

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire de Génie des Procédés

# Mémoire

Présenté par



**GHANI Melissa**  
**GACEM Ahlem**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

### ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU CHROME VI PAR BIOSORPTION

Examiné par le jury composé de :

M. AOUDJIT F.	MCB	UAMO, Bouira	Examineur
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrant
Mme HAMMACHE F.	MCB	UAMO, Bouira	Co-Encadrant

## *Remerciements*

*Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, la patience, le courage et la volonté pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre promotrice **Mme ZAABAR A.** et notre Co-promotrice **Mme HAMMACHE F.**, pour leurs soutiens, leurs qualités humaines, leurs disponibilités tout au long de la réalisation de ce mémoire, leurs encouragements et leurs orientations vers le chemin de la recherche scientifique.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à **Mme MENSOURI L.** et **M. AOUDJIT F.** d'avoir accepté d'évaluer notre mémoire avec enthousiasme et de faire partie de ce jury.*

*Nous remercierons tous les enseignants du département de Génie de Procédés qui ont contribué à notre formation.*

*Enfin, A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, d'une manière directe ou indirecte, à l'élaboration de ce travail de fin d'études.*



# Dédicaces



*Je dédie ce travail :*

*A ma très chère Mère et à l'homme de ma vie mon cher Père, en témoignage et en gratitude de leurs soutien permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, eux qui ont consenti tant d'efforts pour mon éducation et mon instruction qui m'ont motivé afin d'atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affectations sans limite.*

*A mon très Chère frère Mounir.*

*A ma meilleure cousine Katia.*

*A mon binôme et amie Ahlem pour le parcours que nous avons fait ensemble.*

*A tous mes amis et aux étudiants de GP de la promotion 2019/2020.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*



*Melissa*





# Dédicaces



*Je dédie ce travail :*

*A ma très chère Mère et à l'homme de ma vie mon cher Père, eux qui ont consenti tant d'efforts pour mon éducation et mon instruction qui m'ont motivé afin d'atteindre ce but. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*A mes très chères sœurs : Chahra, Nesrine et Hadjer.*

*A mon époux Yahia.*

*A mon binôme et amie Melissa pour le parcours que nous avons fait ensemble.*

*A tous mes amis et aux étudiants de GP de la promotion 2019/2020.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*



*Ahlem*





Liste des  
Notations, Abréviations  
& Équations

## Liste des Notations

$x$	masse de soluté adsorbée	mg
$C_0$	concentration initiale en soluté dans la solution	mg.L <sup>-1</sup>
$C_e$	concentration en soluté à l'équilibre (finale) dans la solution	mg.L <sup>-1</sup>
$C$	concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant $t$	mg.L <sup>-1</sup>
$C_e$	concentrations à l'équilibre dans la solution	mg/L
$C_{ads_e}$	concentrations du soluté adsorbé à l'équilibre	mg/L
$t$	Temps	min
$V$	volume de la solution	L
$m$	masse de l'adsorbant	g
$q_e$	quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre	mg/g
$q_m$	capacité maximum d'adsorption du solide ou capacité maximale d'adsorption du solide	mg/g
$q_t$	quantité adsorbée à l'instant $t$	mg/g
$K_L$	constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption	L/mg
$R_L$	facteur de séparation	
$R$	constante des gaz parfaits	J/mol.K
$T$	Température absolue	°K
$K_f$	Constantes de Freundlich	mg/g
$1/n$	L'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface	
$B$	constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.	
$\beta$	constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption par mole d'adsorbant	mol <sup>2</sup> .KJ <sup>-2</sup>
$E_a$	énergie libre	KJ.mol <sup>-1</sup>
$K_T$ et $b$	constantes d'isotherme de Temkin	
$K_1$	constante de vitesse du pseudo premier ordre	mg/g.min
$K_2$	constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre	mg/g.min
$K_C$	constante de distribution de l'adsorption à l'équilibre	mg/g.min
$\Delta G^0$	L'énergie libre de Gibbs	Joule/ mole
$\Delta H^0$	enthalpie	Joule/mole
$\Delta S^0$	Entropie	joule/mole.K

## *Liste des Abréviations*

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

COV : Composés Organiques Volatiles.

Cr : Chrome.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

D-R : Dubinin-Radushkevich.

DRX : Diffraction des Rayons X.

EDX : Spectroscopie à Rayons X à Dispersion d'énergie.

ETM : Éléments Traces Métalliques.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscope électronique à balayage.

pH : Potentiel d'hydrogène.

$pH_{PCN}$  : Point de Charge Nulle.

ppm : Partie Par Million.

u.m.a : Unité de masse atomique.

## Liste des Equations

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (\text{I.1})$$

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.2})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{I.3})$$

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

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) [1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}]} \quad (\text{I.7})$$

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_{DR} \left( RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (\text{I.8})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (\text{I.9})$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{I.10})$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{I.11})$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.12})$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.13})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.14})$$

$$q_t = K_d \times t^{1/2} + c \quad (\text{I.15})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{I.16})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{I.17})$$

$$\ln K_C = R \Delta S^0 - RT \Delta H^0 \quad (\text{I.18})$$

$$K_C = C_e \cdot C_0 - C_e \quad (\text{I.19})$$



Liste des  
Figures & Tableaux

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Image représentant une photographie du chrome métallique .....	3
<b>Figure I.2.</b> Schéma d'une cellule électrolytique simple.....	11
<b>Figure I.3</b> : Phénomène d'adsorption.....	15
<b>Figure I.4.</b> Schéma de l'adsorption physique et chimique.....	17
<b>Figure I.5</b> : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.....	18
<b>Figure I.6</b> : Classification des isothermes d'adsorption.....	20
<b>Figure I.7</b> : Modèle d'adsorption en monocouche.....	20
<b>Figure I.8</b> : Courbe illustrant le modèle de Langmuir.....	21
<b>Figure I.9</b> : Courbe illustrant le modèle de Freundlich.....	22
<b>Figure I.10</b> : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.....	23
<b>Figure I.11</b> : Courbe illustrant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller.....	24
<b>Figure II.1</b> : Image représente féculé de pomme de terre crue (RPS), féculé de pomme de terre chimiquement modifiée (CPS) et pomme de terre traitée au Cr (Cr-CPS).....	39
<b>Figure II.2</b> : L'analyse en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de compost des boues d'épuration. <b>A.</b> avant adsorption, <b>B.</b> après adsorption.....	40
<b>Figure II.3</b> : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	41
<b>Figure II.4</b> : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	42
<b>Figure II.5</b> : Effet du pH initial sur la sorption du Cr (VI) par <i>A. bisporus</i> .....	44
<b>Figure II.6</b> : Effet de la vitesse de la turbine sur la biosorption du Cr (VI).....	44

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Propriétés physiques et chimiques du chrome.....	6
<b>Tableau I.2 :</b> Valeurs limites de concentration maximale en métaux lourds pour l'eau potable.....	14
<b>Tableau I.3.</b> Caractéristiques des deux types d'adsorption.....	17
<b>Tableau II.1 :</b> Constantes cinétiques selon les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de Cr(VI) .....	36
<b>Tableau II.2 :</b> Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption du Cr(VI) sur l'Aspergille noir.....	37
<b>Tableau II.3 :</b> Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Cr(VI) sur l'Aspergille noir.....	37
<b>Tableau II.4 :</b> Paramètres des différentes isothermes et données de régression pour la biosorption de Cr(VI) sur CPS.....	39
<b>Tableau II.5 :</b> Les paramètres cinétiques calculés pour la biosorption du Cr(VI) à l'aide du CPS.....	39
<b>Tableau II.6 :</b> Quatre cycles de biosorption-désorption du Cr(VI) avec du NaOH 0,1 M .....	40
<b>Tableau II.7 :</b> Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les processus de biosorption de l'OII et du Cr(VI) sur les CMMS de différents systèmes.....	43
<b>Tableau II.8 :</b> Paramètres du modèle pour la biosorption du Cr(VI) sur <i>A. bisporus</i> à différents températures.....	44



Liste des Notations et des Abréviations.....	i
Liste des Equations .....	iii
Liste des Figures et des Tableaux.....	iv
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>

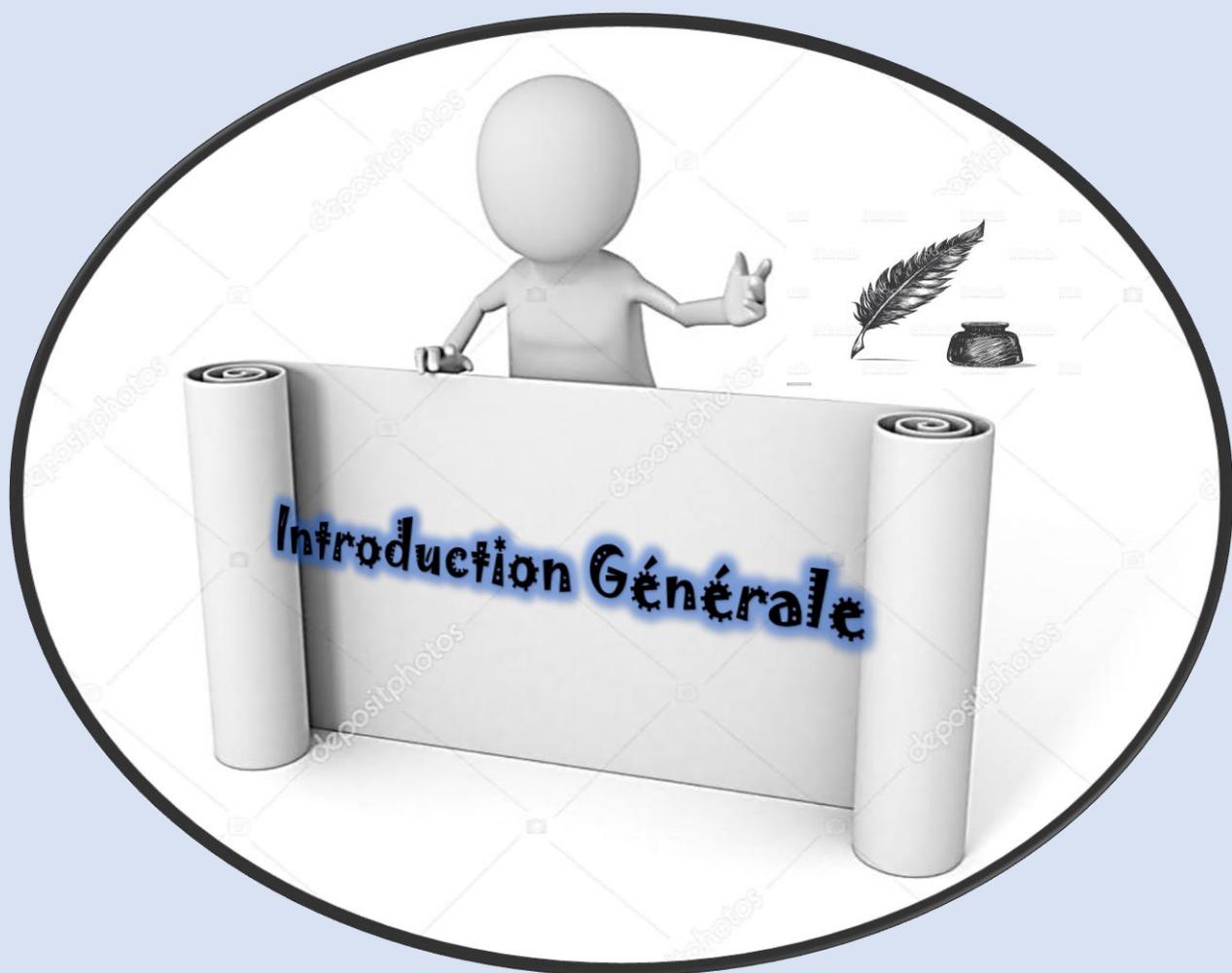
## Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Généralités sur le chrome.....	3
I.1.1. Histoire de l'utilisation du chrome .....	3
I.1.2. Domaine d'utilisation du chrome .....	4
I.1.3. Abondance du chrome dans la nature.....	4
I.1.4. Sources d'émission du chrome .....	5
I.1.4.1. Sources naturelles.....	5
I.1.4.2. Sources anthropiques.....	5
I.1.5. Propriétés chimique du chrome .....	6
I.1.6. Etats d'oxydation.....	7
I.1.6.1. Chrome trivalent Cr(III) .....	7
I.1.6.2. Chrome hexavalent Cr(VI).....	7
I.1.7. La toxicité du chrome .....	7
I.1.7.1. Chez l'homme et les animaux .....	8
I.1.7.2. Chez les micro-organismes .....	8
I.1.7.3. Chez les végétaux.....	9
I.1.8. Technique d'élimination du chrome (VI).....	9
I.1.8.1. Procédés membranaire .....	9
I.1.8.2. Procédés chimique.....	10
a. Coagulation- floculation.....	10
b. Précipitation .....	10
c. Electrolyse .....	11
d. Echange d'ions .....	11
e. Extraction liquide-liquide.....	12
f. L'électrocoagulation .....	13
I.1.8.3. Procédés biologiques.....	13
a. Biosorption et Bioremédiation .....	13
b. Bio-réduction par les bactéries et les champignons .....	13

I.1.9. Critères environnementaux pour le chrome (VI) et quelques métaux lourds.....	14
I.2. Généralités sur l'adsorption .....	15
I.2.1. Introduction .....	15
I.2.2. Principe de l'adsorption.....	15
I.2.3. Types d'adsorption .....	16
I.2.3.1. Adsorption chimique (chimisorption) .....	16
I.2.3.2. Adsorption physique (physisorption) .....	16
I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption .....	17
I.2.5. Isothermes d'adsorption .....	18
I.2.5.1. Isotherme de Langmuir .....	20
I.2.5.2. Isotherme de Freundlich.....	22
I.2.5.3. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	23
I.2.5.4. Modèle de Dubinin – Redushkevich .....	24
I.2.5.5. Isotherme de Temkin.....	25
I.2.6. Cinétique d'adsorption .....	25
I.2.6.1. Modèle du pseudo premier ordre .....	26
I.2.6.2. Modèle du pseudo second ordre.....	26
I.2.6.3. Modèle intra-particulaire.....	27
I.2.7. Principaux facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	27
I.2.7.1. La température.....	28
I.2.7.2. Nature de l'adsorbat .....	28
I.2.7.3. Nature de l'adsorbant .....	28
I.2.7.4. Le pH.....	29
I.2.7.5. Temps de contact.....	29
I.2.8. Etude thermodynamique.....	29
I.2.9. Application de l'adsorption .....	30
a. Application de l'adsorption en phase gazeuse.....	30
b. Application de l'adsorption en phase liquide .....	30
I.3. Conclusion .....	31

## Chapitre II : Synthèse Bibliographique

II.1. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI).....	32
II.2. Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels.....	34
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>50</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>52</b>



**Introduction Générale**

Si la séparation des matières premières intéresse les hommes depuis l'antiquité, le traitement des déchets et des effluents est un problème plus récent. Cela devient une nécessité pour l'industrie moderne, afin de préserver l'environnement et de respecter des normes de plus en plus exigeantes [1].

