

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

Mémoire

Présenté par

CHENANE Adel

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique



<p>ÉLIMINATION DU CHROME HEXAVALENT PAR DES ADSORBANTS NATURELS</p>
--

Examiné par le jury composé de :

M. ZIANI S.	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme IGGUI K.	MCB	IT, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrant
M. AOUDJIT F.	MCB	UAMO, Bouira	Co-Encadrant

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier **DIEU**, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, l'intelligence et la patience afin d'accomplir ce travail.

Mes sincères remerciements vont à tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la conception de ce mémoire.

En Premier lieu, je tiens à exprimer mes remerciements et mes reconnaissances, les plus distingués, envers mes encadrants **Mme ZAABAR Aïda** et **M. AOUDJIT Farid** qui ont dirigé ce travail, pour leurs soutiens, leurs disponibilités tout au long de la réalisation de ce mémoire, leurs qualités humaines et pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer et leurs soutiens sans faille qui m'ont permis de faire ce travail dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier vivement les **membres de jury** d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et suggestions.

Je remercie également :

- L'ensemble des **enseignants** ayant contribué à ma bonne formation.
- Tous les **amis** et les **camarades** de la promotion 2019/2020 pour leur sympathie.

Enfin, je remercie ma **chère famille** qui par sa prière et ses encouragements, j'ai pu surmonter tous les obstacles.

Dédicaces

A Dieu le tout puissant de m'avoir donné santé : physique et morale,

A mes très chers parents qui ont beaucoup sacrifié pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui,

A mes frères,

A toute ma famille,

A l'âme de ma grand-mère, qui m'a élevée, éduquée, conseillée dès ma plus tendre enfance : je lui suis redevable à tous les égards, sa disparition me laisse inconsolable !...

A tous mes amis (es) pour leurs soutiens psychologiques,

A toutes celles et à tous ceux qui m'ont apporté leur aide pour la réalisation de ce travail,

QUE DIEU PROTEGE ET GARDE TOUT

LE MONDE EN BONNE SANTÉ

INCHA ALLAH

Adel

Table Des Matières



<i>Liste des symboles & des abréviations.....</i>	<i>I</i>
<i>Liste des équations.....</i>	<i>III</i>
<i>Liste des figures & des tableaux.....</i>	<i>IV</i>

<i>Introduction Générale</i>	<i>1</i>
------------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités Sur Le Chrome

I.1 Histoire de l'utilisation du chrome	4
I.2 Domaines d'application du chrome	5
I.3 Abondance du chrome dans la nature	5
I.4 Présentation du chrome.....	6
I.5 Sources d'émission du chrome	7
I.5.1 Sources naturelles.....	7
I.5.2 Sources anthropiques.....	7
I.6 Propriétés du chrome	8
I.7 Etats d'oxydation du chrome	9
I.8 Toxicité du chrome	9
I.8.1 Chez les microorganismes.....	9
I.8.2 Chez les végétaux.....	10
I.8.3 Chez les hommes et les animaux.....	10
I.9 Présence dans l'environnement.....	11
I.9.1 Répartition dans les roches et les sols	11
I.9.2 Répartition dans l'eau.....	11
I.9.3 Répartition dans l'atmosphère.....	12
I.10 Techniques d'élimination du chrome (VI)	12
I.10.1 Procédés membranaires.....	12
I.10.2 Procédés chimiques	13
a. Coagulation-floculation	13
b. Précipitation	13
c. Electrolyse.....	14
d. Echange d'ions.....	14
I.10.3 Procédés biologiques.....	15
a. Bio-réduction par les bactéries et les champignons	15



b. Bio-sorption et Bio-remédiation	15
I.11 Conclusion	16
I.12 Références Bibliographiques	17

Chapitre II : Généralités Sur L'adsorption

II.1 Introduction	20
II.2 Définition de l'adsorption.....	20
II.3 Type d'adsorption.....	21
II.3.1 Adsorption physique ou physisorption	21
II.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption	21
II.3.3 Comparaison entre les deux types d'adsorption	22
II.4 Description du mécanisme d'adsorption	23
II.5 Facteurs influents sur l'adsorption.....	24
II.5.1 pH.....	24
II.5.2 Température	24
II.5.3 Nature de l'adsorbant.....	24
II.5.4 Nature de l'adsorbat.....	24
II.5.5 Concentration des substances à adsorber	25
II.5.6 Temps de contact	25
II.5.7 Solubilité.....	25
II.5.8 Polarité.....	25
II.6 Modèles d'adsorption	25
II.6.1 Modèle de Langmuir.....	28
II.6.2 Isotherme de Freundlich	30
II.6.3 La théorie de BET.....	32
II.6.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	33
II.6.5 Isotherme de Temkin	34
II.7 Cinétique d'adsorption	35
II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre.....	35
II.7.2 Modèle du pseudo-second ordre	36
II.8 Etude thermodynamique de l'adsorption.....	36
I.9 Description de quelques matériaux adsorbants.....	38
II.9.1 Charbons actifs.....	39



II.9.2 Zéolithes.....	39
II.9.3 Gels de silice	40
II.9.4 Alumines activées	40
II.9.5 Propriétés	41
II.10 Domaines d'application de l'adsorption.....	41
II.11 Conclusion	42
II.12 Références Bibliographiques	43

Chapitre III : Synthèse Des Travaux Réalisés Sur L'Élimination du Chrome VI

III.1 Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI) par adsorption.....	48
III.2 Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome par biosorption.....	55
III.3 Références Bibliographiques.....	73
 <i>Conclusion Générale</i>	 76



Liste

Des Symboles

&

Des Abréviations

Liste des Symboles

$1/n$	Intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface	
B	Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface	
β	Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption par mole d'adsorbant	$\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2}$
C	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant t	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
C_0	Concentration initiale en soluté dans la solution	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
C_e	Concentration en soluté à l'équilibre (finale) dans la solution	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
C_e	Concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
C_e	Concentrations à l'équilibre dans la solution	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
C_{ads_e}	Concentrations du soluté adsorbé à l'équilibre	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
ΔG^0	Energie libre de Gibbs	Joule/mole
ΔH^0	Enthalpie	Joule/mole
ΔS^0	Entropie	joule/mole.K
E_a	Energie libre	$\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ε	Potentiel de Polanyi	
K_1	Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo premier ordre	$\text{mg/g} \cdot \text{min}$
K_2	Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre	$\text{mg/g} \cdot \text{min}$
K_C	Constante de distribution de l'adsorption à l'équilibre	$\text{mg/g} \cdot \text{min}$
K_L	Constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption	L/mg
K_T et b	Constantes d'isotherme de Temkin	
K_f	Constantes de Freundlich	mg/g
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 maximale d'adsorption du solide	mg/g
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t	mg/g
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J/mol} \cdot \text{K}$
R_L	Facteur de séparation	
T	Température absolue	$^{\circ}\text{K}$
t	Temps	min
V	Volume de la solution	L
x	Masse de soluté adsorbée	mg



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.

MET : Microscopie Electronique à Transmission.

METHR : Microscope Electronique à Transmission à Haute Résolution.

pH : Potentiel d'hydrogène.

pH_{PCN} : Point de Charge Nulle.

PED : Pays En Développement.

ppm : Partie Par Million en $mg.L^{-1}$.

u.m.a : Unité de Masse Atomique.

XPS : Spectrométrie Photoélectronique X.



Liste

Des Equations

$$M^{n+} + nOH^{-} \rightarrow M(OH)_n \quad (I.1)$$

$$x = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (II.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (II.2)$$

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

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

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (II.6)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (II.7)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (II.8)$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C}{C_0}\right)\right]} \quad (II.9)$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (II.10)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (II.11)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (II.12)$$

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2} \beta} \quad (II.13)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (II.14)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad (II.15)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (II.16)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (II.17)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (II.18)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (II.19)$$

$$K_C = \frac{C_{ads_e}}{C_e} \quad (II.20)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (II.21)$$

$$\ln K_C = R \Delta S^0 - RT \Delta H^0 \quad (II.22)$$

$$K_C = C_e \cdot C_0 - C_e \quad (II.23)$$

$$K_C = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (II.24)$$



Liste
Des Figures
&
Des Tableaux

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités Sur Le Chrome

Figure I.1 Image représentant une photographie du chrome métallique.....	4
Figure I.2 (A) Cristaux de chrome extrêmement pur et (B) le chrome	6
Figure I.3 Classification périodique des éléments	8
Figure I.4 Schéma d'une cellule électrolytique simple	14

Chapitre II : Généralités Sur L'adsorption

Figure II.1 Représentation des forces intermoléculaires	21
Figure II.2 Schéma de l'adsorption physique (a) et chimique (b)	22
Figure II.3 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (adsorbant) 1 - diffusion externe ; 2 - diffusion interne (dans les pores) et 3 - adsorption.....	23
Figure II.4 Les principes types d'isothermes d'adsorption	27
Figure II.5 Modèle d'adsorption en monocouche	28
Figure II.6 Courbe illustrant le modèle de Langmuir	29
Figure II.7 Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	31
Figure II.8 Courbe illustrant le modèle de Freundlich.....	31
Figure II.9 Modèle d'adsorption selon BET	33
Figure II.10 Illustration du profil d'adsorption dans les types multicouches (a) et monocouche (b)	35
Figure II.11 Illustration du profil d'adsorption dans l'adsorbant poreux.....	38
Figure II.12 Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif.....	39
Figure II.13 Structure élémentaire des zéolithes	40

Chapitre III : Synthèse Des Travaux Réalisés Sur Le Chrome

Figure III.1 Résumé graphique du procédé	50
Figure III.2 Méthode de préparation des deux matériaux $Fe_3O_4@POSS$ chargés en soufre.51	
Figure III.3 Images METHR de goethite naturelle (a) et de goethite calcinée à 200 °C (b) , 300 °C (c) , 400 °C (d) et 500 °C (e)	52



Figure III.4 (a) MEB d'UFB ; (b) MEB d'UFB-PPy ; (c) EDX d'UFB ; (d) EDX d'UFB-PPy ; (e) Spectres FTIR d'UFB, d'UFB-PPy et d'UFB-PPy-Cr ; (f) ATG d'UFB et d'UFB-PPy.....	53
Figure III.5 Résumé graphique du procédé	57
Figure III.6 Images MEB de déchets de thé (a) avant et (b) après adsorption de Cr(VI), spectres EDX de déchets de thé (c) avant et (d) après adsorption de Cr(VI)	58
Figure III.7 Résumé graphique du procédé	60
Figure III.8 Analyse MEB de la morphologie de FWAC/Fe.....	61
Figure III.9 Observation au MEB de <i>Parapedobacter sp. ISTM3</i> cultivé 1% de glucose (P/V) à (a) 0 h et (b) 72 h. (c) Observation au MEB d'EPS purifié extrait de <i>Parapedobacter sp.</i> ..	67
Figure III.10 Résumé graphique du procédé	68
Figure III.11 Analyse en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de compost des boues d'épuration. A. avant adsorption, B. après adsorption.....	68
Figure III.12 Images MEB de l'AADB (a), de la MAADB (b), de la MAADB-Cr (c) Analyses MEB-EDX de l'AADB (d), de MAADB (e) et de MAADB-Cr (f)	70
Figure III.13 Résumé graphique du procédé	71

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Propriétés physico-chimiques du chrome	9
Tableau II.1 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	22
Tableau II.2 Quelques propriétés physiques de certains adsorbants	41
Tableau III.1 Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur la palygorskite	55
Tableau III.2 Langmuir, Freundlich et paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Cr ⁶⁺ sur FWAC/Fe	61
Tableau III.3 Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption du Cr(VI) sur l' <i>Aspergille noir</i>	65
Tableau III.4 Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Cr(VI) sur l' <i>Aspergille noir</i>	65
Tableau III.5 Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour la biosorption du Cr(VI) sur EPS de <i>Parapedobacter sp. ISTM3</i>	67



Introduction Générale



Avec le développement socio-économique, la production de déchets devient de plus en plus croissante dans le monde. En effet, la gestion de ces déchets reste un des principaux problèmes dans les Pays En Développement (PED). La quantité de déchets municipaux est en constante augmentation en raison de l'explosion démographique et de l'urbanisation [1]. Parmi ces déchets, ceux qui sont biodégradables sont transformés par la nature. Par contre, ceux qui ne le sont pas ou le sont difficilement, s'accumulent dans la nature et la polluent.

L'industrie fait partie des principales sources de pollution des milieux aquatiques par les composés chimiques toxiques tels que les polluants organiques (dérivés aromatiques, pesticides, hydrocarbures, etc.), les nitrates ou encore les métaux lourds (Cr, Pb, Cd, Hg, etc.). Le chrome est l'un des métaux les plus exploités dans l'industrie. Il est principalement utilisé en galvanoplastie, dans la production d'aciers inoxydables, la fabrication des textiles, le tannage du cuir et la préservation du bois ainsi que dans l'élaboration de produits réfractaires [2, 3].

En raison de ces diverses applications, le chrome est le polluant métallique le plus courant dans l'environnement et les effluents industriels constituent la source principale de contamination [4]. En effet, 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 pour le métabolisme humain, il est assez répandu dans la nature et c'est sous cette forme que l'on retrouve dans l'alimentation [5]. 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.

Pour cette raison, et afin de protéger le plus possible la santé humaine et l'environnement, plusieurs méthodes de récupération de chrome ont été développées. Pour l'élimination totale du chrome, les meilleures techniques offertes sont la coagulation/filtration, l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'adoucissement à la chaux. En ce qui concerne le chrome (VI), la réduction/coagulation/filtration, l'échange d'ions et les techniques membranaires sont les technologies les plus efficaces [4, 6].

Durant ces dernières décennies, beaucoup de recherches se sont portées sur les techniques de séparation telle que l'échange d'ions et l'adsorption. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles. Le procédé d'adsorption, sur laquelle repose cette étude, est souvent considéré comme une technique de choix, et complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention, et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans l'eau sans être modifiés [6].



Parmi les adsorbants les plus utilisés, on trouve le charbon actif qui est connu pour sa bonne efficacité. Néanmoins dans certains cas, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [7].

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, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers, de palmiers ou encore la sciure de bois, pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de l'élimination de chrome hexavalent. À ce titre, nous citons l'argile naturelle d'Akadama, l'algue verte *Spirogyra sp.*, les déchets de poisson, les cônes de pin, *Posidonia oceanica* (L.) delile, des biomasses fongiques, les graines de longane, etc. [8].

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

Ce mémoire comporte trois (03) chapitres :

❖ Le premier chapitre présente une bibliographie approfondie sur la chimie du chrome dans le but de comprendre le comportement de ce métal dans les différents milieux. Les principaux domaines d'application du chrome et son impact environnemental sont détaillés. Enfin, nous avons rappelé les principaux procédés d'élimination du chrome (VI).

❖ Le deuxième chapitre est consacré aux notions générales sur l'adsorption en se basant sur les différents mécanismes, les facteurs influents sur l'adsorption ainsi que les différents modèles d'adsorption. Nous allons aussi définir le procédé d'adsorption en mode thermodynamique avec quelques modèles d'isothermes d'adsorption. Enfin nous allons citer quelques applications industrielles d'adsorption.

❖ Le troisième chapitre est une synthèse bibliographique consacrée aux travaux réalisés dans ce domaine.



Références Bibliographiques

- [1] Clément K., Moctar L., Sèmiyou O., Martin A., Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco, *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 9(1) (2015) 563-580.
- [2] Guo L., Liu Y., Zhang C., Chen J., Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport, *Journal of Membrane Science* 372 (2011) 314-321.
- [3] Yang X., Zhang J., Guo L., Zhao H., Zhang Y., Chen J., Solvent impregnated resin prepared using ionic liquid Cyphos IL 104 for Cr(VI) removal, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 (2012) 3126-3130.
- [4] Wang Y., Liu D., Lu J., Huang J., Enhanced adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions on facilely synthesized mesoporous iron–zirconium bimetal oxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 481 (2015) 133-142.
- [5] Staniek H., Krejpcio Z., The effects of supplementary Cr³ (chromium (III) propionate complex) on the mineral status in healthy female rats, *Biological Trace Element Research* 180 (2017) 90-99.
- [6] Guergazi S., Amimeur D., Achour S., Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, *Larhyss Journal* 13 (2013) 125-137.
- [7] 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).
- [8] Ncibi M. C., Mahjoub B., Seffen M., Etude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) Delile, *Revue des Sciences de l'Eau* 21 (2008) 441-449.



Chapitre I

GENERALITES SUR LE
CHROME



Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique sur le chrome où nous allons présenter ses propriétés physico-chimiques ainsi que ses principaux domaines d'application. Il s'agit là, de l'un des éléments les plus largement utilisés dans l'industrie grâce à sa solidité, sa dureté et sa résistance à la corrosion qui le caractérisent. Ensuite, nous allons indiquer les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques. A la fin, nous citerons les différents procédés d'élimination de ce métal toxique tels que les procédés membranaires, les procédés chimiques, biologiques, physiques et les procédés d'électrocoagulation.

I.1 Histoire de l'utilisation du chrome

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Berëzovski dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII^{ème} siècle par le chimiste Français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr (III). Le chrome fut utilisé au début du XIX^{ème} siècle dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi ses 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. 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 [1].

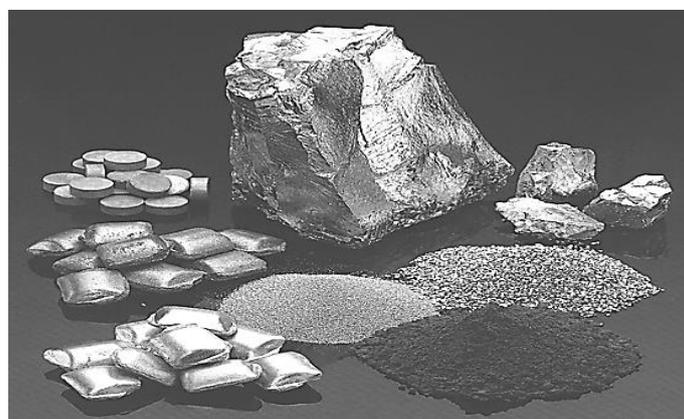


Figure I.1 Image représentant une photographie du chrome métallique [1].



I.2 Domaines d'application du chrome

Dans le monde, les plus grands pays producteurs de chrome sont l'Afrique du Sud avec 1490 milliers de tonnes de métal pour l'année 1995, le Kazakhstan avec 1200.10^3 tonnes/an puis le Zimbabwe (550.10^3 tonnes/an), l'Inde (260.10^3 tonnes/an), la Turquie et l'Albanie (250.10^3 tonnes/an), la Finlande et le Brésil (175 et 160.10^3 tonnes/an respectivement). La France produisait environ 60.10^3 tonnes/an jusqu'à 1991 en Nouvelle Calédonie dans les mines de Tiebaghi et Alice-Couse, principalement exporté vers la Chine et le Japon [2]. Ces mines sont fermées depuis dix ans, d'où l'importation de 90 000 tonnes de ce minerai sous forme de sels hexavalent, totalement solubles, utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux, le contrôle de la corrosion, le tannage, la finition du cuir et la production de pigments [2].

I.3 Abondance du chrome dans la nature

Le chrome se retrouve dans les trois compartiments de l'environnement, l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Le chrome peut être présent en forte quantité de manière naturelle suite à l'altération des massifs riches en ETM (Éléments en Traces Métalliques), mais également suite aux activités anthropiques comme la prospection minière, le traitement du bois, la métallurgie, la chimie (comme catalyseur) et l'industrie (tannerie et chromage) [3].

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg.kg^{-1} (mg de chrome/kg de sol) avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.kg^{-1} [4]. Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (- II) à (+ VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel. Le chrome trivalent Cr(III) est présent dans la nature sous plusieurs formes ioniques peu mobiles : Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [5, 6].



