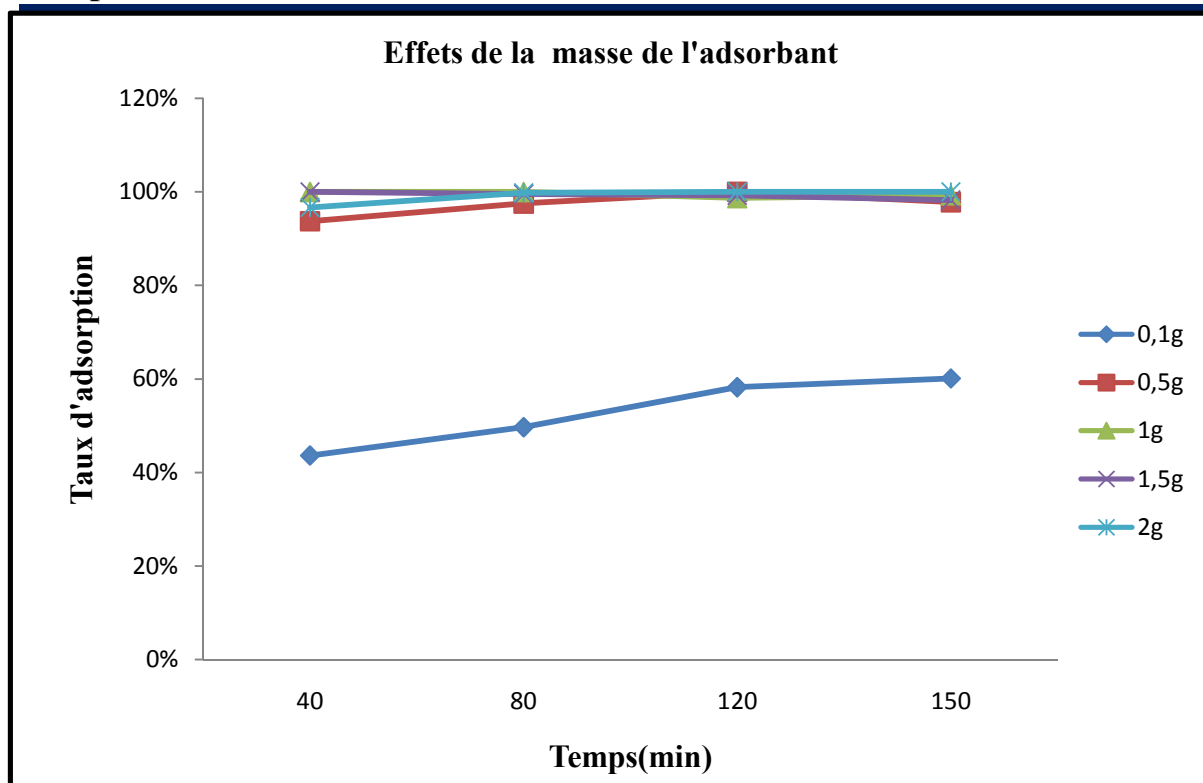


Figure IV.6 : Effet de masse d'adsorbant Brut

(Conditions opératoires : Granulométrie $250 \mu\text{m} < d \leq 125 \mu\text{m}$, $T = \text{ambiante}$, $C_0 = 15 \text{ mg.l}^{-1}$, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{pH} = 2.1$, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

III.1.4. Effets de la concentration en Cr(VI)

Il est connu que la concentration du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption, elle peut limiter l'efficacité de décontamination.

Interprétation :

D'après l'allure de graphe ci-dessous, nous constatons que la capacité d'adsorption atteint sa valeur maximale et reste constante. Après 60min le rendement diminue brusquement, ce qui indique le phénomène de désorption.

La disponibilité de sites d'adsorption pour le Cr(VI), fait que l'adsorption est proportionnelle à la concentration dans l'intervalle de concentration étudié. Le même phénomène a été observé pour d'autres matériaux [4,5] .

Toutes les courbes ont les mêmes allures, une phase constante de saturation des tiges de palmier par le métal, suivie d'une phase de décroissance. Après 60min, une diminution du taux d'adsorption est expliquée par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques totaux dans la solution sont élevés, et donc

tous les ions métalliques peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité des ions Cr(VI) adsorbée par unité de masse d'adsorbant, Q_e , est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un taux faible [6]. la décroissance s'explique par la désorption.

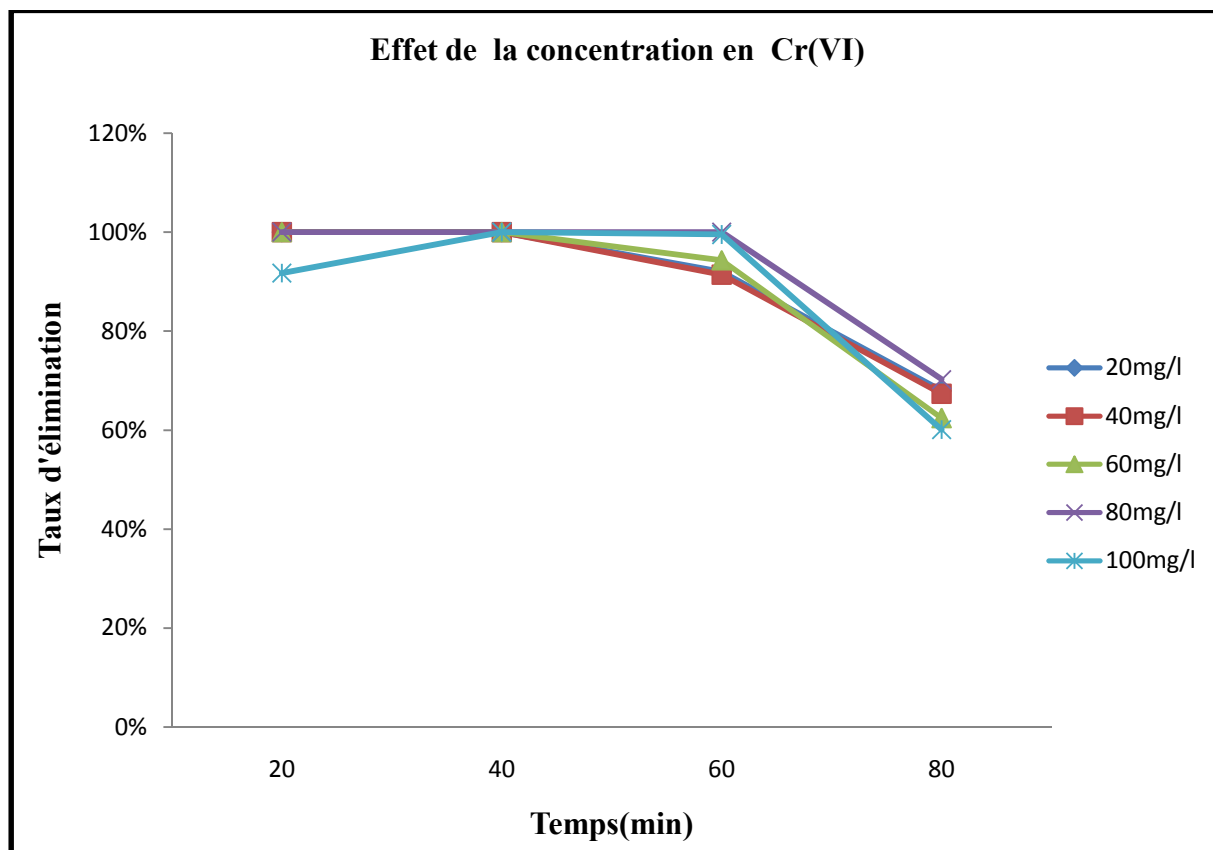


Figure IV.7 : Effet de la concentration en chrome(VI)

(Conditions opératoires : Granulométrie $250 \mu\text{m} < d \leq 125 \mu\text{m}$, $T = \text{ambiante}$, masse de l'adsorbant = 1 g, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{pH} = 2.1$, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