Avec la croissance de la technologie et des industries, le monde actuel est affecté par une pollution alarmante qui touche à tous les êtres vivants ainsi que tout l'environnement, alors on distingue la pollution du sol, la pollution de l'eau ainsi que la pollution de l'air. Et parmi ces trois formes, on cite la pollution des eaux qui est considérée comme l'un des problèmes les plus inquiétants car la grande majorité des eaux polluées et des effluents sont directement déversés dans le milieu naturel sans aucun traitement dans les stations d'épuration [2].

Parmi les polluants existants, on distingue le chrome qui est largement utilisé dans l'industrie, sachant que ce produit chimique est cancérigène, nocif pour la santé humaine ainsi que le milieu naturel, et aussi sa structure moléculaire complexe le rend difficile à traiter et aussi à l'extraire dans les effluents évacués dans le milieu naturel [3].

Alors la réduction voire l'élimination de ce métal lourd est obligatoire et nécessaire afin de minimiser la toxicité qu'il présente.

Le constat est inquiétant pour la communauté scientifique qui cherche les méthodes et les outils adéquats pour éradiquer ou du moins limiter la pollution des eaux par ce métal lourd [4]. On distingue divers procédés physiques et chimiques tels que : l'adsorption, la coagulation/floculation, l'oxydation, la filtration sur membrane, l'extraction liquide-liquide, etc., qui ont été étudiés et chacune des techniques présente des inconvénients comme le coût élevé, la mauvaise rentabilité et aussi la complexité de la technique [5].

Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour le traitement des effluents industriels car elle présente beaucoup d'avantages, par exemple sa simplicité, sa mise en œuvre facile et aussi c'est une technique très économique [1].

Le phénomène d'adsorption peut être défini comme étant l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus

importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [5].

Beaucoup de travaux ont été menés sur divers matériaux solides responsables de l'adsorption et parmi les adsorbants les plus utilisés, on trouve le charbon actif qui est connu pour sa bonne efficacité. Cependant, l'utilisation de ce dernier est coûteux et aussi sa régénération est une opération très délicate [1].

Par conséquent, la technique d'adsorption sur les supports biologiques de faible coût, assez disponibles, biodégradables et fabriqués à partir des sources naturelles peut être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement viable. Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés ces dernières années avec toute une panoplie d'adsorbants potentiels de chrome hexavalent (Cr(VI)). Parmi ces matrices adsorbantes, on peut citer l'algue verte *Spirogyra* sp., les cônes de pin, les semences d'*Ocimum basilicum*, des biomasses fongiques, les déchets d'*Araucaria angustifolia*, etc. [6]. Ces matériaux naturels sont à la fois efficaces, économiquement rentables et en accord avec les réglementations concernant l'environnement.

Ainsi, l'objectif de notre travail consisterait à présenter une synthèse bibliographique des travaux qui ont été réalisés au cours de ces dernières années sur l'élimination de chrome hexavalent que ce soit par adsorption ou par biosorption.

Notre travail est subdivisé en deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le chrome ainsi que ses propriétés chimiques et sa toxicité. A la fin du chapitre, nous allons exposer le processus d'adsorption et décrire son mécanisme ;
- Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI) par différentes techniques, d'une part, et, d'autre part, l'adsorption ainsi que la biosorption du chrome (VI) sur des matériaux naturels.



*Dans ce chapitre, nous allons présenter une synthèse bibliographique qui se compose de généralités sur le chrome (VI) ainsi qu'un rappel théorique sur l'adsorption.*

## I.1. Généralités sur le chrome

### I.1.1. Histoire de l'utilisation du chrome

Le nom **chrome** dérive du mot grec khroma, signifiant la "couleur" [5]. Il a été découvert en 1761 par Johan Gottlob Lehmann, près d'Ekaterinbourg, versant Sibérie de l'Oural, d'un minerai de couleur rouge orangé.

En 1765, un géologue russe, Pallace découvrit dans la mine de Beresov sur le versant Sibérien, un minerai d'une couleur rouge orangé qui fut appelé Crocoite, lorsqu'on eut reconnu qu'il renfermait du plomb on le nomma également plomb rouge.

En 1795, le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin étudia ce minerai dont il isola le plomb par l'action du carbonate de potassium et d'acides minéraux. En chauffant « l'acide de plomb rouge » ainsi obtenu (acide chromique  $\text{CrO}_3$ ) en présence de charbon, il découvrit un métal gris pâle qui réagissait avec le borax pour donner une perle verte [4, 6].



**Figure I.1** : Image représentant une photographie du chrome métallique [5].

Ces premières utilisations pour l'élaboration de pigments apparurent vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [7]. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement [8]. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et

régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes [7].

### I.1.2. Domaine d'utilisation du chrome

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Il est utilisé dans divers secteurs, principalement [9] :

- En milieu acide pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire ;
- Dans l'industrie des peintures comme pigments ou comme colorant ;
- En métallurgie pour améliorer la résistance à la corrosion et ajouter un fini brillant ;
- Dans l'industrie chimique comme catalyseur dans les synthèses organiques ;
- Dans l'industrie du pétrole, les industries agroalimentaires et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques ;
- Une autre utilisation importante du chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

### I.1.3. Abondance du chrome dans la nature

Le chrome est présent partout autour de nous : dans l'air, dans l'eau, dans les sols et aussi dans les organismes vivants. Il peut être détecté dans toutes les matières à des concentrations allant de moins de  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dans l'air à  $4 \text{ g}/\text{kg}$  dans les sols [10].

L'élément chrome (Cr) ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) et la crocité ( $\text{PbCrO}_4$ ) [11, 12].

Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), chromate de calcium ( $\text{CaCrO}_4$ ), le trioxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ), chromate de plomb ( $\text{PbCrO}_4$ ), le chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), le bichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), le chromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), le chromate de strontium ( $\text{SrCrO}_4$ ) et le chromate de zinc ( $\text{ZnCrO}_4$ ) [10].

On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40 % d'oxyde chromique ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux

consommateurs du chrome sont les États-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert [10].

#### I.1.4. Sources d'émission du chrome

Le chrome est présent dans l'environnement. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre. Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles et d'autres parts des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique [13].

##### I.1.4.1. Sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance [8] :

- **Altération et érosions des roches** : environ  $50 \cdot 10^3$  tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches.
- **Emission volcanique** : environ  $4 \cdot 10^3$  tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques. Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques [14].

##### I.1.4.2. Sources anthropiques

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  : la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales. Les principales sources d'émission du chrome sont [8] :

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

Les rejets anthropiques estimés, dans les différents compartiments de biosphère sont [13] :

- ✓ 30.10<sup>3</sup> tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère ;
- ✓ 900.10<sup>3</sup> tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.
- ✓ 140.10<sup>3</sup> tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface.

Ce rejet important du chrome d'origine anthropique dans les eaux de surface est assez problématique car ce compartiment de biosphère est très utilisé par l'homme. Par ailleurs, au cours de ces dernières années, dans de nombreux pays (France, Allemagne, etc.), les quantités de chrome rejetées dans le milieu naturel sont devenues fortement réglementées. L'Algérie est cependant très en retard dans ce domaine, notamment pour le traitement des rejets de tanneries. En effet, dans les effluents hydriques des tanneries, les teneurs en chrome représentées essentiellement par sa forme trivalente sont très importantes et d'environ 1,04 g/L [14].

### I.1.5. Propriétés chimique du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Il est dur et d'une couleur gris acier-argenté. Sa particularité est de résister à la corrosion et au ternissement. Il forme uniquement des liaisons de covalence [15]. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches) Fe(III) = 0,067 nm, Cr(III) = 0,061 nm, Cr(VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [16]. Le tableau suivant met en relief certaines de ses propriétés physico-chimiques.

**Tableau I : Propriétés physiques et chimiques du chrome [16].**

<b>Symboles chimiques</b>	Cr
<b>Aspect</b>	Métal blanc, brillant, dur et cassant
<b>Masse atomique</b>	51,996 u.m.a
<b>Numéros atomique</b>	24
<b>Point de fusion</b>	1863 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2672 °C
<b>Densité (20° C)</b>	7,14 g/cm <sup>3</sup>
<b>Volume atomique</b>	7,29 cm <sup>3</sup> /mole
<b>Minerai d'origine</b>	Le Chromite : minérale de fer et de chrome

Le chrome est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré ou dilué [17].

### I.1.6. Etats d'oxydation

L'isotope du chrome le plus abondant est le  $^{52}\text{Cr}$ . Comme les autres métaux de transition, il peut exister à différents états d'oxydation : de la forme métallique  $\text{Cr}(0)$  à  $\text{Cr}(\text{VI})$  ; la forme la plus oxydée. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement [10].

#### a. Chrome trivalent $\text{Cr}(\text{III})$

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes :  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .

Le  $\text{Cr}(\text{III})$  forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S, etc.) comme les acides aminés. Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du  $\text{Cr}(\text{III})$  dans les eaux. La présence, la concentration et la forme de  $\text{Cr}(\text{III})$  dans l'environnement dépendent de divers processus physiques : l'hydrolyse, les réactions redox et l'adsorption [16].

#### b. Chrome hexavalent $\text{Cr}(\text{VI})$

Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions. Le chrome hexavalent en solution aqueuse existe sous différentes formes dont la répartition dépend de l'acidité du milieu, de la nature de l'acide et de la concentration totale en chrome hexavalent [16].

### I.1.7. La toxicité du chrome

Le chrome présente une toxicité très élevée qui dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation [18, 19]. Le chrome hexavalent, du fait de

sa solubilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

### **I.1.7.1. Chez l'homme et les animaux**

À l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux. Il est associé au métabolisme du glucose par son action sur l'insuline et serait aussi impliqué dans le métabolisme des graisses. Le chrome métal (Cr) est biologiquement inerte. Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle [20].

Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu de chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable. La toxicité du chrome (VI) vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés de puissant oxydant. Une fois à l'intérieur de la cellule, le chrome (VI) se lie au glutathion et grâce au soufre présent dans cette molécule, il est réduit en chrome V puis en IV. Il est alors piégé à l'intérieur de la cellule. Le chrome réduit peut alors aller se lier à l'ADN du noyau et entraîne le pontage entre deux guanines de deux brins d'ADN. Ce pontage empêche le déroulement normal de la réplication [20].

Une relation entre l'exposition au chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outre que ses propriétés cancérigènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, irrite la peau et les yeux [21]. Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être : la dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et des fécondités [19].

### **I.1.7.2. Chez les micro-organismes**

Le chrome n'est pas un métal essentiel pour la croissance des micro-organismes même si certains auteurs ont affirmé le contraire [20]. La présence du métal chrome peut être tolérée par certains micro-organismes. Par contre, à de fortes concentrations, le chrome (VI) a des effets toxiques et mutagènes, 10 à 12 mg de chrome (VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol alors que les mêmes concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement. Le chrome a un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton [22].

### I.1.7.3. Chez les végétaux

Comme pour les micro-organismes, le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes. Sa toxicité vis-à-vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome par les végétaux mais seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante [22]. Mais une étude récente a montré que la jacinthe d'eau cultivée en milieu riche en chrome hexavalent était capable de le réduire au niveau de ses racines. Le Cr(III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres tissus comme les feuilles et le pétiole sous forme libre ou complexée avec des oxalates [20].

### I.1.8. Technique d'élimination du chrome (VI)

L'application par les industriels des restrictions fixant des teneurs limites pour les métaux lourds, dans les effluents liquides, a encouragé le développement de diverses techniques et méthodes pour pouvoir respecter ces limites imposées. Les principaux procédés sont : les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration et ultrafiltration), les procédés chimiques (coagulation-floculation, précipitation, complexation, extraction par solvant et échange d'ions), les procédés biologiques (bio-remédiation et bio-réduction) et les procédés d'adsorption.

#### I.1.8.1. Procédés membranaire

Les procédés membranaires sont de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière [8] :

- ✓ Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration ;
- ✓ Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse ;

✓ Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. Cette catégorie de procédés n'a jamais été testée pour l'élimination du chrome.

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très onéreux. De plus, ces procédés peuvent poser des problèmes comme [23] :

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

### I.1.8.2. Procédés chimique

#### a. Coagulation- floculation

Le processus de coagulation-floculation facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. On l'utilise dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration.

La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant.

La floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en micro floc et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocs. On peut rajouter un autre réactif appelé floculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de floc [24].

#### b. Précipitation

D'une façon générale, la précipitation consiste à la transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide tel que la filtration ou la sédimentation.

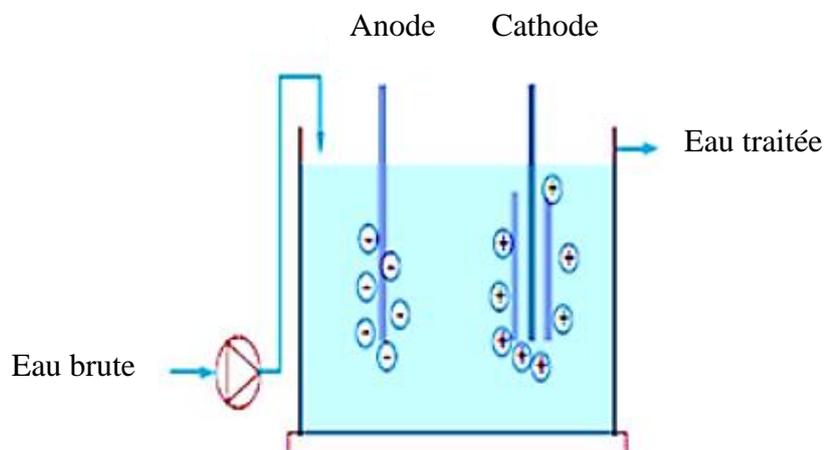
La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui se précipitent. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux CaO ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , NaOH et  $\text{NH}_4\text{OH}$  [25].

Concernant le chrome, La précipitation s'effectue en deux étapes [26] :

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

### c. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de stocker le métal sur une cathode par réduction. Cette méthode s'emploie surtout pour des effluents à fortes teneurs en métaux par l'application de courant. L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes [27].