En revanche, le Cr(VI) est peu présent dans l'environnement (air, sol et eau), la plupart des composés du chrome (VI) sont produits soit intentionnellement, soit de manière non intentionnelle comme sous-produits par les activités humaines. Au sein des sols, il est faiblement adsorbé à la surface des phases secondaires formant des complexes très labiles [7]. Le Cr(VI) ainsi adsorbé est facilement déplacé par des anions comme les phosphates et les sulfates [8], et par conséquent considéré comme disponible au sein des sols.

I.4 Présentation du chrome

Le chrome est un élément chimique, Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. Dans sa forme élémentaire, le chrome est un métal lustré qui résiste extrêmement bien aux agents corrodants [9]. Sa structure électronique est $(Ar) 3d^5 4s^1$, son rayon ionique sous la forme Cr^{3+} est $0,63 \text{ \AA}$ et sous la forme Cr^{6+} est $0,52 \text{ \AA}$. Cette dernière forme est très réactive et n'existe pas à l'état libre. Le chrome peut exister dans les états d'oxydation de - 2 à 6 mais les états 2, 3 et 6 sont rencontrés le plus souvent [10].

Dans la nature, la majorité des complexes de chrome trivalent existent sous forme de sels cationiques, ammoniacaux ou amines, les composés les plus souvent rencontrés sont : CrO_2Cl_2 , $Na_2Cr_2O_7$, Cr_2SO_4 et Cr_2O_3 [9].

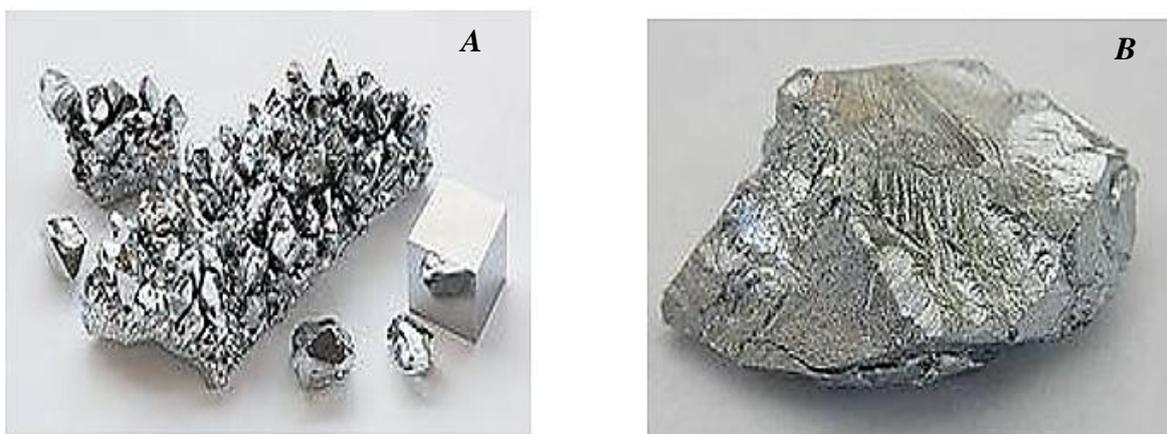


Figure I.2 (A) Cristaux de chrome extrêmement pur et (B) le chrome [9].



I.5 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'autre part des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique [11].

I.5.1 Sources naturelles

Le chrome, un élément métallique, ne se trouve pas à l'état natif. Le principal minéral de chrome est la chromite ($FeCr_2O_4$) [12] ; Il est rangé au dixième rang mondial dans l'ordre d'abondance des éléments dans la croûte terrestre [9].

La concentration du chrome se produit naturellement dans le sol minéral de la terre et s'étend d'environ 1 à 2000 mg de chrome/kg de sol aux Etats-Unis avec une moyenne de 200 mg/kg dans le monde entier [13]. Le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La forme hexavalente est la plupart du temps introduite dans l'environnement par les activités anthropiques [9]. Le chrome métallique ou chrome élémentaire, Cr(0), se produit rarement naturellement [13].

I.5.2 Sources anthropiques

Les minerais de chrome ont trois domaines d'application :

- **Industries métallurgiques** : le ferrochrome est un alliage servant à la production d'aciers inoxydables et réfractaires. Il est utilisé en milieu corrodant, comme pour le matériel pétrochimique et en milieu à température élevée, comme les turbines et les fours et dans les articles de consommation (coutellerie et moulures décoratives). L'industrie de l'automobile est l'un des principaux utilisateurs d'alliages de chrome [12].

- **Industrie des pierres réfractaires** : les minerais de chromite servent à la fabrication de matériaux réfractaires, comme les briques et les mortiers, le ciment Portland et les verres [12].

- **Industrie chimique** : il est utilisé dans des ateliers de traitements de surfaces métalliques. Les agents anticorrosion (passivation chromique) ont pour principe l'ajout de composés de Cr(VI), sous forme de bichromate dans les eaux de circuit fermé (eaux de refroidissement et radiateur automobile). Aussi, le chrome est utilisé dans la composition de certains engrais phosphatés, dans les résidus de laboratoire, la préservation du bois, la photographie, la



fabrication de pigments, industrie textile, électrodéposition et galvanoplastie [12, 14]. La combustion de charbon et de pétrole libère également de grandes quantités de chrome (1700 tonnes par an), seulement approximativement 0,2 % de celui-ci est sous forme de Cr(VI). Approximativement 35 % de chrome libéré de toutes les sources anthropiques est du Cr(VI). Cependant, le rapport de Cr(III)/Cr(VI) dans un environnement naturel change considérablement, d'environ 0,3 à 1,5, selon *oxydation/réduction* et conditions *base/acide*. En Europe, la présence de chrome hexavalent est strictement interdite dans les céramiques utilisées pour le conditionnement alimentaire (terrines, pots, etc.) [15].

I.6 Propriétés du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole *Cr*, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches) $Fe(III) = 0,067 \text{ nm}$, $Cr(III) = 0,061 \text{ nm}$ et $Cr(VI) = 0,044 \text{ nm}$. 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]. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C.

1	2											10					
1	2											10					
3	4											10					
11	12											18					
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
* lanthanides		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
** actinides		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	

Figure I.3 Classification périodique des éléments.



Tableau I.1 Propriétés physico-chimiques du chrome [16].

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996
Electronégative de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1875 °C
Température de d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ /Cr)

I.7 Etats d'oxydation du chrome

Le chrome peut exister dans neuf états d'oxydation différents : de - II à + VI. Les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates). L'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide. Les composés du Cr (V) sont instables, alors que les composés des états d'oxydation (- II), (- I), (0), (I) et (IV) sont rares. Cependant seuls les états d'oxydation les plus stables (III et VI) sont présents dans l'environnement [17].

I.8 Toxicité du chrome

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.8.1 Chez les microorganismes

La présence du métal chrome peut être tolérée par certains microorganismes. Par contre, à de fortes concentrations, le chrome (VI) présente 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 [18].

I.8.2 Chez les végétaux

Comme pour les microorganismes, 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. Cependant, une étude récente a montré que la jacinthe d'eau cultivée en milieu riche en chrome hexavalent était capable de se reproduire au niveau de ses racines [17]. Le chrome (III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres parties de la plante comme les feuilles et le pétiole, sous forme libre ou complexée avec l'oxalate. La capacité détoxifiante de cette plante permet d'envisager son utilisation pour la phytoremédiation des rivières, marécages ou lagunes pollués en chrome (VI) [18].

I.8.3 Chez les hommes et les animaux

A 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 métallique est biologiquement inerte. Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle. La déficience en chrome se traduit par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de l'Apolipoprotéine B et par la diminution de la tolérance au glucose. Les recommandations journalières sont de 25 µg par jour pour les femmes et de 33 µg par jour pour les hommes. Pour les enfants, l'apport journalier doit être compris entre 10 et 40 µg par jour. Les sources alimentaires sont les fruits, les légumes, la levure de bière, le foie, les champignons et les céréales. La viande rouge, la volaille, le poisson et les laitages en contiennent peu [18].

La forme hexavalente n'est pas la source nutritionnelle car elle est très toxique et mutagène. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu le chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable. Les complexes organiques sont absorbés à raison de 20-25 % et le chrome inorganique à raison de 0,5 % environ [18].



La résorption dans le tube intestinal dépend beaucoup de la structure, les concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement [18].

I.9 Présence dans l'environnement

Ce métal se trouve dans tous les compartiments de l'environnement : dans l'eau, l'air et le sol, mais aussi par extension dans les organismes vivants.

I.9.1 Répartition dans les roches et les sols

La concentration moyenne en chrome dans les sols est de 50 mg.kg^{-1} . Cette concentration varie selon le type de sol. Ainsi, les roches magmatiques ultrabasiques (serpentinites et péridotites) présentent des teneurs en chrome de l'ordre de 1500 à 3000 mg.kg^{-1} [13]. La thermodynamique indique que le chrome (VI) peut exister de manière naturelle dans les sols. Le chrome (VI) est largement transformé en chrome (III) dans les sols, les sédiments (favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible). Dans les sédiments et le sol, le chrome (III) s'adsorbe plus que le chrome (VI) [19].

I.9.2 Répartition dans l'eau

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. Les précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement.

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome (VI). Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent également libérer du chrome (III) et du chrome (VI) dans les cours d'eau.

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 [19].

Le chrome hexavalent, présente ainsi une grande menace pour la qualité des eaux souterraines [20]. Aussi l'altération et l'érosion des roches est une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines [21].



Le chrome trivalent est un ion chargé positivement qui a tendance à donner des complexes stables avec les espèces organiques et inorganiques chargées négativement. L'intervalle de pH où le Cr(III) est le moins soluble est celui des eaux naturelles.

I.9.3 Répartition dans l'atmosphère

Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constituent d'autres sources d'émission atmosphérique.

Dans l'air le chrome n'est pas volatil [13] et se trouve sous formes de fines particules appelées aérosols. Les teneurs en chrome dans l'atmosphère varient selon la localisation des zones comme l'antarctique ou le Groenland présentant des valeurs de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-3} \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces valeurs considérées comme des valeurs principales dues aux poussières constituées de particules de sol transportées par le vent (50.10^3 tonnes par an) ou dispersées par l'activité volcanique (10^3 tonnes par an). En comparaison, des analyses effectuées sur des échantillons collectés des concentrations pouvaient atteindre $0,03 \mu\text{g.m}^{-3}$, valeurs largement dépassées dans des zones d'industrie de l'acier [4].

I.10 Techniques d'élimination du chrome (VI)

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en métaux lourds sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer : les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration, etc.), les procédés chimiques (coagulation-filtration, précipitation, complexation, extraction par solvant, échange d'ions, etc.) les procédés biologiques (bio-remédiation et bio-réduction) et les procédés d'adsorption [22].

I.10.1 Procédés membranaires

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



– Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration.

– Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. De plus, ces procédés peuvent poser des problèmes comme [22] :

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

I.10.2 Procédés chimiques

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 flocons. On peut rajouter un autre réactif appelé flocculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de floc [23].

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. Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation chimique souhaitée.

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux CaO ou Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , NaOH et NH_4OH , selon la réaction générale suivante [24] :



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 (g.L^{-1}) par 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 [25].

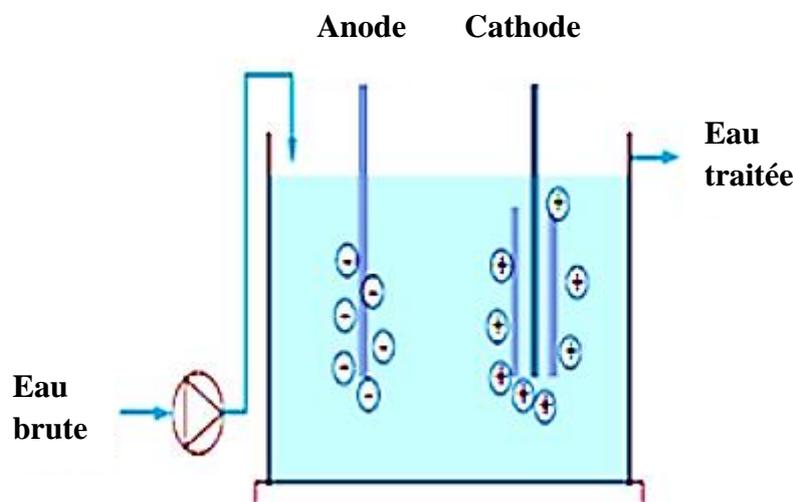


Figure I.4 Schéma d'une cellule électrolytique simple.

d. Echange d'ions [26]

L'échange d'ions est un procédé physique/chimique au cours duquel une matière solide absorbe des ions provenant d'un liquide et fournit en échange au liquide une quantité équivalente d'ions de même charge.



Les échangeurs d'ions peuvent être des matériaux inorganiques comme les zéolites ou des résines synthétiques comme le polystyrène ou l'acrylique.

Ce traitement fonctionne au mieux dans une eau débarrassée des particules en suspension qui peuvent s'agglutiner sur la résine et limiter son efficacité.

De nombreuses applications existent industriellement dont les principaux se résument dans l'adoucissement, la déminéralisation et le traitement d'effluents (traitement de surfaces, galvanoplastie, etc.).

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.

I.10.3 Procédés biologiques

a. Bio-réduction par les bactéries et les champignons

La première étude sur la réduction du chrome (VI) par une culture bactérienne a été écrite par Romanenko et Korenkov en 1977 [27]. Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses autres bactéries capables de réduire le chrome hexavalent [28] et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries réductrices de chrome pour le traitement des effluents liquides et plus récemment des sols pollués [4, 29].

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessite 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 [30].

b. Bio-sorption et Bio-remédiation

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 micro-algues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les lignocelluloses des déchets



solides, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles qui ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome [31]. Diverses études démontrent la réduction microbienne par bio-remédiation des chromates, et ont été publiées récemment [32, 33]. 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.

I.11 Conclusion

Le chrome hexavalent ou Cr(VI) est le VI^{ème} état d'oxydation du chrome. Les produits qui en contiennent sont le plus souvent extrêmement toxiques. Il se trouve dans cet état d'oxydation dans de nombreux composés, tels que le trioxyde de chrome (anhydride chromique), le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le chromate de strontium, qui sont utilisés dans des procédés industriels : tannage du cuir, préparation de surface avant peinture, chromage dur, décor, etc. Ces procédés utilisent une propriété du chrome(VI) faisant de lui un cation fortement oxydant, mais qui le rend aussi dangereux pour la santé et l'environnement.

Il est donc important de réduire autant que possible voire d'éliminer ce métal lourd présent dans les effluents, il existe plusieurs procédés d'élimination tels que les précipitations chimiques, les procédés membranaires, l'échange d'ions, etc. Cependant, la plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit et sont-elles même source de pollution secondaire. Par conséquent, la technologie de séparation par adsorption, qui sera abordée d'une manière plus détaillée dans le chapitre II, 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. Ainsi, l'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.



1.12 Références Bibliographiques

- [1] Ben Djenidi N., Etude de l'élimination du chrome par adsorption sur la bentonite activée, Mémoire de Master, Université de Boumerdes, 2017.
- [2] Desjardin V., Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [3] Henderson T., Geochemical Reduction of Hexavalent Chromium in the Trinity Sand Aquifer, *Groundwater* 32 (1994) 477-486.
- [4] Losi M. E., Amrhein C., Frankenberger Jr W. T., Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil, *Environmental Toxicology and Chemistry* 13 (1994) 1727-1735.
- [5] Oze C., Fendorf S., Bird D. K., Coleman R. G., Chromium geochemistry in serpentized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California, *American Journal of Science* 304 (2004) 67-101.
- [6] Jeanne M. S., Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, International Labour Organisation 2 (2000) 2000-4838.
- [7] Zachara J. M., Ainsworth C. C., Cowan C. E., Resch C. T., Adsorption of Chromate by Subsurface Soil Horizons, *Soil Science Society of America Journal* 53 (1989) 418-428.
- [8] Rai D., Zachara J. M, Palo Alto, CA, Electric Power Research Institute, (1988).
- [9] Desoignies L., L'arsenic et le chrome dans les eaux souterraines, Laboratoire cycle urbain et pollution des eaux, Artois-Picardie, 1997.
- [10] Palmer C. D., Wittbrodt P. R., Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites, *Environmental Health Perspectives* 92 (1991) 25-40.
- [11] Nordine N., Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluant métallique sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, 2018.
- [12] Liliane J., Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexant : Transfert et accumulation de ces métaux chez *Daturainnoxia*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2007.



- [13] Jacques G., Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States), CRC Press. LLC (2004) 213-232.
- [14] Miretzky P., Fernandez Cirelli A., Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010) 1-19.
- [15] Cheballah K., Ait Abdesselam D., Elimination du chrome hexavalent par des procédés électrochimiques, Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, 2011.
- [16] Alloway B. J., Heavy metals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368, 1995
- [17] Aziri S., Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2018.
- [18] 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
- [19] Pichard A., Bisson M., Dideriche R., Houeix N., Hulot C., Lacroix G., Lefevre J. P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Rose M., Pepin G., Chrome et ses dérivés, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), (2005), 1-80.
- [20] Weifeng L., Jian Z., Chenglu Z., Yifu W., Ye Li., Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 677-684
- [21] Benhadji A., Elimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2008.
- [22] Bouzaiane S., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, 2005.
- [23] 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) 37-43.
- [24] Ababsa A., Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration, Thèse de Doctorat, Université de Souk-Ahras, 2013.
- [25] Bensaha S., Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2018.
- [26] Seriba A., Décontamination des électrolytes pollués par procédé électro membranaire, Mémoire de Magister, Ecole Militaire Polytechnique de Bordj el Bahri, 2012.
- [27] Romanenko V., Korenkov V., A pure culture of bacterial cells assimilating chromates and



bichromates as hydrogen acceptors when grown under anaerobic conditions, *Microbiology* 46 (1977) 414-417

[28] Gvozdiak I., Mogilevich N. F., Rylskii A. F., Grishchenko N. I., *Mikrobiologiya* 55 (1986) 962- 965.

[29] Salunkhe P. B., Dhakephalkar P. K., Paknikar K. M., *Biotechnology Letters* 20 (1998) 749-751.

[30] Ikhlass M. T., Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université de Tunis El-Manar, 2012.

[31] Camargo A. O., Okeke B. C., Bento F. M., Frankenberger W. T., *Biorem J* 8 (2004) 23-30.

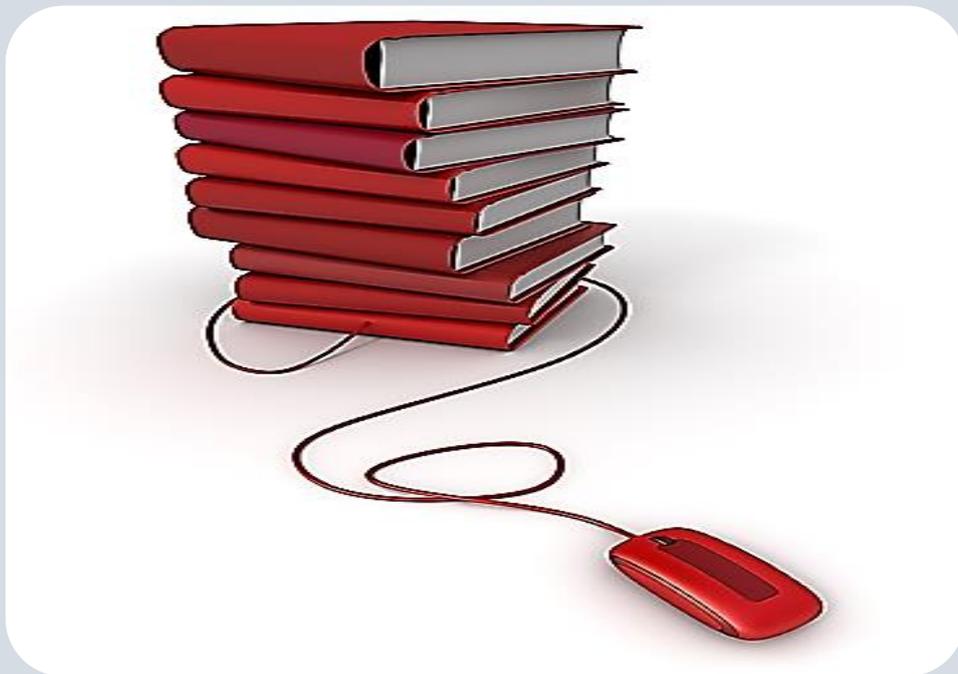
[32] Ünsal A., Elif K., Sevilay T., Zümriye A., Individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge, *Chemical Engineering Communications* 191 (2004) 1589-1605.