III.1.5. Effet de la vitesse d'agitation

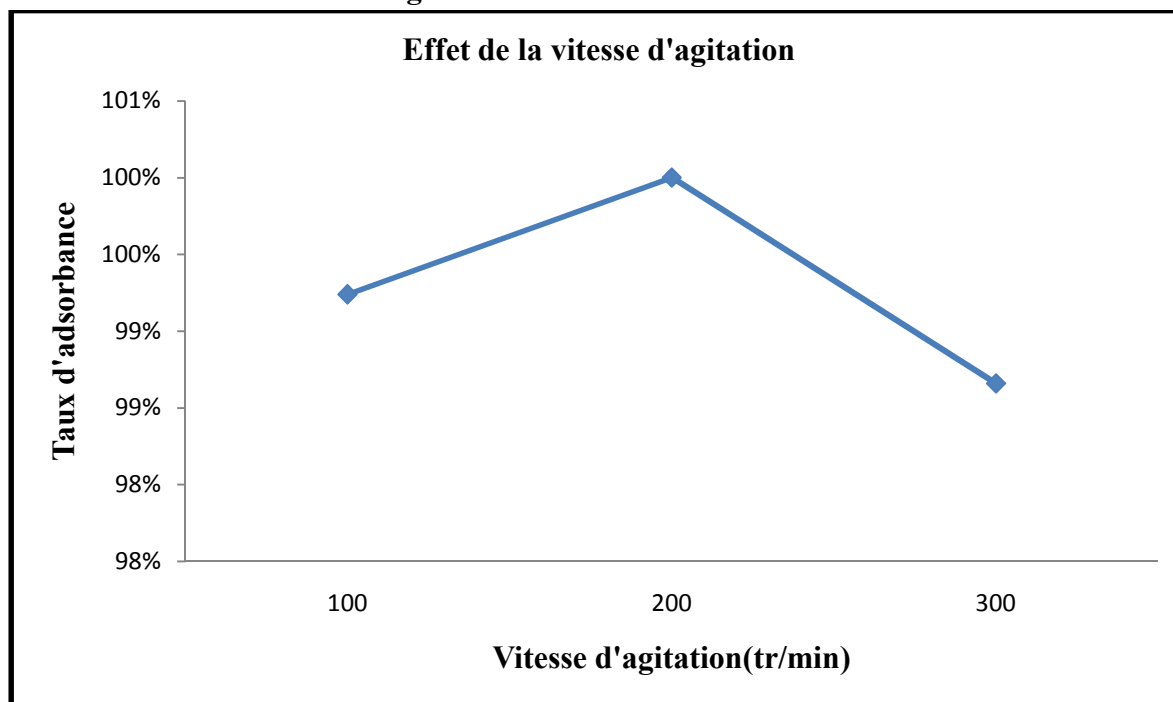


Figure IV.8 : Effet de la vitesse d'agitation

(Conditions opératoires : Granulométrie $250 \mu\text{m} < d \leq 125 \mu\text{m}$, $T = \text{ambiante}$, $C_0 = 15 \text{ mg.l}^{-1}$, masse de l'adsorbant = 1 g, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{pH} = 2.1$, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

Interprétation :

L'agitation est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption. Ce paramètre influe sur la répartition du soluté dans la solution.

De la figure IV.8, nous observons que le taux d'adsorption dépend de la vitesse d'agitation. D'autre part, le taux d'adsorption atteint les 100% avec une vitesse d'agitation = 200 tr/min. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion des cations vers le support est assurée; contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible. Dans le cas des vitesses d'agitation très élevées, les particules du support vont s'agglomérer et les cations du chrome ne disposeront pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface.

III.2. Poudre de tige de palmier carbonisé à 450°C pendant une heure, à 600 pendant une demi-heure et à 600 pendant une heure.

III.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant

Les résultats de l'effet de masse des tiges de palmier carbonisés à 450°C pendant une heure, à 600 pendant une demi-heure et à 600 pendant une heure sont illustrés dans les figures Figure IV.9, IV.10 et IV.11)

On observe d'après les trois courbes de carbonisation à différent température que qu' à 450°C à 80min et à une masse de 0,5g d'adsorbant le taux d'adsorption atteint 47.7% ; à 600°C avec une carbonisation d'une demi-heure à un temps de 20min et une masse de 0,25g le taux d'adsorption atteint les 82% et à une température de 600°C a une carbonisation de une heure et une masse de 0,25g le taux d'adsorption atteint le maximum qui est 100% . Donc d'après les résultats la capacité d'adsorption de Cr(VI) augmente en fonction du temps et température de carbonisation jusqu'à atteindre un palier de saturation. On constate qu'avec la carbonisation on augmente les sites actifs pour l' adsorption. En effet, les meilleures efficacités d'adsorption ont été trouvées en carbonisant l'adsorbant à 600°C pendant une heure.

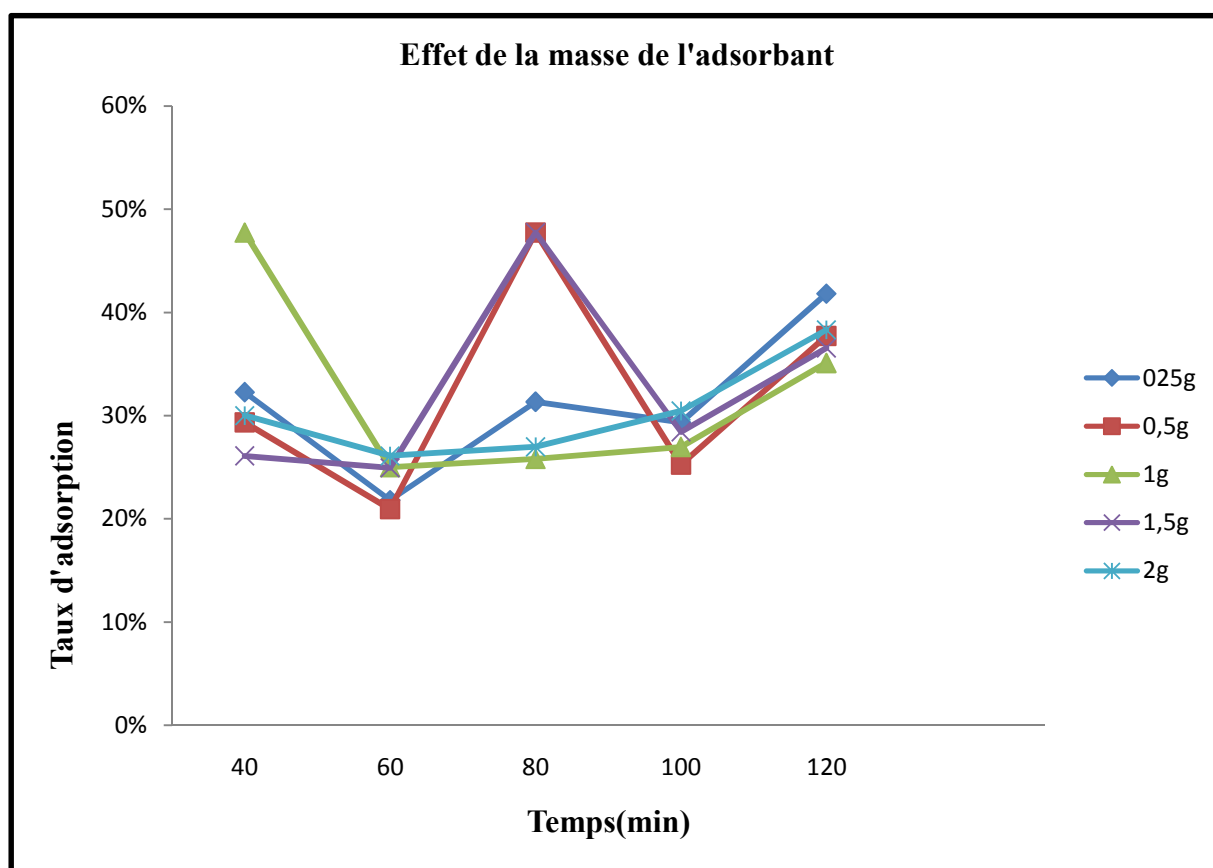


Figure IV.9 : Effet de la masse de l'adsorbant carbonisé une heure à 450°C

(Conditions opératoires : T=ambiante, $C_0=15 \text{ mg.l}^{-1}$, $V=200 \text{ ml}$, $\text{pH}=6.8$, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