*Figure I.2 : Schéma d'une cellule électrolytique simple [27].*

### d. Echange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles

appelés résines échangeuses d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact [28]. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation et déminéralisation [29].

Les traitements par échange d'ions présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile, mais ont pour inconvénient un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes traités sont importants et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé [30].

### e. Extraction liquide-liquide

Appelée également extraction par solvant, c'est un procédé qui sépare deux ou plusieurs constituants en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles. Généralement, on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour engendrer la phase extrait. La solution d'alimentation ayant perdu une quantité des solutés est connue sous le terme de phase raffinat. En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide est réalisée en deux opérations successives :

- Une mise en contact intime des deux liquides par agitation durant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation. Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération [31].

Un certain nombre d'extractants ont été utilisés pour l'extraction et l'élimination du chrome (VI) tels que le diéthyléther, l'isobutyl cétone, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butylphosphate (TBP), l'amine tertiaire (Alamine), l'amine quaternaire (Aliquat) et l'oxyde de phosphine (Cyanex). Le méthylviolet et le diantipyrylméthane ont été également utilisés pour extraire le chrome (VI) quantitativement [7].

## f. L'électrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  favorisent la formation de floccs. Ces groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ( $\text{M}(\text{OH})_n$ ) avec les ions métalliques ( $\text{M}^{n+}$ ) contenus dans une solution à traiter. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques. L'un des avantages de cette technique est un coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs [7].

### I.1.8.3. Procédés biologiques

#### a. Biosorption et Bioremédiation

Ce procédé est connu pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de biosorption. Plusieurs comme les algues, les moisissures, les microalgues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les lignocelluloses des déchets solides, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome [32].

Les avantages de ces procédés comparativement aux méthodes conventionnelles sont [32] :

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

#### b. Bio-réduction par les bactéries et les champignons

La première étude sur la réduction du chrome (VI) par une culture bactérienne a été décrite en 1977 par Romanenko et Korenkov [33]. Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses autres bactéries capables de réduire le chrome hexavalent [34] et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries réductrices de chrome pour le traitement des effluents liquides et plus récemment des sols pollués [35]. Le principal axe de

recherche pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réducteurs où se déroulerait une phase de réduction du Chrome (VI) par des bactéries immobilisées sur des surfaces, suivi d'une phase de décantation ou de filtration des précipités de chrome trivalent.

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessiter que peu de produits chimiques. L'inconvénient majeur réside dans l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants). De plus, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir compte de la complexité de sa matrice et sa diversité. La réduction directe du chrome (VI) par bactéries représente un mécanisme naturel potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés par du chrome [6].

### I.1.9. Critères environnementaux pour le chrome (VI) et quelques métaux lourds

L'organisation mondiale de la santé a rapporté les valeurs moyennes limites d'exposition aux quelques métaux lourds toxiques sur la consommation de deux litres d'eau potable dans la journée. Ces valeurs sont montrées dans le tableau I.2 [14].

*Tableau I.2 : Valeurs limites de concentration maximale en métaux lourds pour l'eau potable.*

Métal	Teneur ( $\mu\text{g}/\text{jour}$ )
Cadmium	1 – 10
Chrome	10 – 40
Nickel	10 – 20

Les normes algériennes de rejet devenant de plus en plus strictes et exigeantes, le décret N° 06-138 du 15 avril 2006 réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle. Lors de l'épuration des eaux usées, la concentration maximale en chrome permise est de 5 mg/L et de 10 mg/L pour les anciennes industries, ce qui rend nécessaire de trouver le meilleur procédé pour prévenir ou réduire ces produits à la source [14].

## I.2. Généralités sur l'adsorption

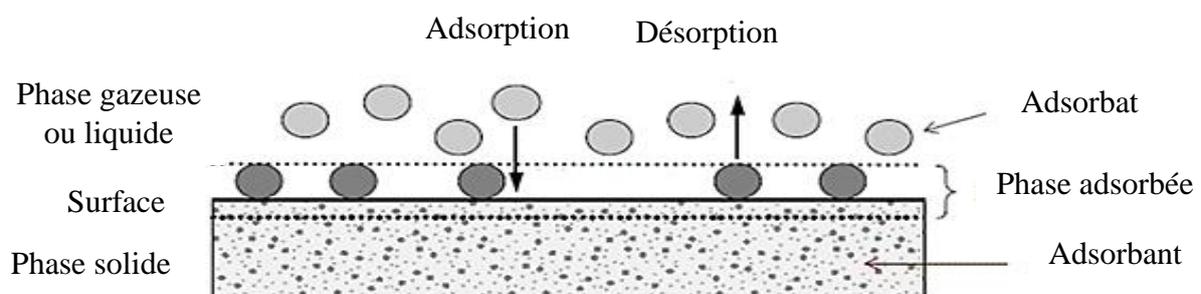
### I.2.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [36].

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. L'adsorption est utilisée aussi dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général l'adsorption physique car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes que sur les propriétés des particules en suspension [37].

### I.2.2. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Figure I.3) [34]. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est-à-dire la surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. L'adsorbat se dispose à l'interface suivant un arrangement bidimensionnel sans accroissement de la surface. L'adsorption a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [16].



*Figure I.3 : Phénomène d'adsorption [10].*

### I.2.3. Types d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue deux types : adsorption chimique et adsorption physique.

#### I.2.3.1. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [38, 39]. L'adsorption chimique se caractérise par [39, 40] :

- 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.

#### I.2.3.2. Adsorption physique (physisorption)

Pour ce type d'adsorption, la fixation des molécules ou d'ions sur la surface adsorbante polarisée se fait essentiellement par les forces d'attractions de types Van Der Waals. Il s'agit alors d'une adsorption non spécifique, qui donne lieu généralement à la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées [41]. Ce type d'adsorption se caractérise par [39, 40] :

- 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 ;
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.

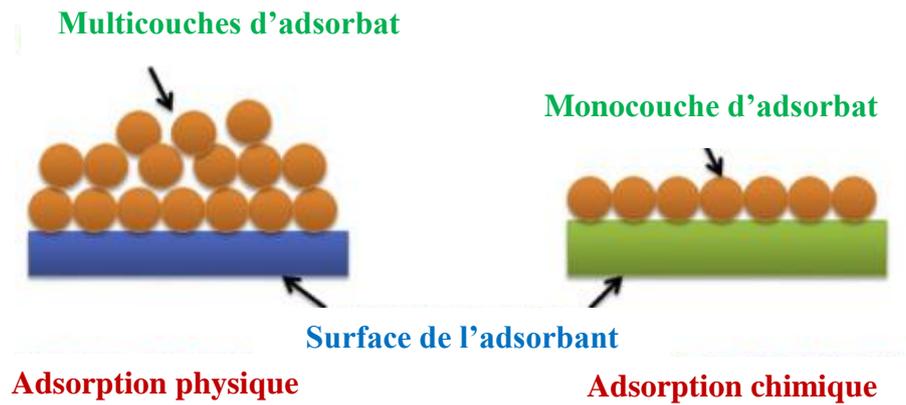


Figure I.4 : Schéma de l'adsorption physique et chimique [41].

Le tableau I.3 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.3 : Caractéristiques des deux types d'adsorption [42].

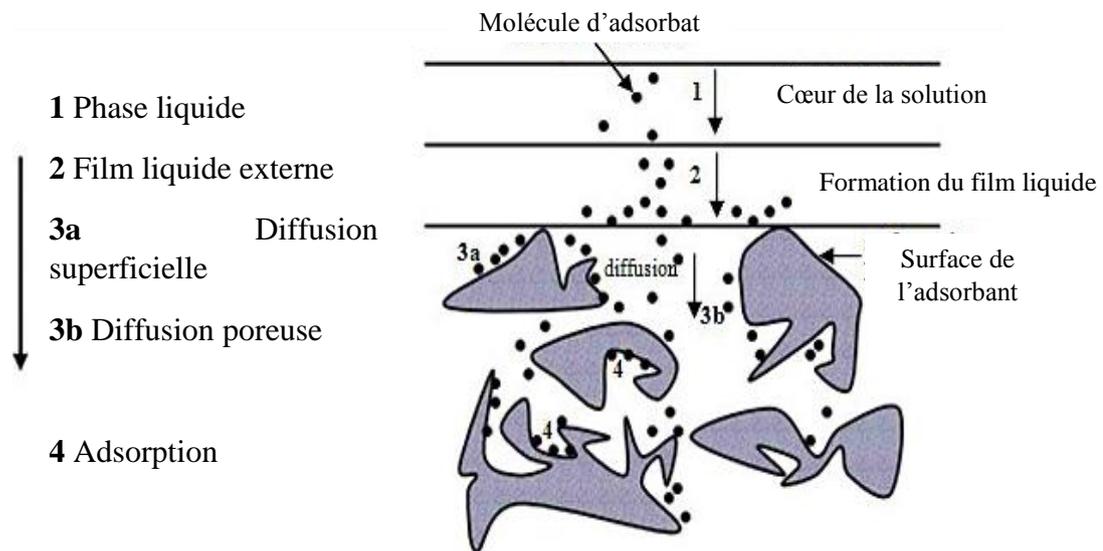
Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	10 Kcal/mol	200 Kcal/mol
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Type de liaison	Physique	Chimique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche
Cinétique	Rapide et réversible	Lente et irréversible

#### I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert de matière qui s'effectue entre l'adsorbat et l'adsorbant, il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure I.5) [43] :

1. diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle situés au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
2. diffusion extra-granulaire de la matière : transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains ;
3. transfert intra-granulaire de la matière : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs ;

4. réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure I.5** : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux [10].

### I.2.5. Isothermes d'adsorption

La connaissance des propriétés d'équilibre adsorbant-adsorbant permet de concevoir et de dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbant-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [44, 45]. La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (I.1)$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbant dans la phase liquide (mg/L),

$C_e$  : concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L),

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée (mg/g),

$x = (C_0 - C_e) \times V$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg),

$m$  : masse d'adsorbant (g),

$V$  : volume de la solution (L).

Giles et al. ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.6 illustre la forme de chaque type d'isothermes [46].

#### a. 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 [47].

#### b. Classe L

Les courbes de type L dites de Langmuir, présentent à faible concentration de l'adsorbat, 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. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Ces isothermes sont les plus fréquentes [48].

#### c. Classe H

Les isothermes de type H, dites de haute affinité, sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. 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 [47].

#### 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, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption [47].

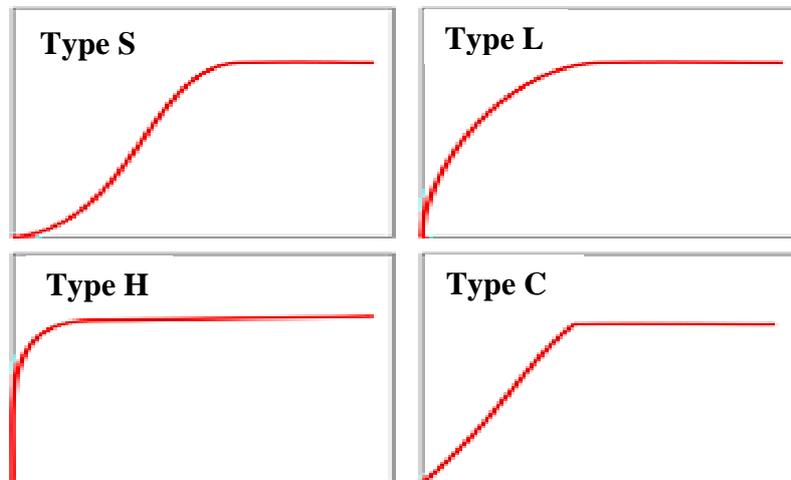
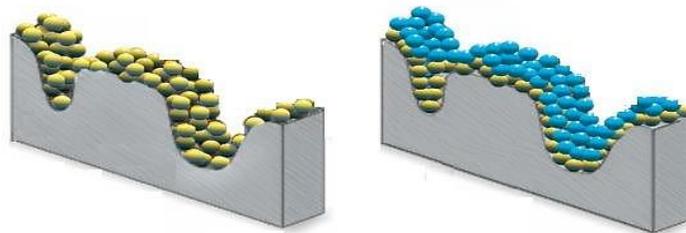


Figure 1.6 : Classification des isothermes d'adsorption [47].

### I.2.5.1. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Ce dernier a développé, pour l'adsorption en phase gazeuse, un modèle basé sur plusieurs hypothèses [49] :

- la molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et est indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules).



**Adsorption monocouche**

**Adsorption multicouches**

Figure 1.7 : Modèle d'adsorption en monocouche [49].

D'après Langmuir, le phénomène d'adsorption est considéré comme un processus dynamique.

Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté. L'équation de Langmuir est donnée par [50] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.2})$$

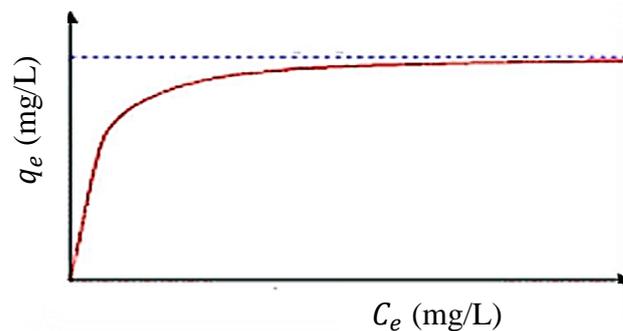
Avec :

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée en équilibre exprimé en (mg/g),

$q_m$  : quantité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g),

$K_L$  : constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir,  $K_L = \frac{K_{\text{adsorption}}}{K_{\text{désorption}}}$ .

L'isotherme de Langmuir est la courbe, à température constante, résultant de la représentation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de la concentration de la solution en soluté ( $C_e$ ).



**Figure I.8 :** Courbe illustrant le modèle de Langmuir [50].

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- ✓ Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [51] (forme I) :

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

- ✓ Selon la représentation de Weber [51] (forme II) :

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

Le tracé de  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$  permet de déterminer  $K_L$  et  $q_m$ .

