

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



BEN CENNA Amel
SEBAA Ibtissam

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

<p>ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU CHROME VI PAR BIOSORPTION</p>

Déposé le 30/09/2021

Le jury est composé de :

Mme ZIANI S.	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme BELLACHE D.	MAB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrant
Mme HAMMACHE F.	MCB	UAMO, Bouira	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements



Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université Akli Mohand OULHADJ-Bouira.

Nous remercions tout premièrement Dieu tout puissant qui nous a donné la santé, la volonté et la patience, durant toutes nos années d'études.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à tous ceux qui nous ont accompagnés au cours de la réalisation de ce mémoire et à leurs têtes nos promotrices mesdames ZAABAR Aïda et HAMMACHE Fadila, qui ont dirigé ce travail et veillé pour qu'il soit près et fini aujourd'hui avec leurs soutiens et leurs patiences.

Nos remerciements vont aussi à tous le personnel des laboratoires Génie des Procédés et Science de la Matière de l'université de Bouira ainsi que les membres du jury qui évaluent ce travail et à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de le loin à la réalisation de ce travail.

Enfin nos remerciements sont adressés plus particulièrement à nos familles et nos amis(es) qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider et nous supporter tout au long de ces années.

A toutes et à tous un grand merci et une infinie reconnaissance.



Dédicaces

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

A mes chers parents, pour l'éducation qu'ils m'ont prodigué avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leur encouragement.

A mes frères Farid et Moussa,

A ma belle-sœur,

A ma sœur Kenza, son conjoint et leurs enfants.

À toute ma famille.

A tous mes enseignants, particulièrement mes promotrices A. ZAABAR et F. HAMMACHE que je ne remercierai jamais assez, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole de sagesse et de bravoure.

A tous mes amis pour leur soutien psychologique et en particulier ma collègue de travail SEBAA Ibtissam.

A tous ceux qui m'ont aidé de loin et de près à la réalisation de ce travail et m'ont souhaité la réussite.

A toute la promotion 2021 - Génie Chimique.



Dédicaces

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

A mes chers parents, pour l'éducation qu'ils m'ont prodigué avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leur encouragement.

A mon cher et unique frère Samir et sa femme.

A mes sœurs, leurs conjoints et leurs enfants

A ma chère grand-mère.

À toute ma famille.

A tous mes enseignants, particulièrement mes promotrices A. ZAABAR et F. HAMMACHE que je ne remercierai jamais assez, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole de sagesse et de bravoure.

A tous mes amis pour leur soutien psychologique et en particulier ma collègue de travail BEN CENNA Amel.

A tous ceux qui m'ont aidé de loin et de près à la réalisation de ce travail et m'ont souhaité la réussite.

A toute la promotion 2021 - Génie Chimique.



Liste

Des Notations

&

Des Abréviations

Liste des Notations

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	mg/L
K_1	constante de vitesse 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
N_f	essais d'un plan factoriel complet	
$N_\alpha = 2k$	essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine	
N_0	essais au centre du domaine	
q_e	quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre	mg/g
q_m	capacité maximum d'adsorption du solide ou capacité maximale d'adsorption du solide	mg/g
q_t	quantité adsorbée à l'instant t	mg/g
R_L	facteur de séparation	
R	constante des gaz parfaits	$\text{J/mol} \cdot \text{K}$
T	Température absolue	$^\circ\text{K}$
t	Temps	min
V	volume de la solution	L
x	masse de soluté adsorbée	mg
$1/n$	L'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface	
x_i	représente le $i^{\text{ème}}$ facteur.	
$x_i x_j$	représente l'interaction d'ordre 1 entre les deux facteurs x_i et x_j	

X	matrice des effets de dimension ($N * k$)
X^t	transposée de la matrice X
y	la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur.
Y	vecteur des observations ou réponses
z_j^0	variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;
$z_{j_{max}}$ et $z_{j_{min}}$	valeurs maximale et minimale de la variable réelle z_j respectivement

Liste des Abréviations

Cr : Chrome.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

pH : Potentiel d'hydrogène.

pH_{PCN} : Point de Charge Nulle.

ppm : Partie Par Million.

SCE_{ajust} : Somme des carrés des écarts

SCR : Somme des carrés des résidus

SCT : Somme des carrés totaux

u.m.a : Unité de masse atomique.

Liste

Des Figures

&

Des Tableaux

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Figure I.1 Cycle géochimique du chrome	7
Figure I.2 Schéma de l'adsorption physique et chimique	13
Figure I.3 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....	15
Figure I.4 Les principes types d'isothermes d'adsorption	19
Figure I.5 Modèle d'adsorption en monocouche	21
Figure I.6 Courbe illustrant le modèle de Langmuir.....	21
Figure I.7 Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	23
Figure I.8 Courbe illustrant le modèle de Freundlich	23
Figure I.9 Illustration du profil d'adsorption dans les types multicouche (a) et monocouche (b)	25
Figure I.10 Schéma récapitulatif du travail présenté.....	26
Figure I.11 Schéma récapitulatif du travail présenté.....	28
Figure I.12 Schéma récapitulatif du travail présenté.....	32
Figure I.13 Adsorption du chrome dans une colonne à lit fixe.....	33
Figure I.14 Images MEB de Spirulina sp. (a) avant et (b) après adsorption de Cr(VI).....	38
Figure I.15 Images d'ectodermes (a) et de cladodes d'opuntia ficus indica (b) utilisés comme biosorbants	39

Chapitre II : Généralités Sur Les Plans D'expériences

Figure II.1 Représentation graphique des points expérimentaux d'un plan factoriel 2^3	51
--	----

Chapitre III : Méthodes Et Dispositif Expérimental

Figure III.1 Le ciste (Cistus libanotis L.)	59
Figure III.2 Le ciste après broyage	60
Figure III.3 Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Visible	61
Figure III.4 Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU 1800).....	62
Figure III.5 Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage	63
Figure III.6 Courbe d'étalonnage	64
Figure III.7 Un Spectrophotomètre Infrarouge.....	66
Figure III.8 Une balance pour peser les masses	66
Figure III.9 Un agitateur mécanique.....	67
Figure III.10 Schéma du pH mètre	68
Figure III.11 . Solutions à différents pH.....	69

Chapitre VI : Résultats et Discussions

Figure IV.1 Effet de la masse de la poudre de ciste sur la biosorption du Cr (VI) après un temps de contact de trois heures, $C_0 = 50$ ppm, $V_{Cr(VI)} = 100$ ml.....	71
Figure IV.2 Effet de la masse de la poudre de ciste sur la biosorption du Cr (VI) après un temps de contact de trois heures, $C_0 = 30$ ppm et $V_{Cr(VI)} = 100$ ml	72

Figure IV.3 Effet de temps de contact sur la biosorption du Cr (VI) avec une masse d'adsorbant de 1,25 g, $V_{Cr(VI)} = 250$ ml à 30 et 50 ppm	74
Figure IV.4 Effet de la concentration initiale sur la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste. $V_{Cr(VI)} = 250$ ml, $m_{ciste} = 3$ g et $V_{agitation} = 150$ tr/min.....	75
Figure IV.5 Le point de la charge nulle (pH_{PCN}) de la poudre de ciste	76
Figure IV.6. Isotherme expérimentale de l'élimination des ions Cr (VI) par la plante de ciste .	77
Figure IV.7. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir	78
Figure IV.8. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	79
Figure IV.9. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	79
Figure IV.10 Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.....	81
Figure IV.11 Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.....	81
Figure IV.12 Modèle de la diffusion intra-particulaire	83
Figure IV.13 Spectres IRTF-ATR de la ciste avant et après biosorption à différentes concentration initiale de Cr (VI)	84

Chapitre V : Modélisation & Optimisation

Figure V.1 Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses prédites	101
Figure V.2 Représentation graphique des résidus en fonction des valeurs prédites	102
Figure V.3 Représentation graphique des différentes interactions.....	103
Figure V.4 Courbe de surface de réponse dans le plan : Concentration initiale en Cr^{6+} (X_1)/Masse de l'adsorbant (X_2), $pH = 5$ et $W = 144$ tr/min	104
Figure V.5 Courbe isoréponses dans le plan : Concentration initiale en chrome / Masse de l'adsorbant à $pH = 5$ et $W = 144$ tr/min	105

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 Propriétés physico-chimiques du chrome.....	7
Tableau I.2 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	18

Chapitre II : Généralités Sur Les Plans D'expérience

Tableau II.1 Nombre de points N_0 au centre et valeurs de α selon la propriété recherchée pour le plan composite.....	54
---	----