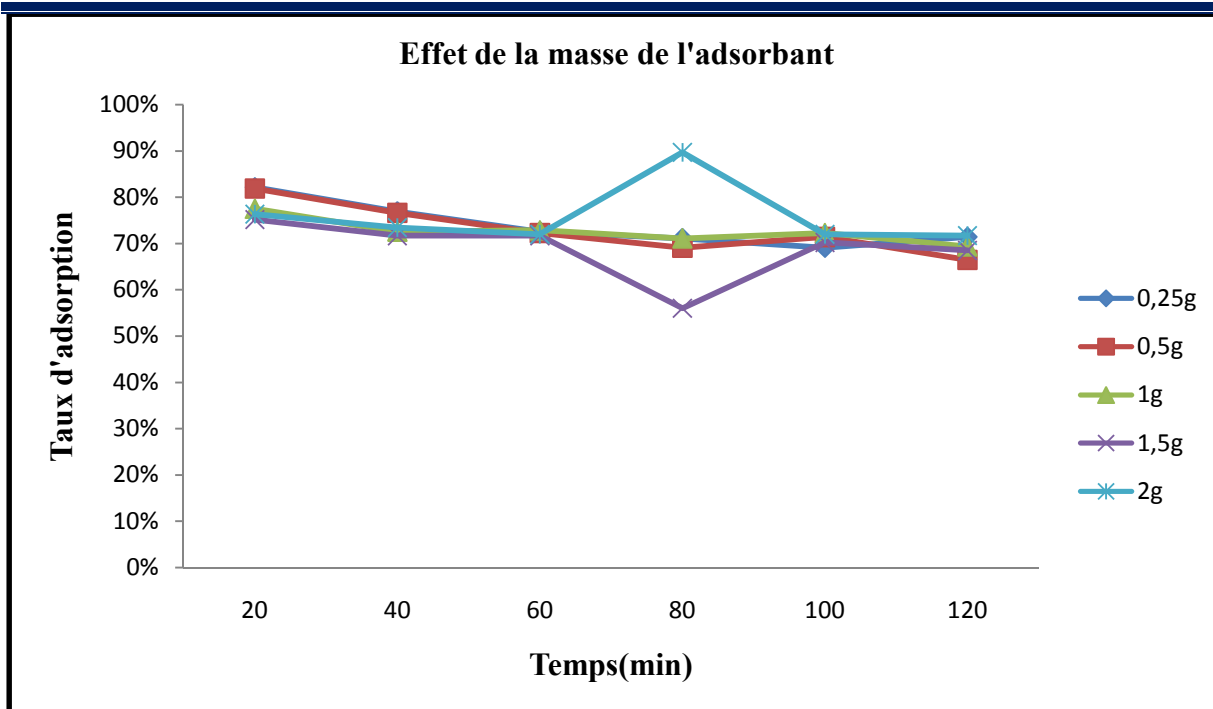


Figure IV.10 : Effet de masse carbonisé une demi-heure à 600°C

(Conditions opératoires : T=ambiante, $C_0=15 \text{ mg.l}^{-1}$, V=200 ml, pH=6.8, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

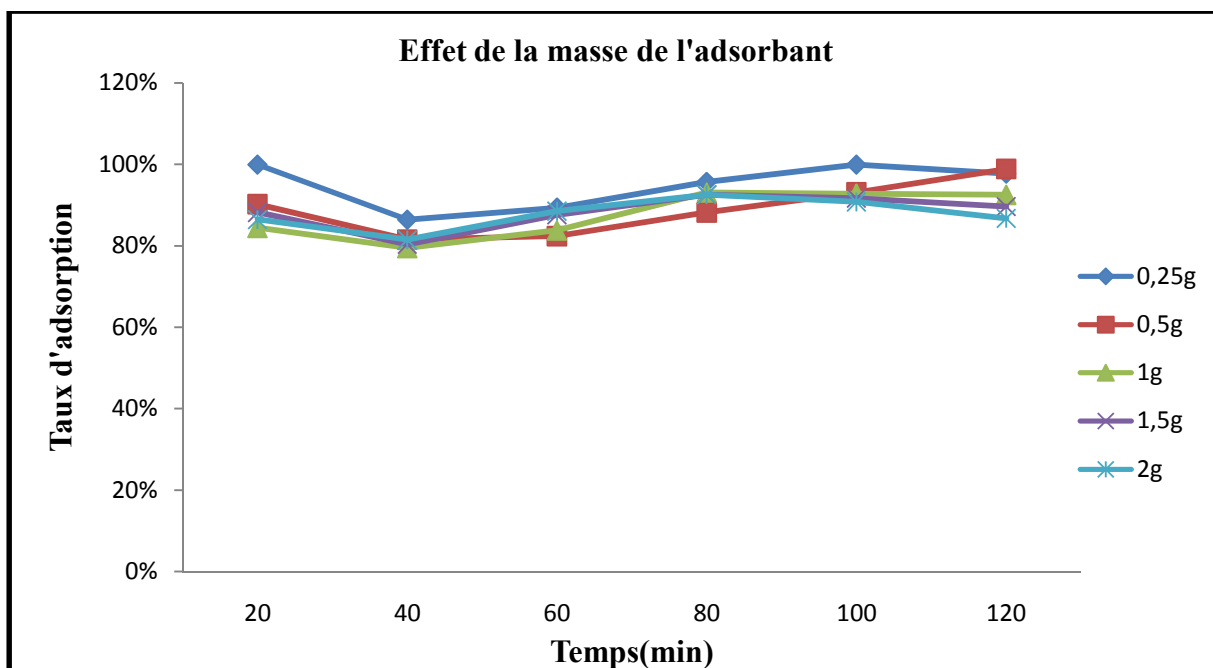


Figure IV.11: Effet de masse d'adsorbant carbonisé une heure à 600°C

(Conditions opératoires : T=ambiante, $C_0=15 \text{ mg.l}^{-1}$, V=200 ml, pH=6.8, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

III.2.2. Effet de la concentration en chrome(VI)

Les résultats de l'effet de la concentration en Cr (VI) sur les tiges de palmier carbonisés à 450°C pendant une heure, à 600 pendant une demi-heure et à 600 pendant une heure sont illustrés dans les figures Figure IV.12 , IV.13 et IV.14)

Nous avons constaté que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température et le temps de carbonisation , à 450°C le meilleur taux d'adsorption c'est 40.03% à une concentration de 20mg/l et un temps de 20min, à 600°C carbonisé une demi-heure le taux d'adsorption a augmenté à 89.30% avec une concentration de 60mg/l pendant 20min et enfin à 600°C carbonisé pendant heure le taux d'adsorption atteint les 97,16% avec une concentration de 100mg/l et une durée de 40min.

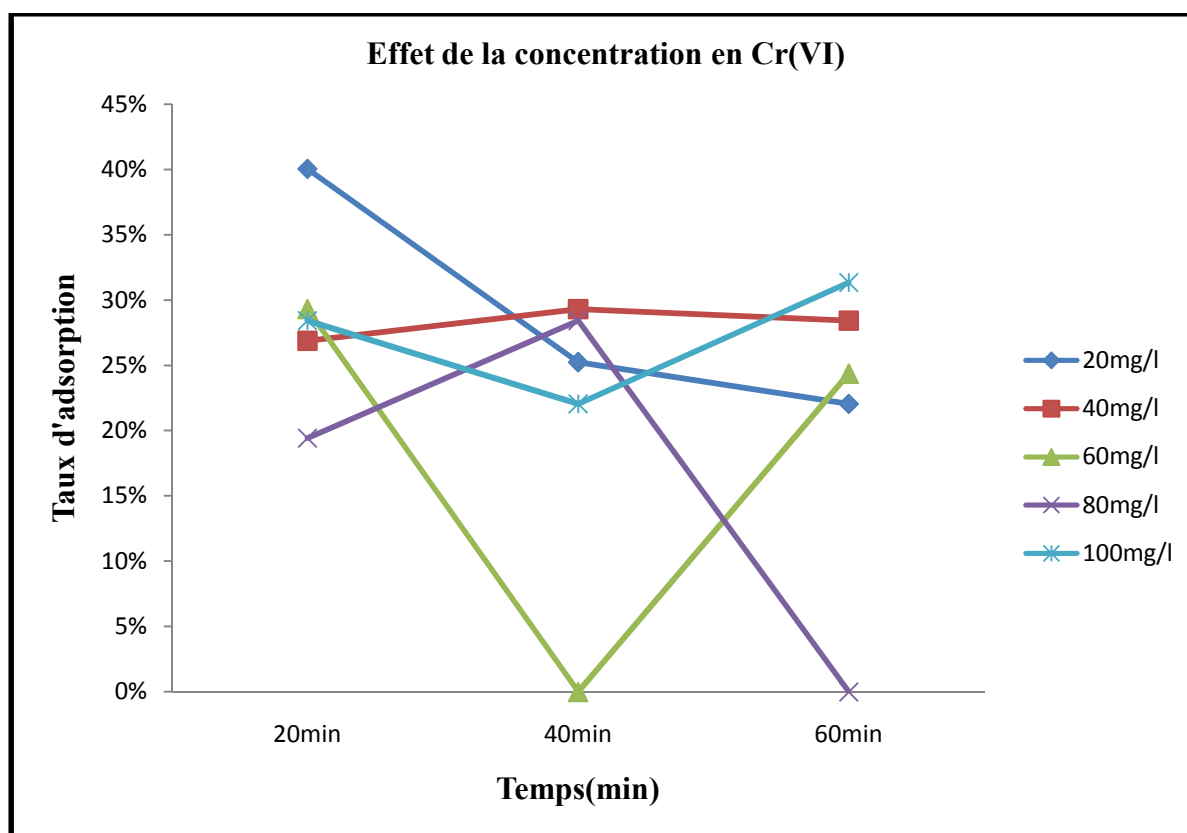


Figure IV.12: Effet de la concentration en chrome(VI) sur les tiges de palmier carbonisés une heure à 450°C