[33] Park D., Lim S. R., Yun Y. S., Park J. M., Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere* 70 (2007) 298-305.



Chapitre II

GENERALITES SUR L'ADSORPTION



Dans ce chapitre, nous allons exposer les notions fondamentales sur le procédé d'adsorption en se basant sur les différents mécanismes ainsi que les paramètres influençant l'adsorption. Une étude cinétique et thermodynamique du phénomène d'adsorption sera également abordée dans ce chapitre. Enfin nous allons citer quelques applications industrielles de ce phénomène.

II.1 Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [1]. Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de sucre de canne dans le but de décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. C'est au début du 20^{ème} siècle que les techniques d'adsorption se sont développées, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [2].

II.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui résulte d'une accumulation nette des substances à l'interface d'un solide. Elle regroupe un ensemble d'étapes (complexation à la surface du solide, diffusion et échange ionique) qui permet à des molécules ou atomes (appelés adsorbats) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (appelé adsorbant) [3-5].

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées de nature physique ou chimique, qui correspondent à des interactions électrostatiques ou à des réactions chimiques (figure II.1) [6]. Ces forces qui sont à l'origine du phénomène d'adsorption, se traduisent par la formation d'un champ attractif capable d'attirer les molécules situées à l'interface des deux phases [7].



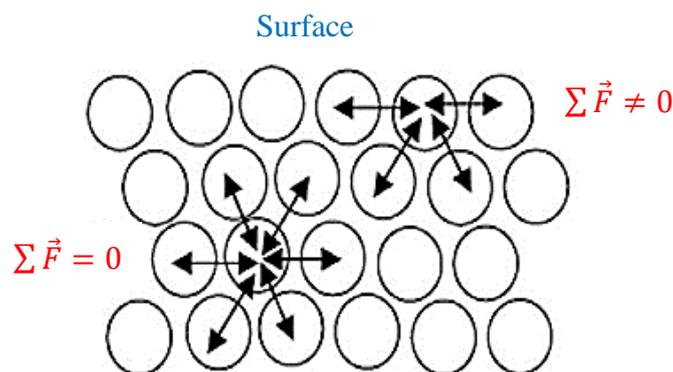


Figure II.1 Représentation des forces intermoléculaires [7].

II.3 Type d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : adsorption physique « physisorption » et adsorption chimique « chimisorption » [8].

II.3.1 Adsorption physique ou physisorption

La physisorption est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant). Il peut s'agir soit de force d'attraction-répulsion dites de Van Der Waals, soit des forces d'interaction électronique dues à la polarité des surfaces et à la polarisation des molécules. La physisorption peut être caractérisée par sa rapidité, son énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sa basse température et sa réversibilité (molécules adsorbées non modifiées et désorption totale) [9].

II.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un processus impliquant des liaisons covalentes et parfois ioniques entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat [10]. Ces liaisons de courte longueur ($< 30 \text{ \AA}$), sont fortement énergétiques [4]. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption (40 à 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et est favorisée par les températures élevées [11].



L'adsorption chimique est un processus sélectif généralement irréversible produisant une modification dans la structure des molécules adsorbées et engendre uniquement une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de la formation de couches multimoléculaires [4].

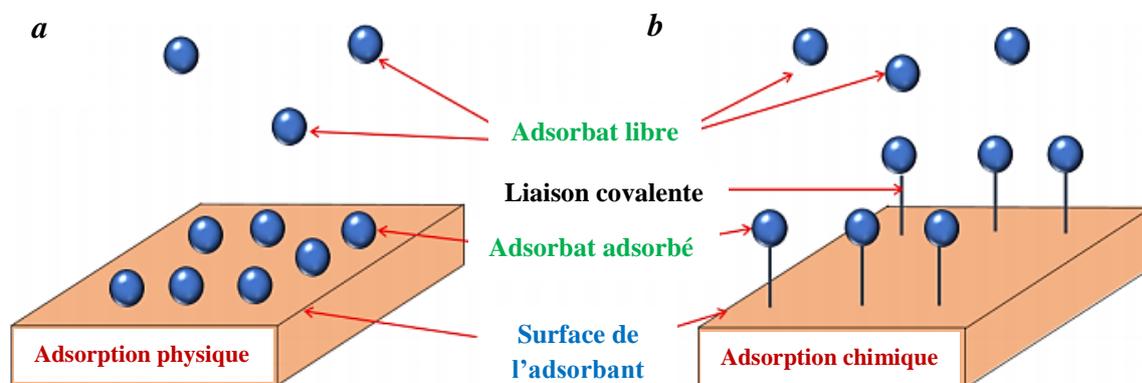


Figure II.2 Schéma de l'adsorption physique (a) et chimique (b) [4].

II.3.3 Comparaison entre les deux types d'adsorption

La variation de la quantité de chaleur lors de l'adsorption constitue un paramètre du premier ordre dans la caractérisation du phénomène. Dans le cas de chimisorption, l'énergie du processus est beaucoup plus importante, par contre la physisorption n'exige pas l'énergie d'activation et de ce fait elle s'établit rapidement [12]. Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau ci-après.

Tableau II.1 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal.mol ⁻¹	20 à 100 Kcal.mol ⁻¹
Température de processus	Inferieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche



II.4 Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [14]. L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série :

1. La première étape est le transfert de matière externe (couche limite) : diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant et ensuite le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains (diffusion extra granulaire de la matière) [6] ;

2. La deuxième est le transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores [15], c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs (transfert intragranulaire de la matière) [6]. Elle dépend du gradient de concentration du soluté [15] ;

3. La dernière représente le processus d'adsorption, celle-ci est limitée par la vitesse de la réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [6].

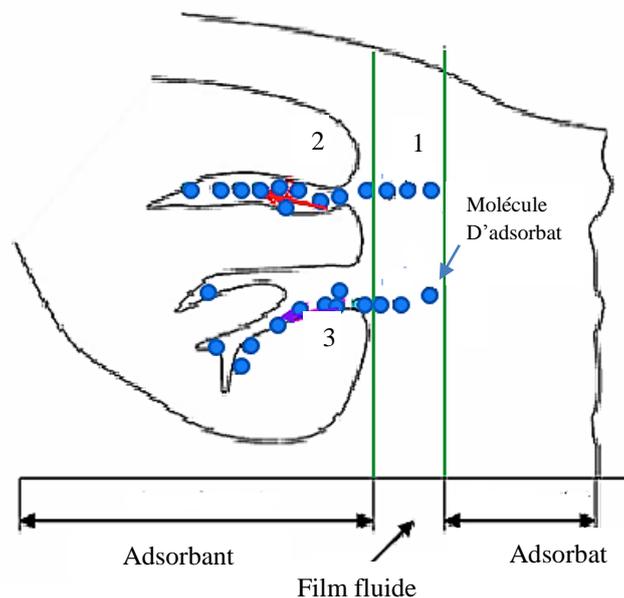


Figure II.3 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (adsorbant)

1 - diffusion externe ; 2 - diffusion interne (dans les pores) et 3 - adsorption [16].



II.5 Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [17, 18]. Il s'agit des facteurs suivants :

II.5.1 pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [19].

II.5.2 Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [19].

II.5.3 Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon actif, du graphite, du talc, etc.) ;
- Adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi, selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés parmi ces adsorbants polaires, on cite comme exemple le gel de silice et les argiles diverses [19].

II.5.4 Nature de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Ainsi, les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone [19].



II.5.5 Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances à adsorber [20].

II.5.6 Temps de contact

La durée de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant détermine le taux d'élément adsorbé. Ainsi, la durée de contact favorise l'adsorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [21].

II.5.7 Solubilité

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. Plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [22].

II.5.8 Polarité

Une solution polaire aura plus d'affinité pour un solvant (ou pour l'adsorbant) polaire [23].

II.6 Modèles d'adsorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) de molécules de soluté présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface de solide [24].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation [25] :

$$x = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (\text{II.1})$$

Avec :

x : masse de soluté adsorbée (mg),

C_0 : concentration initiale en soluté dans la solution (mg.L^{-1}),

C_e : concentration en soluté à l'équilibre (finale) dans la solution (mg.L^{-1}),

V : volume de la solution (L).



La quantité de soluté adsorbée (notée q_e en mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{II.2})$$

m est la masse de l'adsorbant (g).

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du soluté, du solvant et du solide. Elle peut renseigner sur les mécanismes d'adsorption du soluté à la surface des solides. Selon Giles et al. [26], on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe (figure II.4).

a. Courbes de type S

Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées. La forme S, dite « sigmoïdale ».

b. Courbes de type L

Les isothermes de type L, aussi appelées isothermes de Langmuir sont les plus fréquentes. La présence d'un palier indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré du recouvrement augmente et est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles [27].

Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [28, 29].

c. Courbes de type H

Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant. La forme H, dite de « haute affinité ».



d. Courbes de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [30]. La forme C, dite de « partition constante ».

Les isothermes d'adsorption (figure II.4) peuvent être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition de l'adsorbant [31]. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs [32].

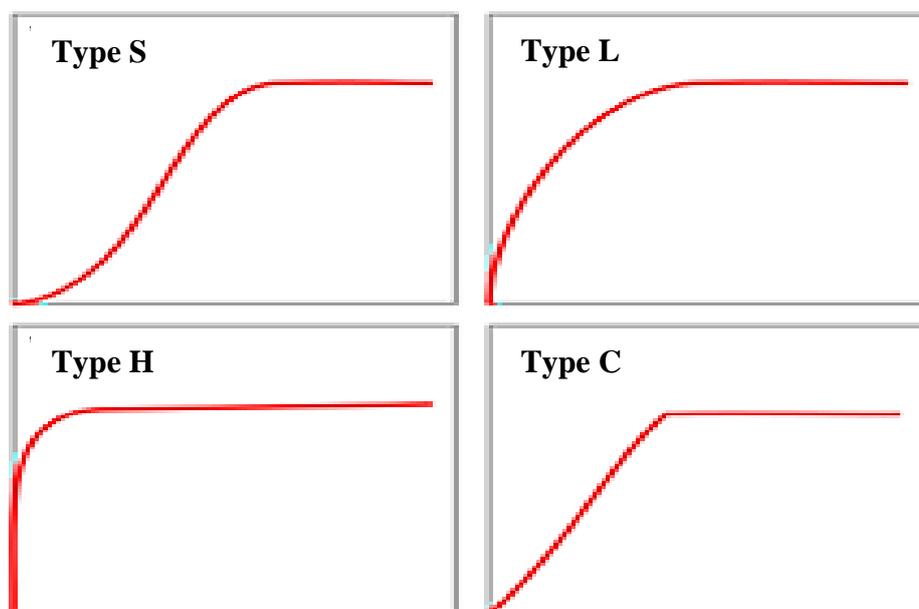


Figure II.4 Les principes types d'isothermes d'adsorption [32].

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. En effet, de nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme



d'adsorption. Il existe une multitude de modèles dans la littérature, nous développons ci-dessous les modèles les plus utilisés.

II.6.1 Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis d'étudier l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques et repose sur les hypothèses suivantes [33] :

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

L'équation de Langmuir est la suivante [34] :

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

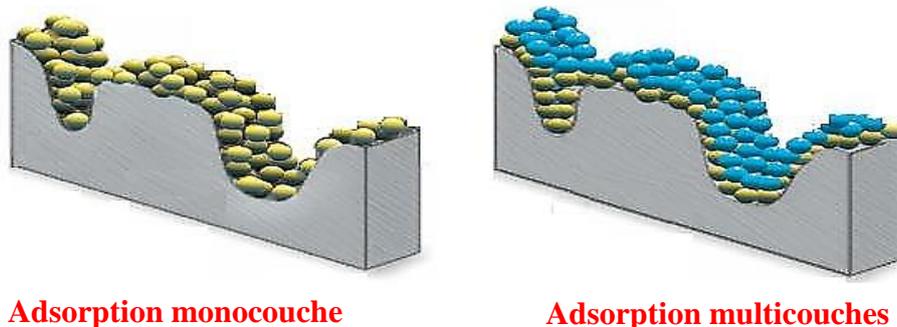


Figure II.5 Modèle d'adsorption en monocouche [34].

L'équation de Langmuir (équation II.3) peut être linéarisée sous la forme la plus utilisée :

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

Avec :

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (mg.L⁻¹),



q_m : capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g),

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L/mg).

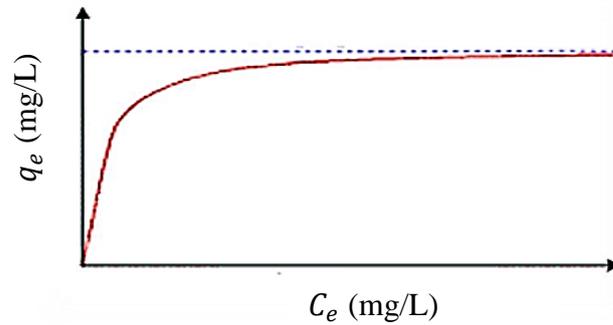


Figure II.6 Courbe illustrant le modèle de Langmuir [34].

En portant $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$, on obtient une droite de pente $(1/K_L)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/q_m)$; cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre K_L et q_m .

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté R_L , donné par la relation :

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

Où :

C_0 est la concentration initiale en corps dissous (mg.L^{-1}),

- Si $R_L > 1$: les conditions du processus d'adsorption sont défavorables ;
- Si $0 < R_L < 1$: les conditions du processus d'adsorption sont favorables ;
- Si $R_L = 1$: l'adsorption est linéaire.

La constante de Langmuir K_L (L/mg) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction (ΔG^0 en J/mol) qui représente la différence entre l'état initial du système (adsorbat libre en solution) et l'état final (adsorbat entièrement adsorbé), par la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (\text{II.6})$$



Où R est la constante des gaz parfaits (J/mol.K) et T la température (°K). Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG^0 est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG^0 est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat [35].

II.6.2 Isotherme de Freundlich

Pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide, Freundlich a proposé un autre modèle représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et qui, consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et qui se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner que ce modèle s'applique dans le cas des solutions diluées et peut être décrit par l'équation suivante [36, 37] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg/g),

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l),

K_f et $1/n$: Constantes de Freundlich dépendant de la température, K_f représente la quantité adsorbée ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) pour une concentration unitaire en solution à l'équilibre.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes [38] :

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant-adsorbat prise en compte ;
- Limitation en milieu dilué ; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations ;
- 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 des sites.



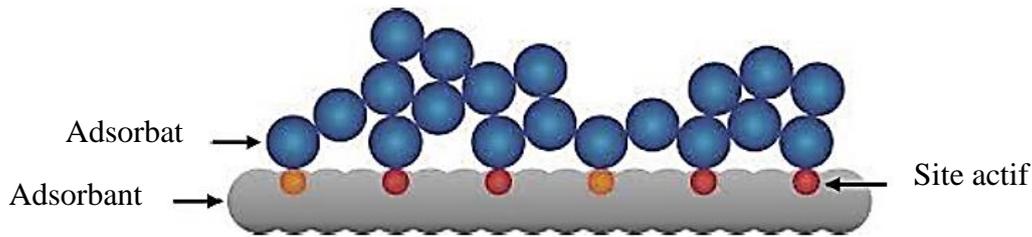


Figure II.7 Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [38].

L'équation de Freundlich peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.8})$$

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

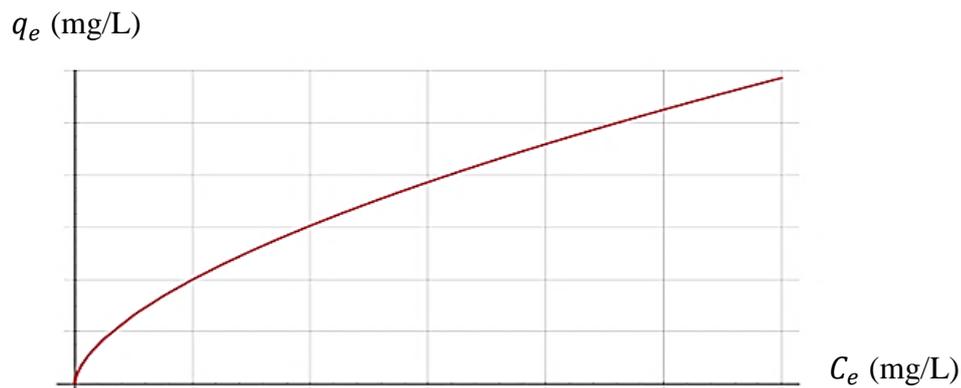


Figure II.8 Courbe illustrant le modèle de Freundlich [38].

La forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur de $\frac{1}{n}$ 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 $\frac{1}{n}$, on distingue les différents cas suivants :

- $\frac{1}{n} = 1$, L'isotherme est linéaire de type C ;
- $\frac{1}{n} > 1$, L'isotherme est convexe de type S ;
- $\frac{1}{n} < 1$, L'isotherme est concave de type L.



II.6.3 Théorie de BET

Le modèle de BET (Brunauer, Emmett et Teller), établie en 1938, est une extension du modèle de Langmuir. Il permet de décrire l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et de mesurer la surface spécifique [39]. Cette théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

- La possibilité de coexistence de couches de différentes épaisseurs ;
- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir ;
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant ;
- Chaque site est indépendant du sites voisins ;
- La chaleur différentielle d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de la vapeur ;
- La chaleur différentielle d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [39] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C}{C_0}\right)\right]} \quad (\text{II.9})$$

Où :

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g),

q_m : capacité de rétention monomoléculaire (mg/g),

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/L),

C : concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant t (mg/L),

B : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.



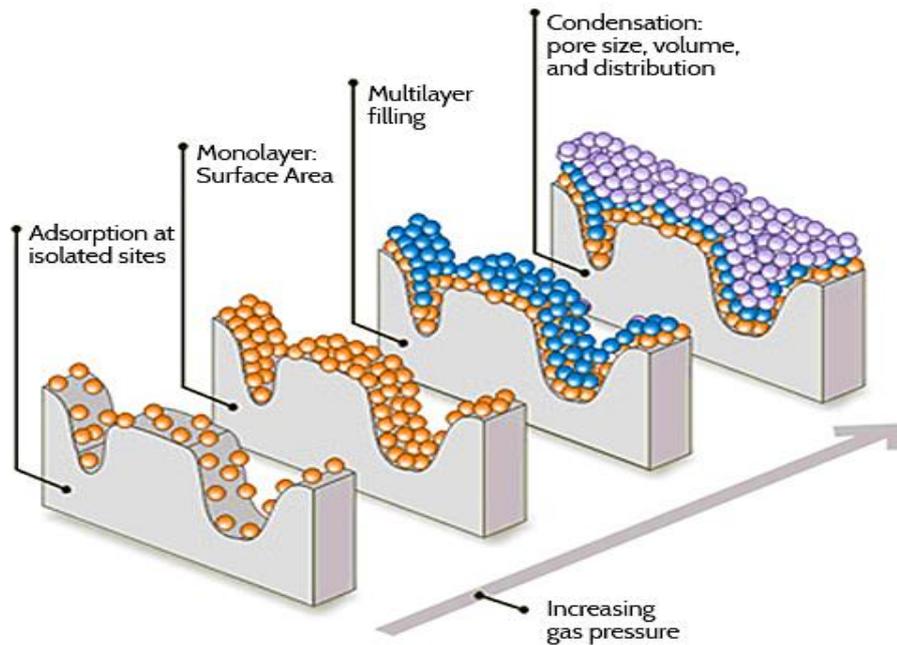


Figure II.9 Modèle d'adsorption selon BET.