Chapitre VI : Résultats et Discussions

Tableau IV.1. Rendement d'élimination du Cr(VI) ($y(\%)$) en fonction de la masse de biosorbant pendant un temps de trois heures et $C_0 = 50$ ppm	72
Tableau IV.2 Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse de biosorbant pendant un temps de 3 heures et $C_0 = 30$ ppm	73
Tableau IV.3. Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et Temkin pour la biosorption du Cr (VI) sur la poudre de ciste	80
Tableau IV.4 Paramètres cinétique selon le pseudo-second ordre pour la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.....	82
Tableau IV.5 Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.....	83
Tableau IV.6 Principales bandes d'adsorption IR de ciste	85

Chapitre V : Modélisation & Optimisation

Tableau V.1 Domaine d'étude du plan factoriel 2^4	87
Tableau V.2 Matrice des essais du plan factoriel 2^4 et résultats.....	88
Tableau V.3 Matrice de dispersion $[X^T X]^{-1}$	90
Tableau V.4 Estimations des coefficients du modèle du premier degré	90
Tableau V.5 Essais au centre du domaine.....	92
Tableau V.6 Analyse des variances.....	92
Tableau V.7 Domaine d'étude du PCC	94
Tableau V.8 Matrice des essais du plan composite et résultats	95
Tableau V.9 Matrice de calcul des effets en coordonnées centrées réduites	96
Tableau V.10 Matrice de dispersion $(X^t X)^{-1}$	97
Tableau V.11 Les éléments diagonaux C_{jj} de la matrice de dispersion $(X^t X)^{-1}$	97
Tableau V.12 Valeurs des coefficients estimés du modèle quadratique et leur signification.....	98
Tableau V.13 Analyse de la variance (ANOVA).....	99
Tableau V.14 : Défaut d'ajustement	100
Tableau V.15 : Résumé d'ajustement	101
Tableau V.16 Valeurs optimales	104

Table Des Matières



Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1 Généralités sur le chrome.....	5
I.1.1 Historique	5
I.1.2 Chrome et environnement	5
I.1.3 Propriétés physiques et chimiques du chrome (VI).....	6
I.1.4 Source du chrome VI dans l'environnement	8
I.1.4.1 Source naturelle.....	8
a. Dans les roches et les sols	8
b. Dans les eaux.....	8
c. Dans l'atmosphère.....	8
I.1.4.2 Source industrielle.....	9
I.1.5 Toxicité du chrome.....	9
I.1.5.1 Chez l'homme	9
I.1.5.2 Chez les végétaux.....	10
I.1.5.3 Chez les micro-organismes	10
I.1.6 Réaction et comportement.....	10
I.1.7 Cycle biogéochimique	10
I.2 Techniques d'élimination des ions des métaux lourds des eaux usagées	11
I.2.1 Précipitation.....	12
I.2.2 Echange d'ions	12
I.2.3 Bio-réduction par les bactéries et les champignons.....	13
I.2.4 Biosorption et Bio-remédiation	13
I.2.5 Procédés membranaires	14
I.2.6 Coagulation-floculation	14
I.2.7 Procèdes électrochimiques	15
I.2.8 Cémentation.....	15
I.2.9 Adsorption	15
I.2.9.1 Définition	15
I.2.9.2 Types d'adsorption.....	16
a. Adsorption physique (physisorption)	16
b. Adsorption chimique (chimisorption).....	16
I.2.9.3 Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	17
I.2.9.4 Description du mécanisme d'adsorption.....	18
I.2.9.5 Cinétique d'adsorption	19
a. Modèle de la cinétique du Pseudo Premier Ordre (PPO).....	19
b. Modèle de la cinétique du Pseudo Second Ordre (PSO).....	20
c. Diffusion intraparticulair	21

I.2.9.6 Isotherme d'adsorption.....	21
a. Type S (dite sigmoïdale)	23
b. Type L (dite de Langmuir).....	23
c. Type H (dite de haute affinité)	24
d. Type C (dite de partition constante).....	24
I.2.9.7 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	24
a. Modèle de Langmuir	24
b. Modèle de Freundlich	26
c. Isotherme de Temkin.....	28
I.3 Synthèse bibliographique.....	29
I.4 Conclusion	41
I.5 références bibliographiques	42

Chapitre II : Généralités Sur Les Plans D'expériences

II.1 Introduction	50
II.2 Etapes chronologiques des plans d'expériences.....	50
II.3 Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k	51
II.4 Plans composites centrés	51
II.5 Modélisation mathématique	52
II.5.1 Modèle mathématique de premier degré.....	52
II.5.2 Modèle mathématique du second degré	53
II.6 Analyse statistique.....	54
II.6.1 Vérification de la signification des coefficients du modèle	54
II.6.2 Validation du modèle	55
a. Recherche de biais	55
b. Test de signification de la régression	56
c. Test d'ajustement au modèle	56
d. Coefficients de détermination.....	57
e. Analyse des résidus.....	57
II.7 Références Bibliographiques.....	58

Chapitre III : Méthodes Et Dispositif Expérimental

III.1 Généralités sur l'adsorbant utilisé.....	59
III.1.1 Le ciste	59
III.1.2 Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant ».....	60
III.2 Méthodes d'analyses	60
III.2.1 Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.....	60
III.2.1.1 Définition.....	60

III.2.1.2 Avantage de la méthode <i>UV-Visible</i>	62
III.2.1.3 Courbe d'étalonnage.....	63
III.2.2. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Reflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR).....	64
III.2.2.1 Définition.....	64
III.2.2.2 Principe.....	64
III.3 Les paramètres expérimentaux.....	66
III.3.1 La masse.....	66
III.3.2 Temps de contact.....	67
III.3.3 Vitesse d'agitation.....	67
III.3.4 Le pH.....	67
III.3.5 Concentration du chrome (VI).....	68
III.3.6. Détermination de pH de point de charge nulle (pH_{PCN}).....	68
III.4 Références Bibliographiques.....	70

Chapitre VI : Résultats et Discussions

IV.1 Introduction.....	71
IV.2 Optimisation des paramètres opératoires.....	71
IV.2.1 Effet de la masse de l'adsorbant.....	71
IV.2.2. Effet du temps de contact.....	73
IV.2.3. Effet de la concentration initiale du Cr (VI).....	74
IV.3 pH de la charge nulle.....	75
IV.4 Isotherme d'adsorption.....	76
IV.4.1 Modèle de Langmuir.....	77
IV.4.2 Modèle de Freundlich.....	78
IV.4.3 Modèle de Temkin.....	79
IV.5 Cinétique d'adsorption.....	80
IV.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	80
IV.5.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	81
IV.5.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	82
IV.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion totale atténuée IRTF-ART.....	84
IV.7 Références bibliographiques.....	86

Chapitre V : Modélisation & Optimisation

V.1 Introduction.....	87
V.2 Plan factoriel complet à 2 niveaux (2^4).....	87
V.2.1 Choix des facteurs et domaine d'étude.....	87
V.2.2 Matrice des essais et résultats.....	88
V.2.3 Elaboration du modèle.....	88

V.2.3.1 Estimation des coefficients du modèle	90
V.2.3.2 Test de signification des coefficients.....	91
V.2.3.3. Test de validation du modèle.....	92
V.3 Plan composite centré.....	93
V.3.1 Domaine d'étude du <i>PCC</i>	93
V.3.2 Matrice des essais et matrice de calcul	94
V.3.3 Élaboration du modèle du second degré	94
V.3.3.1 Estimation des coefficients	94
V.3.3.2 Test de signification des coefficients.....	98
V.3.3.3 Analyse statistique de l'équation de régression	99
V.3.3.3.1 Analyse de la variance.....	99
V.3.3.3.2 Défaut d'ajustement	100
V.3.3.3.3 Analyse graphique du modèle	100
V.3.3.3.4 Analyse des résidus	102
V.3.3.3.5 Représentation graphiques des différentes interactions	102
V.4. Optimisation	103
V.4.1 Surface de réponse	104
V.4.2 Courbes iso-réponses	105
V.5 Références Bibliographiques.....	106
Conclusion Générale	108

Annexes

Introduction Générale



Les métaux lourds présents dans les effluents industriels entrent dans le cycle biologique par les organismes aquatiques. Les métaux lourds subissent une bioconcentration et s'avèrent toxiques même à l'état de traces, ils ont tendance à être nocif [1].

Parmi ces métaux lourds, on distingue le chrome qui est largement répandu. Il est utilisé 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. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois et par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie ainsi que d'autres applications dans les industries du textile, du tannage et de la galvanoplastie [2].