(Conditions opératoires : T=ambiante, masse de l'adsorbant=1 g,, V=200 ml, pH=6.8, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

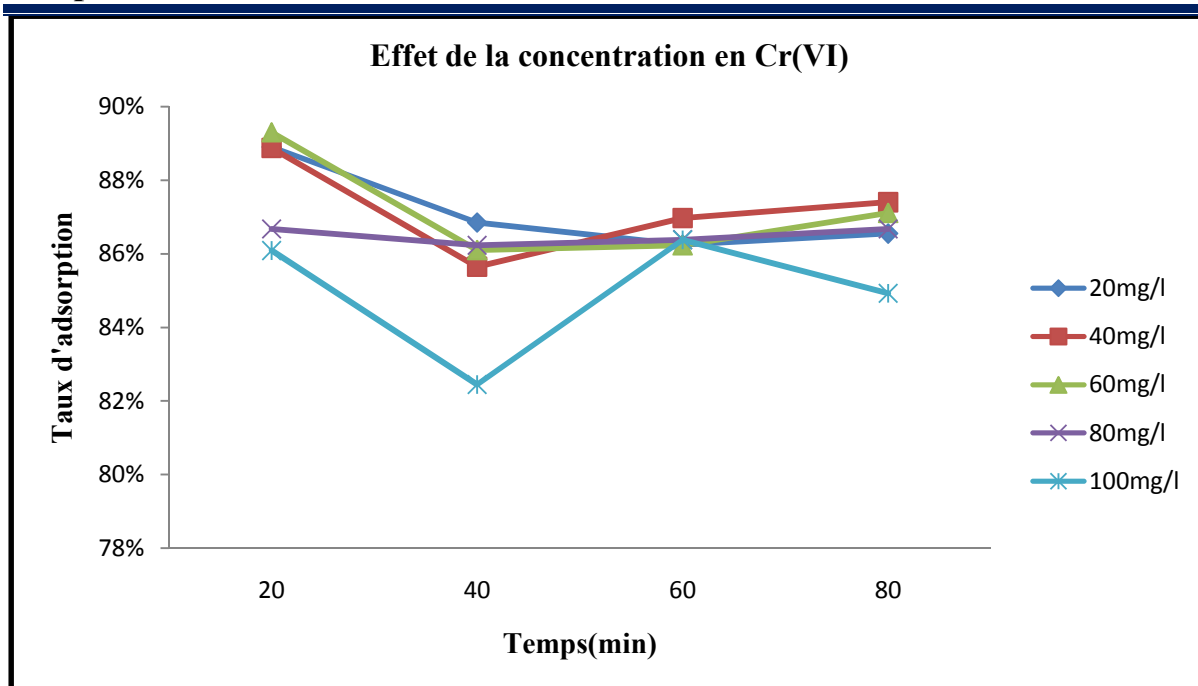


Figure IV.13: Effet de la concentration en chrome(VI) sur les tiges de palmiers carbonisés une demi-heure à 600°C

(Conditions opératoires : T=ambiante, masse de l'adsorbant=0,25 g, V=200 ml, pH=6.8, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

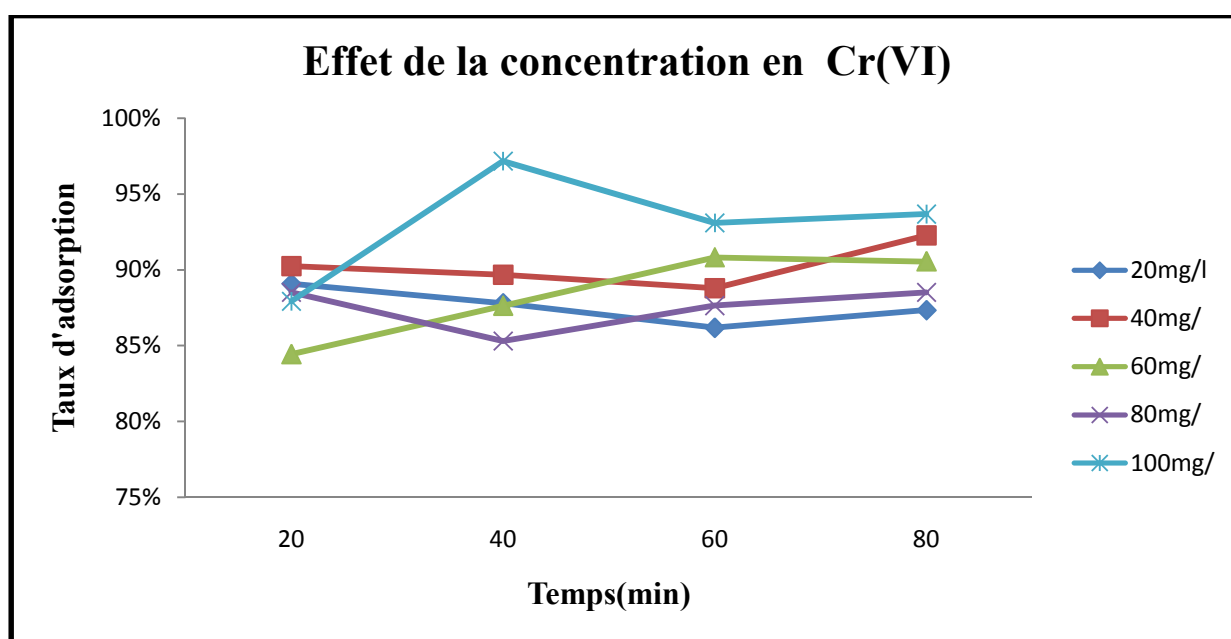


Figure IV.14: Effet de la concentration en chrome(VI) sur les tiges de palmiers carbonisés une heure à 600°C

(Conditions opératoires : T=ambiante, masse de l'adsorbant=0,25 g, V=200 ml, pH=6.8, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

IV. Isotherme d'adsorption

IV.1. Type d'adsorption

A. Tige de palmier Brut

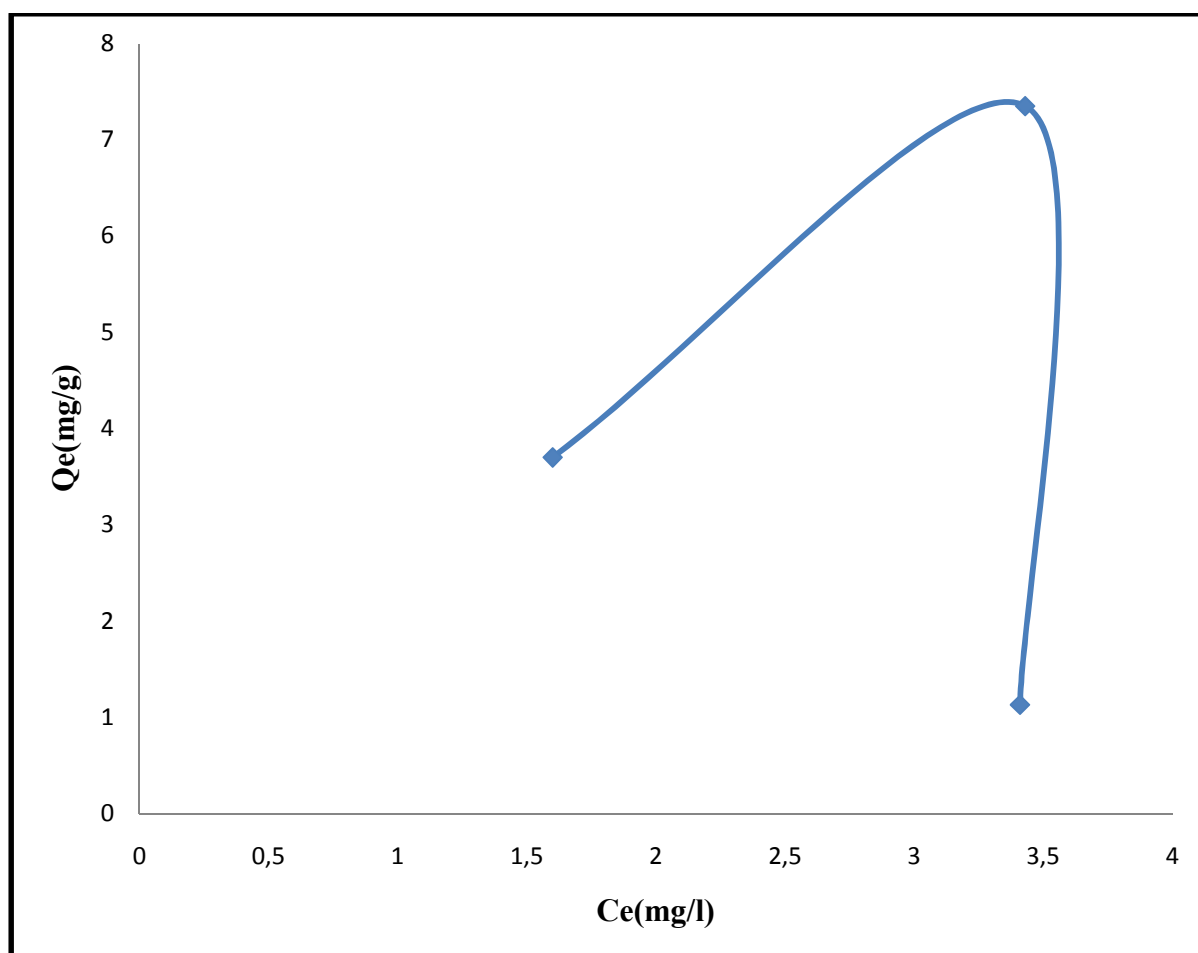


Figure IV.15 : Isotherme d'adsorption de chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier

(Conditions opératoires : Granulométrie $250 \mu\text{m} < d \leq 125 \mu\text{m}$, $T = \text{ambiante}$, masse de l'adsorbant = 1 g, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{pH} = 2.1$, temps = 60 min vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

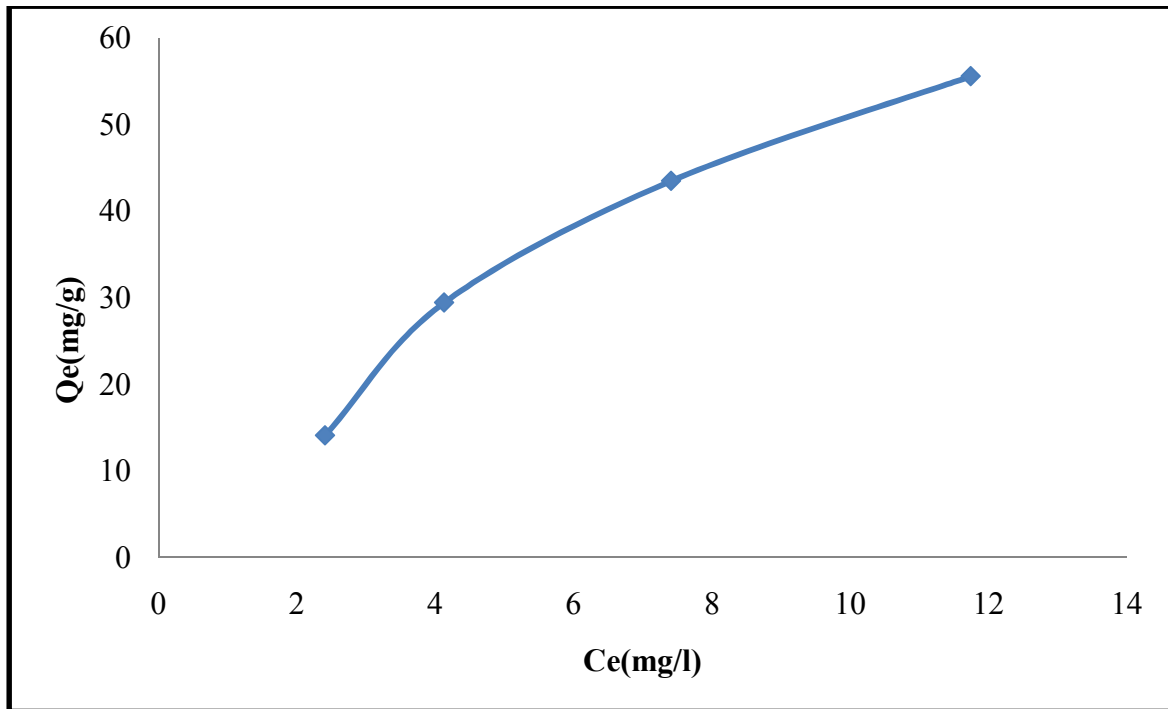
B. Tige de palmier carbonisé à 600°C pendant une heure

Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier carbonisé une heure à 600°C

(Conditions opératoires : temps =40 min, T°=ambiante, V=200 ml, PH=6,8, masse de l'adsorbant=0,25 g, vitesse de l'agitation =300 tr/min).

L'isotherme d'adsorption du Chrome (VI) obtenu est de **type L**, correspondant à une adsorption d'une couche monomoléculaire, d'où la possibilité d'appliquer la loi de Langmuir, et de Freundlich.

IV.2. Modélisation :**❖ Isotherme de Langmuir****A. Tige de palmier Brut**

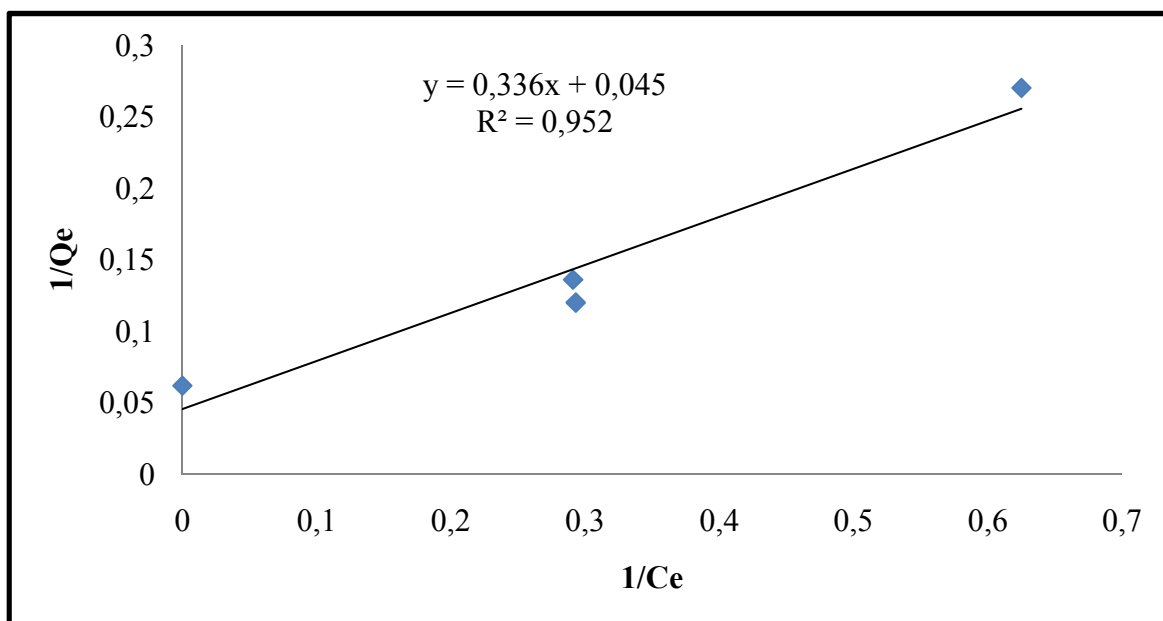


Figure IV.17 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier

(Conditions opératoires : Granulométrie $250 \mu\text{m} < d \leq 125 \mu\text{m}$, $T = \text{ambiante}$, masse de l'adsorbant = 1 g, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{pH} = 2,1$, temps = 60 min, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

B. Tige de palmier carboniser à 600°C pendant une heure

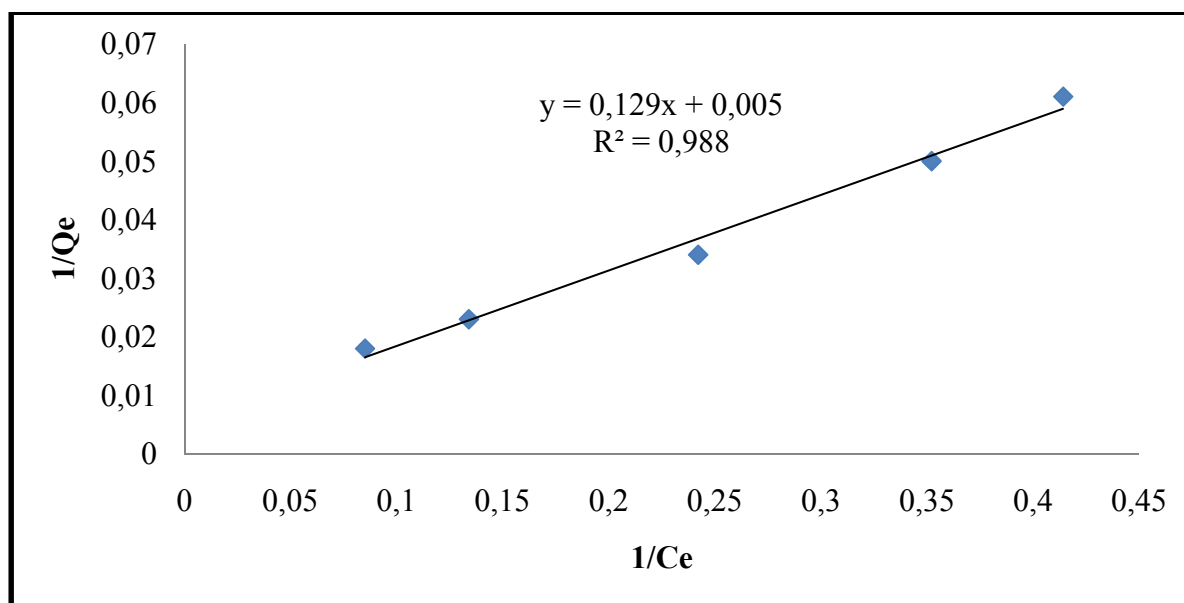


Figure IV.18 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de chrome (Adsorbant carbonisé à 600°C pendant une heure)