II.6.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich a été appliquée pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique [40]. Ce modèle suppose une surface hétérogène et est exprimé comme suit [41-43] :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II.10})$$

La forme linéaire de l'isotherme de D-R est la suivante [44, 45] :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.11})$$

Avec :

β est une constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption par mole d'adsorbant ($\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2}$),

q_m : la capacité théorique de saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

q_e : quantité adsorbée par poids spécifique ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

C_e : concentration à l'équilibre en solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

R : constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température (K).



ε le potentiel de Polanyi, lequel est égal à :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{II.12})$$

La constante β donne une idée sur la signification de l'énergie libre, E_a (KJ.mol⁻¹) et peut être calculée en utilisant la relation suivante [43, 46-49] :

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2}\beta} \quad (\text{II.13})$$

La valeur de E_a est utile pour estimer le type de processus de l'adsorption [45, 50]. Si $8 < E_a < 16$ kJ.mol⁻¹ ; l'échange ionique est le facteur dominant et si $E_a < 8$ kJ.mol⁻¹ ; c'est une physisorption qui se produit. Pour $E_a > 16$ kJ.mol⁻¹, l'adsorption est dominée par la chimisorption [42, 51].

II.6.5 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Le domaine de validité de cette isotherme exclut les faibles et forts recouvrements. L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le recouvrement de la surface de l'adsorbant [52]. Une autre hypothèse est que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine valeur maximale [44, 51].

Dans des conditions intermédiaires de recouvrement (ni très faible ni total), on admet que le domaine de chaleur d'adsorption est assez large pour que le recouvrement soit total pour les sites les plus favorables aux plus grandes chaleurs d'adsorption et inversement pour les sites les moins favorables. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante [53, 54] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{II.14})$$

K_T et b_T : constantes d'isotherme de Temkin,

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g⁻¹),

C_e : concentration à l'équilibre en solution (mg.L⁻¹),

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹),

T : température absolue (K).



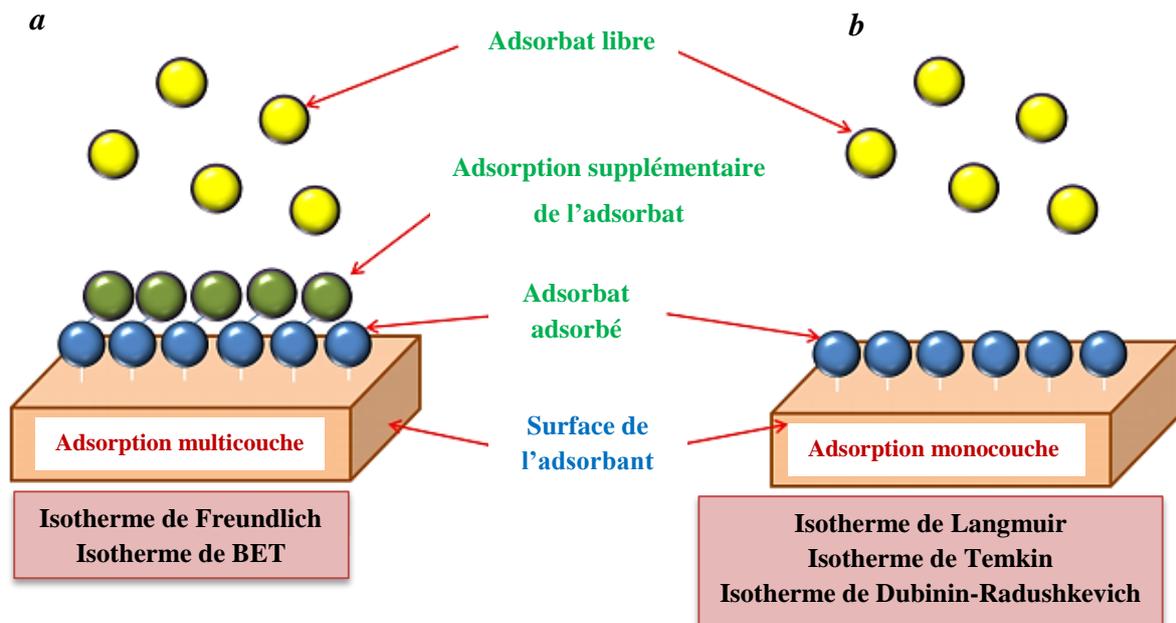


Figure II.10 Illustration du profil d'adsorption dans les types multicouches (a) et monocouche (b) [54].

II.7 Cinétique d'adsorption

Différents modèles ont été proposés dans la littérature afin de décrire la cinétique d'adsorption du soluté sur un solide. Parmi ces modèles nous en citerons les suivants :

II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Ce modèle proposé par Lagergren en 1898 [55], décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [56]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité à cet instant q_t et que l'adsorption est réversible [35]. Ce modèle peut être décrit par la relation [24] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{II.15})$$

Avec :

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 du pseudo-premier ordre,

t (min) : temps.



Après intégration de l'équation (II.15) et application des conditions aux limites, on obtient l'équation ci-dessous :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.16})$$

La représentation graphique de la forme linéaire $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ permet de déterminer K_1 , qui représente la pente et q_e qui représente l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe.

II.7.2 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 [6, 55]. 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 [56]. Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.17})$$

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.

Après intégration de l'équation (II.17), on obtient la forme linéaire suivant :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (\text{II.18})$$

La pente de la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ représente $1/q_e$ et l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe représente $\frac{1}{K_2 q_e^2}$.

II.8 Etude thermodynamique de l'adsorption

D'une façon générale, une variation ou une transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation [57] :



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{II.19})$$

Où ;

R : est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T : est la température (K).

K_C : est la constante de distribution de l'adsorption à l'équilibre qui est défini comme :

$$K_C = \frac{C_{ads_e}}{C_e} \quad (\text{II.20})$$

Avec C_{ads_e} et C_e sont, respectivement, les concentrations à l'équilibre en (mg/L) du soluté adsorbé et dans la solution. La valeur C_{ads_e} est calculée comme la différence entre la concentration initiale et la concentration restante du soluté en solution dans les conditions d'équilibre.

L'énergie de Gibbs (ΔG^0) est composée de deux termes, un terme enthalpique ΔH^0 qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ΔS^0 qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation qui relie ces trois grandeurs thermodynamiques est :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{II.21})$$

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 sont déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_C = R \Delta S^0 - RT \Delta H^0 \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$$K_C = C_e \cdot C_0 - C_e \quad (\text{II.23})$$

K_C : constante d'équilibre,

ΔG^0 : enthalpie libre (Joule/ mole),

ΔH^0 : enthalpie (Joule/mole),

ΔS^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 ($R = 8,314$ Joule/mole K).

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est donné par la valeur de l'énergie d'activation du processus d'adsorption (E_a). Les constantes de vitesse du modèle second ordre sont utilisées pour estimer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius :

$$K_C = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.24})$$

I.9 Description de quelques matériaux adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange [58]. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [58]. Les adsorbants industriels les plus courants utilisés sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [59].

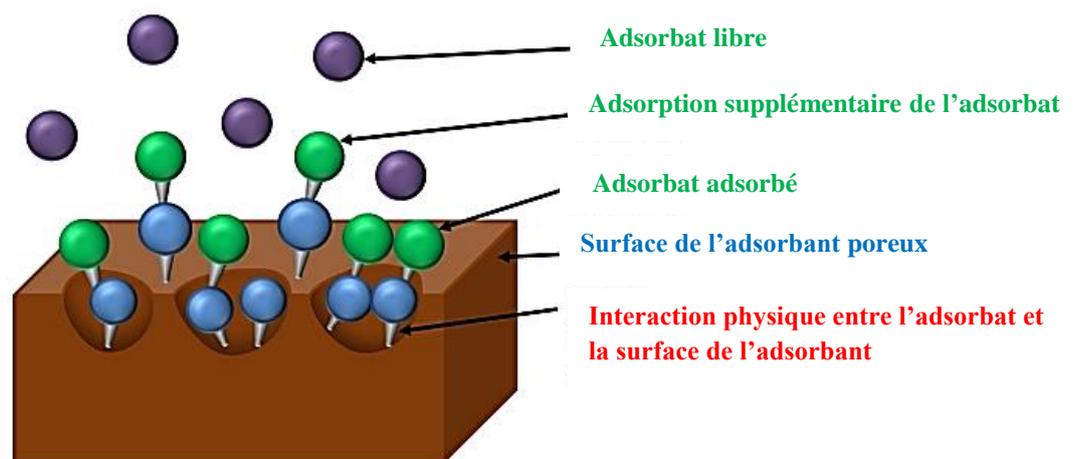


Figure II.11 Illustration du profil d'adsorption dans l'adsorbant poreux.



II.9.1 Charbons actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc. [60].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant, cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les Composés Organiques Volatiles (COV) [61].

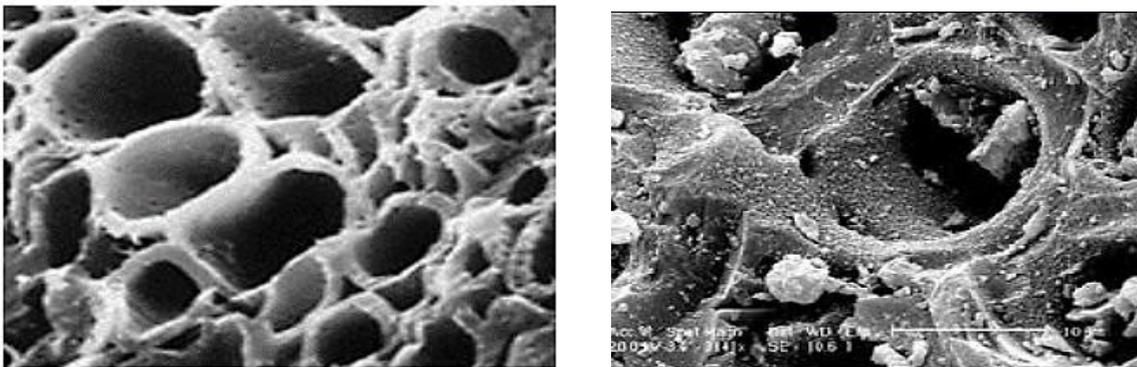


Figure II.12 Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif [62].

II.9.2 Zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. La structure primaire consiste en un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et d' AlO_4 . Ces éléments s'assemblent par la mise en commun d'atomes d'oxygène pour former une structure secondaire qui peut être sous forme de cubes, d'octaèdres, etc. La structure finale de la zéolithe consiste en un assemblage de ces unités secondaires en une structure cristalline régulière comme représenté sur la figure ci-dessous.



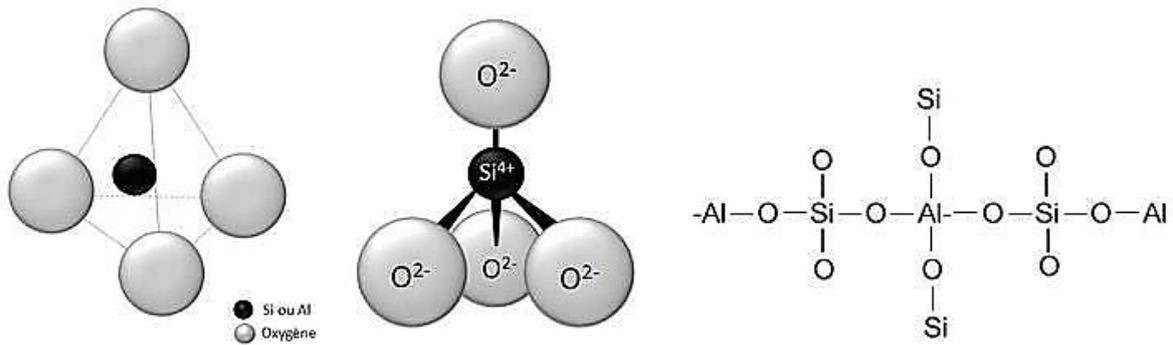


Figure II.13 Structure élémentaire des zéolithes.

Les zéolithes étant des réseaux cristallins bien définis, elles se comportent comme des tamis moléculaires, les molécules de taille supérieure à l'ouverture ne pouvant pénétrer. Ils sont utilisés pour la séparation de composés eux-mêmes polaires. On peut citer par exemple la production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, l'azote étant préférentiellement adsorbé à l'oxygène. Les propriétés de tamis moléculaire sont également utilisées, par exemple pour la séparation des paraffines branchées et linéaires [63].

II.9.3 Gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [60].

II.9.4 Alumines activées

Les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides et la séparation des composés aromatiques [64].



II.9.5 Propriétés

Le tableau ci-dessous représente quelques propriétés physiques de certains adsorbants [64].

Tableau II.2 Quelques propriétés physiques de certains adsorbants.

Nature	Porosité interne (%)	Degré de vide externe (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	30 - 40	40 - 50	0,72 - 0,88	200 - 300
Tamis Moléculaire	45 - 55	35	0,65-0,70	60 - 700
Charbon actif	55 - 75	35 - 40	0,16 - 0,48	600 - 1400
Magnésie	75	45	0,4	200
Gel de silice	70	40	0,4	320

Le choix de l'adsorbant est gouverné par sa capacité et sa sélectivité vis-à-vis des corps à séparer. La sélectivité d'un adsorbant est la conséquence de différences d'équilibre d'adsorption des différents adsorbats dans le cas de la séparation thermodynamique ou la conséquence de la différence de cinétique de transfert de matière dans le cas de la séparation cinétique.

Le charbon actif est le plus souvent utilisé comme traitement de finition pour ramener les teneurs (en DCO, ou d'autres composés organiques, etc.) à des valeurs conformes aux normes. Son utilisation pour traiter des effluents concentrés entraînerait une saturation rapide du charbon et une consommation importante (non viable économiquement).

Le traitement par charbon actif peut être appliqué essentiellement pour réduire les teneurs en composés organiques. Toutefois, il est aussi utilisé pour l'adsorption des métaux tels que le mercure et l'arsenic et des métaux comme le zinc, le nickel et le cadmium [64].

II.10 Domaines d'application de l'adsorption

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption, on cite :

- Le raffinage des produits pétroliers ;



- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [38].

II.11 Conclusion

L'adsorption, qui est une technique bien connue aujourd'hui, est définie comme étant essentiellement une réaction de surface et les forces responsables de ce phénomène peuvent être de nature physique « physisorption » ou chimique « chimisorption ». Nous avons aussi présenté les différents types d'isothermes d'adsorption en exposant les modèles les plus utilisées pour illustrer ces isothermes.

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que l'adsorption a de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains métaux lourds. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. Ainsi, l'influence de paramètre opératoire est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption.

Par conséquent, tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche, qui seront abordés dans le chapitre III, où l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Ceci passe inévitablement par la compréhension du mécanisme de rétention du polluant par le support solide.



II.12 Références Bibliographiques

- [1] 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.
- [2] Boucherit N., Traitement des colorants textiles par procédés de couplage Fenton-enzyme, Thèse de Doctorat, Université de Tizi Ouzou, 2016.
- [3] El Asri S., Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université d'Agadir, 2009.
- [4] Verwilghen C., Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, 2006.
- [5] Barka N., Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire d'Etudes Supérieures Approfondies (DESA), Université d'Agadir, 2004.
- [6] Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO_2 supporté, Thèse de Doctorat, Université d'Agadir, 2008.
- [7] Cal M. P., Caractérisation de la capacité d'adsorption de tissus de charbons actifs non traité et traité chimiquement pour l'adsorption d'une phase gazeuse, Thèse de Doctorat, Université de Urbana-Champaign, USA, 1994.
- [8] Bahlouli N., Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge II sur charbons actifs et argiles modifiées. Mémoire de Master, Université d'Oran, 2014.
- [9] Créanga C. M., Procédé AD-OX d'élimination de polluant catalytique, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2010.
- [10] Huxstep M. R., Inorganic contaminant removal from potable water by reverse osmosis, (Task 49AS, Treatment of small community water supplies by reverse osmosis), Progress Community Water Association, U.S. Environmental Protection Agency, 1982.
- [11] Benaissa E., Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2012.
- [12] Dali S., Caractérisation D'une Argile "Kaolin" de la région de Annaba pour l'adsorption de phénol. Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Ouargla, 2005.



- [13] Bougdah N., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2007.
- [14] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [15] Meski S., Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, 2012.
- [16] Huang S. J., Tsai Y. L., Lee Y. L., Lin C. P., Chan J. C. C., Structural Model of Rat Dentin Revisited, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 2583-2585.
- [17] Perrat C., Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption, Mémoire de DEA, INSA Lyon, 2001.
- [18] 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, 2001.
- [19] Chaheb N., L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2016.
- [20] Spongberg A. L., Witter J. D., Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in 042 Northwest Ohio, *Science of the Total Environment* 397 (2008) 48-157.
- [21] Chaair H., Optimisation de la synthèse en continu des phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1993.
- [22] Meski S., Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2007.
- [23] Ourari H., Karim S., Modélisation du procédé d'adsorption du Phénol sur le Charbon actif valorisation d'un déchet solide pour la dépollution des eaux phénolique. Mémoire D'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia, 2003.
- [24] Bellir K., Lehocine M. B., Meniai A. H., Zinc removal form aqueous solution by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment* 20 (2013) 5035-5048.
- [25] Park D., Yun Y. S., Park J. M., Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics, *Process Biochemistry* 40 (2005) 2559-2565.



- [26] Gourdon R., Étude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, Étude N° 94-0404/3A (1997) 17.
- [27] Nigro S., Sihali L., Elimination des ions Pb^{2+} par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé, Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2007.
- [28] Mandjiny S., Zouboulis A I., Matis K A., Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. I. Sorption studies, Separation Science and Technology 30 (1995) 2963-2978.
- [29] Charles H. G., David S., Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science 47 (1974) 755-765.
- [30] Crini G., Badot P. M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [31] AL Mardini F., Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2008.
- [32] Lakhdhar I., Filtre adsorbant à base de nanofibres électro filées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, 2016.
- [33] Weber W. J., Mc Ginley R. M., Katz L. E., Water Research 32 (1991) 2169-2169.
- [34] Dipa G., Krishna G. B., Journal Applied Clay Science 20 (2002) 295-300
- [35] Nait Merzoug N., Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, 2014.
- [36] Demirbas A., Sari A., Isildak O., Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite, Journal of Hazardous Materials 135 (2006) 226-231.
- [37] Freundlich H., Colloid and capillary chemistry, Methuen, London, pp. 114-122, 1926.
- [38] Safa M., Étude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université de Mascara, 2015.
- [39] Chitour S. E., Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger, 1981.
- [40] Argun M. E, Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 77-85.



- [41] Benhammou A., Yaacoubi A., Nibou L., Tanouti B., Adsorption of metal ions onto Moroccan Steven site: kinetic and isotherm studies, *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (2005) 320-326.
- [42] Dubinin M. M., Radushkevich L.V., Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the academy of sciences of the USSR, Physical Chemistry Section* 55 (1947) 331–333.
- [43] Akar S.T., Yetimoglu Y., Gedikbey T., Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification, *Desalination* 244 (2009) 97-108.
- [44] Sljivic M., Smiciklas I., Plecas I., Mitric M., The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of Cu^{2+} ions, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 80-88.
- [45] Eloussaief M., Kallel N., Yaacoubi A., Benzina M., Mineralogical identification, Spectroscopic characterization and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1024-1031.
- [46] Marjanović V., Lazarević S., Janković-Častvan I., Jokić B., Janačković D. J., Petrović R., Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science* 80-81 (2013) 202-210.
- [47] Hobson J. P., Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure, *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) 2720-2727.
- [48] Hasany S. M., Chaudhary M. H., Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes* 47 (1996) 467-471.
- [49] Dubey S. S., Gupta R. K., Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg^{2+} from aqueous solutions: a radiotracer study, *Separation and Purification Technology* 41 (2005) 21-28.
- [50] Erdem B., Özcan A., Gök Ö., Özcan A. S., Immobilization of 2, 2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 418-426.
- [51] Yadav D., Kapur M., Kumar P., Mondal M. K., Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, *Process Safety and Environmental Protection* 94 (2015) 402-409.