Cependant, la toxicité du chrome pose beaucoup de problèmes. Les effluents industriels à base de chrome (IV) sont devenus une menace mondiale. Cette collection d'ions de métaux toxiques provenant des flux d'effluents affecte à la fois les humains et l'environnement. Les ions de métaux lourds non appauvrissants causent de graves dommages à l'environnement. La pollution de l'environnement affecte à la fois la vie humaine et l'écosystème. Alors la réduction voir l'élimination de ce métal lourd est obligatoire et nécessaire afin de minimiser la toxicité qu'il présente.

Plusieurs technologies d'assainissement sont disponibles pour récupérer les effluents après traitement des métaux lourds comme le Cd, le Cr, le Cu, le Hg, le Ni, le Pb et le Zn [1].

Le constat est inquiétant pour la communauté scientifique qui cherche les méthodes et les outils adéquats pour éradiquer ou du moins limiter la pollution des eaux par ce métal lourd [3, 4]. On distingue divers procédés physiques et chimiques tels que : l'adsorption, la coagulation/floculation, l'oxydation, la filtration sur membrane, l'extraction liquide-liquide, etc., qui ont été étudié et chacune des techniques présente des inconvénients comme des coûts d'exploitation très élevé, des exigences énergétiques et en réactifs et/ou la production de boues toxique ou autres déchets qui nécessitent des processus adéquats d'élimination [3].

L'adsorption est l'une des principales techniques utilisées pour le traitement des métaux lourds. La cinétique d'adsorption et les isothermes aident à comprendre la réduction du Cr(VI) des flux

d'effluents. Les techniques de traitement des eaux usées actuellement utilisées traitent les flux d'effluents contenant du chrome hexavalent avec des sous-produits industriels à faible coût. L'accent est mis sur les nouvelles techniques d'adsorption sur les supports biologiques de faible coût, assez disponibles, biodégradables et fabriqués à partir des sources naturelles qui peuvent être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement viable. Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés ces dernières années avec toute une panoplie d'adsorbants potentiels de chrome hexavalent (Cr(VI)). Parmi ces matrices adsorbantes, on peut citer l'algue verte *Spirogyra* sp., les cônes de pin, les semences d'*Ocimum basilicum*, des biomasses fongiques, les déchets d'*Araucaria angustifolia*, etc. [5]. Ces matériaux naturels sont à la fois efficaces, économiquement rentables et en accord avec les réglementations concernant l'environnement.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt « y » et des variables « x_i ». L'utilisation des plans d'expériences permet d'obtenir un maximum de renseignements avec un minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [6].

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Nous aborderons dans ce mémoire, la modélisation d'une réponse par la méthode de planification des expériences dans le cas des plans factoriels complets à deux niveaux et le plan composite centré.

Ce mémoire s'articule autour de Cinq chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est basé sur la synthèse bibliographique du chrome ainsi que sur les différentes techniques d'élimination du chrome (VI). A la fin, 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.

- ❖ Le deuxième chapitre introduit les notions fondamentales relatives aux plans d'expérience. Il met l'accent sur le plan factoriel complet choisi par déterminer l'équation du modèle décrivant le processus d'adsorption.

❖ Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes expérimentales et le matériel utilisé.

❖ Le quatrième chapitre introduit les résultats expérimentaux obtenus ainsi que la cinétique, les isothermes d'adsorption de chrome (VI) dans le milieu d'étude. Les trois modèles appliqués pour analyser les données expérimentales sont Langmuir, Freundlich et Temkin.

❖ Le cinquième chapitre est consacré à la modélisation de la biosorption du chrome (VI) par le ciste, en utilisant les techniques des plans d'expérience. Il expose toutes les étapes suivies lors de l'élaboration des différents modèles et toutes les interprétations adaptées pour les valider et les exploiter.

❖ Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et des perspectives d'étude.

Références Bibliographiques

- [1] Guendouz S., Elimination du Cr(VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2019.
- [2] Padmavathy K. S., Murali A., Madhu G., Dipak Kumar Sahoo, Adsorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) from wastewater using novel chitosan/halloysite clay nanocomposite films, Indian Journal of Chemical Technology 24 (2017) 593-600.
- [3] Pertile E., Dvorský T., Václavík V., Heviánková S., Use of different types of biosorbents to remove Cr (VI) from aqueuse solution, Life 11 (2012) 240.
- [4] Schiewer S., Wong M. H., Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae, Chemosphere 41 (2000) 271-82.
- [5] Yahiaoui I., Les plans d'expériences. Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Cours en ligne, Université de Bejaia, 2014-2015.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique



Ce chapitre présente une synthèse bibliographique qui se compose de généralités sur le chrome ainsi qu'un rappel théorique sur l'adsorption. A la fin, 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.

I.1 Généralités sur le chrome

I.1.1 Historique

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge de Sibérie en 1797 par le chimiste Français Nicolas Louis Vauquelin. Ce métal fut nommé du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome. Il est trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite ($\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$), la chromitite ($\text{Fe}_2\text{O}_3.2\text{Cr}_2\text{O}_3$) et la crocité (PbCrO_4) [1]. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Après quelques années, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes [2]. Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé dans le monde, et par conséquent, d'importantes quantités de déchets chromés sont produites chaque année et rejetées dans l'environnement [3]. 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 un réel danger pour les écosystèmes [4].

I.1.2 Chrome et environnement

Le chrome est un élément métallique naturel occupant le 21^{ème} rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Seuls les composés trivalent (Chrome III) et hexavalent (Chrome VI) sont retrouvés de manière significative dans l'environnement. Pour le chrome VI, les rejets industriels en sont la principale cause [5].

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle [5]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques [6, 7], dans l'industrie des peintures et colorants [8-9], dans l'industrie du bois du pétrole [10], les industries agroalimentaires [11] et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [8, 12]. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux [11].

Sous certaines conditions environnementales, le chrome III peut se transformer en chrome VI et inversement. Notons que le chrome III est un élément essentiel pour l'Homme [13].

I.1.3 Propriétés physiques et chimiques du chrome (VI)

Le chrome est un élément chimique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm et Cr (VI) = 0,044 nm). Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [14].

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. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau I.1 [8].

Le chrome possède 26 isotopes connus de nombre de masse variant entre 42 et 67, et deux isomères nucléaires. Quatre de ces isotopes sont stables et représentent la totalité du chrome présent dans la nature : ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , et ^{54}Cr , ^{52}Cr étant le plus abondant (83,789 % d'abondance naturelle). Il est soluble dans HCl et H₂SO₄ mais pas dans HNO₃, H₃PO₄ ou HClO₄ grâce à la formation de couches protectrices. Il résiste à l'oxydation de l'air et au ternissement. Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3 et +6 ; +3 étant le plus stable. +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 sont de puissants oxydants. Le chrome dans son état d'oxydation +2 est un réducteur. Il est fréquemment utilisé dans les alliages, le plaquage de chrome, et dans les céramiques [15].

Il est présent en petite quantité dans la nature et se concentre préférentiellement dans les roches basiques, à la différence des roches siliceuses [4]. Sa solubilité est faible vis-à-vis des phénomènes de lessivage du sol. Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mis à part pour la fabrication des aciers spéciaux (dopage pour l'obtention de caractéristiques mécaniques supérieures). En revanche, ses dérivés sont très utilisés notamment dans les industries chimiques avec les dichromates [15]. Ce composé est un oxydant puissant utilisé en milieu acide pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire afin éliminer toute trace de matière organique. Les sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et comme colorants (vert de chrome, rouge de chrome, etc.). Le chrome vert est composé d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , il est utilisé dans la peinture sur émaille. Le chrome est un élément étranger à l'eau et sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie. Dès lors, comme le chrome est amphotère, il peut exister dans l'eau sous plusieurs formes, par exemple l'état de cation se retrouve dans les eaux naturelles à pH acide [16].

Tableau I.1 Propriétés physico-chimiques du chrome [14].

Etat ordinaire	Solide
Oxyde	Acide
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)
Rayon de covalence	1.39 ± 0.05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Électron par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol^{-1}
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr^{3+}/Cr)

I.1.4 Source du chrome VI dans l'environnement

I.1.4.1 Source naturelle

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.

a. Dans les roches et les sols

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg.Kg^{-1} avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.Kg^{-1} [17]. Les teneurs en chrome des sols sont largement dépendantes de leur nature. La concentration moyenne en chrome d'un sol est autour de 40 mg.kg^{-1} avec des variations entre 10 et 150 mg.kg^{-1} [18]. Le maximum « normal » de chrome dans les sols est de 150 ppm [19].

b. Dans les eaux

L'altération et l'érosion des roches sont 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. Dans l'eau fraîche, la concentration en chrome est en général comprise entre 0,1 et $117 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ alors que dans les eaux de mer, elle a une moyenne de 0,2 à $50 \text{ }\mu\text{g. L}^{-1}$ [20].

c. 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 [8].