(Conditions opératoires : temps = 40 min, $T^\circ = \text{ambiante}$, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{PH} = 6,8$, masse de l'adsorbant = 0,25 g, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

❖ Isotherme de Freundlich:

A. Tige de palmier Brut

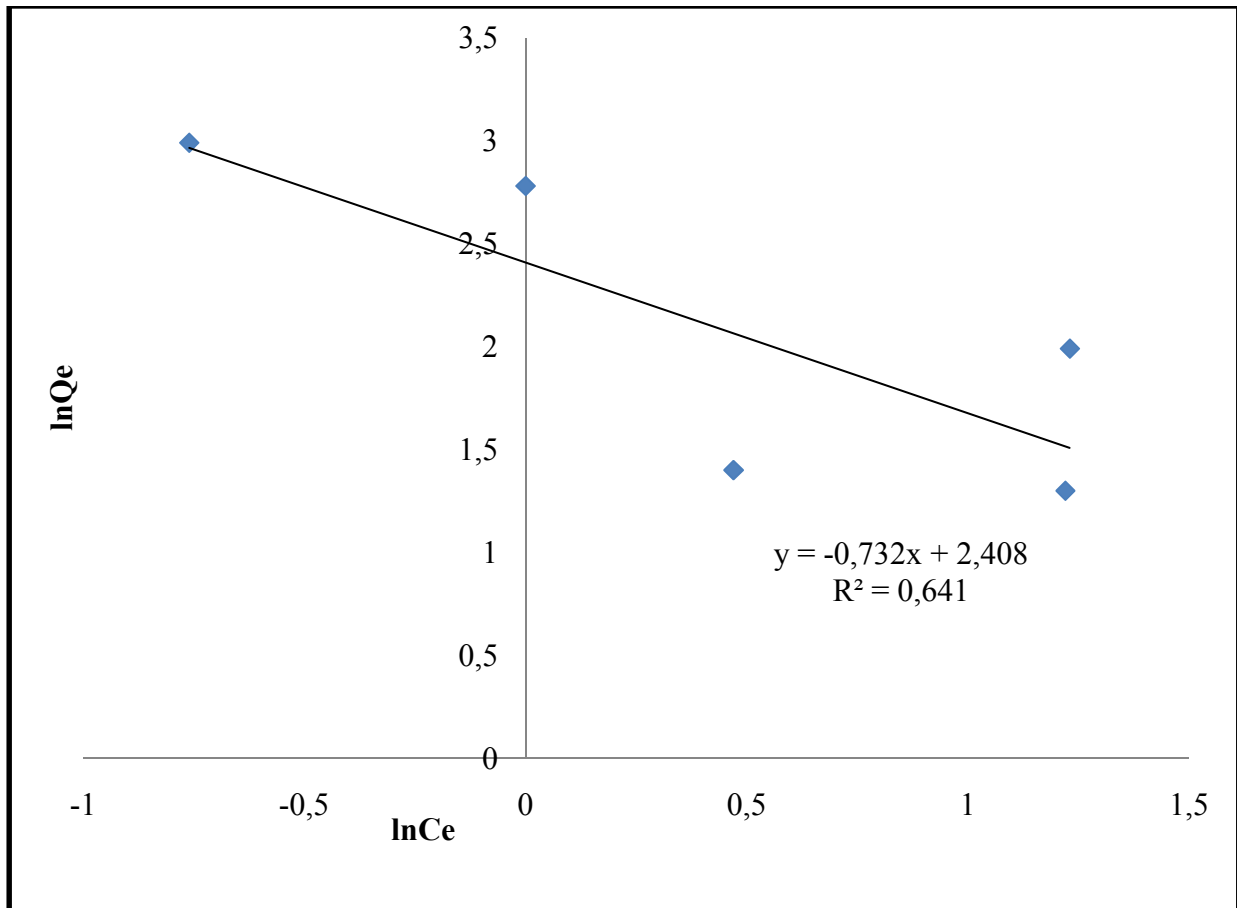


Figure IV.19 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de chrome (VI) sur la poudre des tiges de palmier

(Conditions opératoires : Granulométrie $250 \mu\text{m} < d \leq 125 \mu\text{m}$, $T = \text{ambiante}$, masse de l'adsorbant = 1 g, $V = 200 \text{ ml}$, $\text{pH} = 2,1$, temps = 60 min, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

B. Tige de palmier carboniser à 600°C pendant une heure

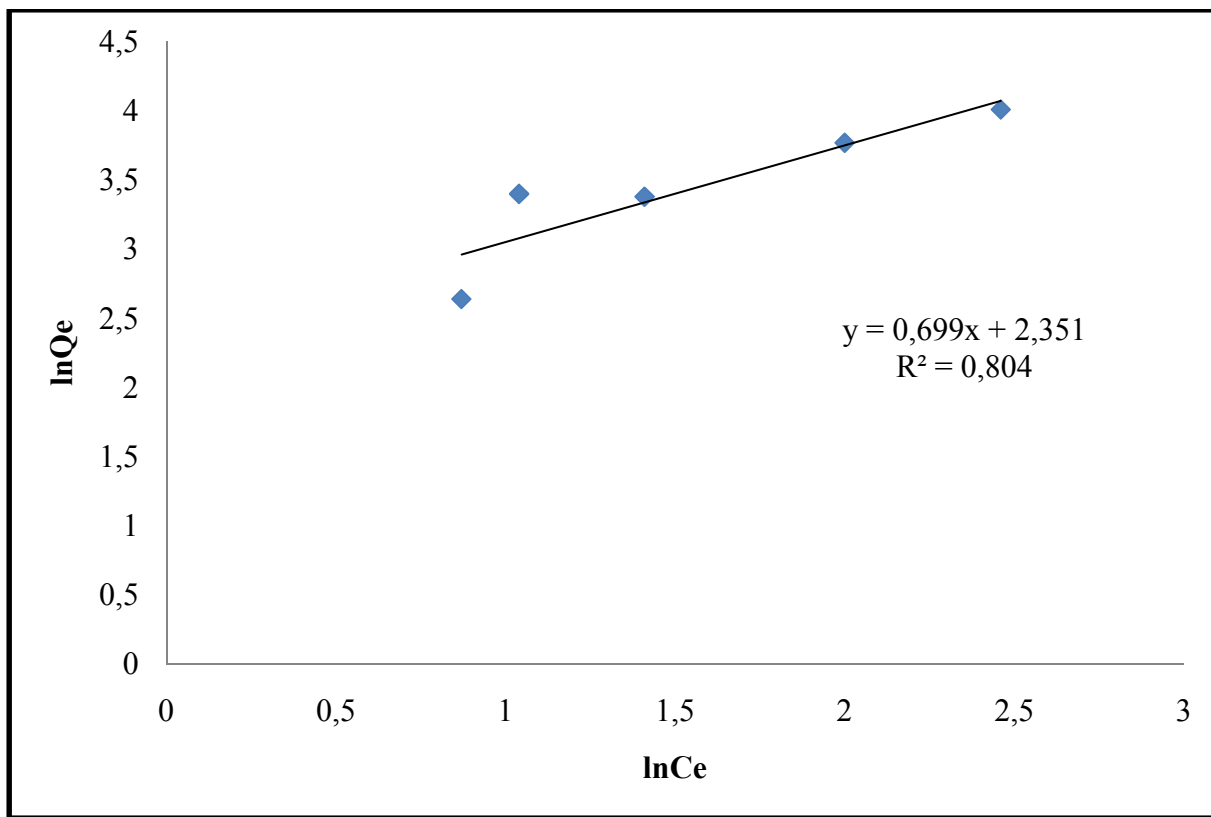


Figure IV.20: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de chrome (Adsorbant carbonisé à 600°C pendant une heure)

(Conditions opératoires : temps =40 min , T° =ambiante, $V=200$ ml, $PH=6,8$, masse de l'adsorbant= $0,25$ g, vitesse de l'agitation = 300 tr/min).