### I.2.5.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz [8]. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$K_f$  : constante de la capacité d'adsorption relative de l'adsorbant (mg/g),

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

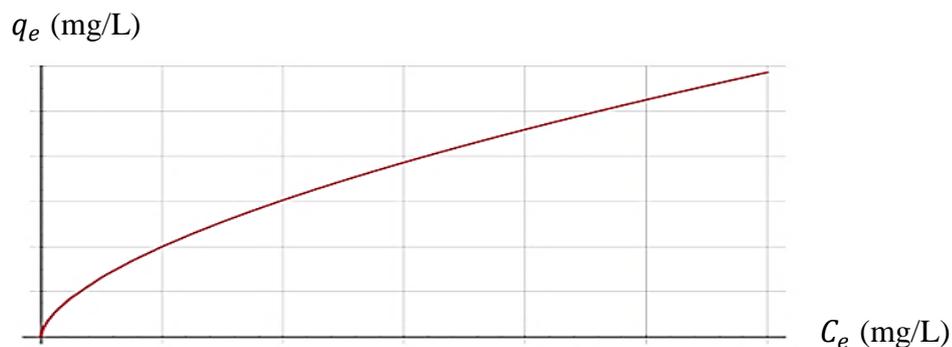
Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes [52] :

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant-adsorbat prise en compte ;
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich devient :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

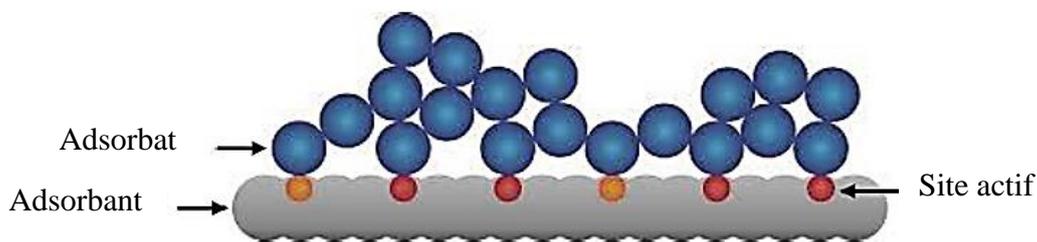
La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , l'ordonnée à l'origine représente  $\ln K_f$  et la pente ( $1/n$ ).



**Figure I.9** : Courbe illustrant le modèle de Freundlich [52].

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants :

- $1/n = 1$ , l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ , l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$ , l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).



**Figure I.10 :** Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [52].

### I.2.5.3. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Pour généraliser la théorie de Langmuir ; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration  $C_s$  de saturation [53]. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

$C$  : concentration au temps  $t$  (mg/L),

$q$  : quantité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g),

$q_m$  : quantité de rétention mono-moléculaire en (mg/g).

$K_B$ : constante de BET.

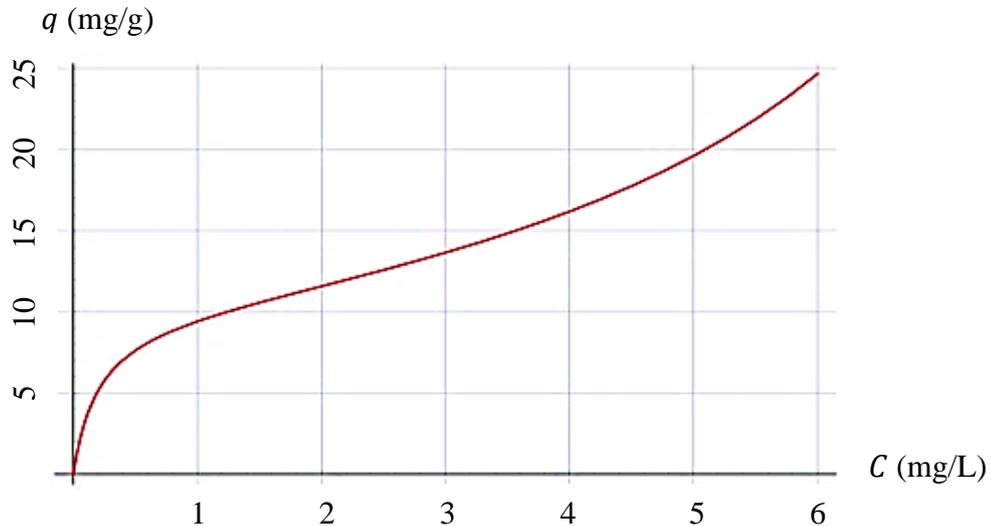


Figure I.11 : Courbe illustrant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [53].

#### I.2.5.4. Modèle de Dubinin – Radushkevich

L'isotherme de Dubinin – Radushkevich est un modèle empirique initialement conçu pour l'adsorption de vapeurs sous-critiques sur des solides microporeux suivant un mécanisme de remplissage des pores [53]. Il est généralement appliqué pour exprimer un mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Le modèle de Dubinin – Radushkevich est donné par l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_{DR} \left( RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (I.8)$$

Où  $K_{DR}$  est la constante d'adsorption de Dubinin – Radushkevich,  $Q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (mol/g),  $Q_{max}$  est la quantité adsorbée maximale à l'équilibre (mol/g),  $C_e$  est la concentration à l'équilibre (mol/L),  $R$  est la constante des gaz ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T$  est la température (K).

Le modèle de Dubinin – Radushkevich a été généralement appliqué pour distinguer l'adsorption physique et chimique en utilisant  $K_{DR}$  pour calculer l'énergie libre moyenne par molécule d'adsorbât  $E$ . Cette dernière correspond à l'énergie requise pour retirer une

molécule de sa position dans l'espace d'adsorption à l'infini et peut être calculée par la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (I.9)$$

Où  $E$  est l'énergie libre moyenne par molécule d'adsorbat ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### I.2.5.5. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant [54]. En outre, il suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme le laisse entendre l'équation de Freundlich. Le modèle de Temkin est souvent représenté par la relation suivante [54] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (I.10)$$

Avec :

$q_e$  : quantité d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre (mg/g).

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

$R$  : constante universelle des gaz parfaits ( $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ).

$T$  : température absolue (K).

$b_T$  : constante de l'isotherme de Temkin (J/mol)

$K_T$  : constante d'équilibre (L/mg).

### I.2.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimique entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [55]. Plusieurs facteurs influent sur la vitesse de fixation d'une molécule [14] :

- Cinétique de la réaction ;
- Diffusion dans les pores ;

- Gradient de température au sein de la particule et dans la couche externe ;
- Diffusion moléculaire dans la couche externe.

D'après Laats, la vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers la couche limite (première étape) et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape) [56].

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

### I.2.6.1. Modèle du pseudo premier ordre

En 1898 Lagergren a proposé un modèle d'ordre 1 [57], décrit l'adsorption dans un système solide-liquide. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à cet instant [16]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.11})$$

Tel que :

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

$q_t$  (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant  $t$ .

$K_1$  (mg/g.min) : constante de vitesse de Lagergren.

Après intégration de l'équation (I.11) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.12})$$

Le tracé de la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $K_1$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

### I.2.6.2. Modèle du pseudo second ordre

Dans l'objectif de s'approcher le plus possible du mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second ordre a été développé [58]. Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés

sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [58]. Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.13})$$

Tel que :

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

$q_t$  (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant  $t$ .

$K_2$  (mg/g.min) : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre.

L'intégration de l'équation (I.13) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.14})$$

Le tracé la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  permet de déterminer la constante  $K_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

### I.2.6.3. Modèle intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [59].

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c \quad (\text{I.15})$$

Où :  $K_d$  est la constante de vitesse (mg/(g.min<sup>1/2</sup>)) et  $c$  une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g). Plus la constante  $c$  est élevée, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes [60].

### I.2.7. Principaux facteurs influençant le phénomène d'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, parmi les plus importants nous citons [40, 60] :

### I.2.7.1. La température

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique.

### I.2.7.2. Nature de l'adsorbat

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

- **Solubilité** : la solubilité d'un adsorbat ou son affinité pour un solvant, joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [61] ;
- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [61] ;
- **Structure moléculaire de l'adsorbat** : plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Chose qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [61].

### I.2.7.3. Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé. Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit [62] :

- **La surface spécifique** : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m<sup>2</sup>/g, caractéristique d'une très forte microporosité ;
- **La nature physicochimique de la surface** : la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc. conditionnera la nature des liaisons adsorbant/adsorbat ;
- **La taille et la forme des particules** : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant ;
- **La densité des particules** : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption ;

- **La dureté et la résistance des particules** : elles n'influencent pas directement sur la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

#### I.2.7.4. Le pH

C'est un facteur principal pour la détermination de l'adsorption, généralement l'espèce acide s'adsorbe à faible pH, tandis que l'espèce basique s'adsorbe mieux à pH élevé [14]. Ward et al. ont constaté que le maximum d'adsorption se produit au point où le  $\text{pH} = \text{pK}_a$  pour chaque adsorbant [49].

#### I.2.7.5. Temps de contact

L'étude de l'effet du temps de contact sur le processus d'adsorption permet de déterminer le temps au bout duquel l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbant est atteint. Elle permet, par conséquent, d'évaluer la capacité d'adsorption de l'adsorbant dans certaines conditions. La longue durée de contact favorise l'adsorption et renforce la liaison entre le métal et la surface de l'adsorbant [16].

#### I.2.8. Étude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est accompagné par un échange thermique, soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption qui est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [63].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{I.16})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{I.17})$$

$$\ln K_C = R \Delta S^0 - RT \Delta H^0 \quad (\text{I.18})$$

Avec :

$$K_C = C_e \cdot C_0 - C_e \quad (\text{I.19})$$

$K_C$  : constante d'équilibre,

$\Delta G^0$  : enthalpie libre (Joule/ mole),

$\Delta H^0$  : enthalpie (Joule/mole),

$\Delta S^0$  : entropie (joule/mole.K),

$T$  : température absolue (K),

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat,

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat,

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K).

### I.2.9. Application de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [40] :

- 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 rapport à certains constituants du mélange.

#### a. Application de l'adsorption en phase gazeuse

L'adsorption en phase gazeuse se concrétise dans plusieurs applications telle que :

- Le séchage et purification d'air ou de gaz ;
- Le fonctionnement de mélange d'hydrocarbures ;
- La récupération des solvants volatils (benzène, acétone, etc.).

Dans ce cas, les adsorbants solides sont largement utilisés pour purifier les gaz de leurs impuretés. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de N. Zéliniski, qui a permis de sauver des milliers de vies humaines [37].

#### b. Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines : celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques. Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent [64] :

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- La dessiccation des produits organiques industriels.

### I.3. Conclusion

Le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation et sa toxicité dépend de sa forme chimique. Sous sa forme trivalente, le Cr(III) est un oligoélément essentiel. Il est assez répandu dans la nature et c'est sous cette forme que l'on retrouve le chrome dans l'alimentation. Le chrome hexavalent Cr(VI) est, en revanche, la forme la plus toxique. Sa solubilité dans l'eau lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Il représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa grande toxicité et de son potentiel cancérigène.

Face à ce préjudice environnemental, de nombreuses méthodes physico-chimiques sont utilisées pour éliminer les ions Cr(VI) dans les eaux, telles que l'adsorption. Plusieurs études se sont intéressées à l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur des charbons actifs commerciaux de différentes sources.

Cependant, la plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit. Par conséquent, la technique d'adsorption sur les supports biologiques assez disponible et bon marché peut être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement rentable.

**Chapitre II**



**Synthèse Bibliographique**



*Dans ce chapitre, un état de l'art des recherches sur l'application de différents moyens d'élimination du chrome hexavalent effectuées à ce jour sera présenté en vue d'établir une approche ordonnée du sujet traité.*

## II.1. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome VI. Nous citons ci-après quelques travaux réalisés.

**Zhao et al. [65]** ont choisi l'acide chlorhydrique comme modificateur pour activer l'Argile primitif d'Akadama (notée CA) et des expériences d'adsorption de Cr(VI) ont été réalisées en mode batch. Après activation par HCl, il a été démontré que la meilleure adsorption avait lieu entre pH 3 et 9, cependant elle diminuait à pH très acide ou alcalin. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit mieux les cinétiques d'adsorption avec un meilleur coefficient de corrélation  $R^2$  égale à 0,994. Les isothermes de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich se sont avérées les mieux adaptées ( $R^2 = 0,999$ ,  $R^2 = 0,993$ , respectivement) par rapport à celle de Langmuir, indiquant une adsorption hétérogène.

Les résultats obtenus ont aussi montré que les phénomènes dominants l'adsorption de Cr(VI) par CA étaient l'échange d'ions et l'attraction électrostatique plutôt qu'un processus de réduction. Cette étude a permis d'atteindre un pourcentage d'élimination de l'ordre de 98,9 % de Cr(VI) présents dans une eau usée de tannerie, ce qui fait de cette argile modifiée un adsorbant attrayant et concurrentiel dans la pratique.

L'adsorption du Cr(III) et Cr(VI) sur colonne à lit fixe par la pierre ponce, le charbon actif, les résines Chelex-100 et Lewatit MP 62 a été réalisée par **Fethiye et al. [66]**. L'influence de quelques paramètres opératoires à savoir le pH, les concentrations initiales en Cr(III) et en Cr(VI) et le volume de l'échantillon a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré que les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les mieux adaptés aux données d'équilibre. Aussi, les auteurs ont noté que l'élévation du débit influe sur la courbe de percée. La capacité maximale d'adsorption est enregistrée pour un débit de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ils ont trouvé que Lewatit MP 62 adsorbe le Cr(VI) et n'adsorbe pas le Cr(III), tandis que la pierre ponce et le charbon actif possédant un avantage majeur, un faible coût et une simple régénération par l'infiltration du matériau chargé.

**Mousavi et al. [67]** ont testé quelques procédés membranaires pour l'élimination du chrome (VI). D'après les résultats obtenus, il a été montré que les membranes d'osmose inverse rejettent facilement les formes ioniques du chrome à  $\text{pH} = 4$  avec un rendement d'élimination de 90 %. Cependant, les membranes de nanofiltration rejettent le chrome hexavalent à  $\text{pH} = 4$  atteignant un rendement d'élimination de 75 % et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40 % seulement au même  $\text{pH}$ .

**Chena et al.** ont utilisé l'électrodialyse pour l'élimination du  $\text{Cr(VI)}$  dans des rejets [68]. L'électrodialyse permet d'atteindre des pourcentages d'élimination du chrome de l'ordre de 45 % à un  $\text{pH}$  acide, une densité de courant fixé à  $30 \text{ mA.cm}^{-2}$ , un débit de  $10 \text{ mL.s}^{-1}$  et une surface membranaire de  $400 \text{ cm}^2$ .