Dans l'air, le chrome n'est pas volatil et se trouve sous formes de fines particules appelées aérosols [21]. 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 $10^{-3} \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$. 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 $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, valeurs largement dépassées dans des zones d'industrie de l'acier [8].

I.1.4.2 Source industrielle

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à la décharge des eaux usées de diverses industries comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage, etc.

Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets algériens est fixé à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [4].

I.1.5 Toxicité du chrome

I.1.5.1 Chez l'homme

Malgré les connaissances sur la toxicité des métaux lourds sur l'homme, son utilisation est largement répandue principalement pour les procédés industriels. Le chrome est un élément qui appartient à ce groupe et bien qu'il soit présent dans notre alimentation quotidienne, il peut également être nocif pour l'homme, provoquant des allergies cutanées et augmentant le risque de cancer du poumon, entre autres effets sur la santé signalés [21].

La voie de pénétration principale dans l'organisme est la voie respiratoire avec passage dans la circulation sanguine de 20 à 30 % du Cr (VI) inhalé. Ce taux est de 2 à 9 % par voie orale et de 1 à 4 % par voie cutanée [20].

Les composés de chrome, oxydants puissants, ont une forte action corrosive se traduisant par des atrophies, ulcération et perforations de la cloison nasale ainsi que par une diminution des fonctions pulmonaires et des pneumonies.

Les composés de chrome VI plus soluble que les composés de chrome III sont plus facilement absorbés. Ils diffusent rapidement à travers les membranes et détruisent ainsi les cellules apithéliales [22].

I.1.5.2 Chez les végétaux

Le chrome se semble être essentiel à la vie des plantes. Sa toxicité vie-à-vie du règne végétale est rare dans des systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur les sites hautement contaminés en chrome. Certaines autres s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'adsorption du chrome par les végétaux ou seulement une adsorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante [23].

I.1.5.3 Chez les micro-organismes

Le chrome n'est pas un métal essentiel pour la croissance des micro-organismes même si certains auteurs ont affirmé le contraire [24]. A notre connaissance, aucune souche bactérienne sauvage ou mutante n'a été décrite comme ayant besoin de chrome pour croître. La présence du métal peut être éventuellement tolérée par les micro-organismes. Dans certains cas, l'élément peut être utilisé comme accepteur final d'électrons s'il s'agit de Cr (VI). A de fortes concentrations, le Cr (VI) a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de Cr (VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol alors que les mêmes concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet [25]. Le chrome a un effet toxique sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton. Le chrome (VI) altère le matériel cellulaire, le métabolisme et les réactions physiologiques [26].

I.1.6 Réaction et comportement

Le chrome est connu pour intervenir dans différentes réactions chimiques et biologiques qui peuvent modifier sa spéciation et par conséquent son comportement dans l'environnement. Il peut y avoir oxydation du chrome (III) ou réduction du chrome (VI) [22].

I.1.7 Cycle biogéochimique

Puzon et al. [27], et Icopipi et al. [28] ont indiqué que les concentrations élevées de chrome aqueux en surface et l'eau interstitielle ont été induites à partir des réactions de complexation avec des ligands organiques. Compte tenu du comportement redox du chrome et de l'interaction avec les ligands organiques dans la nature, le cycle géochimique du chrome est représenté sur la figure I.1. Il existe des preuves solides que les complexes organiques de Cr (III) existent dans la nature. Ces

complexes organiques de Cr (III), peuvent être décomposés et devenir Cr (III) inorganique, peuvent-être réoxydés en Cr (VI) et devenir toxiques et susceptibles d'être adsorbés par des particules solides et seront séquestrés. Les complexes organiques Cr (III) jouent probablement un rôle important dans la distribution et le comportement du chrome dans l'environnement naturel, ce qui pourrait à son tour influencer la spéciation et la toxicité du Chrome pour les organismes. La littérature suggère que les ligands organiques naturels influencent le transport des métaux lourds dans les sols et leur infiltration dans les systèmes d'eaux souterraines en raison de leur complexation [29-31].

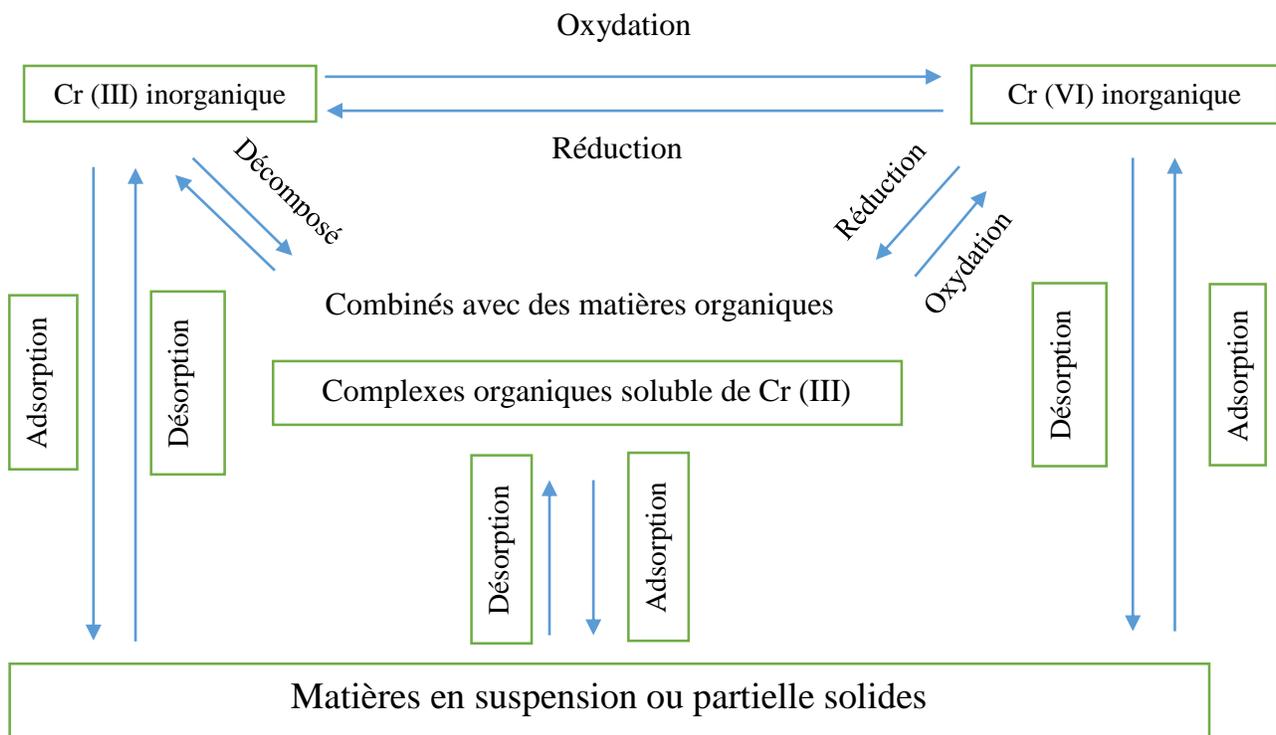


Figure I.1 Cycle géochimique du chrome [27].

I.2 Techniques d'élimination des ions des métaux lourds des eaux usagées

La pollution aux métaux lourds est devenue l'un des problèmes écologiques les plus accrus aujourd'hui ; en tant qu'éléments non biodégradables et persistants dans l'environnement ; les écologistes cherchent en permanent à retrouver des méthodes plus performantes et efficaces permettant d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles. Ces dernières années, de diverses

méthodes ont été intensivement étudiées pour l'élimination de métaux lourds des effluents industriels ; nous citons donc les plus fréquemment utilisées [24].

I.2.1 Précipitation

Les procédés par précipitation de composés insolubles (hydroxydes, carbonates et sulfures) sont sans doute les plus connus et les plus anciens, ils dépendent essentiellement du pH, des produits de solubilité et du potentiel redox du milieu. La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui précipitent. Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide constituant la solution épurée ; de tels procédés peuvent nécessiter dans certains cas des quantités importantes de réactifs, rendant la méthode peu attractive d'un point de vue économique. Il faut par ailleurs signaler que cette technique ne permet pas l'élimination totale des cations dissous, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement. Ces concentrations limites, souvent supérieures aux normes actuelles, nécessitent alors des traitements complémentaires [32].