- [52] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381-394.
- [53] Kozłowski C. A., Walkowiak W., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research* 36 (2002) 4870-4876.
- [54] Roundhill D. M., Koch H. F., Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions, *Chemical Society Reviews* 31 (2002) 60-67.
- [55] Daneshvar E., Kousha M., Sohrabi M. S., Khatae A., Converti A., Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 195 (2012) 297-306.
- [56] Lasheen M. R., El-Sherif I. Y., Sabry D. Y., El-Wakeel S. T., El-Shahat M.F., Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics, *Desalination and Water Treatment* 5 (2013) 1-10,
- [57] Aziri S., Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2018.
- [58] Humphrey J., Keller G. E., Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris, 2001.
- [59] Ikhlass M. T., Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université de Tunis El-Manar, 2012.
- [60] Coulson J. M., Richardson J. F., Coulson and Richardson's Chemical Engineering: in S.I.Units (Chemical Engineering Monographs S.), volume 3, 2nd Edition, 1979.
- [61] Monarrez I. M., Rétenion de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse de Doctorat, Institut Agronomique Paris-Grignon, 2004.
- [62] Agence de l'Eau (maître d'ouvrage), Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques – Fiches Traitements. Étude réalisée par IRH en 2011.
- [63] Ruthven D., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley and Sons Inc., 1984.
- [64] Hemati M., L'adsorption Industrielle, INP ENCIACET A7.



Chapitre III

Synthèse Des Travaux Réalisés Sur L'Élimination du Chrome VI



Dans ce chapitre, un aperçu des recherches actuelles sur l'application de différents moyens d'élimination du chrome hexavalent sera présenté en vue d'établir une approche ordonnée du sujet traité.

III.1 Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI) par adsorption

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

Polowczyk et al. [1] ont utilisé une nouvelle résine synthétique contenant à la fois du N-méthyle-D-glucamine et des groupes fonctionnels d'ammonium quaternaires P(VbNMDG-co-CIVBTA) pour étudier l'adsorption du chrome (VI). Les résultats obtenus pour ce nouveau copolymère ont été comparés à ceux de deux résines commerciales, à savoir l'Amberlite IRA-743 et l'IRA-400, contenant chacune exclusivement des groupements fonctionnels N-méthyl-D-glucamine ou groupements fonctionnels ammonium quaternaire, respectivement. L'effet de la dose d'adsorbant, du pH, de la température et des ions gênants sur l'adsorption du chrome a été réalisé. Les résultats obtenus ont montré que la quantité maximale adsorbée était de 677,9 mg.g⁻¹ pour le copolymère à pH 4-5, tandis que celles de l'IRA-400 et l'IRA-743 étaient de 893,4 mg.g⁻¹ et 316,6 mg.g⁻¹, respectivement. Les anions chlorure et sulfate n'ont pas eu d'effet sur la sorption du chrome pour le copolymère et l'IRA-400 ; en revanche, la sorption sur la résine IRA-743 a été affectée. La cinétique d'adsorption, les isothermes ainsi que les paramètres thermodynamiques ont été évalués. L'augmentation de la température a fait diminuer l'adsorption du chrome pour les résines commerciales et synthétisées, révélant la nature exothermique du processus. Les modèles d'isothermes de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour décrire l'adsorption du Cr(VI) sur les résines. Les études cinétiques ont révélé que le Cr(VI) atteignait une élimination de plus de 99 % à 10, 30 et 240 min pour le copolymère, IRA-400 et IRA-743, respectivement. Des cycles d'adsorption/désorption du chrome ont été effectués pour estimer la durée de vie de l'adsorbant, la résine copolymère présentant une meilleure performance que l'IRA-400 et l'IRA-743, avec une efficacité élevée après 3 cycles.

Jaiswal et al. [2] ont synthétisé des hydroxydes doubles stratifiés (LDH) avec Co/Bi = 3 par la méthode d'hydrolyse de l'urée. Le matériau LDH tel que préparé a été caractérisé par la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Transmission (MET), la



Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et l'Analyse Thermogravimétrique (ATG). Le comportement d'adsorption du Cr(VI) a été étudié à différentes concentrations initiales (100-500 mg/L), temps de contact (15-120 min), pH (2,0-12,0), température (298-318 K) et dose d'adsorbant (0,1-0,5 g) en mode batch. Les expériences d'adsorption indiquent que la capacité d'adsorption maximale du Cr(VI) atteignait 277,7 mg/g dans les conditions d'adsorption optimales (dose de 0,1 g, temps de contact de 120 min, pH de 7 et température de 283 K). Les données cinétiques concordent bien avec le modèle pseudo-second ordre ($R^2 = 0,995$). L'étude des isothermes d'adsorption révèle que les données expérimentales s'adaptent bien au modèle de Freundlich et de Redlich-Peterson. L'étude des paramètres thermodynamiques indique que l'adsorption du Cr(VI) est spontanée et de nature exothermique. L'étude de la désorption de LDH suggère que l'adsorbant peut être facilement régénéré par NaHCO_3 à 0,1 M.

Dans l'étude de **Wójcik et al.** [3], le nouvel agent complexant DH_2PIA (N,N-dihexyl-N'-hydroxypyridine-2-carboximidamide) et le liquide ionique commercial (Aliquat®336) ont été utilisés comme réducteurs du Cr(VI), afin d'éliminer le chrome cancérigène des solutions aqueuses. Afin de mettre en œuvre les conditions optimales permettant une réduction efficace du Cr(VI), différents facteurs, tels que l'effet du pH, le temps de contact et la concentration de Cr(VI) ont été examinés. Il a été montré que, quelque soit le composé utilisé, la mise en place des expériences à $\text{pH} = 0$ entraîne une réduction à 100 % du Cr(VI), et les réactions obéissent à une cinétique de premier ordre. De plus, en utilisant le N,N-dihexyl-N'-hydroxypyridine-2-carboximidamide, la réduction de Cr(VI) a été très rapide et n'a nécessité qu'une minute d'agitation. Des études sur les changements de structure d'Aliquat®336 ont indiqué que les composés liquides ioniques se dégradent en amine tertiaire (le mécanisme selon le réarrangement produit la dialkylhydroxyamine protonée), tandis que le DH_2PIA passait par l'espèce iminoxy, qui subissait soit l'abstraction d'un atome d'hydrogène, soit la régénération du DH_2PIA .

Jyothi et al. [4] ont développé un procédé et un produit écologique à base de membranes pour l'élimination complète de la toxicité du chrome dans les eaux usées. Le polysulfone hydrophobe (PSf) a été transformé en un polymère hydrophile par sulfonation (via une substitution électrophile) et a ensuite été transformé en un composite en incorporant du nanotitane pour réduire le Cr(VI) dans l'alimentation concentrée en Cr(III), éliminant ainsi les dangers du Cr(VI) (voir figure III.1). Le polymère modifié et ses composites ont été caractérisés



par des techniques spectroscopiques et microscopiques. Les membranes composites présentaient une hydrophilie et une fluidité améliorées et ont été testées pour le rejet du chrome. L'effet du pH et de l'interférence des contre-ions sur le rejet a été étudié. Les charges fixées à la surface de la membrane, dues au titane, favorisent les interactions ioniques et facilitent le processus de rejet. Essentiellement, un rejet purifié à 98 % en chrome a été obtenu. L'innovation consistant à utiliser une membrane bifonctionnelle pour le rejet du Cr(VI) ainsi que l'élimination de sa toxicité par réduction photocatalytique, conduisant à la récupération potentielle du Cr(III), soulignent le caractère unique de ce travail.

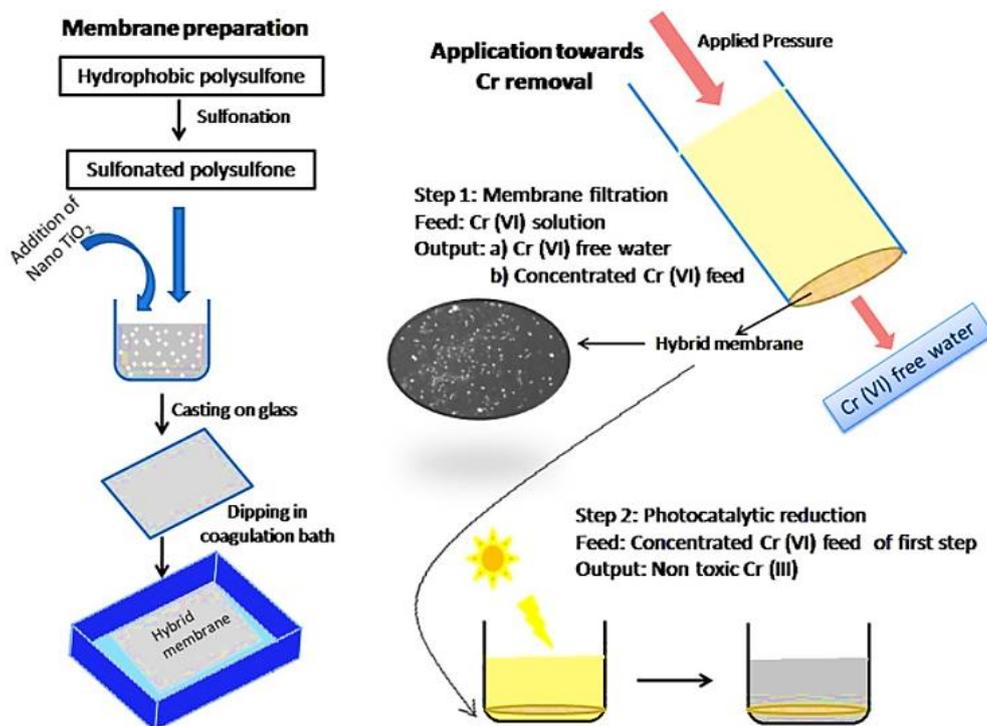


Figure III.1 Schéma récapitulatif du travail présenté [4].

Les travaux de **Wang et al.** [5] présentent une stratégie facile pour concevoir des adsorbants magnétiques aux fonctions polyvalentes à partir d'un composite de silsesquioxanes oligomères polyédriques nanomagnétiques ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{POSS}$), qui peuvent efficacement adsorber et éliminer différents polluants environnementaux en solution aqueuse. Le $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{POSS-SH}$ obtenu possède une architecture mésoporeuse avec une grande surface spécifique de $649,41 \text{ m}^2/\text{g}$. Un adsorbant magnétique à fonction sulfonate ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{POSS-SO}_3\text{H}$) est ensuite obtenu par simple oxydation des fragments thiol de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{POSS-SH}$ par H_2O_2 . $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{POSS-SH}$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{POSS-SO}_3\text{H}$ peuvent respectivement servir de tensioactif



efficace pour l'élimination du Cr(VI) avec une capacité d'adsorption élevée de 185,19 mg/g, ou des polluants cationiques (tels que le rouge neutre, le bleu de méthylène et l'acriflavine avec une capacité d'adsorption élevée de 185,19, 175,44 et 128,21 mg/g, respectivement). En particulier, les deux $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ POSS chargés en soufre peuvent être facilement recueillis dans l'eau sous un champ magnétique modéré, ce qui facilite le processus d'élimination des polluants dans le traitement de l'eau. La méthode de préparation des deux matériaux $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ POSS chargés en soufre est présentée dans la figure III.2.

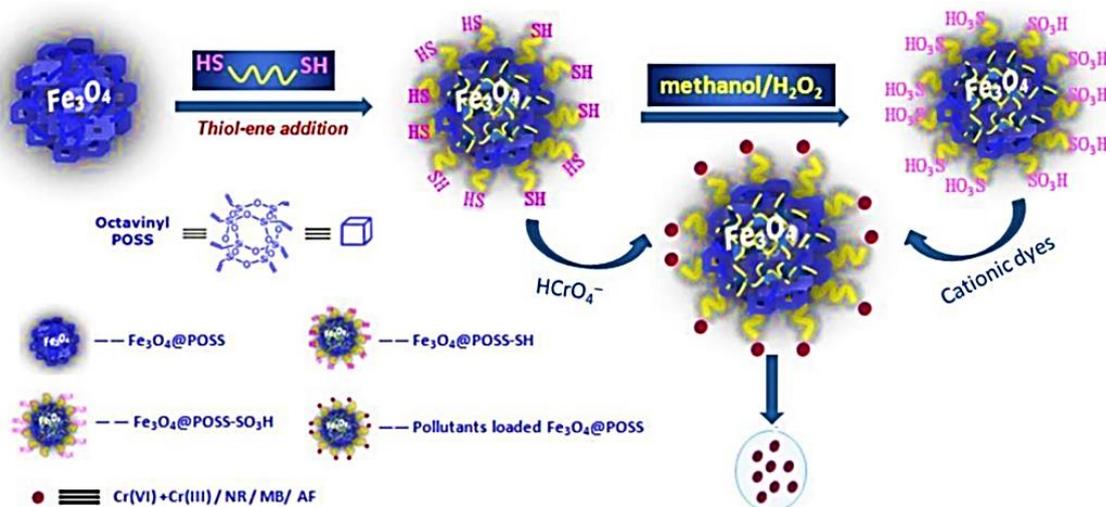


Figure III.2 Méthode de préparation des deux matériaux $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ POSS chargés en soufre [5].

D'après les travaux de **Kar et al.** [6], la goethite naturelle et la goethite traitée thermiquement à différentes températures (200-500 °C) ont été utilisées afin d'éliminer le Cr(VI). Cette étude a été menée sur la base de la Diffraction des Rayons X (DRX), de l'isotherme d'adsorption/désorption de N_2 , du Microscope Electronique à Transmission à Haute Résolution (METHR), de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et des expériences d'adsorption. Les résultats obtenus indiquent que la goethite demeure inaltérée jusqu'à 200 °C et se transforme en hématite à partir de 300 °C. La goethite naturelle a développé des pores en forme de fente à 200 °C et est devenue dominante à 300 °C. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température, les pores sont devenus sphériques (figure III.3). La surface spécifique BET et le volume des pores ont également atteint leur maximum à 300 °C et ont encore diminué avec l'augmentation de la température. Ainsi, la goethite calcinée à 300 °C a montré une plus grande capacité d'adsorption avec une capacité de 2,053 mg/g par rapport à

celle de la goéthite naturelle (0,569 mg/g). Le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit parfaitement le processus d'adsorption. La FTIR et la microscopie électronique à transmission à balayage en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM) confirment encore l'adsorption du Cr(VI) par la formation d'un complexe sphérique interne.

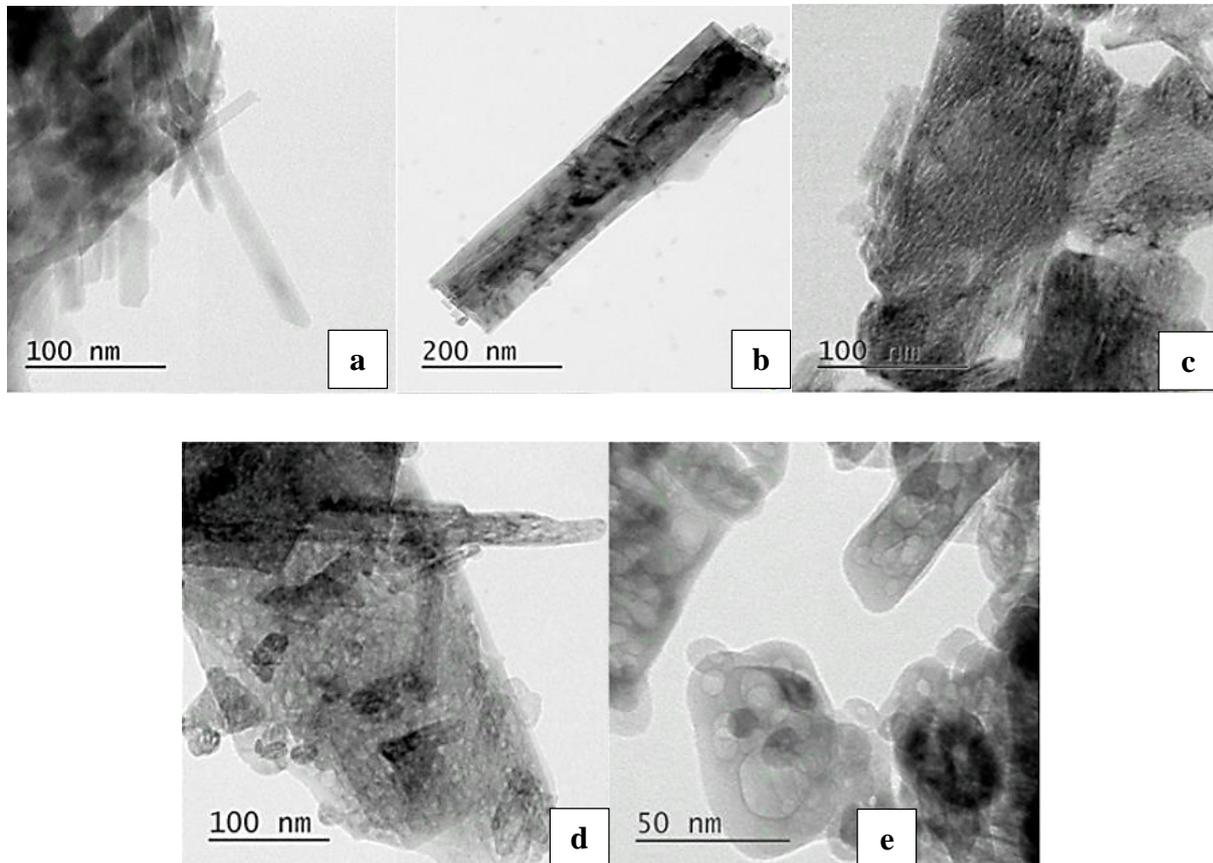


Figure III.3 Images METHR de goéthite naturelle (a) et de goéthite calcinée à 200 °C (b), 300 °C (c), 400 °C (d) et 500 °C (e) [6].

Dans l'étude de **Zhang et al.** [7] un nouvel adsorbant, la Boule de Fibre Uniforme (UFB) chargée de polypyrrole (UFB-PPy) ont été synthétisés pour éliminer le Cr(VI) de l'eau. Les structures de l'UFB et de l'UFB-PPy ont été caractérisées par MEB, EDX, FTIR, BET, XPS et ATG (figure III.4). Les propriétés d'adsorption de l'UFB-PPy vis-à-vis du Cr(VI) ont été étudiées, en mode discontinu, en fonction de la température, de la concentration initiale du Cr(VI), des ions interférents et du temps de contact. Les isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) et les modèles cinétiques (modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire) ont été utilisés afin de décrire le mécanisme d'adsorption. De même, les auteurs ont étudié, en mode continu, l'effet de la concentration initiale du Cr (VI),



du pH, de la concentration en ion Cl^- et du débit et ont appliqué les modèles dynamiques (modèle de Yoon-Nelson, Adams-Bohart et Wolborska) pour prédire les performances d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que l'UFB-PPy présentait d'excellentes propriétés d'adsorption pour le Cr(VI), à la fois en mode discontinu et sur colonne. Le mécanisme d'adsorption impliqué est l'attraction électrostatique, l'échange d'ions et la réduction. De manière pratique, le chrome (VI) peut être récupéré sous la forme de Cr_2O_3 de haute pureté par simple calcination de l'UFB-PPy.