IV.3. Paramètres équationnels des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de Cr(VI) sur les tiges de palmier brut et carbonisé

Les paramètres de Langmuir et Freundlich sont récapitulés dans le tableau suivant:

Tableau IV.16: paramètres équationnel des modèles Langmuir et Freundlich

	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	K_L	q_{max} (mg/g)	R^2	K_F	$1/n_f$	R^2
Brut	0,13	22,22	0,952	11,11	0,732	0,641
Carbonisé	0,038	200	0,988	10,49	0,699	0,804

Le tableau IV.16 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. En ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2 , il apparaît que celui de Langmuir (Figure IV.18) exprime mieux le type d'adsorption ($R^2 = 0,988$). Ainsi, les ions de chrome pourraient être adsorbés en monocouches.

Référence bibliographique

- [1] Batista A. P. S., Romão, L. P. C., Arguelho, M. L. P. M., Garcia, C. A. B., Alves, J. P. H., Passos, E. A. (2009). Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. *J. Hazard. Mater.* 163,
- [2] Araújo B.R., Reis, J.O.M., Rezende, E.I.P., Mangrich A.S., Wisniewski, A., Jr., Dick, D.P., Romão, L.P.C. (2013). Application of termite nest for adsorption of Cr(VI) *J. Environ. Manage.* 129, 216-223
- [3] M.Lrakeb, L.Youcef, S.Achour, effet de différents paramètres réactionnels sur l'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaganem et sur le kaolin, n°19, mars 2015, pp.49-54
- [4] Uzun H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., et ALGUR .O.F. (2002). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinussylvestris*. *Biores. Technol.* 85, 155-158.
- [5] Gupta V. K., Pathania, D., Sharma, S., Agarwal, S., Sin, P. (2013). Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent. *J. Mol. Liq.* 177, 343–352.
- [6] Zhu Bo, Tongxiang Fan, Di Zhang. (2008) Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J. Hazard. Mater.* 153, 300–308.
- [7] GORDON, Mc., B.J. MURAD et A. ALTEMIMI (1986). External mass transfer during the adsorption of various pollutants onto activated carbon. *Water Res.*, 20, 435-442.
- [8] GORDON, Mc., M. EL GEUNDI et M.M. NASSAR (1996). Pore-diffusion during the adsorption of dyes onto bagasse pith. *Proc. Safety Environ. Protec., Institution of Chemical Engineers (Éditeur), Rugby, RoyaumeUni*, 74, 277-288.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de valoriser un matériau lignocellulosique local en l'occurrence des tiges de palmier dattier considérées comme déchets naturels abondants a été atteint.

En effet au vu des résultats obtenus, il apparaît que les tiges de palmiers sont bien lignocellulosique, Le spectre IR conforte la présence des sites actifs de surface. Pour justifier l'emploi des les tiges de palmiers en traitement des eaux, il a été testé brut en technique d'adsorption batch. pour fixer du chrome hexavalent Cr(VI) qui est parmi les métaux lourds reconnus pour leurs toxicités et leurs risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent sur la flore et la faune y compris l'homme. Les résultats d'optimisation de l'adsorption de Cr(VI), ont montré qu'à température ambiante, un pH très acide, une masse de 1g de la poudre de tige de palmier brut, suffisaient à réduire la concentration initiale en métal (100mg/l) avec un taux considérable de l'ordre de 100% dans un temps de 60min. Avec les même conditions, une masse de 0,25g de poudre de tige de palmier carbonisé et un pH de 6,8 ont montré que le taux d'adsorption atteint 100% pour un temps de 40min.

La modélisation à montré que l'adsorption de Cr(VI) se fait en monocouches selon l'isotherme de Langmuir.

On dirai qu'une étude plus approfondie avec une meilleure optimisation des paramètres sur ce matériau est nécessaire.

Résumé

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de déchet agricole.

La caractérisation de la poudre de tige de palmier a bien montré la possibilité de sa valorisation. Ce matériau a été utilisé à l'état brut et carbonisé. Les essais d'adsorption, ont montré que le taux de réduction a atteint les 100% pour chacun de ces adsorbants; 1g/200ml de poudre de tiges de palmier brut pour une concentration en Cr^{+6} de 100mg/l, , température ambiante, pH= 2,1 et temps de contact de 60min. Les mêmes conditions pour la poudre de tiges de de palmier carbonisé sauf le pH qui est de 6,8 et un temps de contact de 40 min.

La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec le modèle de Langmuir pour chacun de ces adsorbants.

Mots clés : Adsorption, Tiges de palmiers, Métaux lourds, Cr^{+6} .

Abstract

The growing demand for adsorbents used in the environment has made their price more and more expensive, which is generating additional research for the manufacture of new, cheaper adsorbent materials from non-conventional materials, specifically from agricultural waste.

The characterization of this material has clearly shown the possibility of its valuation. despite its raw and carbonized use without prior pretreatment, but rich in active sites, the adsorption tests have shown that under appropriate conditions the reduction rate reaches 100% for each of these adsorbents; at a concentration of 100 mg / l, the powder dose of the crude palm stems being 1 g / 200 ml, the ambient temperature, the pH = 2.1 and the contact time of 60 min. for the carbonized palm stems powder and for the same conditions and a pH of 6.8 and a contact time of 40min the elimination of Cr (VI) is 100%.

The modeling of adsorption isotherms obtained, is consistent with the Langmuir model for each of these adsorbents.

Keywords: Adsorption, palm stems, heavy metals, Cr^{+6} .

ملخص

خصائص هذه المادة أظهرت بوضوح إمكانية تقييمها, فبالرغم من استعمالها في حالتها الخامة أو الغير الكربونية إلا انه تبين إن لها ميزات عديدة ايجابية.

التجارب التي اجريه حول قدرة هذه المادة علي الامتصاص أوضحت أن في الشروط الملائمة نسبة الانخفاض تصل إلي 100% لكل مادة ماصة. الشروط الملائمة لمسحوق سيقان النخيل الخامة ذو كثافة تبلغ 1غ\200مل هي كالتالي : تركيز 100مغ\ل, درجة حرارة معتدلة , درجة الحموضة 2.1 و زمن احتكاك 60 دقيقة.

و بالنسبة للمسحوق الكربوني فهي نفس الشروط السابقة و لكن بجموضة 6.8 و زمن احتكاك 40 دقيقة. التماثل البيانية isotherms التي تم الحصول عليها تتطابق مع نموذج Langmuir.

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة، مسحوق جذوع النخيل، الامتصاص، Cr^{+6}

Annexe

ANNEXE-A

Les appareils utilisés :



Conductimètre OHAUS STARTER 3100C



Tamiseur de marque Retsch AS 300



Centrifugeuse de marque BENCH-Top NF-400



Spectrophotomètre UV-JENWAY 6300



Four a moufle de marque MF 120



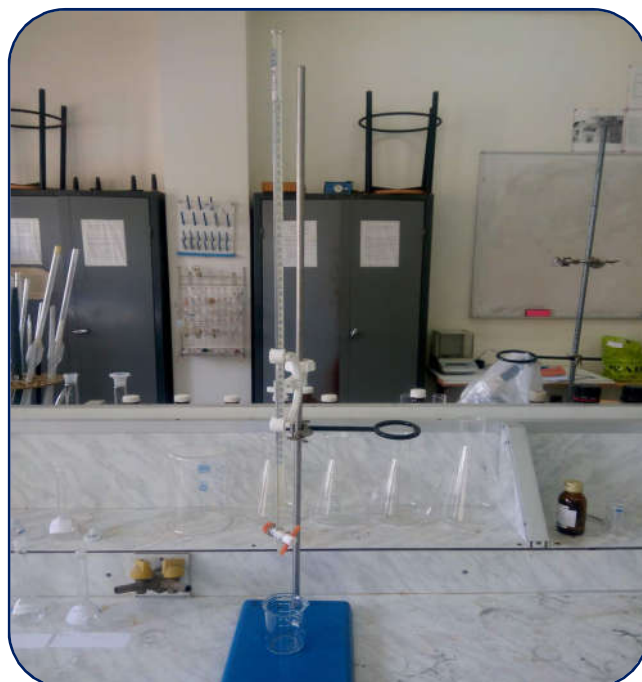
Broyeur de marque WARING



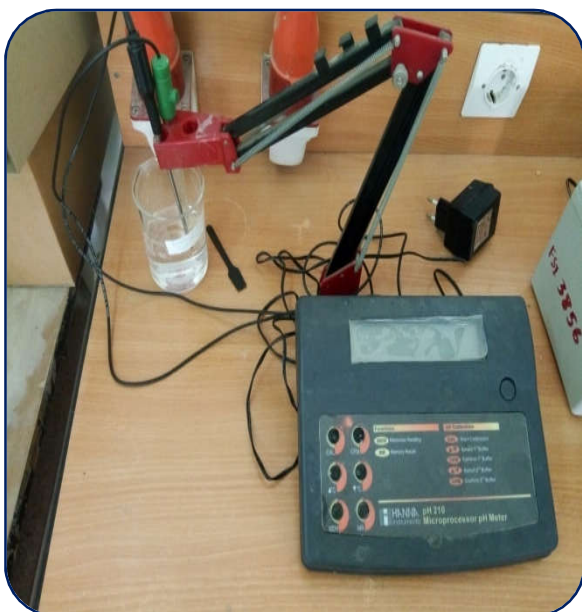
Agitateur et plaque chauffante VELP Scientifica