I.2.2 Echange d'ions

Les traitements par échange d'ions sont également très utilisés. Ils consistent à faire passer la solution à traiter sur un matériau susceptible d'échanger un ion (le plus fréquemment Na^+ ou H^+) avec le cation polluant. Les échangeurs d'ions les plus couramment rencontrés peuvent être, soit de nature inorganique comme les zéolithes, soit organique. Ces derniers, plus connus sous le nom de résines, sont des polymères, souvent des polystyrènes reliés par des groupements divinylbenzènes, sur lesquels sont greffés des groupements ionisés [32].

Dans le cas des échangeurs de cations, les groupements les plus utilisés sont les sulfonates pour les résines fortement acides et les carboxylates pour les résines faiblement acides. 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 à traiter sont importants, et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé [32].

L'utilisation de résines échangeuses de cations est difficile pour les bains très acides. La récupération des métaux dans de tels milieux, ne peut être effectuée que dans quelques cas particuliers où l'ion métallique est sous forme de complexe anionique, les ions complexés sont alors fixés sur résines échangeuses d'anions [33].

I.2.3 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 [34]. Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses autres bactéries capables de réduire le chrome hexavalent et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries réductrices de chrome pour le traitement des effluents liquides et plus récemment des sols pollués [35, 36]. Différents paramètres ont été évalués par plusieurs types de bactéries pour accélérer le processus afin de développer des techniques efficaces de bio-remédiation exploitant ces micro-organismes. Le principal axe de recherche pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réducteurs où se déroulerait une phase de réduction du Cr (VI) par des bactéries immobilisées sur des surfaces, suivi d'une phase de décantation ou de filtration des précipités de chrome trivalent.

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessiter que peu de produits chimiques. L'inconvénient majeur réside dans l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants). De plus, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir compte de la complexité de sa matrice et sa diversité. La réduction directe du chrome (VI) par bactéries représente un mécanisme naturel potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés par du chrome [14].

I.2.4 Biosorption 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 ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome [37]. Ainsi la fixation des métaux lourds par différentes parties des cellules se fait par :

Complexation, coordination, chélation des métaux, adsorption, micro-précipitation inorganiques et accumulation [32].

Diverses études démontrent la réduction microbienne par bio-remédiation des chromates, et ont été publiées anciennement [38-42]. Les procédés de bioaccumulation (biosorption) ont d'autres avantages comparés aux méthodes conventionnelles [38] :

- 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 [14].

I.2.5 Procédés membranaires

Les procédés membranaires, utilisés depuis quelques années dans l'industrie (agroalimentaire, peinture, dessalement, etc.), tendent à se développer actuellement dans le traitement des eaux. Le principe consiste à faire circuler une solution à travers une paroi mince (membrane semi-perméable) sous l'effet d'une force motrice (pression, concentration ou champ électrique) en arrêtant certaines molécules et en laissant passer d'autres. La sélection peut s'effectuer : soit par la taille des pores, soit par des critères d'affinité entre molécules ou ions et la membrane [43]. Ces procédés sont très coûteux surtout si les concentrations des métaux sont de l'ordre de 1 à 100 ppm en métaux dissous.

I.2.6 Coagulation-floculation

La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et /ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet l'élimination totale ou en partie des polluants des effluents notamment les fractions particulières inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [44].

I.2.7 Procèdes électrochimiques

L'électrocoagulation est particulièrement intéressante pour les effluents fortement chargés en pollution organique, les effluents colorés et ceux contenant des métaux lourds. Elle est donc aussi particulièrement intéressante sur les sites industriels composés de petites unités indépendantes.

La conséquence est que cette technique est souvent moins cher que la plupart des autres technologies avec en plus des résultats conséquents et surs [44].

I.2.8 Cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. oxydation du fer métallique (Fe^0) en (Fe^{2+}) en remplacement d'un métal d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du Cu^{2+} en Cu^0). Le cuivre présente le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd) aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupérés par cette manière. Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent entre 70 % à plus de 99 % selon les systèmes de traitement des effluents considérés [45].

I.2.9 Adsorption

I.2.9.1 Définition

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire. Cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines [46].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [4]. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide) [47].

Le processus d'adsorption a été étudié et intégré en tant qu'une technique prometteuse due à son bas coût initial, simplicité de conception, facilité d'emploi et insensibilité aux substances toxiques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement répandu avec un grand succès en raison de sa grande superficie, structure microporeuse, capacité d'adsorption élevée, etc. Cependant, son utilisation limitée est due à son coût et sa basse sélectivité [48]. De nos jours on l'utilise pour éliminer les micropolluants organiques (phénols, hydrocarbures, pesticides et détergents) et certains métaux lourds [49]. L'adsorption est parfois réversible, l'adsorbant peut être régénéré par procédé approprié de désorption. Les processus de biosorption sont particulièrement appropriés à l'élimination des métaux lourds des eaux usagées [32].

1.2.9.2 Types d'adsorption

La nature des interactions adsorbant-adsorbat ou les forces qui maintiennent les particules sur la surface solide, permet de distinguer deux types d'adsorption.

a. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide [50]. L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal.mol^{-1} . Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [46].

b. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [46]. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche.

Ce type d'adsorption est caractérisé par des liaisons adsorbat-adsorbant de type covalentes ou ioniques de fortes intensités impliquant un transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant semblable aux liaisons chimiques, en conséquence les particules adsorbées se trouvent dans un état nettement différent de leur état initial [51]. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [46]. L'énergie d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal.mol⁻¹ [52, 53].

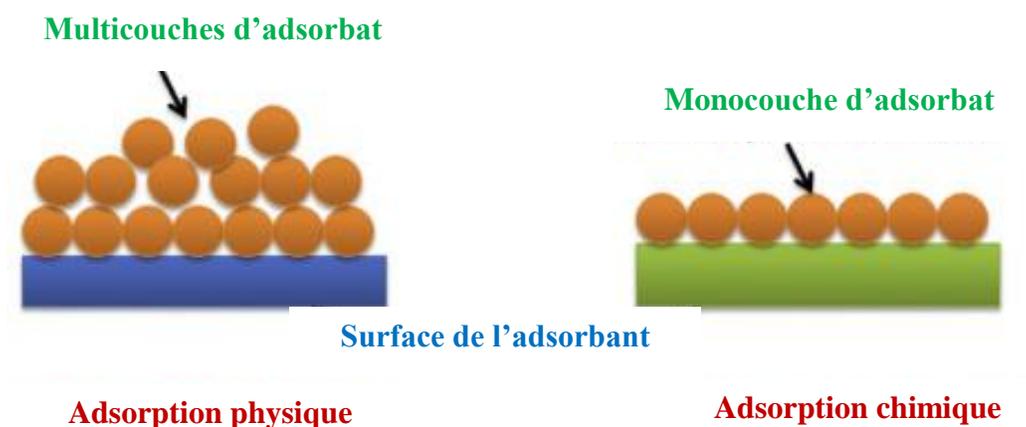


Figure I.2 Schéma de l'adsorption physique et chimique [52].

I.2.9.3 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 [54]. Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau ci-après.

Tableau I.2 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [55].

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

I.2.9.4 Description du mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert de matière qui s'effectue entre l'adsorbat et l'adsorbant, il se produit principalement en plusieurs étapes (figure I.3) [56] :

- **1^{ère} étape** (diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection) ;
- **2^{ème} étape** (diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant ;
- **3^{ème} étape** : diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire (par migration), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent ;
- **4^{ème} étape** : l'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 [4].

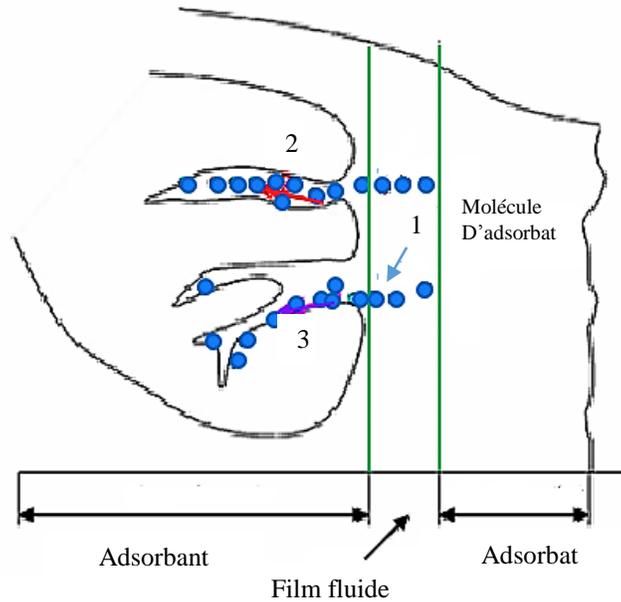


Figure I.3 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (adsorbant)

1 - diffusion externe ; 2 - diffusion interne (dans les pores) et 3 - adsorption [56].