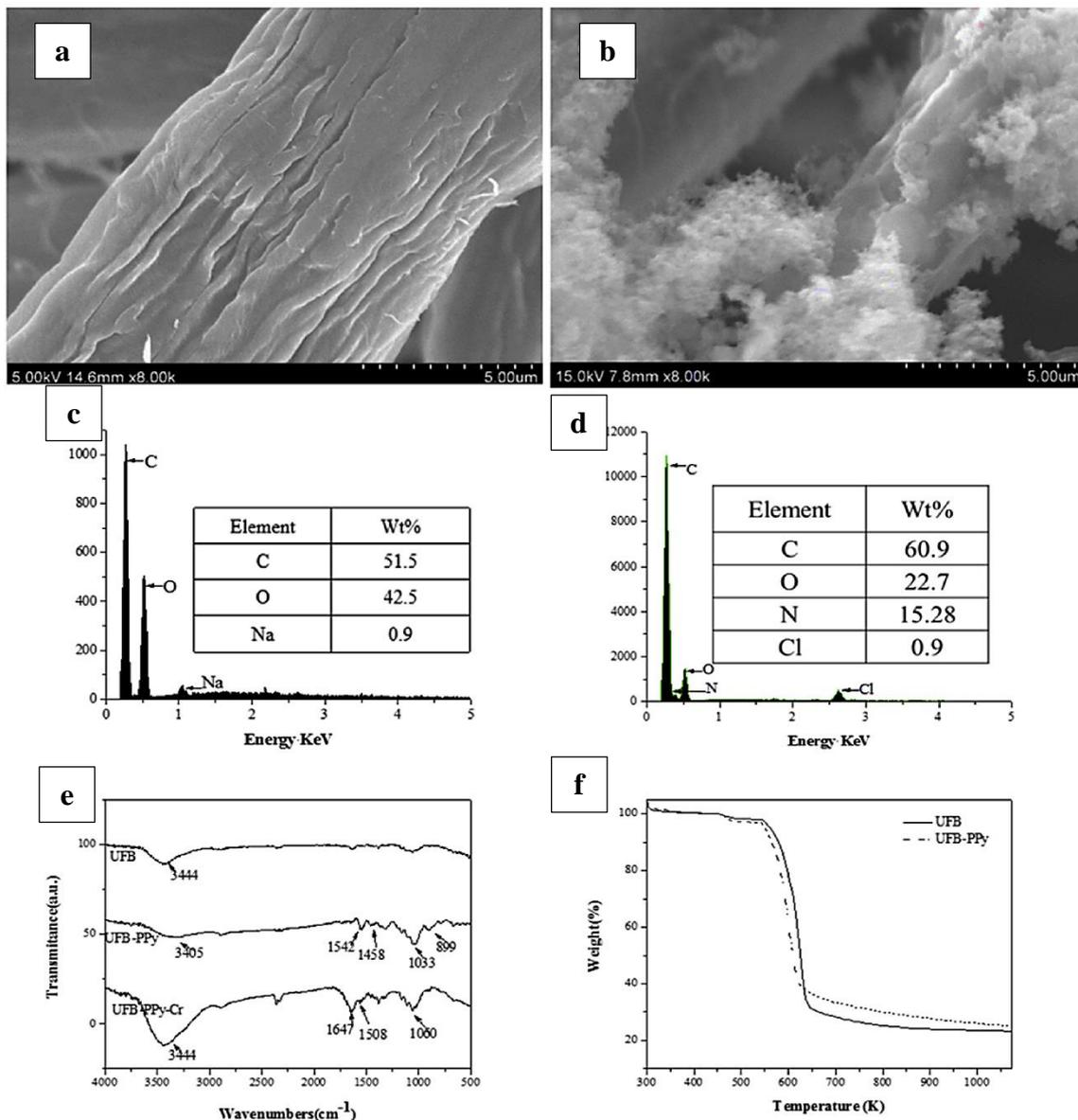


Figure III.4 (a) MEB d'UFB ; (b) MEB d'UFB-PPy ; (c) EDX d'UFB ; (d) EDX d'UFB-PPy ; (e) Spectres FTIR d'UFB, d'UFB-PPy et d'UFB-PPy-Cr ; (f) ATG d'UFB et d'UFB-PPy [7].



Rouhaninezhad et al. [8] ont utilisé la palygorskite (ou l'attapulgite), qui est un minéral largement utilisé pour éliminer les oligo-éléments potentiellement toxiques présents dans l'environnement, pour l'adsorption de Cr(VI). L'étude de l'influence de pH (3, 4, 5 et 6) et de l'acide humique (200 mg/L) sur l'adsorption de Cr (VI) par les microparticules et les nanoparticules de la palygorskite a été réalisée. Le minéral a donc été préparé sous forme de particules de tailles micrométrique et nanométrique saturées en ions Ba^{2+} , et finalement utilisés comme adsorbants. Les résultats obtenus ont indiqué que, quelle que soit la taille des particules de l'adsorbant, l'adsorption du Cr(VI) était favorisée en augmentant le temps de contact de 5 à 2880 min et les conditions d'équilibre ont été atteintes après 1440 min d'adsorption. Avec l'augmentation des valeurs de pH de 3 à 6, l'efficacité de l'adsorption du Cr(VI) a diminué de manière significative, et le taux d'élimination le plus élevé (64 %) a été obtenu à pH = 3. Le modèle de pseudo-second ordre décrivait parfaitement la cinétique de l'adsorption du Cr(VI) sur les deux adsorbants. De plus, les données expérimentales ont montré une cohérence maximale avec les données calculées par le modèle de Freundlich (tableau II.1). Les deux processus de diffusion du film et des pores ont été reconnus comme les principaux mécanismes qui contrôlaient l'adsorption du Cr(VI) par les microparticules et les nanoparticules de palygorskite. Une comparaison de la capacité maximale d'adsorption du Cr(VI) dans différents traitements a suivi l'ordre suivant :

nanoparticules > acide humique > acide humique + nanoparticules \approx
acide humique + microparticules > microparticules.

En conséquence, les capacités d'adsorption des "nanoparticules de palygorskite" et de "l'acide humique" pour les ions Cr(VI) étaient respectivement 3,7 et 3,2 fois supérieures à celles des microparticules de palygorskite. De plus, les capacités d'adsorption observées lors de l'application simultanée d'acide humique avec des microparticules et des nanoparticules de palygorskite étaient respectivement de 20 % et 45 % inférieures à celles sans acide humique. En conclusion, les nanoparticules de palygorskite se sont avérées avoir une capacité d'adsorption significative pour les ions Cr(VI), qui est négativement affectée par l'augmentation du pH.



Tableau III.1 Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Cr(VI) sur la palygorskite [8].

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	K_f ($\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Acide humique	18,36	0,883	0,996	0,0009	204,1	0,563
Nanoparticules	12,07	0,965	0,999	0,0010	238,1	0,863
Microparticules	6,00	0,708	0,981	0,0019	63,7	0,625
Nanoparticules + acide humique	7,71	0,833	0,994	0,0014	107,5	0,618
Microparticules + acide humique	4,04	0,660	0,986	0,0020	51,3	0,623

III.2 Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome par biosorption

Les méthodes biologiques de fixation de métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante (bactéries, levures, moisissures, algues marines, etc.) ou morte (plantes) et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des biomasses et qui sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables [9].

La biosorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux.

Dans l'étude de **Zhao et al.** [10], l'argile naturelle d'Akadama a été utilisée pour éliminer le Cr(VI) de la solution aqueuse. Des expériences en batch ont été réalisées pour étudier l'effet du temps de contact, du pH initial et de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du Cr(VI). Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du Cr(VI) sur l'argile d'Akadama naturelle a atteint l'équilibre après 180 minutes. L'efficacité d'élimination du Cr(VI) de 46,8 % sans ajustement du pH est passée à 73,8 % lorsque le pH initial optimal était de 2. La capacité d'adsorption maximale était de 4,29 mg/g à une concentration initiale en Cr(VI) de 50,0 mg/L et une dose



d'adsorbant de 5 g/L. Les données d'équilibre correspondaient mieux à l'isotherme de Freundlich qu'à celle de Langmuir, et elles étaient bien expliquées par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'analyse du mécanisme d'adsorption a révélé que l'adsorption électrostatique était dominante pendant le processus d'élimination de Cr(VI). Les résultats de cette étude indiquent que l'argile naturelle d'Akadama a le potentiel d'être un adsorbant efficace pour l'adsorption du Cr(VI) par rapport à d'autres adsorbants minéraux naturels.

Hyder et al. [11] ont étudié l'adsorption du chrome hexavalent [Cr(VI)] sur le charbon osseux. L'étude a été optimisée en fonction du pH, de la concentration initiale en Cr(VI) et du dosage du charbon osseux en utilisant une solution aqueuse en mode batch. Les concentrations initiales de Cr(VI) ont varié entre 5 et 800 mg/L pour étudier l'équilibre, la cinétique et les isothermes d'adsorption. Environ 100 % du Cr(VI) a été éliminé à un pH initial de 1,0 avec une concentration initiale de Cr(VI) de 10 mg/L, en utilisant 2 g de charbon osseux après 2 h d'adsorption. La capacité maximale d'adsorption du charbon osseux était de 4,8 mg/g pour une concentration initiale de Cr(VI) de 800 mg/L. La cinétique d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon osseux a obéi à un modèle cinétique du second ordre. L'isotherme d'adsorption a suivi le modèle de Langmuir pour l'adsorption du Cr(VI). En général, le charbon osseux a montré des résultats prometteurs en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination du Cr(VI) de la solution aqueuse. Ainsi, les résultats de cette étude pourraient être utiles pour concevoir une unité de filtration avec le charbon osseux comme adsorbant dans une station d'épuration à grande échelle pour l'élimination du Cr(VI) des eaux contaminées.

González-López et al. [12] ont développé un composite très poreux utilisé comme support pour le chitosane afin de fournir une bonne stabilité d'adsorption du Cr(VI) en mode continu. L'adsorbant hautement poreux a été préparé en incorporant du polystyrène dans un mélange de polyéthylène basse densité et d'agaves pour améliorer la formation des pores en utilisant l'azodicarbonamide comme agent gonflant. La haute porosité a conduit à une faible résistance au transfert de masse pour les deux : la diffusion du chitosane dans les pores du support, et également une haute diffusivité de la solution polluée pendant l'adsorption. Ces résultats se sont traduits par une capacité d'adsorption élevée et une cinétique rapide observées dans les expériences en mode batch, qui sont des paramètres critiques pour un fonctionnement en mode continu. L'effet de la hauteur de la colonne, du débit et de la concentration à l'entrée a été évalué dans un système à lit fixe. Un nouveau paramètre a été introduit pour déterminer si la régénération de la colonne est appropriée d'un point de vue environnemental. Cette analyse a permis d'observer que deux cycles de régénération de la colonne étaient adéquats.



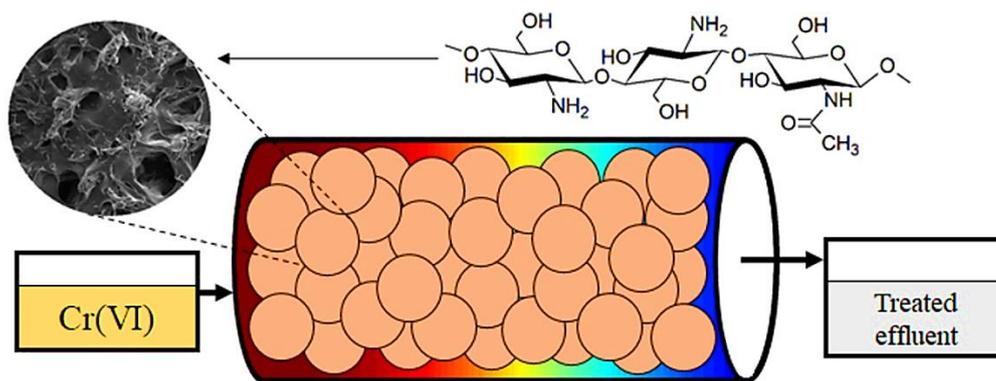


Figure III.5 Adsorption du chrome dans une colonne à lit fixe [12].

Les travaux de **Nigam et al.** portent sur l'étude de la capacité d'un adsorbant non conventionnel à éliminer le chrome hexavalent (Cr (VI)) des eaux usées provenant d'une tannerie en système discontinu [13]. L'adsorbant, peu coûteux et très efficace, a été préparé à partir de déchets de thé (TW). La caractérisation de l'adsorbant a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG), analyse de surface BET, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) avec spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les paramètres clés, notamment les doses d'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact, la température et la concentration de l'effluent sur le processus d'adsorption ont été optimisés pour obtenir la meilleure efficacité d'élimination du Cr(VI). Il a été constaté que le pH de la solution jouait un rôle important dans l'élimination du chrome. Près de 97 % de l'élimination du Cr(VI) a été obtenue dans les conditions optimisées (à savoir des doses d'adsorbant de 6 g/L, un pH de la solution de 3,9, un temps de contact de 240 min et une température de 303 K). Le pourcentage d'élimination du Cr (VI) a également augmenté avec la dilution des échantillons. Les données d'adsorption ont suivi le modèle cinétique de pseudo-second ordre, et la constante de vitesse correspondante a été estimée à $2,12 \cdot 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9901$). Le modèle d'isotherme de Langmuir a fourni le meilleur ajustement pour l'adsorption du Cr(VI) comparativement aux autres isothermes. L'étude thermodynamique a montré la nature endothermique du processus. Dans les conditions optimales, le processus d'adsorption avec le TW comme adsorbant a également permis d'éliminer 74,8 % de DCO, 55 % de TDS et 71 % de TS de l'effluent de la tannerie. Les tests de réutilisation ont confirmé la stabilité de l'adsorbant et ont montré une légère fluctuation de son efficacité lorsqu'il est utilisé cinq fois (de 96,7 % à 90,5 %).

L'analyse MEB de l'état de surface de l'adsorbant avant adsorption (figure III.6 (a))



montre une structure microporeuse lisse et uniforme. La figure III.6 (b) indique que la plupart des pores disponibles sont recouverts de chrome, ce qui entraîne la saturation des sites d'adsorption. En outre, l'analyse EDX de l'adsorbant avant et après adsorption du Cr(VI) a également été examinée afin de déterminer les constituants chimiques présents à la surface de l'adsorbant. Comme le montre la figure III.6 (c), les déchets de thé présentent des pics attribués aux éléments : carbone, oxygène et calcium spécifique à l'adsorbant, alors qu'après adsorption (figure III.6 (d)), on observe l'apparition d'un autre pic appartenant à l'élément chrome. La présence de ce dernier confirme l'adsorption du Cr (VI) sur les déchets de thé.

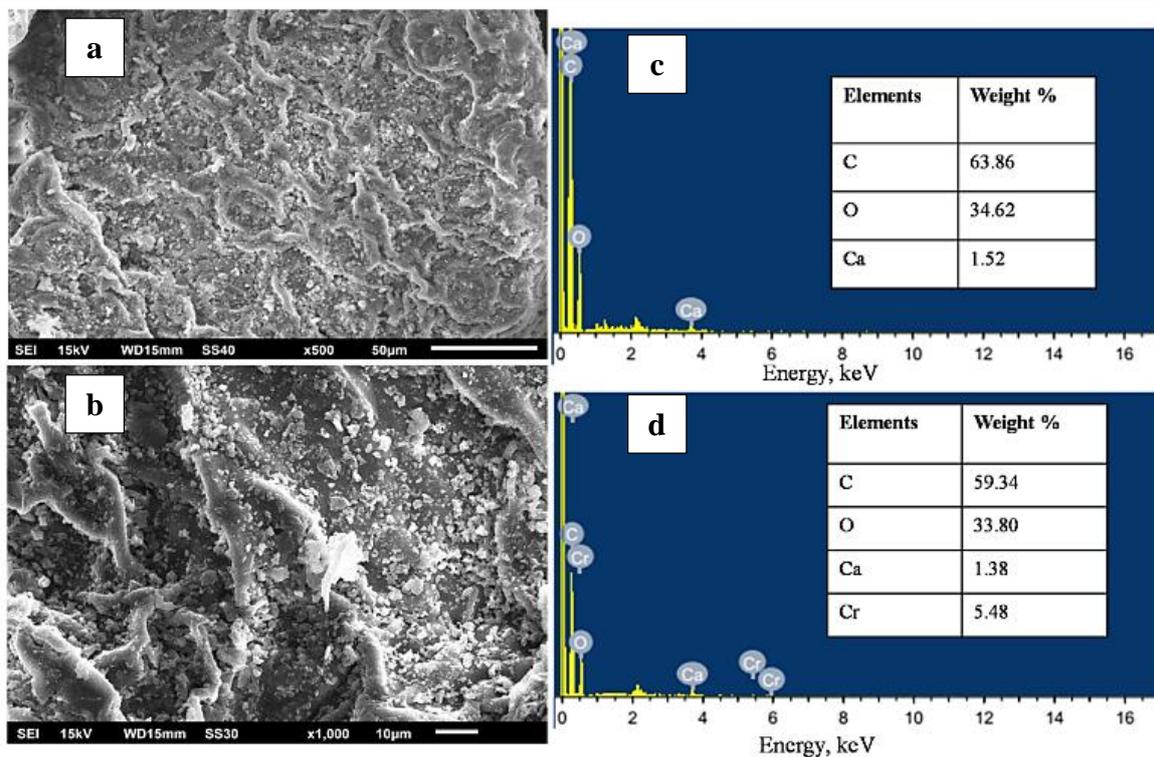


Figure III.6 Images MEB de déchets de thé (a) avant et (b) après adsorption de Cr(VI), spectres EDX de déchets de thé (c) avant et (d) après adsorption de Cr(VI) [13].

Zhao et al. [14] 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'élimination des ions Cr(VI) des solutions aqueuses à l'aide de la biomasse fongique *Rhizopus sp.* a été étudiée, en mode discontinu, par **Espinoza-Sánchez et al. [15]**. La biomasse a été produite et traitée avec du NaCl dans le but de comparer sa capacité de biosorption à celle non traitée. La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée dans le but de déterminer les meilleurs paramètres opérationnels, notamment le pH [2,0-4,0], la température [20-40 °C] et l'agitation [50-150 tr/min]. Le maximum d'adsorption du Cr(VI) (99 %) a été obtenu à pH = 2,0. Des modèles cinétiques linéaires et non linéaires ont été évalués. Le meilleur ajustement pour la cinétique linéaire était l'équation linéaire de pseudo-seconde ordre et le modèle d'Elovich sous sa forme non linéaire, suggérant la chimisorption comme étape de contrôle de l'adsorption. Les données d'équilibre correspondent bien à l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale de biosorption (q_{max}) de 9,95 mg/g pour *Rhizopus sp.* + NaCl. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant la constante d'équilibre d'adsorption obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir et ont indiqué que le processus d'adsorption était spontané et endothermique. Les caractéristiques de surface de la biomasse ont été analysées par la Spectroscopie Infrarouges à Transformée de Fourier (FTIR) ; l'analyse a montré l'implication des groupes amino dans la liaison avec le Cr(VI). Les analyses MEB et EDX ont confirmé la présence de Cr dans la biomasse après adsorption. Les résultats de ces expériences peuvent être utilisés pour la modélisation, la simulation et la mise à l'échelle industrielle dans le futur.