Balance de marque Adventurer OHAUS



Burette



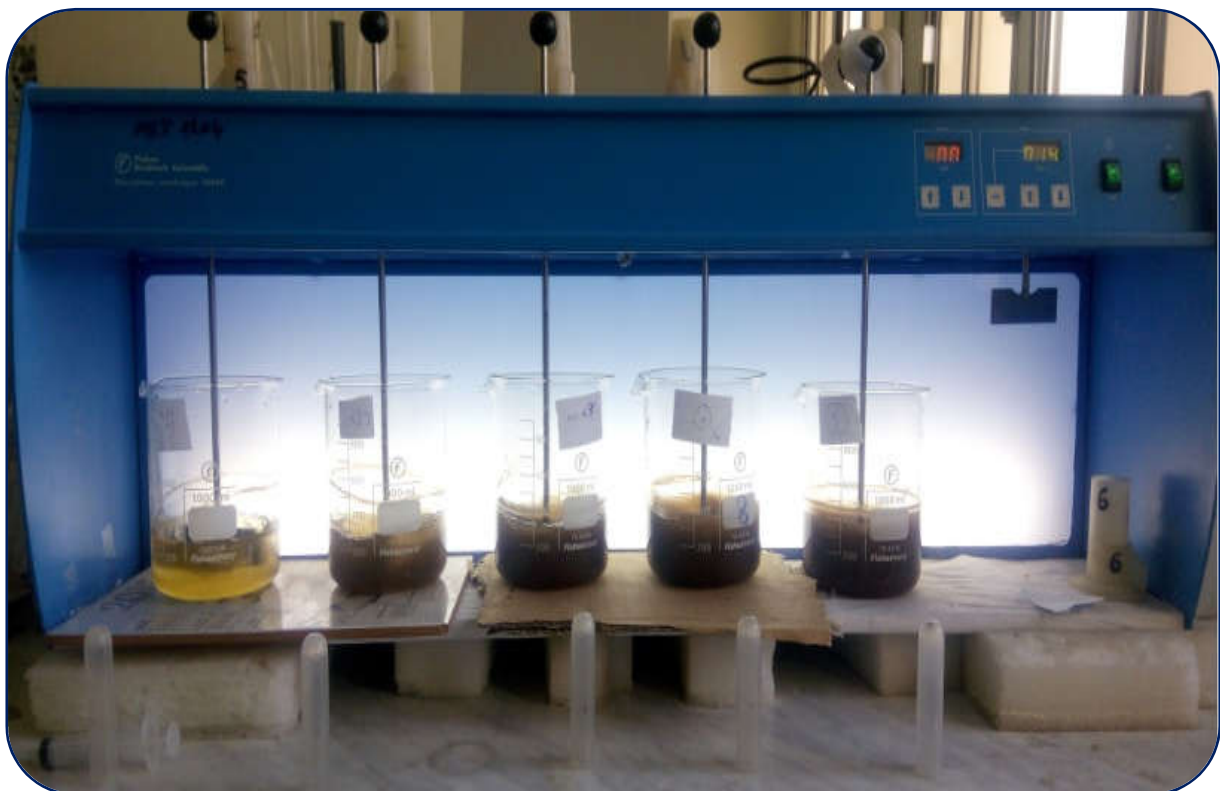
pH mètre de marque HANNA pH 210



Dessiccateur



L'étuve de marque HRAEUS



Jar-Test Fisher Bio block scientifique

ANNEXE-B

Tableau N°1 : Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps et la granulométrie

	30min	60min	90min	120min	150min	180min	210min
1mm	4,80%	17,20%	18,40%	22,20%	29,40%	35%	26,40%
500µm	14,40%	23,40%	28,60%	33,20%	39,80%	40,80%	43,40%
250µm	19,80%	17,80%	32,60%	34,60%	50%	49,20%	49,80%
125µm	29,20%	32,80%	33,80%	34,60%	52%	51,20%	49,80%

Tableau N°2 : Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction du pH

	40min	80min	120min	150min
1,6	90,40%	98,10%	100%	100%
2,1	97%	95,38%	100%	100%
3	26%	39,20%	63,60%	82,42%
4	8,60%	42,66%	42,40%	63,40%
5	7,60%	16%	38,60%	57,60%

Tableau N° 3: Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de la masse de l'adsorbant Brut

	40min	80min	120min	150min
0,1g	43,60%	49,66%	58,20%	60,06%
0,5g	93,73%	97,52%	100%	100%
1g	100%	100%	98,68%	99,26%
1,5g	100%	99,54%	99,26%	98,26%
2g	96,66%	99,82%	100%	100%

Tableau N° 4: Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de sa concentration

	20min	40min	60min	80min
20mg/l	100%	100%	92%	67,95%
40mg/l	100%	100%	91,42%	67,32%
60mg/l	100%	100%	94,31%	62,41%
80mg/l	100%	100%	100%	70,22%
100mg/l	91,70%	100%	99,53%	60,07%

Tableau N° 5: Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de vitesse d'agitation

100tr/min	200tr/min	300tr/min
99,24%	100%	98,66%

Tableau N°6: Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de masse d'adsorbant carbonisé à 450°C pendant Une heure.

	0,25g	0,5g	1g	1,5g	2g
20min	31,06%	47,73%	25,81%	47,73%	51,07%
40min	32,26%	29,33%	47,73%	26,10%	30%
60min	21,80%	20,93%	25,01%	24,94%	26,10%
80min	31,33%	47,73%	25,81%	47,73%	26,97%
100min	29,33%	25,23%	26,97%	28,42%	30,45%
120min	41,80%	37,71%	35,10%	36,55%	38,29%

Tableau N° 7: Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de sa concentration sur les Tiges de palmier carbonisé à 450°C pendant Une heure.

	20min	40min	60min
20mg/l	40,03%	25,23%	22,04%
40mg/l	26,88%	29,29%	28,42%
60mg/l	29,30%	0%	24,36%
80mg/l	19,43%	28,42%	0%
100mg/l	28,42%	22,04%	31,33%

Tableau N°8 : Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de masse d'adsorbant carbonisé à 600°C pendant une demi-heure.

	0,25g	0,5g	1g	1,5g	2g
20min	82,12%	81,83%	77,47%	75,15%	76,31%
40min	76,89%	76,60%	72,54%	71,67%	73,41%
60min	72,54%	72,25%	72,83%	71,67%	71,96%
80min	71,09%	69,06%	71,09%	56%	89,66%
100min	69,06%	71,38%	72,25%	70,22%	71,96%
120min	71,38%	66,44%	69,35%	68,48%	71,67%

Tableau N° 9 : Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de sa concentration sur les Tiges de palmier carbonisé à 600°C pendant une demi-heure.

	20mg/l	40mg/l	60mg/l	80mg/l	100mg/l
20min	88,90%	88,87%	89,30%	86,67%	86,09%
40min	86,85%	85,65%	86,10%	86,23%	82,45%
60min	86,25%	86,97%	86,23%	86,38%	86,38%
80min	86,55%	87,40%	87,11%	86,67%	84,93%

Tableau N°10: Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de masse d'adsorbant carbonisé à 600°C pendant une heure.

	20min	40min	60min	80min	100min	120min
0,25g	100%	86,47%	89,40%	95,76%	100%	97,79%
0,5g	90,24%	81,54%	82,41%	88,21%	93,15%	98,90%
1g	84,44%	79,50%	83,86%	93,15%	92,86%	92,57%
1,5g	88,21%	80,38%	87,63%	92,57%	91,69%	89,66%
2g	86,47%	81,54%	88,54%	92,57%	90,82%	86,76%

Tableau N°11: Le taux d'élimination du chrome (VI) en fonction de sa concentration sur les Tiges de palmier carbonisé à 600°C pendant une heure.

	20min	40min	60min	80min
20mg/l	89,08%	87,79%	86,18%	87,34%
40mg/	90,24%	89,67%	88,79%	92,27%
60mg/	84,44%	87,63%	90,82%	90,55%
80mg/	88,50%	85,31%	87,63%	88,50%
100mg/	87,92%	97,16%	93,09%	93,67%