**Senol** a étudié l'extraction du chrome (VI) dans une solution acide en présence de l'Alamine 336 (mélange d'amines tertiaires) et dans le xylène [69]. Il a pu montrer l'effet du volume à traiter mais aussi les proportions amine/acide, que plus le milieu est acide plus l'efficacité de l'extraction s'améliore et atteint une efficacité de 99,9 % pour une concentration initiale de chrome (VI) de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  dans un volume de 30 mL. Senol a aussi effectué une étude comparative entre l'Alamine 336 et l'Aliquate 336 (mélange d'amines quaternaires) sur l'efficacité de l'extraction de  $\text{Cr(VI)}$  dans un domaine de  $\text{pH}$  allant de 1 à 7. Les résultats obtenus ont montré que l'Aliquate 336 est plus efficace dans le domaine acide variant le  $\text{pH}$  de 2 à 6 avec 100 % du chrome (VI) extrait.

**Deputala** a étudié l'extraction du  $\text{Cr(VI)}$  par la tri-n-octyl amine dans différentes solutions d'acides minéraux [70]. Les résultats obtenus ont révélé que le chrome (VI) est extrait sous la forme  $\text{Cr}_3\text{OCl}^-$  en milieu  $\text{HCl}$  et sous la forme  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à partir d'autres acides minéraux. Il a également observé que le pourcentage d'extraction de  $\text{Cr(VI)}$  diminue tout en augmentant la concentration d'acide et ceci pour tous les acides minéraux, à l'exception de  $\text{HCl}$ . Cette diminution d'extraction du  $\text{Cr(VI)}$  peut être due à la modification de la composition des espèces extraites.

**Kozłowski et al. [71]** ont étudié l'extraction du chrome (VI) par des membranes liquides et ils ont indiqué que le transport du chrome (VI) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par la phase organique de la membrane constituée par l'extracteur tri-n-octylamine dissous dans le chloroforme, permet d'extraire 99 % du chrome (VI) dans une solution de concentration initiale de 1,0 jusqu'à 0,0028 ppm.

**Tenório et al. [72]** ont utilisé pour l'élimination du chrome (VI) les résines type Amberlite IR 120 (résine cationique acide forte), Amberlite IRA 420 (résine anionique base forte) et Amberlite IR 67RF (résine anionique base faible) à partir d'effluent industriel de platinage. Les résultats obtenus ont affirmé que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné ; composé de résine cationique « forte » et résine anionique « faible ». Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95 % qui reste valable que pour les solutions de faibles teneurs en chrome.

**Ölmez et al. [73]** ont étudié l'élimination du chrome (VI) par électrocoagulation. Les résultats obtenus ont montré que le pourcentage d'élimination de l'ordre de 100 % est enregistré à pH = 11, une intensité de courant de 7,4 A, une concentration de l'électrolyte NaCl de 33,6 mM et un temps de contact de 70 min. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode. Ces boues ne sont pas dangereuses mais restent gênantes pour l'environnement.

**Eary** a utilisé la précipitation électrochimique pour éliminer le chrome dans des eaux usées [74]. D'après les résultats enregistrés, les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99 % et la concentration de chrome résiduel est inférieure à 0,5 mg.L<sup>-1</sup>. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible. Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

## II.2. Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels

Ce procédé est connu pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de biosorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents. En effet, la biosorption des métaux lourds est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant la biomasse vivante (bactéries, levures, moisissures, algues marines, etc.) ou morte (plantes) et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands [75].

Les procédés de bioaccumulation (biosorption) ont d'autres avantages comparés aux méthodes conventionnelles [40] :

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

Plusieurs articles de synthèse et ouvrages de base traitant la biosorption des métaux ont été préparés et nous citons ci-dessous quelques articles publiés.

**Tan et al. [76]** ont étudié le pouvoir réducteur et le mécanisme d'élimination de Cr(VI) par une nouvelle bactérie « *Bacillus sp. CRB-B1* ». Leur étude a montré que le CRB-B1 pourrait réduire efficacement le Cr(VI), dans une large gamme de vitesse d'agitation (125 – 200 tr.min<sup>-1</sup>), de température (33 - 41 °C) et de pH (6 - 9). La coexistence des ions  $Cd^{2+}$  et  $NO_3^-$  a inhibé sa capacité de réduction du Cr(VI), tandis que  $Cu^{2+}$  a amélioré l'efficacité de sa réduction. De plus, *Bacillus sp. CRB-B1* pourrait réduire le Cr(VI) en utilisant le glucose et le fructose comme donneurs d'électrons. L'analyse de la microcaractérisation a confirmé la capacité de réduction et d'adsorption du Cr(VI) par *Bacillus sp. CRB-B1*. Ils ont indiqué d'après le résultat de la dégénérescence cellulaire que l'élimination du Cr(VI) était principalement une bioréduction plutôt qu'une biosorption. La suspension a eu un taux d'élimination du Cr(VI) de 68,5 %, ce qui est significativement plus élevé que celui des extraits sans cellules et des débris cellulaires ; indiquant que la réduction du Cr(VI) se produit principalement au niveau extracellulaire, et peut être par l'intermédiaire de la réductase extracellulaire. Le chrome réduit était principalement distribué dans la suspension extracellulaire, et une petite quantité était accumulée dans les cellules. Par conséquent, le *Bacillus sp. CRB-B1* est une bactérie très efficace pour réduire le Cr(VI).

**Mishra et al. [77]**, leur étude présente une analyse complète du potentiel de la bactérie « l'actinobactérie *Zhihengliuella sp. ISTPL4* » et de différents matériaux composites pour l'élimination du chrome hexavalent. L'analyse du génome de la souche a indiqué la présence de plusieurs oxydoréductases, dont le chromate réductase, le nitrate réductase, la thiorédoxine, le superoxyde dismutase et l'hydrogénase qui sont des autres gènes candidats importants. Le matériau biocomposite catalytique à base de calcite a été absorbé sur du biochar et avait la plus grande efficacité d'élimination du Cr(VI). Le principal mécanisme impliqué dans l'élimination du Cr(VI) par cette souche a été expliqué par le modèle de Langmuir ; à

l'équilibre, ils ont obtenu une capacité d'adsorption maximale de  $49 \pm 0,3$  mg/g. L'étude cinétique a montré que l'adsorption du Cr(VI) par cette souche suit le modèle du pseudo-second ordre ( $R^2 = 0,99$ ) (tableau II.1). Le test MTT a montré que ces bactéries réussissent à convertir le Cr(VI) toxique en une forme comparativement moins toxique comme le Cr(III).

**Tableau II.1 :** Constantes cinétiques selon les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de Cr(VI) [77].

$C_0$ (ppm)	Pseudo-premier ordre		Pseudo-deuxième ordre	
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>50</b>	0,52	0,93	0,04	0,99
<b>100</b>	9,77	0,75	0,02	0,99
<b>250</b>	1,00	0,89	0,17	0,98
<b>500</b>	0,97	0,90	0,009	0,99

L'étude de **Yang et al. [78]** était le premier rapport sur les Boues Granulaires Aérobie (AGS) algal-bactérien utilisées comme adsorbant pour l'élimination du Cr(VI). Des tests par lots ont révélé que l'élimination du Cr(VI) sur l'AGS algal-bactérien était fortement dépendante du pH et que la capacité maximale de biosorption du Cr(VI) de  $51 \text{ mg.g}^{-1}$  se produisait à  $\text{pH} = 2$ . Il a aussi été constaté que l'élimination du Cr(VI) par l'AGS algal-bactérien se faisait à la fois par des réactions de biosorption et de bioréduction, dans lesquelles quatre mécanismes, à savoir les interactions électrostatiques, l'échange d'ions, la complexation de la surface et la bioréduction étaient impliqués. En outre, les tests de désorption ont montré que 64 - 73 % du chrome adsorbé sur l'AGS algal-bactérien pouvait être récupéré par le  $\text{NaHCO}_3$ , et la plupart du chrome adsorbé était sous forme de Cr(III). Par rapport à l'AGS bactérien classique, l'AGS algal-bactérien a démontré une plus grande capacité de biosorption et une meilleure stabilité granulaire, ce qui implique que l'AGS algal-bactérien peut être plus potentiellement utilisé comme biomatériau d'élimination et de récupération du Cr(VI) pour le traitement des eaux usées contenant du Cr(VI).

L'élimination du Cr(VI) de la solution aqueuse par l'Aspergille noir (*Aspergillus Niger*) a été étudiée par **Mondal et al. [79]**. L'influence de différents paramètres expérimentaux tels

que : le pH initial, la dose d'adsorbant, la concentration initiale, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la température et leur effet combiné a été étudiée au moyen de la méthodologie des surfaces de réponse basé sur le plan d'expérience factoriel de Box-Behnken. Les valeurs optimisées de la concentration initiale du Cr(VI), de pH, de la dose d'adsorbant et du temps de contact étaient de 33,33 mg/L, 4,6, 1,0 g/L et 48,45 min, respectivement avec une capacité d'adsorption de 11,792 mg/g pour un long temps de percée et à pH = 2. Les données d'équilibre correspondent bien aux isothermes de Temkin et de Freundlich (tableau II.2). La biosorption du Cr(VI) a montré une cinétique de pseudo-second ordre (tableau II.3). L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été estimée à  $2,9.10^3$  kJ/mol. Les propriétés thermodynamiques de la biosorption du Cr(VI) ont été spontanées dans la nature. L'étude de la désorption a montré que près de 94 % du Cr(VI) adsorbé sur l'Aspergille noir pouvait être désorbé en utilisant l'EDTA à 0,5 M.

**Tableau II.2 :** Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption du Cr(VI) sur l'Aspergille noir [79].

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$ (mg.g <sup>-1</sup> (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
11,792	0,175	0,539	23,927.10 <sup>4</sup>	0,11	0,675

Isotherme de Temkin		
$A$ (L.g <sup>-1</sup> )	$B$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$R^2$
1,525	8.10 <sup>-4</sup>	0,812

**Tableau II.3 :** Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Cr(VI) sur l'Aspergille noir [79].

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
1,156	20,255	0,878	0,106	0,022	0,942

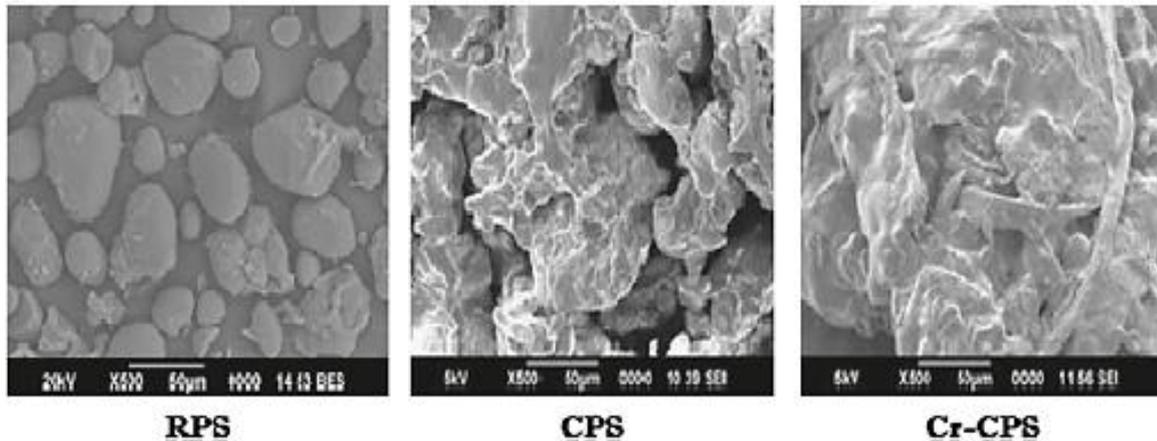
Modèle intra-particulaire		
<i>I</i>	<i>K<sub>d</sub></i> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	<i>R</i> <sup>2</sup>
298,36	4,119	0,306

**Ponce et al. [80]** ont étudié l'effet du pH de la solution sur la biosorption et la réduction du Cr(VI) par les plantes vivantes de *Salvinia minima* dans des conditions de pH stat (tamponné) et de pH shift (non tamponné). Les plantes ont été exposées à des concentrations en Cr(VI) de 0,5 et 20 mg/L pendant 7 jours dans des conditions contrôlées à pH 4,0, 6,0 et 7,6. Ils ont montré que la biosorption de Cr(VI) était significativement plus élevée dans l'acide que dans une solution non tamponnée. Ainsi, ils ont constaté que le pH des solutions contenant du Cr(VI) a été augmenté de manière significative pendant la croissance de *Salvinia*. Par contre, aucunes modifications du pH n'ont été observées dans des solutions non tamponnées sans Cr(VI). La réduction du Cr(VI) en Cr(III) a été sensiblement plus élevée à un pH plus faible. Les symptômes visuels des dommages induits par le Cr(VI) étaient moins évidents à un pH plus faible. Leur résultats ont montré que *S. minima* peut survivre et éliminer le Cr(VI) à des valeurs de pH faibles. Ces travaux indiquent que la sélection de macrophytes aquatiques appropriés pour une application potentielle de la phytoremédiation des métaux lourds nécessite une attention supplémentaire en ce qui concerne les interactions entre le métal, le pH de la solution et la performance des usines.

**Pillai et al. [81]** ont étudié la biosorption de Cr(VI) à partir d'une solution aqueuse de la féculé de pomme de terre modifiée par voie chimique. L'influence de divers paramètres agissant sur l'adsorption, à savoir le pH, le temps de contact, la dose d'adsorbant et la concentration initiale de Cr(VI) a été étudiée. Ils ont montré que les isothermes de Freundlich et de Redlich-Peterson avaient bien adapté la biosorption du Cr(VI) avec la féculé de pomme de terre modifiée chimiquement (tableau II.4). La cinétique de l'élimination du Cr(VI) à l'aide la féculé de pomme de terre chimiquement modifiée a été bien expliquée par le modèle cinétique pseudo-second ordre (tableau II.5). Les paramètres thermodynamiques ont également été évalués à partir des mesures de biosorption. Parmi les différents agents désorbants testés, 98,2 % de chrome a été récupéré avec 0,1 mol/L de NaOH.

L'image MEB de la féculé de pomme de terre brute (RPS), de la féculé de pomme de terre chimiquement modifiée (CPS) et de la féculé de pomme de terre traitée au Cr (Cr-CPS)

sont présentées sur la figure II.1. La morphologie de la surface de RPS est différente de celle de la CPS. Le RPS a moins de cavités que le CPS et présentant des pores plus petits et donc une plus grande surface spécifique. Le RPS a une structure plutôt granulaire alors que le CPS avait un aspect rigide et plié. L'image MEB de la CPS a clairement montré que le traitement à l'acide nitrique pourrait avoir davantage interaction à la surface que dans les espaces vides intercellulaires. Après la biosorption du Cr, les pores et les surfaces du biosorbant ont été recouverts et sont devenus lisses par l'adsorbat.