I.2.9.5 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que la vitesse d'agitation du milieu.

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption. Dans notre étude, trois modèles ont été étudiés : le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire [4].

a. Modèle de la cinétique du Pseudo Premier Ordre (PPO)

Le modèle de pseudo premier ordre ou modèle de Lagergren [57-59] a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption [60-61]. Il a été supposé que dans ce modèle 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 q_t adsorbée à cet instant et

que l'adsorption est réversible [62]. Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant,

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

K_1 (min^{-1}) : 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 :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.2})$$

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.

b. Modèle de la cinétique du Pseudo Second Ordre (PSO)

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 [63].

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre est de la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

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 (I.3), on obtient la forme linéaire suivant :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (\text{I.4})$$

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 $\frac{1}{K_2 q_e^2}$ [64].

c. Diffusion intraparticulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [61] :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c \quad (\text{I.5})$$

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

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes [61].

1.2.9.6 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [65], car elle fournit des informations sur l'affinité ainsi que sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur sa capacité d'adsorption [66].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation [66] :

$$x = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (\text{I.6})$$

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 :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{I.7})$$

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

La forme des isothermes d'équilibre d'adsorption fournit des informations sur les mécanismes mis en jeu lors du processus d'adsorption [4]. Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [67] (figure I.4) :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

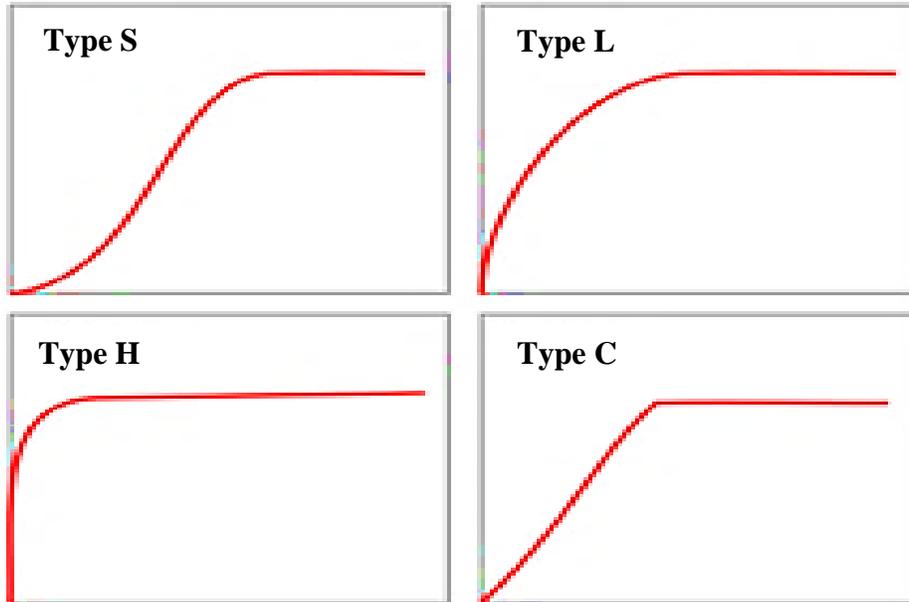


Figure 1.4 Les principes types d'isothermes d'adsorption [19].

a. Type S (dite sigmoïdale)

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [67]. Elle indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant [68].

b. Type L (dite de Langmuir)

Ces isothermes indiquent une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [69]. Dans ce cas, l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

c. Type H (dite de haute affinité)

Celles-ci ne commencent pas à zéro mais à une valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre positive, indiquant une haute affinité, souvent observée pour des solutés absorbés sous forme de micelles, ce qui signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [69].

d. Type C (dite de partition constante)

C'est une ligne droite qui signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant). Elle concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant. Seule l'isotherme de Langmuir a pu être généralisée au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés [69].

I.2.9.7 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées [70].

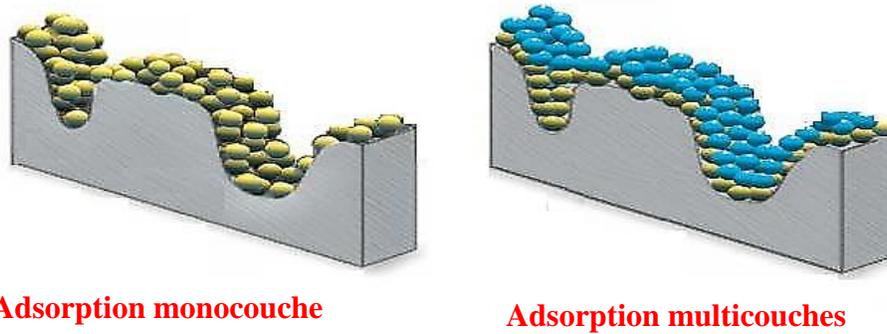
a. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été proposée en 1918. Elle repose sur les hypothèses suivantes [56] :

- ✓ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche (figure I.5) ;
- ✓ Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction 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 [18] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (I.8)$$

**Adsorption monocouche****Adsorption multicouche***Figure I.5 Modèle d'adsorption en monocouche [19].*

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.9)$$

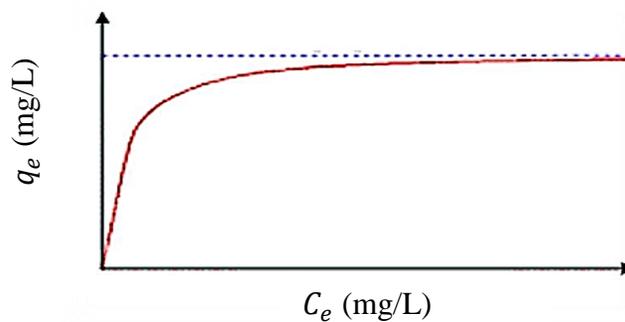
Avec :

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 I.6 Courbe illustrant le modèle de Langmuir [19].*

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 [21] :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (\text{I.10})$$

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 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (\text{I.11})$$

Où R est la constante des gaz parfaits (J/mol.K) et T la température ($^{\circ}\text{K}$). 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 [22].

b. Modèle de Freundlich

Différant du modèle de Langmuir, le modèle empirique de Freundlich est indicatif d'une surface hétérogène [4, 71]. L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle est également utilisée pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;

- Interaction adsorbant-absorbant 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 [17, 18].

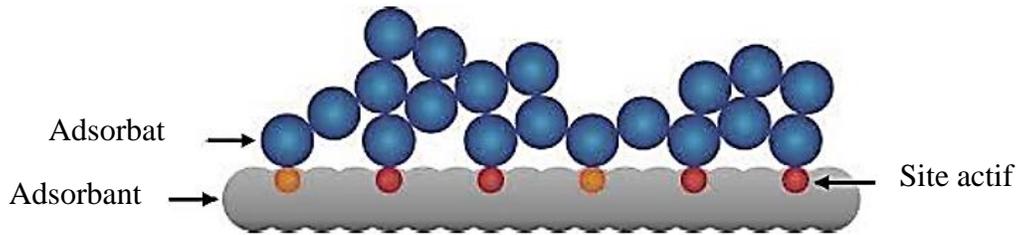


Figure I.7 Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [18].

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

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.12})$$

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 $1/n$.

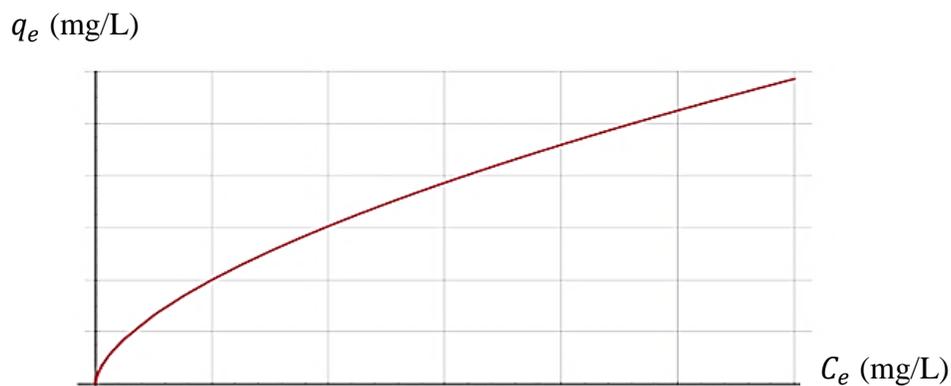


Figure I.8 Courbe illustrant le modèle de Freundlich [23].

La forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant [73]. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [4] :

- $1/n = 1$, l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$, l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$, l'isotherme est concave de type L.

c. 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 [73]. Une autre hypothèse est que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine valeur maximale [74, 75].

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 [76, 77] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{I.13})$$

K_T et b_T : constantes d'isotherme de Temkin,

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

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

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : température absolue (K).

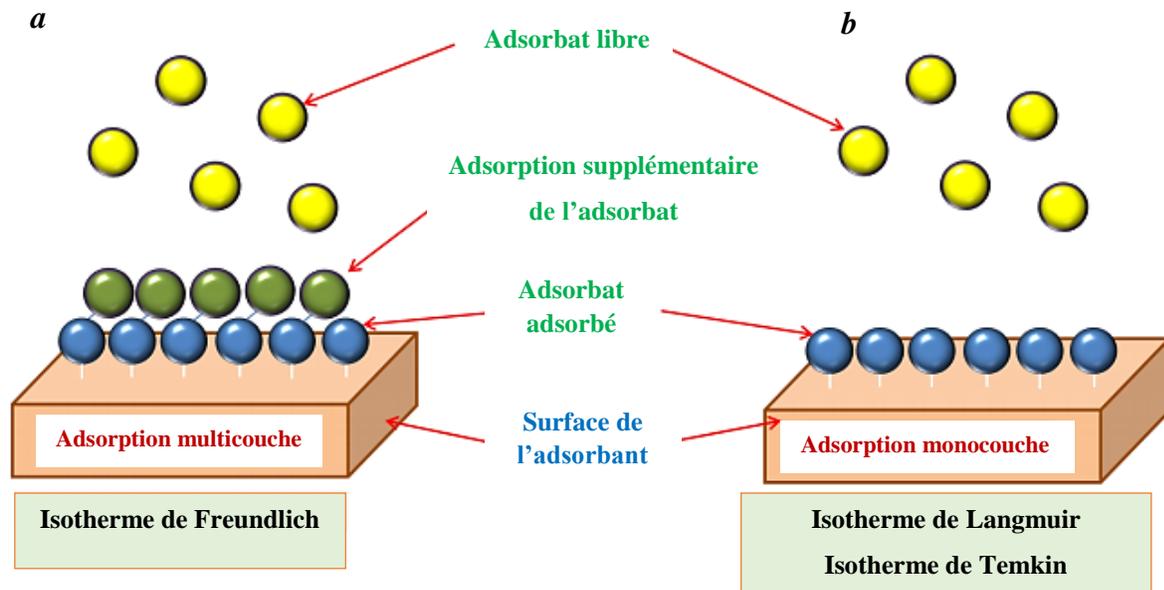


Figure I.9 Illustration du profil d'adsorption dans les types multicouche (a) et monocouche (b) [77].

I.3 Synthèse bibliographique

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous citons dans ce qui suit quelques travaux réalisés.

Karthik et al. [78] ont étudié l'élimination des anions phosphate et Cr(VI) de l'eau en utilisant un composite de montmorillonite de sodium intercalé d'oxyde de zirconium ($\text{ZrO}_2\text{-NaMMT@700}$) comme adsorbant. Le composite ($\text{ZrO}_2\text{-NaMMT@700}$) a montré une rapide et meilleure élimination des anions phosphate et Cr(VI) avec une capacité d'adsorption maximale de 64,57 et 52,46 mg/g, respectivement. Les données d'adsorption de phosphate et de Cr(VI) obtenues ont été bien décrites par l'isotherme de Langmuir et les modèles cinétiques de pseudo-second ordre. De plus, le composite ($\text{ZrO}_2\text{-NaMMT@700}$) utilisé pourrait être facilement régénéré et réutilisé dans des expériences d'adsorption ultérieures.

L'étude des effets des interactions métal-support sur la décomposition du méthylmercaptopan a été réalisée par Yutong et al. [79]. Des espèces de chrome (Cr) avec différentes charges (1, 2,5, 5, 7,5 et 10 % en poids) ont été imprégnées sur des supports d'alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2). Les résultats de la caractérisation ont révélé que la quantité et la nature des groupes hydroxyle à surface

du support (Al-OH et Si-OH) induisent des interactions différentes entre les espèces de chrome et le support ; ce qui génère une dispersion, des états d'oxydation, une réductibilité et des propriétés acide-base qui dépendent du support pour les catalyseurs à base de Cr préparés. Comparés au support SiO₂, les catalyseurs de chrome supportés par Al₂O₃ avec des espèces de Cr(VI) monochromatiques uniformément dispersées ont présenté une excellente activité catalytique grâce à leur réductibilité améliorée et à des sites acido-basiques suffisants. Par conséquent, il est conclu que les interactions métal-support peuvent être adaptées en modifiant la quantité et la nature des groupes hydroxyles sur le support (figure I.10).



Figure I.10 Schéma récapitulatif du travail présenté [79].

Melvin et al. ont présenté les résultats décrits dans la littérature concerne l'utilisation de divers matériaux tels que la biomasse fongique, algale, bactérienne et les nanomatériaux pour l'adsorption du chrome dans les eaux contaminées. Cet article de synthèse se concentre sur la question de la contamination par le chrome, sa chimie, ses causes, ses conséquences, les techniques de remédiation par les agents biologiques, et le processus détaillé de détoxification du chrome dans les cellules microbiennes. Il donne également une description des méthodes de biorestauration du chrome in situ et ex situ utilisées. Cela peut aider à concevoir des méthodes d'élimination du Cr(VI) plus efficaces, comblant ainsi la différence entre les découvertes de laboratoire et les applications industrielles de remédiation du chrome [80].

Le nouvel agent complexant DH_2PIA (N,N-dihexyl-N'-hydroxypyridine-2-carboximidamide) et le liquide ionique commercial (Aliquat®336) ont été utilisés, par Wójcik et al., comme réducteurs de Cr(VI), afin d'éliminer le chrome cancérigène des solutions aqueuses [81]. Dans le but de déterminer les conditions optimales permettant une réduction efficace du Cr(VI), différents facteurs, comme l'effet du pH, du temps de contact, de la concentration en Cr(VI), ont été examinés. Il a été montré que, indépendamment des composés utilisés, la réalisation des expériences à pH 0 entraîne une réduction de 100% du Cr(VI), et que les réactions suivent une cinétique de premier ordre. De plus, en utilisant le N,N-dihexyl-N'-hydroxypyridine-2-carboximidamide, la réduction est très rapide, et nécessite seulement 1 min d'agitation. Les études des changements de la structure de l'Aliquat®336 ont indiqué que les composés liquides ioniques se dégradent en amine tertiaire (mécanisme selon le réarrangement générant la dialkylhydroxylamine protonée), tandis que le DH_2PIA passait par l'espèce iminoxy, qui subissait une abstraction d'atome d'hydrogène permettant la régénération du DH_2PIA .

La composition bimétallique magnésium-zinc a été utilisée par Rahimi et al., comme agent réducteur approprié pour éliminer le chrome hexavalent des eaux usées industrielles [82]. L'efficacité de la composition bimétallique proposée dans le processus d'élimination a été inspectée dans des systèmes en batch et en continu. La méthodologie de surface de réponse a été employée dans un système discontinu pour étudier et évaluer les effets de différentes conditions opérationnelles sur l'efficacité de l'élimination. La conception composite centrale a aussi été utilisée pour l'optimisation du processus et l'évaluation des effets du processus et des paramètres d'interaction, y compris les pourcentages en poids et la quantité de composition bimétallique, le pH, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la température et la concentration initiale de chrome hexavalent. Les conditions optimales étaient respectivement 25:75 % (WMg/WZn), 1 g, pH 3, 10 min, 750 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 °C et 50 ppm. L'efficacité de l'élimination du polluant pour les systèmes batch et continu dans les conditions optimales était de 97,10 % et 94,50 %, respectivement. De plus, les eaux usées de la ligne de production de chromate de baryum ont été utilisées comme échantillon réel contenant du chrome hexavalent, et l'efficacité de l'élimination dans les deux systèmes (batch et continu) était de 91,70 % et 91,20 % pour cet échantillon réel, respectivement.