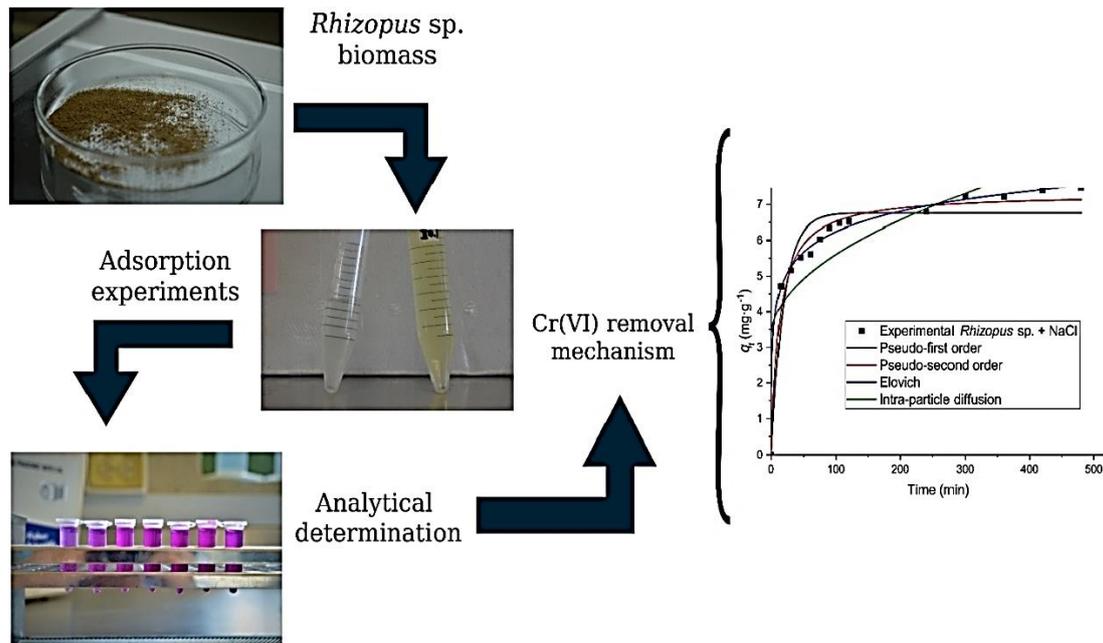


Figure III.7 Résumé graphique du procédé [15].

Wang et al. [16] ont préparé un charbon actif poreux chargé en fer à partir de déchets de poisson (FWAC/Fe) selon une méthode simple. L'efficacité du FWAC/Fe sur l'élimination du Cr(VI) a été étudiée. L'analyse MEB de l'état de surface de FWAC/Fe (figure III.8) a montré une agrégation évidente d'atomes de fer, indiquant qu'après un traitement à haute température, les atomes de fer avaient été chargés avec succès sur du charbon poreux. L'EDX a également été utilisé pour étudier la composition atomique. Des atomes de fer et d'oxygène ont été détectés dans les échantillons en plus des atomes de carbone, comme le montre la figure III.8.

Le modèle de Langmuir et de pseudo-second ordre ont décrit de manière adéquate le processus d'adsorption du Cr(VI) selon les données d'adsorption (tableau III.2). Le FWAC/Fe a montré un taux d'adsorption élevé de 793,65 mg/g à 30 °C. Ainsi, La capacité d'adsorption a permis de conserver 89,96 % de sa valeur d'adsorption initiale après cinq cycles d'adsorption/désorption. Ces résultats ont montré que le FWAC/Fe pouvait être utilisé comme un adsorbant efficace et peu coûteux pour l'élimination du Cr(VI) lors du traitement des eaux usées.



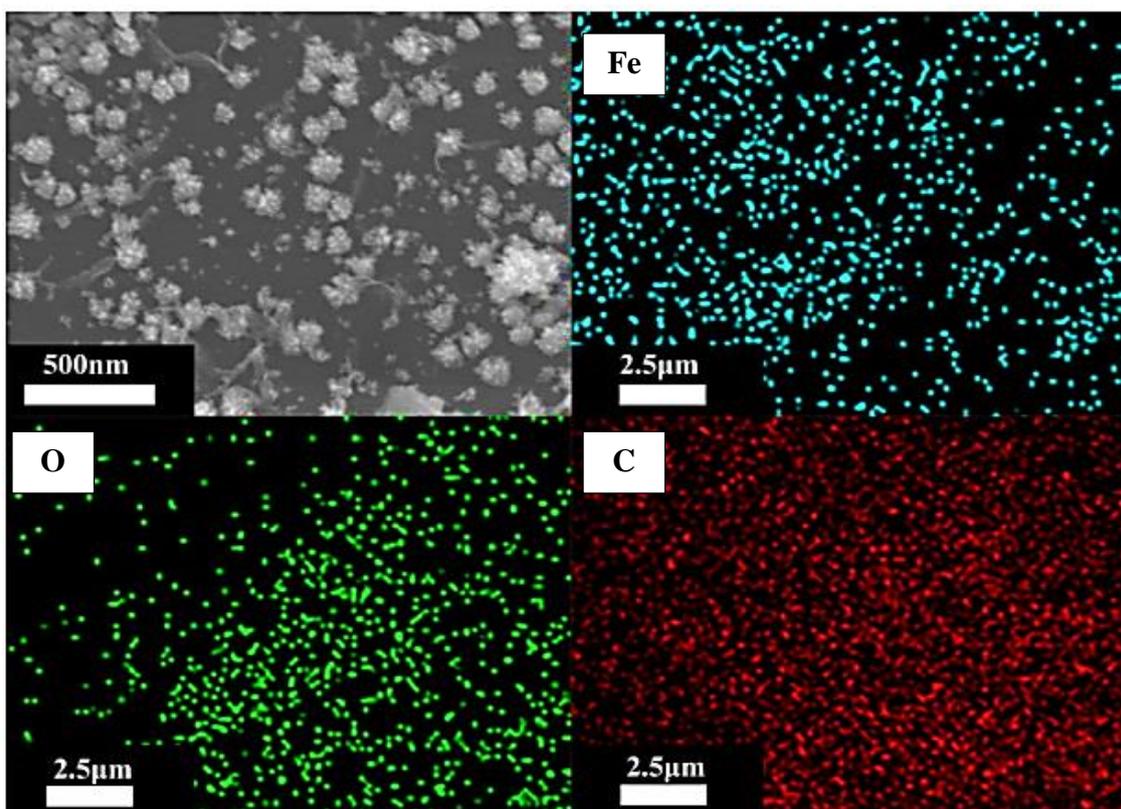


Figure III.8 Analyse MEB de la morphologie de FWAC/Fe [16].

Tableau III.2 Constantes de Langmuir, Freundlich et paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Cr^{6+} sur FWAC/Fe [16].

Température (K)	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	K_L (L.g ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2	K_f (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ .g ⁻¹)	n	R^2
303	793,65	0,0799	0,9974	401,76	8,33	0,9538
313	800	0,0918	0,9806	427,27	8,97	0,9199
323	884,96	0,1001	0,9857	435,13	7,67	0,9101

Température (K)	ΔG^0 (Kj/mol)	ΔH^0 (Kj/mol)	ΔS^0 (Kj/mol.K)
303	-5,048	118,17	0,4058
313	-8,2549		
323	-13,200		



Elavarasan et al. [17] 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 $\text{pH} = 3$.

Yang et al. [18] ont préparé du charbon actif à partir des graines de longane par activation chimique avec l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le charbon actif des graines de longane (LSAC) a été caractérisé par la surface spécifique et le volume des pores et a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination de Cr(VI) en réacteur batch. Divers paramètres opératoires ont été étudiés, à savoir la vitesse d'agitation, le pH, la dose de l'adsorbant et la température. Les résultats obtenus ont montré que le LSAC avait une grande surface spécifique ($1511,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une structure poreuse, ce qui est favorable pour l'adsorption. La meilleure valeur du pH été de 3,0 et le pourcentage d'élimination du Cr(VI) augmentait avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Le procédé d'adsorption a bien été décrit par le modèle cinétique de pseudo second ordre et l'énergie d'activation (E_a) est estimée à $84,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le LSAC obtenues à 298,2, 308,2, 313,2 et 318,2 K ont été analysées par les modèles de Langmuir et de Freundlich et les résultats ont montré que le meilleur modèle était celui de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques, $\Delta H^0 = 2,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 28,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\Delta G^0 < 0$, indiquant que l'adsorption du Cr(VI) sur le LSAC était spontanée et endothermique. Les résultats montrent que le LSAC est un adsorbant efficace pour l'élimination du Cr(VI) des solutions aqueuses.

Le travail de **Maazou et al.** porte sur l'élaboration du charbon actif de *Balanites aegyptiaca* par activation chimique à l'acide orthophosphorique, pour éliminer le chrome (VI) en solution [19]. La concentration de l'acide, le temps d'imprégnation, la température de pyrolyse, le temps de contact, le pH du milieu, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale en Cr(VI) ont été variés. La caractérisation a porté sur la détermination des indices d'iode et de bleu de méthylène, des fonctions de surface et de pH au point de charge nulle (pH_{PCN}). Les meilleurs indices d'iode et de bleu de méthylène obtenus sont : $989,86 \text{ mg/g}$ et $613,17 \text{ mg/g}$ respectivement. Les fonctions à la surface des charbons actifs sont de nature acide et leur pH_{PCN} est inférieur à 7. Le rendement d'élimination du chrome varie de $81,64 \%$ à $98,77 \%$ dans les conditions : concentration initiale (70 mg/L), $\text{pH} = 2$, masse (80 mg) et temps



(2 h). A titre de comparaison, le charbon actif commercial de marque KGA a donné un taux de d'élimination de chrome (VI) de l'ordre de 91,49 %.

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 [20]. 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.** [21]. 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 [22]. 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.



Mekonnen et al. [23] ont utilisé les biomasses disponibles localement et obtenues à partir de graines de noyaux d'avocats (AKS), de sciure de *Juniperus procera* (JPS) et de pelures de papaye (PP). Ces biomasses 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.

L'élimination du Cr(VI) de la solution aqueuse par l'*Aspergille* noir (*Aspergillus Niger*) a été étudiée par **Mondal et al. [24]**. 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 étudié au moyen de la méthodologie des surfaces de réponse basée sur le plan 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 à pH = 2. Les données d'équilibre correspondent bien aux isothermes de Temkin et de Freundlich (tableau III.3). La biosorption du Cr(VI) a montré une cinétique de pseudo-second ordre (tableau III.4). L'énergie d'activation (E_a) a été estimée à $2,9 \cdot 10^3$ 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 III.3 Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption du Cr(VI) sur l'Aspergille noir [24].

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_f (mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	n	R^2
11,792	0,175	0,539	23,927.10 ⁴	0,11	0,675

Isotherme de Temkin		
A (L.g ⁻¹)	B (mg.L ⁻¹)	R^2
1,525	8.10 ⁻⁴	0,812

Tableau III.4 Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Cr(VI) sur l'Aspergille noir [24].

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

Modèle intra-particulaire		
I	K_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R^2
298,36	4,119	0,306

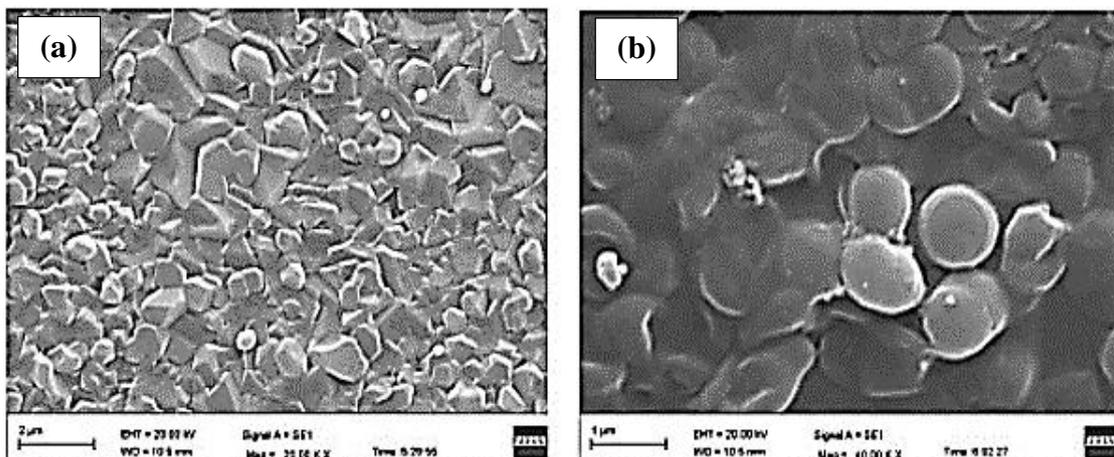
Dans les travaux de **Tyagi et al. [25]**, la souche ISTM3 de *Parapedobacter* sp. produisant des Substances Polymériques Extracellulaires (EPS) a été isolée de la grotte de Mawsmi, à Meghalaya, en Inde. La souche ISTM3 a montré une production accrue d'EPS (4,65 ± 0,10 g/L) à des paramètres optimisés, c'est-à-dire un pH de 8 et 3 % de mélasse comme source de carbone. L'EPS extrait a été caractérisé structurellement par analyse CG-SM, RMN et FTIR pour étudier ses compositions en monomères, ses groupements fonctionnels et l'analyse des liaisons. L'étude par CG-SM a confirmé la nature hétéropolymérique d'EPS, tandis que l'étude par FTIR a confirmé la présence d'un groupe aliphatique, d'un groupe amine, d'un groupe acide uronique et d'un groupe saccharide dans la structure d'EPS. La biosorption des métaux lourds par l'EPS à partir d'une solution aqueuse a été étudiée en utilisant un mélange de métaux lourds (Zn²⁺,



Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{2+} et Cd^{2+}) avec une concentration de 20 mg.L^{-1} de chaque métal. L'EPS a montré la plus grande efficacité d'élimination et la plus grande capacité d'adsorption de Cr^{6+} par rapport aux autres métaux lourds étudiés. En outre, la capacité d'adsorption des métaux ($19,032 \text{ mg/g}$) et l'efficacité d'élimination ($95,10 \%$) du Cr^{6+} par l'EPS ont encore augmenté en conditions acides ($\text{pH } 5,0$). Les analyses FTIR et MEB-EDX ont confirmé le mécanisme de biosorption d'EPS. Les isothermes d'adsorption de Freundlich et de Langmuir ont été utilisées pour déterminer les paramètres de biosorption du Cr(VI) pour une gamme de concentration de $10\text{-}200 \text{ mg/L}$ par EPS (1 g/L). Le modèle de Langmuir s'est avéré mieux adapté à l'adsorption du Cr^{6+} par EPS ayant une capacité d'adsorption maximale de $33,783 \text{ mg/g}$ (tableau III.5).

La visualisation morphologique de la culture bactérienne à 0 h et 72 h en milieu de culture liquide a été réalisée par MEB (figure III.9). Pendant la phase initiale de croissance, les bactéries ont montré une forme et une taille maximales en raison de la grande disponibilité des nutriments (figure III.9a), tandis que pendant la phase de croissance exponentielle, la forme et la morphologie des bactéries ont changé en fonction du temps en raison de l'épuisement du carbone et de la source de nutriments dans le milieu de culture. Le rétrécissement de la taille des cellules et la présence de matière extracellulaire translucide et visqueuse autour des cellules, comme le montre la figure III.9b, ont permis de déduire la production de PSE par *Parapedobacter sp. ISTM3*.

En conclusion, la présente étude met en évidence le potentiel de production des EPS de *Parapedobacter sp. ISTM3*, ainsi que le potentiel des EPS extrait pour l'élimination des métaux lourds par biosorption.



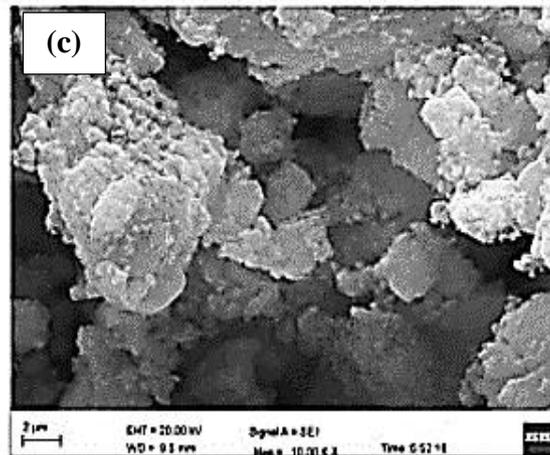


Figure III.9 Observation au MEB de *Parapedobacter sp. ISTM3* cultivé 1% de glucose (P/V) à (a) 0 h et (b) 72 h. (c) Observation au MEB d'EPS purifié extrait de *Parapedobacter sp.*

Tableau III.5 Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour la biosorption du Cr(VI) sur EPS de *Parapedobacter sp. ISTM3* [25].

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	K_f ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
33,378	0,0157	0,9946	0,422	0,801	0,915

Le compost des boues d'une station d'épuration (biomasse) a été utilisé par **Chen et al.** [26] comme un nouveau biosorbant pour éliminer le chrome III et VI de l'eau. Le résumé graphique de ce procédé est représenté sur la figure III.10. L'analyse de la surface par Microscopie Electronique 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 III.11 (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 III.11 (B)).

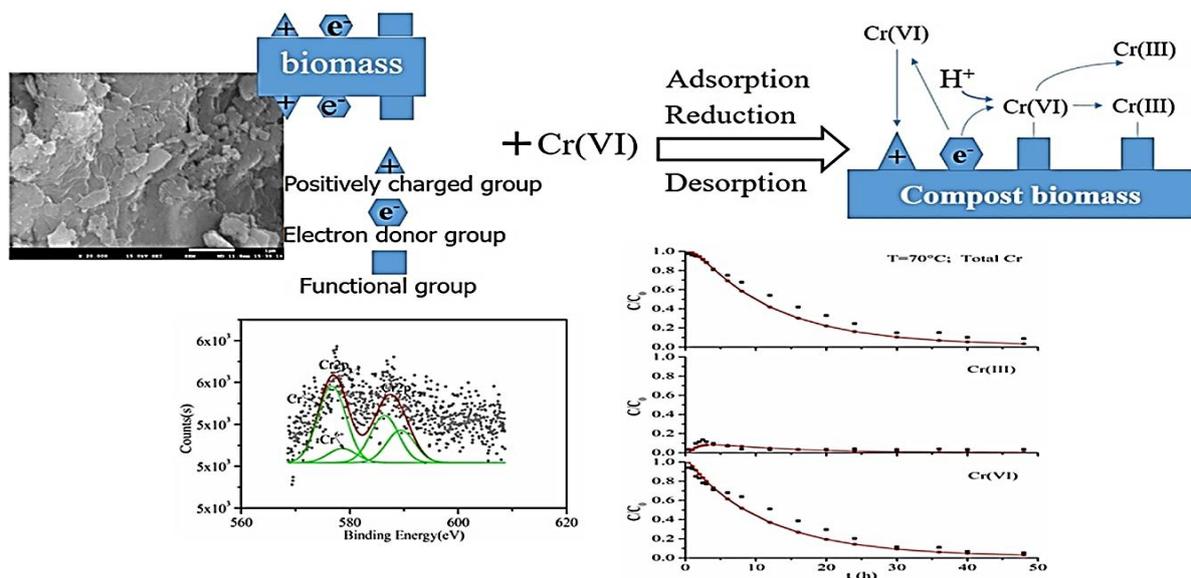


Figure III.10 Résumé graphique du procédé [26].