**Figure II.1 :** Image représente la féculé de pomme de terre crue (RPS), féculé de pomme de terre chimiquement modifiée (CPS) et pomme de terre traitée au Cr (Cr-CPS) [81].

**Tableau II.4 :** Paramètres des différentes isothermes et données de régression pour la biosorption de Cr(VI) sur CPS [81].

Isotherme de biosorption	Paramètres de l'isotherme		$R^2$
Langmuir	$q_m$	28,8	0,968
	$K_L$	0,076	
Freundlich	$K_f$	4,14	0,999
	$n$	0,442	
Redlich–Peterson	$K_R$	21,2	0,999
	$a$	4,48	
	$b$	0,58	
Dubinin–Radushkevich	$q$	21,8	0,8137
	$K$	$0,4597 \times 10^{-6}$	

**Tableau II.5 :** Les paramètres cinétiques calculés pour la biosorption du Cr(VI) à l'aide du CPS [81].

Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
0,69	0,039	0,98	4,90	0,135	1
0,97	0,039	0,99	9,52	0,096	1
1,03	0,034	0,98	17,54	0,16	1
3,65	0,043	0,96	25	0,033	0,99

**Tableau II.6 :** Quatre cycles de biosorption-désorption du Cr(VI) avec du NaOH 0,1 M [81].

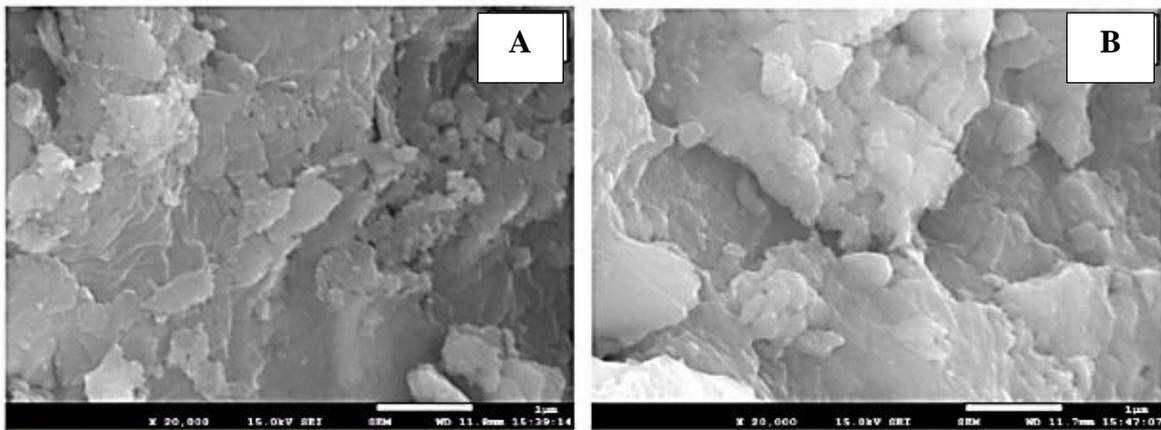
Cycles	Taux de Biosorption (%)	Taux de Désorption (%)
1	96,8	98,2
2	92,1	94,6
3	88,4	90,8
4	83,3	85,1

Le compost des boues d'une station d'épuration (biomasse) a été utilisé par **Chen et al.** [82] comme un nouveau biosorbant pour éliminer le chrome hexavalent de l'eau. L'analyse de la surface, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie et le point de charge nulle ont été appliquées pour étudier la microstructure, les compositions et les états de liaison chimique de l'adsorbant. L'effet du temps de contact, du dosage de la biomasse, de la vitesse d'agitation, du pH et des concentrations initiales de Cr(VI) et de Cr(III) ont également été réalisés. Le résultat du test de caractérisation montre la présence de groupements fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, carboxyle et amino. Le modèle cinétique de la réduction du Cr(VI) en Cr(III) couplée à l'adsorption s'adapte avec succès aux données cinétiques obtenues à différentes températures et décrit le profil cinétique du chrome total, hexavalent et trivalent.

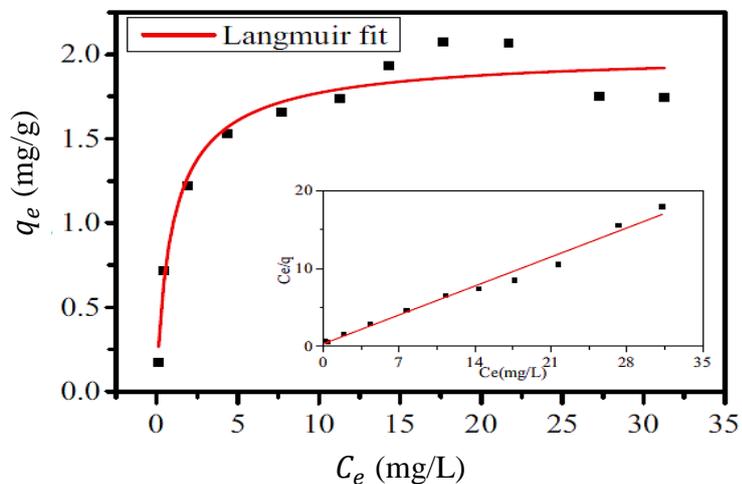
Les figures II.2 (A) et (B) représentent la morphologie de la surface de la biomasse avant et après biosorption, respectivement. On peut voir que la biomasse naturelle avant

biosorption a une structure irrégulière, anormale et complexe avec une certaine porosité. Le MEB montre clairement qu'elle est moins poreuse et plus uniforme après la biosorption du Cr(VI) (figure II.2 (B)).

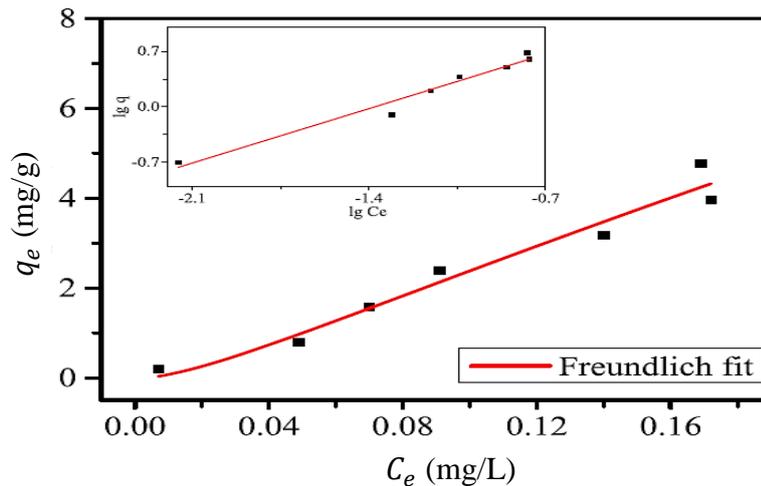
En conclusion, cette étude montre que ce biosorbant pourrait être utilisée comme un biosorbant potentiel pour l'élimination du chrome hexavalent des eaux usées.



*Figure II.2 : Analyse en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de compost des boues d'épuration. A. avant adsorption, B. après adsorption [82].*



*Figure II.3 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir [82].*



**Figure II.4 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich [82].

**Albadarin et al. [83]** ont étudié la biosorption d'un colorant azoïque, orange II (noté OII) et le chrome hexavalent toxique par une nouvelle pierre de masau modifié chimiquement (noté CMMS). Les effets du pH, du temps de contact, de la concentration initiale ( $C_0$ ) et de l'ordre de chargement sur les mécanismes de biosorption/réduction de l'OII et du Cr(VI) sur le CMMS ont été examinés en détail. Ils ont utilisé plusieurs techniques d'analyses pour caractériser les propriétés physico-chimiques du CMMS et de déterminer les mécanismes de biosorption. Les modèles pseudo-second ordres et d'oxydoréduction ont permis de prédire de manière adéquate la cinétique de la biosorption. La capacité maximale de biosorption ( $q_{max}$ ) de Langmuir pour l'OII a été estimée à 136,8 mg/g pour le colorant sur le système CMMS consécutif chargé de Cr(VI) à  $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ . Ils ont aussi montré que le  $q_{max}$  pour le système Cr(VI) s'est avéré être de 87,32 mg/g à la même concentration  $C_0$  (tableau II.7). Cela révèle que la biosorption de l'OII et du Cr(VI) se fait principalement par deux mécanismes différents, à savoir la liaison hydrogène et l'attraction électrostatique pour le colorant, et la réduction couplée à la biosorption pour le Cr(VI).

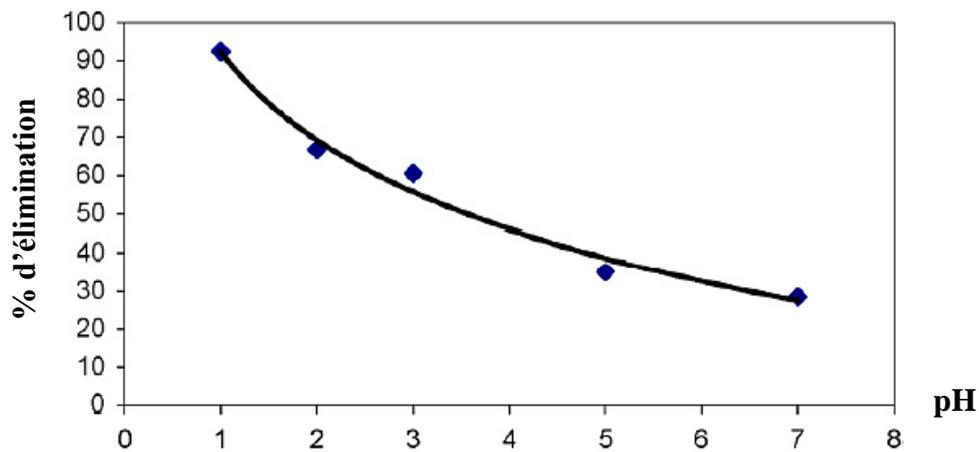
**Tableau II.7:** Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les processus de biosorption de l'OII et du Cr(VI) sur les CMMS de différents systèmes [83].

Système	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$K_f$	$R^2$
<b>Cr(VI) Uniquement</b>	87,32	0,066	0,978	0,320	17,57	0,988
<b>Cr(VI) Binaire</b>	66,99	0,082	0,923	0,249	18,45	0,847
<b>Cr(VI) sur OII-CMMS</b>	81,26	0,048	0,974	0,336	15,80	0,883
<b>OII Uniquement</b>	116,5	0,111	0,995	0,325	26,82	0,943
<b>OII Binaire</b>	129,2	0,165	0,967	0,335	32,47	0,925
<b>OII sur Cr(VI)-CMMS</b>	136,8	0,125	0,942	0,341	31,39	0,845

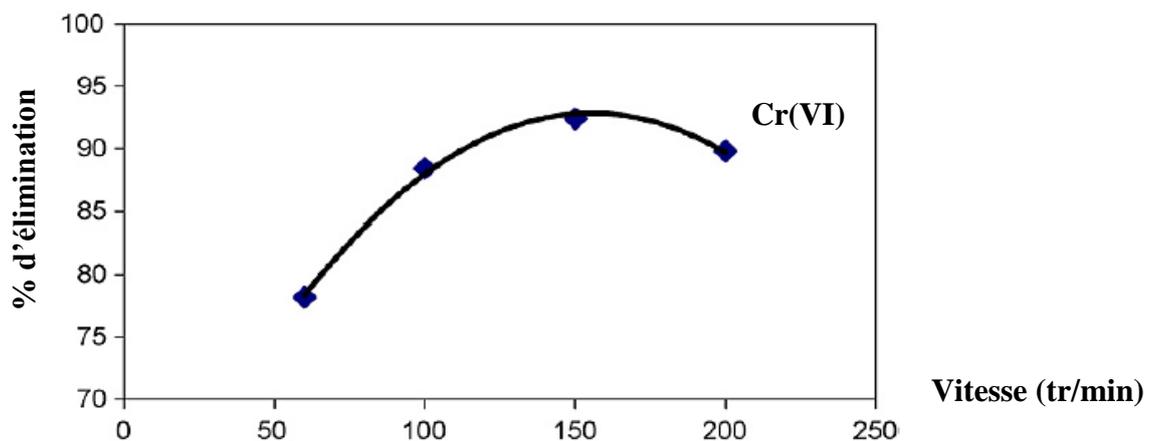
Ertugay et al. [84] ont utilisé l'élimination du Cr(VI) par l'Agaricus bisporus (une espèce de champignon). L'effet de la vitesse d'agitation, de la concentration de la biomasse, de la concentration initiale en ions métalliques et du pH initial sur le rendement de la biosorption de Cr(VI) a été déterminé et l'adéquation des données de biosorption pour les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir a également été étudiée. Les conditions optimales de biosorption se sont avérées être le pH = 1 (figure II.5),  $C_0 = 50$  mg/L,  $m = 10$  g/L, vitesse d'agitation = 150 tr/min (figure II.6) et  $T = 20$  °C, respectivement. Leurs expériences ont montré que la biosorption des ions Cr(VI) sur la biomasse d'A. bisporus convenait mieux au modèle d'adsorption de Freundlich qu'au modèle d'adsorption de Langmuir (tableau II.8). Les coefficients de corrélation pour le modèle cinétique du second ordre obtenu se sont avérés être de 0,999 pour toutes les concentrations. Ils ont indiqué que le système de biosorption étudié appartient au modèle cinétique du second-ordre.

**Tableau II.8 :** Paramètres du modèle pour la biosorption du Cr(VI) sur *A. bisporus* à différentes températures [84].

Température (°C)	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$K_f$	$R^2$
20	8,00	0,07	0,99	0,32	1,79	0,97
30	11,28	0,05	0,99	0,33	2,18	0,98
40	13,79	0,09	0,75	0,28	4,37	0,73



**Figure II.5 :** Effet du pH initial sur la biosorption du Cr(VI) par *A. bisporus* [84].



**Figure II.6 :** Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du Cr(VI) [84].

**Mekonnen et al. [85]** ont utilisé les biomasses disponibles localement obtenues à partir de graines de noyaux d'avocats (AKS), de sciure de *Juniperus procera* (JPS) et de pelures de papaye (PP) ont été étudiées comme adsorbants pour l'élimination du Cr(VI). L'étude a utilisé une méthode par lots pour étudier l'efficacité des adsorbants. Les paramètres qui influencent l'adsorption tels que : le pH, la dose d'adsorbant, la concentration initiale de Cr(VI), le temps de contact et la température ont été étudiés. Les paramètres optimaux pour l'adsorption de 5 mg/L de Cr(VI) étaient les suivants : pH : 1, dose d'adsorbant : 0,5 g, temps de contact : 160 min et température : 313 K. Les données à l'équilibre ont été adaptées au mieux au modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich. Les résultats des modèles cinétiques ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre était bien corrélé aux données expérimentales. Les résultats des paramètres thermodynamiques ont montré que le processus d'adsorption est réalisable. Les valeurs positives du changement d'entropie suggèrent un caractère aléatoire accru aux interfaces solide-liquide pendant l'adsorption. L'efficacité des adsorbants pour l'élimination du chrome dans des échantillons réels a également été examinée et il a été constaté qu'ils éliminaient le chrome des eaux usées.

**Elavarasan et al. [86]** ont utilisé la poudre de *Chondrus crispus* comme adsorbant pour l'élimination des ions chromes d'une solution aqueuse. Les études d'équilibre sont systématiquement réalisées dans un procédé discontinu, couvrant divers paramètres opératoires tels que le temps de contact, la granulométrie et le dosage de l'adsorbant, la concentration initiale en ions chrome et le pH de la solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption est maximale à pH = 3.

**Emine et al. [87]** ont testé la capacité des déchets de l'usine d'huile d'olive (WPOOF) à éliminer le chrome (VI) d'une solution aqueuse. Les tests ont été réalisés par lots et sur colonne. Divers paramètres thermodynamiques, tels que les degrés  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  ont été calculés. La thermodynamique de l'ion chrome(VI) sur le système WPOOF indique la nature spontanée et endothermique du processus. La capacité du WPOOF à adsorber le chrome(VI) dans une colonne à lit fixe a également été étudiée. L'effet des paramètres de fonctionnement tels que le débit et la concentration d'ions métalliques à l'entrée sur les caractéristiques de biosorption du WPOOF a été étudié. Le plus long temps de percée et le maximum d'adsorption du Cr(VI) sont obtenus à pH = 2,0. Les quantités totales adsorbées, les absorptions à l'équilibre et les pourcentages d'élimination totale du chrome(VI) liés aux volumes d'effluents ont été déterminés en évaluant les courbes de percée obtenues à différents

débites et différentes concentrations de chrome (VI) en entrée de l'adsorbant. Les données ont confirmé que la quantité totale de chrome(VI) adsorbé et l'adsorption de chrome(VI) à l'équilibre diminuaient avec l'augmentation du débit et augmentaient avec l'augmentation de la concentration de chrome (VI) à l'entrée. Le modèle Adams-Bohart a été utilisé pour analyser les données expérimentales et les paramètres du modèle ont également été évalués.

**Parinda et al. [88]** ont fait l'étude de l'adsorption du Cr(VI) à partir des rejets de l'industrie galvanoplastique par les fibres de noix de coco sur une série de deux colonnes à lit fixe. L'effet des paramètres tels que le débit d'alimentation et la hauteur du lit fixe a été examiné. Les résultats montrent que le volume de percée augmente avec la diminution du débit d'alimentation et l'élévation de la hauteur de lit, ceci est dû à l'augmentation du temps de contact du lit de la colonne. Ces auteurs ont également appliqué le modèle de Thomas et ils ont obtenu une capacité maximale de fixation du chrome (VI) de 201,47 mg/L pour une hauteur de 60 cm et un débit de 10 mL/min. A la fin de l'adsorption, la régénération est atteinte à 67 % dans 3 cycles avec une solution acide HNO<sub>3</sub> à 2 M.

L'étude des performances de la coque d'amande sur l'élimination simultanée des ions Cr et Cu(II) des effluents de tannerie a été réalisée par **Yahya et al.** dans une colonne à lit fixe à l'échelle du laboratoire [89]. La caractérisation de la coque d'amande a été examinée à l'aide du MEB (Microscope Electronique à Balayage) et de la FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier). L'analyse FTIR de la coque d'amande a révélé l'existence de groupes fonctionnels hydroxyle, carbonyle et aliphatique responsables de l'adsorption des ions métalliques. La courbe de percée a été essentiellement utilisée pour étudier l'efficacité du système d'adsorption en lit fixe avec la coque d'amande. Il a été observé que la courbe de percée est fonction du débit, des concentrations initiales de métal et de la hauteur du garnissage. L'efficacité d'adsorption de la colonne augmente avec l'augmentation de la concentration de l'effluent, tandis que la hauteur du lit diminue avec l'augmentation du débit. Les paramètres de la colonne analysés ont indiqué l'efficacité de la colonne à un débit de 3,0 mL/min, une hauteur de lit de 7,0 cm et des concentrations de 67,5 mg/L et 7,0 mg/L pour les ions Cr et Cu(II) respectivement. L'élimination proportionnelle des ions Cu(II) et Cr aux valeurs optimales était de 70,0 et 65,9 % avec des capacités d'adsorption de 2,39 et 21,92 mg/g, respectivement. La cinétique d'adsorption de la colonne a été suffisamment définie avec les modèles de Thomas et Yoon-Nelson. Les paramètres du modèle, tels que le coefficient de transfert de masse et les paramètres cinétiques, ont été déterminés. La comparaison entre les courbes de percée expérimentale et les courbes de percée déterminées à

l'aide des modèles de Thomas et Yoon-Nelson donne des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) importants indiquant un ajustement satisfaisant pour les deux métaux.

**Low et al. [90]** ont montré que la capacité d'élimination du Cr(VI) sur la coque de riz à partir d'une solution provenant des rejets des usines de galvanoplastie et du revêtement du bois, n'est pas influencée par la variation de débit d'alimentation à cause de la cinétique rapide d'adsorption qui a été estimée à 30 min. D'autre part, ils ont remarqué que la hauteur du lit fixe influe sur la capacité de fixation. La présence de certains ions tels que  $SO_4^{2-}$  présente une compétitivité pour les ions Cr(VI). Ils ont appliqué plusieurs modèles tels que le BDST qui est la forme modifiée de Bohart et Adams. Les résultats montrent que le temps varie linéairement avec la hauteur du lit. Ils ont fait une régénération par une solution de NaOH dans laquelle l'efficacité de l'adsorbant est maintenue durant cinq cycles.

**Baral et al. [91]** ont mené une étude sur l'élimination du Cr(VI) d'une solution aqueuse à travers une colonne à lit fixe sur le charbon activé thermiquement d'une plante de Cucullata Salvinia. Ils ont examiné la capacité d'adsorption de la colonne à lit fixe en fonction de différents paramètres tels que le débit d'alimentation, la concentration initiale en Cr(VI) et la hauteur de lit fixe. Quatre modèles cinétiques différents, tels que Adams-Bohart, Bed Depth Service Time (BDST), Thomas et Yoon-Nelson ont d'abord été appliqués aux données expérimentales pour prédire la courbe de percée et déterminer les paramètres caractéristiques de la colonne utilisées dans le but de concevoir une colonne à grande échelle. Différentes méthodes statistiques telles que la somme du carré de l'erreur (SCE), la somme des erreurs absolue (SAE), l'erreur relative moyenne (ARE), l'erreur standard relative moyenne (ARS) et le coefficient de régression ont été appliquées pour évaluer les caractéristiques importantes et uniques des paramètres expérimentaux et prévus dans les modèles respectifs afin de déterminer la meilleure adéquation. La stabilité des performances de l'adsorbant a été testée par des études d'adsorption-désorption en continu.

L'élimination du Cr(VI) d'une solution aqueuse par une technique d'adsorption discontinue utilisant différents adsorbants à faible coût a été étudiée par **Bhattacharaya et al. [92]**. Des adsorbants tels que les boues activées - un déchet de l'industrie sidérurgique -, les cendres de coques de riz, l'alumine activée, la terre à foulon, les cendres volantes, la sciure et l'écorce de margousier ont été utilisés pour déterminer l'efficacité de l'adsorption. L'influence du pH, du type et de la concentration de l'adsorbant, de la concentration initiale en Cr(VI) et du temps de contact sur la sélectivité et la sensibilité du processus d'élimination a été étudiée.

Il a été constaté que le processus d'adsorption dépendait fortement du pH. La gamme de pH optimale pour l'adsorption du Cr(VI) se situe entre 2 et 3. Des études cinétiques ont été réalisées en vue de comprendre les étapes du processus d'adsorption et la cinétique de la vitesse d'adsorption du Cr(VI) a été mieux adaptée avec le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich étaient applicables au processus d'adsorption et leurs constantes ont été évaluées. La constante d'équilibre thermodynamique et l'énergie libre de Gibbs ont été déterminées pour chaque système. La capacité d'adsorption ( $q_{max}$ ) calculée à partir de l'isotherme de Langmuir et de la valeur de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) obtenue pour les différents adsorbants a montré que la boue activée était la plus efficace parmi les adsorbants sélectionnés pour l'élimination du Cr(VI) de la solution aqueuse. Les efficacités d'adsorption des cendres de coques de riz et de l'alumine activée étaient également comparables à celles des boues activées.

**Monika et al. [93]** ont étudié l'adsorption du Cr(VI) sur la fleur de tournesol préparé par deux manières, tournesol préparé par ébullition puis séché et l'autre traité avec le formaldéhyde. Les tests d'adsorption effectués sur les deux adsorbants ont enregistré une capacité maximale à pH = 2 et pas une grande différence dans la capacité d'adsorption pour les deux adsorbants 81,7 % et 76,5 %. Ils ont constaté lors de cette étude, que ce type d'adsorbant est efficace dans le traitement des eaux pour les petites industries à faible concentration du Cr(VI) en mode batch.

**Ncibi et al.** ont étudié, dans une optique d'optimisation, l'influence de quelques paramètres clés sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par une biomasse marine très disponible et bon marché, *Posidonia oceanica L.*, et ce, à partir de solutions aqueuses artificiellement polluées [94]. Les résultats obtenus ont montré qu'un maximum de biosorption de chrome (VI) a été obtenu pour un pH = 2. La capacité de biosorption semble être optimisée par une augmentation de la température, de la quantité de biosorbant et de la concentration initiale. De plus, l'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption étudié est un phénomène favorable, endothermique et spontané.

L'étude de la remédiation des eaux chargées en chrome hexavalent par des biomasses d'*Halopteris scoparia* (Ochrophyta, Phaeophyceae) a été réalisée par **Belattmania et al. [95]**. Plusieurs expérimentations ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres opératoires régulant les rendements d'élimination de ce polluant (pH, dosage de la biomasse, temps de contact et concentration initial en métal). D'après les résultats obtenus, l'efficacité d'élimination du

chrome (VI) est importante aux faibles valeurs de pH entre 1 et 2. L'étude de la cinétique montre que la vitesse d'élimination du chrome (VI) est très rapide avec un pourcentage d'élimination du chrome (VI) d'environ 90 % dans les premières minutes de contact avant d'atteindre l'équilibre à 15 min. D'autre part, les résultats obtenus révèlent une capacité très élevée d'élimination du chrome de l'ordre de 85 à 100 % pour des concentrations en chrome allant jusqu'à 250 mg/L et avec des rendements d'élimination supérieurs à 40 % pour les concentrations dépassant les 300 mg/L.

**Kebir** a étudié l'élimination du Cr(VI) par biosorption sur la sauge [96]. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés et les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du Cr(VI) dépend essentiellement du pH, de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale. Dans les conditions optimales, le taux d'élimination du Cr (VI) est de l'ordre de 100 % pour une concentration initiale de 25 mg/L. Les données cinétiques ont été examinées en utilisant le modèle du pseudo-deuxième ordre et les paramètres thermodynamiques ont été évalués en appliquant l'équation de Van't Hoff. L'étude thermodynamique a indiqué que l'adsorption est spontanée et endothermique.



La contamination des sources d'alimentation en eau par les métaux lourds peut affecter de façon dangereuse la santé publique et l'environnement. Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration. Ils peuvent être distingués des autres polluants, car ils ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants.

Parmi ceux-ci, on cite le chrome qui est, à l'état de trace, un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. Le chrome métal (Cr) est biologiquement inerte. Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain.

Ainsi, le chrome est introduit dans l'environnement, d'une part, par l'activité géologique et, d'autre part, par les industries, dont les tanneries. Dans certains pays, ces dernières contribuent significativement à la contamination de l'environnement. Pour cette raison, les gouvernements imposent à ce type d'industries des normes strictes à respecter. Par conséquent, d'importants investissements ont été consentis dans le but de développer différentes méthodes d'élimination et de récupération de ce métal présents dans les effluents. Elles sont basées sur la précipitation chimique, l'échange ionique, l'osmose inverse, le traitement électrochimique, ou des procédés membranaires. L'application de ces processus est souvent limitée en raison de contraintes techniques ou économiques. Les procédés d'adsorption ont prouvé leurs efficacités pour l'élimination des métaux lourds.

Actuellement, les matériaux biologiques sont largement employés et qui peuvent être efficacement utilisés comme adsorbants pour la rétention de nombreux polluants. Ils sont disponibles, moins coûteux, et ont montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant la biomasse vivante (bactéries, levures, moisissures, algues marines, etc.) ou morte (plantes) et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands.

Ce travail a pour but l'étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur différentes plantes. En première partie, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application et également les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique. Ensuite, nous avons cité les différents procédés d'élimination du Cr(VI) tels que les procédés membranaires, les procédés chimiques, les

procédés biologiques et l'adsorption qui a été présentée en détail en rappelant les types d'adsorption, le mécanisme, les facteurs influençant l'adsorption ainsi que son domaine d'application. Les isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) et les cinétiques (Lagergren, pseudo-seconde ordre et diffusion intra-particulaire) ont également été appliquées pour décrire ce phénomène.

La deuxième décrit certains travaux réalisés dans ce domaine et qui sont rapportés dans la littérature.



***Références Bibliographiques***

- [1]: Leinekugel-Le-Cocq D., Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, (2005).
- [2]: Hannat K., Belaid D., Adsorption du chrome VI par les microsphères à base de polyéther sulfone modifiées par l'Aliquat-336, Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2017).
- [3]: Bounaceur A., Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2015).
- [4]: Ayral C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [5]: Amer D., Boucherguine B., Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée, Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2017).
- [6]: Lahkale R., Sadik R., Sabbar E., Elimination du chrome trivalent d'un rejet de tannerie par un hydroxyde double lamellaire calciné, Journal of Materials and Environmental Science 5 (S2) (2014) 2403-2408.
- [7]: Trifi I. M, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université de Tunis, (2012).
- [8]: Nordine N., Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbés, (2018).
- [9]: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Asbestos (Draft). U.S. Public Health Service. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia, (1989).
- [10]: Aziri S., Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2018).
- [11]: Shupak S. I, The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems, Environmental Health Perspectives 92 (1991) 7-11.
- [12]: Williams J. H, Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles, (1988).
- [13]: Alloway B. J., Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils, In Alloway B. (eds) Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution, (2013).