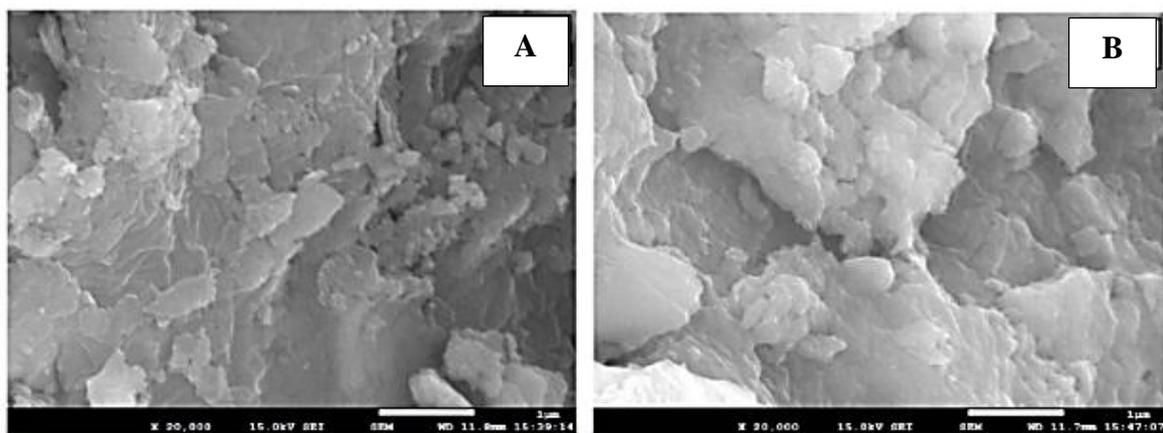


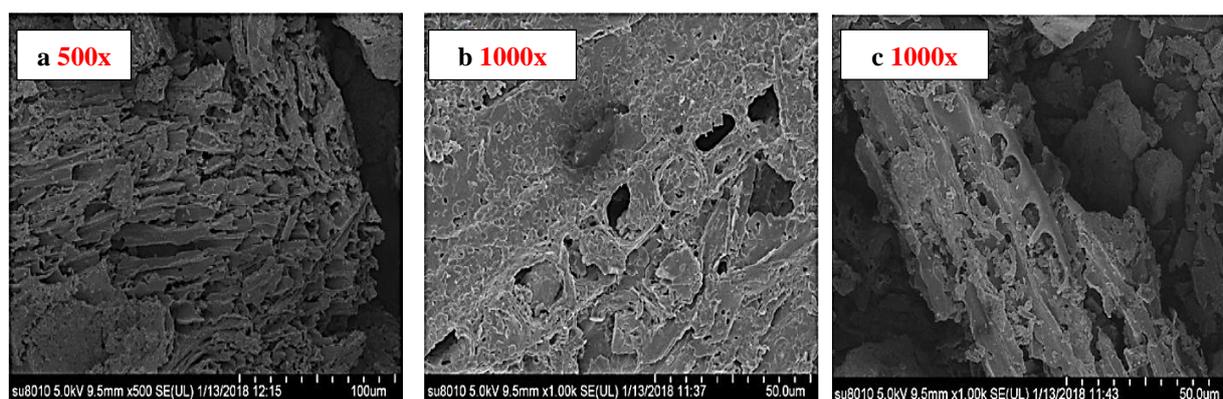
Figure III.11 Analyse en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de compost des boues d'épuration. A. avant adsorption, B. après adsorption [26].

Pour éliminer efficacement le Cr(VI) d'une solution aqueuse, **Li et al.** [27] ont utilisé le bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB), qui est un agent tensioactif cationique, pour



modifier le biochar d'*Auricularia auricula dreg* (AADB). Les caractéristiques et le mécanisme d'adsorption de l'AADB modifié (noté MAADB) ont été étudiés par rapport à ceux de l'AADB. Les analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX), Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Diffraction des Rayons X (XRD) et autres méthodes physico-chimiques qui ont démontré que la modification de l'AADB par le surfactant cationique fait augmenter la capacité d'adsorption du Cr(VI) en fournissant des groupements fonctionnels hydrophiles et hydrophobes, tels que l'hydroxyde, le phosphate, le carbonate et le carboxyle. L'étude de l'adsorption du Cr(VI) sur le MAADB a montré que les meilleurs résultats sont enregistrés à une dose d'adsorbant de 3 g/L, un pH de 2,0, une concentration initiale de Cr(VI) de 20 mg/L, une température de 25 °C et un temps de contact de 120 min. Cette modification de MAADB par le CTAB a permis d'améliorer le taux d'adsorption et la quantité de Cr(VI) adsorbée de 6,4 % et 8,0 %, respectivement. Le processus d'adsorption a été bien décrit par l'isotherme de Langmuir et l'équation de pseudo-second ordre. Après trois cycles de biosorption-désorption, l'efficacité finale de régénération de la MAADB était de 54%.

La morphologie de la surface et la teneur en éléments analysés par MEB et EDX ont clairement révélé que les structures de la surface de l'AADB, de MAADB et de MAADB-Cr étaient manifestement différentes, comme le montrent la figure III.12. De nombreuses structures poreuses et hétérogènes existent dans l'AADB, et la structure poreuse pourrait permettre aux ions de chromate de pénétrer facilement à l'intérieur de l'adsorbant. Après la modification, d'autres cavités sont apparues à la surface de MAADB, comme le montre la figure III.12b. Le processus de modification pourrait augmenter le nombre et le volume des pores, et exposer davantage des sites d'adsorption pour la fixation des métaux. Après la biosorption, quelques particules lumineuses sont apparues à la surface (figure III.12c), indiquant que les ions de chrome étaient adsorbés sur MAADB, ce qui a été confirmé par l'analyse EDX (figure III.12f).



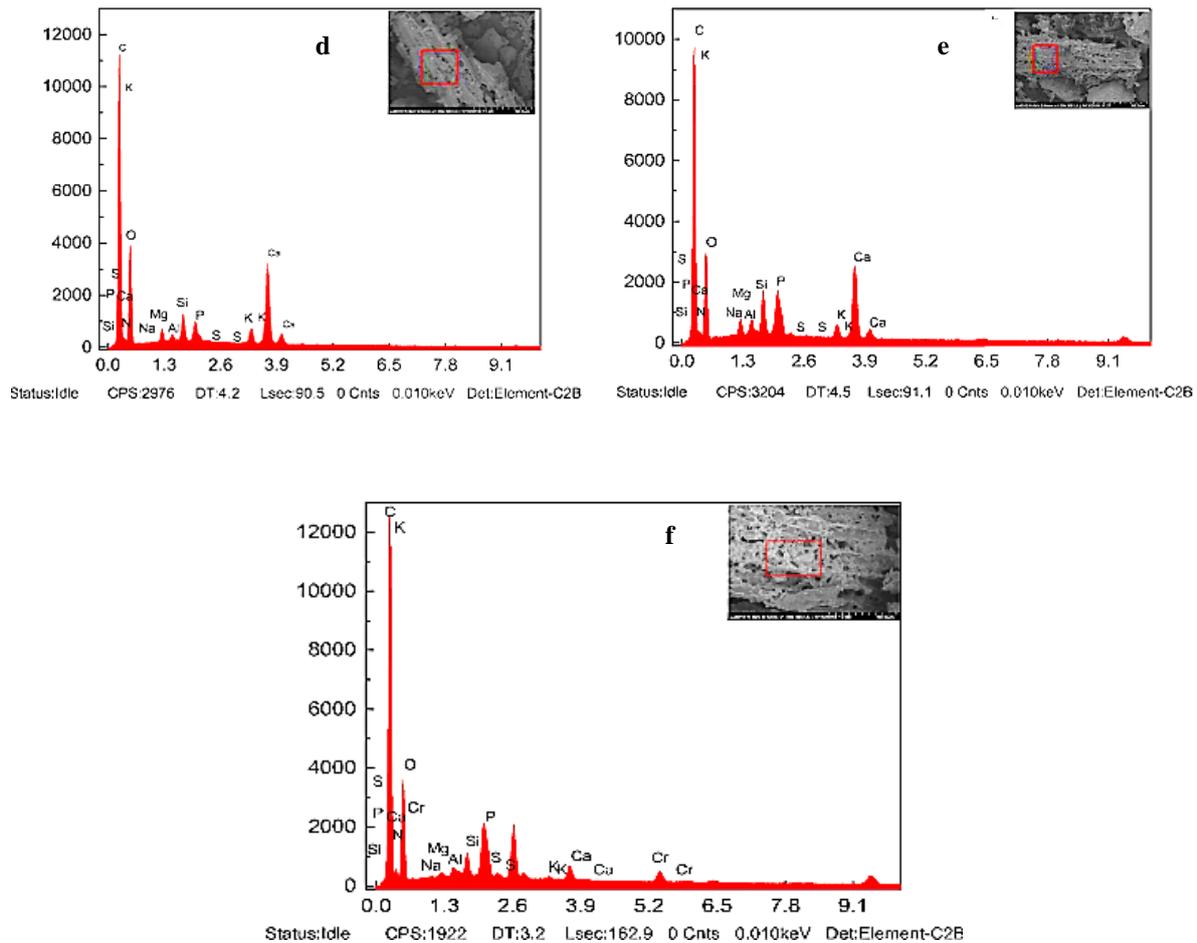


Figure III.12 Images MEB de l'AADB (a), de la MAADB (b), de la MAADB-Cr (c). Analyses MEB-EDX de l'AADB (d), de MAADB (e) et de MAADB-Cr (f) [27].

Tan et al. [28] 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 ($125 - 200 \text{ tr.min}^{-1}$), de température ($33 - 41 \text{ }^\circ\text{C}$) 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 (figure III.13).



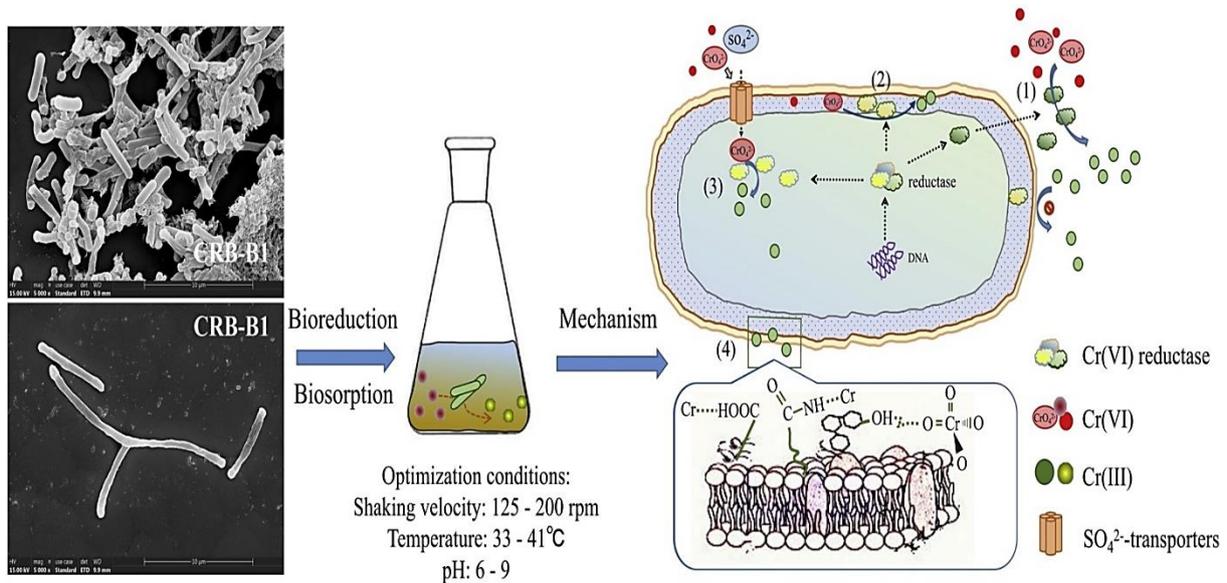


Figure III.13 Résumé graphique du procédé [28].

Ainsi, le taux d'élimination du $Cr(VI)$ est 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 reductase 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 $Cr(VI)$.

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 [29]. 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.



III.3 Références Bibliographiques

- [1] Polowczyk I., Urbano B. F., Rivas B. L., Bryjak M., Kabay N., Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine groups, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 395–404.
- [2] Jaiswal A., Mani R., Banerjee S., Gautam R. K., Chattopadhyaya M. C., Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium (VI) from aqueous solution: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015) 52-61.
- [3] Wójcik G., Wieszczycka K., Aksamitowski P., Zembrzuska J., Elimination of carcinogenic chromium(VI) by reduction at two-phase system, *Separation and Purification Technology* 238 (2020) 116410.
- [4] Jyothi M.S., Vignesh N., Mahesh P., R. Geetha B., Khantong S., Eco-friendly membrane process and product development for complete elimination of chromium toxicity in wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 332 (2017) 112-123.
- [5] Wang X., Peng R., He H., Yan X., Zhu S., Zhao H., Deng D., Yu Q., Lei Y., Luo L., Nanomagnetic polyhedral oligomeric silsesquioxanes composite derived sulfur-containing adsorbents for effective elimination of hexavalent chromium and organic cationic dyes from water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 550 (2018) 1-8.
- [6] Kar S., Md Equeenuddin S., Adsorption of chromium (VI) onto natural mesoporous goethite: Effect of calcination temperature, *Groundwater for Sustainable Development* 9 (2019) 100250.
- [7] Zhang L., Niu W., Sun J., Zhou Q., Efficient removal of Cr (VI) from water by the uniform fiber ball loaded with polypyrrole: Static adsorption, dynamic adsorption and mechanism studies, *Chemosphere* 248 (2020) 126102.
- [8] Rouhaninezhad A. A., Hojati S., Masir M. N., Adsorption of Cr (VI) onto micro- and nanoparticles of palygorskite in aqueous solutions: Effects of pH and humic acid, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 206 (2020) 111247.
- [9] Blais J. F., Dufresne S., Mercier G., État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, *Revue des sciences de l'eau* 12 (1999) 687-711.



- [10] Zhao Y., Yang S., Ding D., Chen J., Yang Y., Lei Z., Chuanping F., Zhenya Z., Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 395 (2013) 198–204.
- [11] Hyder A. H. M. G., Begum S. A., Egiebor N. O., Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1329–1336.
- [12] González-López M. E., Pérez-Fonseca A. A., Arellano M., Gómez C., Robledo-Ortíz J. R., Fixed-bed adsorption of Cr(VI) onto chitosan supported on highly porous composites, *Environmental Technology & Innovation* 19 (2020) 100824.
- [13] Nigam M., Rajoriya S., Singh S. R., Kumar P., Adsorption of Cr (VI) ion from tannery wastewater on tea waste: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 103188.
- [14] 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.
- [15] Espinoza-Sánchez M. A., Arévalo-Niño K., Quintero-Zapata I., Castro-González I., Almaguer-Cantúa V., Cr(VI) adsorption from aqueous solution by fungal bioremediation based using *Rhizopus* sp., *Journal of Environmental Management* 251 (2019) 109595.
- [16] Wang Y., Wang B., Peng Q., Chen X., Huang Y., Adsorption of Cr(VI) by iron loaded porous carbon with high cycling Properties, *Materials Letters* 274 (2020) 127988.
- [17] 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.
- [18] Yang J., Yu M., Chen W., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and Thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 414-422.
- [19] Maazou S., Hima H., Malam Alma M., Adamou Z., Natatou I., Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites aegyptiaca, *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 11(6) (2017) 3050-3065.



- [20] Ncibi M. C., Mahjoub B., Seffen M., Etude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonie oceanica* (L.) Delile » *Revue des sciences de l'eau* 21 (2008) 441-449.
- [21] Belattmania Z., Zrid R., Reani A., Tahiri S., Eddaoui A., Loukili H., Mokhtari M., El Gharmali A., Zarouk 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.
- [22] Kebir M., Procédés hybrides associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, 2015.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Tyagi B., Gupta B., Thakur I. S., Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by Extracellular Polymeric Substances (EPS) produced by *Parapedobacter* sp. ISTM3 strain isolated from Mawsmal cave, Meghalaya, India, *Environmental Research* 191 (2020) 110064.
- [26] 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.
- [27] Li Y., Wei Y., Huang S., Liu X., Jin Z., Zhang M., Qu J., Jin Y., Biosorption of Cr(VI) onto *Auricularia auricula* dreg biochar modified by cationic surfactant: Characteristics and mechanism, *Journal of Molecular Liquids* 269 (2018) 824–832.
- [28] Tan H., Wang C., Zeng G., Luo Y., Li H., Xu H., Bio reduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain, *Journal of Hazardous Materials* 386 (2020) 121628.
- [29] 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.



Conclusion

Générale



Le chrome est l'un des métaux les plus exploités dans l'industrie et ses sels hexavalent se trouvent dans de nombreux composés, tels que le trioxyde de chrome (anhydride chromique), le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le chromate de strontium, qui sont utilisés dans des procédés industriels : tannage du cuir, préparation de surface avant peinture, chromage dur, décor, etc.

Ces procédés utilisent une propriété du chrome VI faisant de lui un cation fortement oxydant, mais qui le rend aussi dangereux pour la santé et l'environnement. Il peut aussi provoquer : des troubles de l'estomac et des ulcères, des problèmes respiratoires, un affaiblissement du système immunitaire, des dommages au foie et aux reins, une altération du matériel génétique, le cancer du poumon, etc. Ce métal présente également un effet cumulatif dans la flore et la faune, créant un déséquilibre écologique.

Pour cette raison, et afin de protéger le plus possible l'environnement, il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour l'élimination du chrome total, on cite la coagulation et la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la bio-réduction par les bactéries et les champignons et l'adsorption. L'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination du chrome total. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. L'adsorption étant un phénomène de surface, nécessite de grande surface spécifique (surface d'adsorption par unité de masse ou de volume), ce qui conduit à mettre en œuvre des adsorbants microporeux. Bien entendu, les propriétés physico-chimiques de ces matériaux (polarité et fonctions chimiques de surface) jouent un rôle déterminant dans les énergies de liaison avec les adsorbats.

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 objectif l'étude de l'élimination du chrome hexavalent par des adsorbants naturels. En première partie, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application. Nous avons aussi indiqué 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 tels que les procédés membranaires, procédés chimiques, procédés biologiques et procédés physiques. Après, nous avons présenté le procédé d'adsorption, en rappelant brièvement les paramètres influençant l'adsorption ainsi que les modèles thermodynamiques (Langmuir, Freundlich, BET, Dubinin-Radushkevich et Temkin) et cinétiques (Lagergren et pseudo second ordre) utilisés pour décrire ce phénomène. Nous avons également rapporté quelques travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI) et biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels.



Résumé

Le chrome est l'un des métaux les plus employés dans l'industrie et ses sels hexavalent sont considéré parmi les polluantes les plus toxiques et cancérigènes pour les animaux et l'homme. Ce métal a un effet cumulatif dans la flore et la faune, créant un déséquilibre écologique. Parmi les technologies conventionnelles utilisées pour l'élimination des ions de chrome des solutions aqueuses, on cite la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, le traitement et l'adsorption. Parmi celles-ci, l'adsorption est une technologie prometteuse car elle présente plusieurs avantages (efficacité, facilité de manipulation, disponibilité de différent adsorbants et haute rentabilité). Ainsi, l'objectif de cette étude est de présenter un aperçu bibliographique sur l'élimination du chrome hexavalent par des adsorbants naturels.

Mots Clés : Chrome ; adsorption ; élimination ; toxiques ; cancérigènes.

Abstract

Chromium is one of the most widely used metals in industry and its hexavalent salts are considered among the most toxic and carcinogenic pollutants for animals and humans. This metal has a cumulative effect in flora and fauna, creating an ecological disequilibrium. Among the conventional technologies used to remove chromium ions from aqueous solutions, we cite chemical precipitation, ion exchange, electrolysis, treatment and adsorption. Among these, adsorption is a promising technology as it offers several advantages (efficiency, ease of handling, availability of different adsorbents and high profitability). Thus, the objective of this study is to present a bibliographical overview on the elimination of hexavalent chromium by natural adsorbents.

Keywords: chromium; adsorption; elimination; toxic; carcinogenic.

ملخص

يعتبر الكروم من أكثر المعادن استخدامًا في الصناعة وتعتبر أملاحه سداسية التكافؤ من أكثر الملوثات السامة والمسرطنة للحيوان والإنسان. هذا المعدن له تأثير تراكمي في النباتات والحيوانات، مما يؤدي إلى خلل بيئي. تتضمن بعض التقنيات التقليدية المستخدمة لإزالة أيونات الكروم من المحاليل المائية الترسيب الكيميائي، والتبادل الأيوني، والتحليل الكهربائي، والمعالجة، والامتصاص. ومن بين هذه التقنيات، يعد الامتزاز تقنية واعدة لأن لها العديد من المزايا (الكفاءة، سهولة المعالجة، توافر مواد ماصة مختلفة وربحية عالية). وبالتالي، فإن الهدف من هذه الدراسة هو تقديم نظرة عامة ببيولوجرافية حول إزالة الكروم سداسي التكافؤ بواسطة الممتازات الطبيعية

الكلمات الرئيسية: كروم؛ الامتزاز؛ إزالة؛ سامة. المواد المسرطنة