- [14]: Kebir M., Élimination du chrome hexavalent par adsorption sur un matériau cellulosique, Mémoire de Magister. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, (2009).
- [15]: Alloway B. J, Heavy metals in soils. Second edition, Blackie Academic and Professional, London (1995) 368.
- [16]: INERIS. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés, DRC-14-136881-07003A (2014) 104.
- [17]: Chiffolleau J. F, Le Chrome en milieu marin. Ifremer N°8, France, (1994).
- [18]: Chromium National Academy of Sciences, Washington, DC, (1974), 155.
- [19]: Benbakhti S., Nedjar H., Adsorption du chrome sur la marne argileuse en solution aqueuse, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2019).
- [20]: Desjardin V., Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué, Thèse de Doctorat, École doctorale de Chimie de Lyon (2002).
- [21]: Kapoor A., Viraraghavan T., Cullimore D. R., Removal of heavy metal using the fungus *aspergillus niger*, *Bioresource Technology* 70 (1999) 59-104.
- [22]: Fourest E., Définition et caractéristique des métaux lourds, Article, Institut numérique des recherches scientifiques, (1993).
- [23]: Bouzaiane. S, Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, (2005).
- [24]: Inglezakis V., Grigoropoulou H., Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *Journal of Hazardous Materials* 10 (2004) 37.
- [25]: Ababsa A., Élimination des métaux lourds par Ultrafiltration : Étude expérimentale de l'ultrafiltration, Thèse de Doctorat, Université de Souk-Ahras, (2013).
- [26]: Sun J. M., Li R., Huang J. C., Optimum pHs for Cr (VI) co-removal with nucleated Cu (II) precipitation in continuous-flow fluidised metal strippers, *Water SA* 33 (2007) 1.
- [27]: Bensaha S., Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2018).
- [28]: Koller E., Aide-mémoire Génie chimique, 2<sup>ème</sup> Edition DUNOD, Avril (2005) 364-366.
- [29]: Bayer E, Lewatit, (1992).

- [30]: Seriba A., Décontamination des électrolytes pollués par procédé électromembranaire, Mémoire de Magister, Ecole Militaire Polytechnique de Bordj el Bahri, (2012).
- [31]: Cote G., Extraction liquide-liquide – Présentation générale, J2760 v2, (2017).
- [32]: Camargo A. O, Okeke B. C, Bento F. M, Frankenberger W. T, Biorem. J. 8 (2004) 23-30.
- [33]: Romanenko V., Korenkov V., A pure culture of bacterial cells assimilating chromates and bichromates as hydrogen acceptors when grown under anacrobic conditions. Microbiology 46 (1977) 414-417.
- [34]: Gvozdiak I., Mogilevich N. F., Rylskii A. F., Grishchenko. N. I., Mikrobiologiya 55 (1986) 962- 965.
- [35]: Losi M. E., Amrhien C., Frankenberger W. T., Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil, Environmental Toxicology and Chemistry 13 (1994) 1727-1735.
- [36]: Bouziane N., du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2007).
- [37]: Yahiaoui N., Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [38]: Slasli A., Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, (2002).
- [39]: Couderc G., Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les charbons microporeux et poreux, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, (2002).
- [40]: Sedira N., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, (2013).
- [41]: Mechrafi E., Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc, (2002).
- [42]: Hemati M., INP, ENSIACET A7, l'adsorption industrielle.
- [43]: Garmia D., Synthèse et caractérisation de montmorillonit modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université de Sétif 1, (2014).
- [44]: EL-Geundi M. S., Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, Water Research 25 (1991) 271-273.

- [45]: Desjardins R., Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> Edition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, (1990).
- [46]: Giles C. H, Smith D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 3.
- [47]: Gherbi N., Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2008).
- [48]: Nait Merzoug N., Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, (2014).
- [49]: Abdelli N., Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (2012).
- [50]: Cechinel M. A. P., De Souza S. M., De Souza A. A., Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone, *Journal of Cleaner Production* 10 (2013) 1-8.
- [51]: Mohan D., Singh K. P., Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research* 36 (2002) 2304-2318.
- [52]: Safa M., Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université de Mascara, (2016).
- [53]: Lamri N., Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- [54]: Djelloul C., Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [55]: Hammache F., Modélisation et optimisation du procédés d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2006).
- [56]: De Laat J., Contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur le charbon actif en grains, Interactions entre le processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (1988).
- [57]: Bellir K, Lehocine M. B, Meniai A. H, Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment* 20 (2013) 5035-5048.

- [58]: Ho Y. S., McKay G., A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection* 76 (4) (1998) 332-340.
- [59]: Manole C. C., Procédé AD-OX d'élimination de polluant organiques, non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- [60]: Mekaoui M., Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo-dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc, (2001).
- [61]: Koesukwiwat U., Jayanta S., Leepipatpiboon N., Solid-phase extraction for multiresidue determination of sulfonamides, tetracyclines and pyrimethamine in Bovine's milk, *Journal of Chromatography A* 1149 (2007) 102-111.
- [62]: Kessoum M., Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2016).
- [63]: Makhoukhi B., Modification de la bentonite par divers sels organiques- application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2008).
- [64]: Chittour C. E., Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide solide, (2008) 415-17.
- [65]: Zhao Y., Qi W., Chen G., Ji M., Zhang Z., Behavior of Cr(VI) removal from waste water by adsorption onto HCl activated Akadama clay, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 50 (2015) 190–197.
- [66]: Gode F., Mora E., Column study on the adsorption of Cr(III) and Cr(VI) using pumice, Yarikkaya brown coal, Chelex-100 and Lewatit MP 62, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1981-1991.
- [67]: Mousavi Rad S. A., Mirbagheri R., Mohammadi T., Using Reverse Osmosis Membrane for Chromium Removal from Aqueous Solution, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 57 (2009) 348 –352.
- [68]: Chena S. S., Lib C. W., Hsua H. D., Leeb P. C., Changa Y. M., Yanga C. H., *Journal of Hazardous Materials* 161(2–3) (2009) 1075–1080.

- [69]: Senol A., Amine extraction of chromium (VI) from aqueous acidic solutions, *Separation and Purification Technology* 36 (2004) 63–75.
- [70]: Deputala. C, Gregory. J.G., *Society of Chemical Industry, The Hague* (1971) 638–655.
- [71]: Kozłowski C., Walkowiak W., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research* 36 (2002) 4870-4876.
- [72]: Tenório. J., Espinosa. D., Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins, *Waste management* 21 (2001) 637-642.
- [73]: Ölmez. T, The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2–3) (2009) 1371–1378.
- [74]: Eary. L. E, Davis. A, Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume, *Applied Geochemistry* 22 (2007) 357-369.
- [75]: Sancey B., Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, (2011).
- [76]: Tan H., Wang C., Zeng G., Luo Y., Li H., Xu H., Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain, *Journal of Hazardous Materials* 386 (2020) 121628.
- [77]: Mishra A., Gupta B., Kumar N., Singh R., Varma A., Thakur I. S., Synthesis of calcite-based bio-composite biochar for enhanced biosorption and detoxification of chromium Cr (VI) by *Zhihengliuella* sp. ISTPL4, *Bioresource Technology* 307 (2020) 123262.
- [78]: Yang X., Zhao Z., Yu Y., Shimizu K., Zhang Z., Lei Z., Lee D. J., Enhanced biosorption of Cr(VI) from synthetic wastewater using algalbacterial aerobic granular sludge: Batch experiments, kinetics and mechanisms, *Separation and Purification Technology* 251 (2020) 117323.
- [79]: Mondal N. K., Samanta A., Dutta S., Chatteraj S., Optimization of Cr(VI) biosorption onto *Aspergillus niger* using 3-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies, *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology* 15 (2017) 151–160.
- [80]: Ponce S. C., Prado C., Pagano E., Prado F. E., Rosa M., Effect of solution pH on the dynamic of biosorption of Cr(VI) by living plants of *Salvinia minima*, *Ecological Engineering* 74 (2015) 33–41.

- [81]: Pillai S. S., Mullassery M. D., Fernandez N. B., Girija N., Geetha P., Mathew K., Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 92 (2013) 199–205.
- [82]: Chen H., Dou J., Xu H., Removal of Cr (VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: Reduction to Cr (III) and biosorption, *Applied Surface Science* 425 (2017) 728–735.
- [83]: Albadarin A. B., Solomon S., Kurniawan T. A., CMangwandi H., Walker G., Single simultaneous and consecutive biosorption of Cr(VI) and Orange II onto chemically modified masau stones, *Journal of Environmental Management* 204 (2017) 365–374.
- [84]: Ertugay N., Bayhan Y. K., Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 432–439.
- [85]: Mekonnen E., Yitbarek M., Soreta T. R., Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr (VI) onto Some Selected Local Adsorbents, *South African Journal of Chemistry* 68 (2015) 45–52.
- [86]: Elavarasan A., Nandhakumar V., Ravi B., Equilibrium and kinetic studies of adsorption system of chromium ions from aqueous solution using chondrus crispus activated carbon, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7(4) (2015) 992-999.
- [87]: Emine M., Ysar N., Murat D., adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies, *Journal of Hazardous materials B* 138 (2006) 142-151.
- [88]: Parinda S., Paitip T., Woranan N., Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith, *Journal of Hazardous Materials* 160(1) (2008) 56-62.
- [89]: Yahya M. D., Abubakar H., Obayomi K. S., Iyaka Y. A., Suleiman B., Simultaneous and continuous biosorption of Cr and Cu(II) ions from industrial tannery effluent using almond shell in a fixed bed column, *Results in Engineering* 6 (2020) 100113.
- [90]: Low K. S., Lee C. K., Ng A. Y., Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls, short communication, *Bioresource technology* 68 (1999) 205-208.
- [91]: Baral S., Das N., Ranmulu T. S., Ramulu S., Sahoo S. K., Das S.N., Roy Chaudhury G., Removal of Cr(VI) by thermally actifd weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials* 161(2009) 1427-1435.

[92]: Bhattacharaya A. K., Naiya T. K., Mandal S. N., Das S. K., Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, chemical engineering Journal 137(2008) 529-541.

[93]: Monika J., Garg V. K., Kadirvelu K., Chromium(VI) removal from aqueous system using Helianthus annuus (Sunflower) stem waste, Journal of Hazardous Materials 162 (2008) 365-372.

[94]: Ncibi M. C, Mahjoub B., Seffen M., Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile, Revue des Sciences de l'Eau 21 (2008) 441–449.

[95]: Belattmania Z., Zrid R., Reani A., Tahiri S., Eddaoui A., Loukili H., Mokhtari M., El Gharmali A., Zarrouk A., Bentiss F., Sabour B., Phycoremediation of hexavalent chromium in simulated wastewater by *Halopteris scoparia* (Linnaeus) Sauvageau (Ochrophyta, Phaeophyceae), Journal of Materials and Environmental Science 6 (8) (2015) 2229-2238.

[96]: Kebir M., Procédés hybrides associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, (2015).

## Résumé

Le chrome est l'un des métaux les plus largement utilisés dans l'industrie. Aujourd'hui, suite au non-respect ou à l'insuffisance des lois en vigueur ou à des accidents, un grand nombre de sites et d'anciens sites industriels sont pollués par du chrome. La forme hexavalente, que l'on retrouve dans les rejets industriels, est considérée parmi les polluants les plus solubles dans l'eau et les plus toxiques à cause de leurs propriétés cancérogènes. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. La réduction du chrome (VI) en chrome (III) permet de limiter sa mobilité et sa toxicité et ainsi de réduire les impacts écotoxicologiques potentiels. Le sol, pollué ou non, contient une microflore abondante qui peut dans certains cas métaboliser les substances polluantes et ainsi réduire le caractère toxique de certains composés. De plus en plus de travaux de recherche tentent d'exploiter ce phénomène de « dépollution naturelle » afin de mettre au point des procédés de traitement biologique des rejets pollués. Ces procédés pourraient être utilisés en complément des procédés physicochimiques, thermiques et électrochimiques déjà existants.

*Mots clés* : Chrome, mobilité, toxicité, traitement biologique, sol pollué.

## Abstract

Chromium is one of the most widely used metals in industry. Today, as a result of non-compliance or inadequacy of the laws in vigor or accidents, a large number of sites and former industrial sites are polluted by chromium. The hexavalent form, which is found in industrial discharges, is considered among the most water-soluble and toxic pollutants because of its carcinogenic properties. This solubility gives it great mobility in ecosystems. The reduction of chromium (VI) to chromium (III) limits its mobility and toxicity and thus reduces potential ecotoxicological impacts. Soil, whether polluted or not, contains an abundant microflora that can in some cases pollutant metabolism substances and thus reduce the toxicity of certain compounds. More and more research work is attempting to exploit this phenomenon of "natural depollution" in order to develop biological treatment processes for polluted discharges. These processes could be used in addition to existing physicochemical, thermal and electrochemical processes.

*Keywords*: Chromium, mobility, toxicity, biological treatment, polluted soil.

## ملخص

يعتبر الكروم أحد أكثر المعادن استخدامًا في الصناعة. اليوم، نتيجة لعدم الامتثال أو عدم كفاية القوانين القائمة أو الحوادث، فإن عددًا كبيرًا من المواقع والمواقع الصناعية السابقة ملوثة بالكروم. يعتبر الشكل السداسي التكافؤ، الموجود في التصريفات الصناعية، من أكثر الملوثات قابلية للذوبان في الماء وأكثرها سمية بسبب خصائصها المسببة للسرطان. تمنحه هذه القابلية للذوبان قدرة كبيرة على الحركة في النظم البيئية. إن اختزال الكروم (VI) إلى الكروم (III) يجعل من الممكن الحد من حركته وسميته وبالتالي تقليل التأثيرات السمية البيئية المحتملة. تحتوي التربة، سواء كانت ملوثة أم غير ملوثة، على نباتات دقيقة وفيرة يمكنها في بعض الحالات استقلاب المواد الملوثة وبالتالي تقليل الطبيعة السامة لمركبات معينة. المزيد والمزيد من الأبحاث تحاول استغلال ظاهرة "إزالة التلوث الطبيعي" من أجل تطوير عمليات المعالجة البيولوجية للنفايات الملوثة. يمكن استخدام هذه العمليات بالإضافة إلى العمليات الفيزيائية والكيميائية والحرارية والكهروكيميائية الموجودة بالفعل.

*الكلمات المفتاحية* : الكروم، التنقل، السمية، المعالجة البيولوجية، التربة الملوثة.