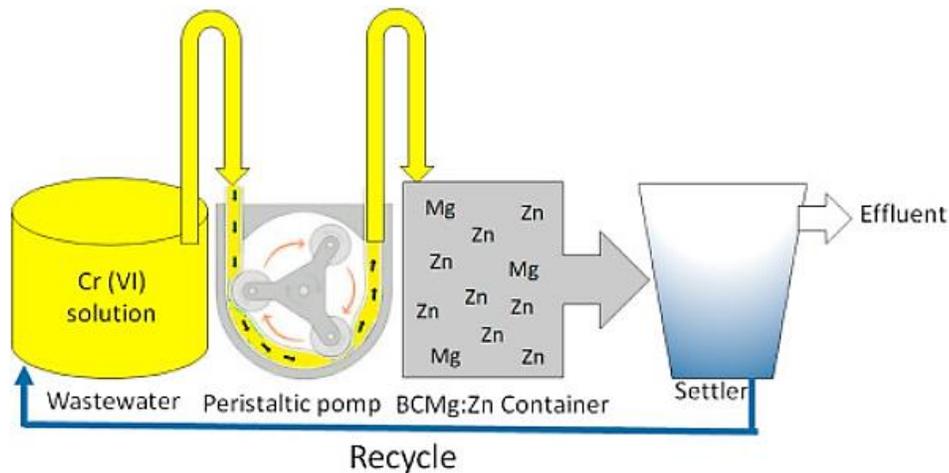


Figure I.11 Schéma récapitulatif du travail présenté [82].

Dans l'étude de Goswami et al. [83], des polysaccharides biodégradables d'origine naturelle, à savoir le chitosan et la cellulose, sont utilisés pour formuler la membrane composite. La bagasse de canne à sucre a été utilisée comme matière première pour l'extraction de la nanocellulose en adoptant une méthode d'hydrolyse acide suivie d'un processus de délignification. La membrane composite a été évaluée pour éliminer l'ion chrome d'une solution aqueuse (100 ppm) en utilisant une unité de filtration à vide. Pendant l'étude, dix cycles ont été effectués pour analyser le potentiel de la membrane composite chitosan/nanocellulose pour l'élimination des ions de chrome. Les données observées ont montré que les quatre premiers cycles éliminent de manière significative la concentration d'ions chrome allant de 87 à 29 ppm. La membrane composite préparée a été caractérisée structurellement par des analyses FTIR et DRX. Les résultats ont montré des pics caractéristiques de la structure de la cellulose et la DRX confirme l'ordre cristallin respectivement. L'angle de contact de 60,70 observé montre le comportement hydrophile de la membrane nanocomposite. L'étude du gonflement (5 minutes) et la stabilité chimique (24 heures) ont également été évaluées ; les résultats observés ont montré que le taux de gonflement maximum de 1,8 a été atteint en 5 minutes alors que la membrane est totalement dissoute dans un milieu acide et gonfle dans un milieu basique, respectivement.

Dans le travail de Sinu Celine et al. [84], des nanoparticules (NPs) de silice mésoporeuse à fonction thiol ont été synthétisées et incorporées dans des nanofibres de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) électrofilées. Les fibres électrospuntées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge

à transformée de Fourier (FTIR), mesures de l'angle de contact et machine d'essai universelle (UTM). Les expériences en batch ont montré que les nanofibres électrospinnées de PVDF/silice thiol avaient une capacité d'adsorption des ions de chrome. De plus, les isothermes et la cinétique d'adsorption ont confirmé le mécanisme de chimisorption. En particulier, les nanofibres de silice à fonction thiol incorporées aux nanofibres PVDF électrospinnées ont montré une vitesse de désorption rapide et une excellente réutilisabilité. Ce travail fournit une base théorique et expérimentale précieuse pour la récupération des ions métalliques de chrome (Cr) dans les eaux usées synthétiques.

Shu et al. a exploré une méthode verte pour la récupération du chrome hexavalent (Cr(VI)) aqueux par des déchets de scories d'acier (SS) renforcés par de la pyrite naturelle (NP). Par rapport à la seule SS ou NP, une élimination plus efficace du Cr(VI) a été obtenue par NP-SS à une valeur de pH initiale allant de 1 à 8, aboutissant à une valeur de pH finale de 7-8. Le Cr(VI) dans la solution pourrait être initialement réduit en Cr(III) par le Fe^{2+} fourni par le NP, qui a ensuite été lié avec le OH^- dans la solution et l'hydrate de silicate de calcium sursaturé sur la surface du SS. En outre, les anions d'acide stéarique existant à la surface du SS pourraient favoriser l'adsorption du Cr(III) pour former du stéarate de chrome. L'adsorbant utilisé pourrait être potentiellement utilisé pour la fusion du chrome. Dans l'ensemble, cette étude fournit une solution réalisable et écologiquement durable pour la récupération du chrome dans les eaux usées contenant du chrome hexavalent [85].

Manoj Prabhakar et al. ont synthétisé par électrodéposition à partir d'un électrolyte de chrome trivalent de nouveaux revêtements à deux couches comprenant une première couche contenant du chrome, de l'oxygène et du carbone (Cr-O-C) et une couche supérieure riche en oxygène (Cr-O) [86]. La structure complexe et la composition des revêtements ont été étudiées à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires. L'oxyde électrodéposé s'est avéré être amorphe et pauvre en oxygène. La spectroscopie photoélectronique X à pression ambiante lors du chauffage de l'échantillon de la température ambiante à 450 °C et la spectroscopie Raman après le chauffage ont confirmé la nature métastable de l'oxyde. La délamination cathodique d'un polymère modèle faible sur ces échantillons a été étudiée en utilisant la microscopie à sonde Kelvin à balayage in situ.

Dizge et al. [87] ont élaboré une nouvelle membrane céramique catalytique revêtue de polyethersulfone pour la réduction catalytique du chrome (VI) en chrome (III). Tout d'abord, une

membrane céramique (CM) a été préparée comme support avec un mélange de nanomagnétite à 10 % p/p en utilisant du kaolin. Ensuite, du polyethersulfone (PES) avec trois concentrations différentes de nanomagnétite (10, 20, 30 % p/p) a été appliqué sur le support de la membrane céramique en utilisant la méthode d'inversion de phase. La nouvelle membrane céramique catalytique revêtue de polyethersulfone a été utilisée comme réacteur catalytique pour convertir le chrome (VI) en chrome (III). L'effet de la concentration en nanomagnétite (10, 20, 30 % p/p), de la pression appliquée (1, 2, 3 bars) et du pH de la solution (3, 5, 7) sur la réduction du Cr(VI) et le flux de perméat a été systématiquement étudié. Un système d'ultrafiltration en cul-de-sac a été utilisé et le récipient contenait la solution de chromate (10 mg Cr⁺⁶/L). La réduction maximale du chrome (VI) (96,2 %) a été obtenue à une pression de 1 bar et à un pH de 3 pour la membrane PES20-CMR10, qui indiquait 20 % p/p de PES et 10 % p/p de CM. Les résultats ont montré que la membrane céramique catalytique revêtue de polyethersulfone a réduit efficacement le chrome (VI) à des niveaux inférieurs à 0,38 mg/L sans perte d'activité lors des 3 passages répétitifs. La membrane catalytique a été caractérisée par la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (SEM) et les instruments d'angle de contact. Les résultats ont démontré que le chrome (VI) pouvait être complètement éliminé par la nouvelle membrane céramique catalytique revêtue de polyethersulfone.

L'étude de Agegnehu et al. [88] porte sur une roche volcanique à texture basalte vésiculaire et son application à l'adsorption du chrome (VI) à partir d'une solution aqueuse. Différentes propriétés physiques et chimiques de la roche en poudre ont été étudiées en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X de la poudre (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Une série d'expériences en batch a été réalisée pour étudier l'effet de divers paramètres expérimentaux (pH, force ionique et temps de contact) sur l'adsorption du chrome (VI). Il a été constaté que l'efficacité de l'élimination du chrome (VI) diminue avec l'augmentation du pH et de la force ionique. Le processus d'adsorption était optimal à pH 2. La capacité d'adsorption maximale était de 79,20 mg kg⁻¹ pour une concentration initiale de 5,0 mg L⁻¹ et un dosage d'adsorbant de 50 g L⁻¹. Dans les tests d'adsorption individuels, les modèles de cinétique de pseudo-second ordre et d'isotherme de Freundlich décrivent mieux l'adsorption du chrome (VI) sur le basalte vésiculaire. Cette étude indique que le basalte vésiculaire, qui est peu coûteux, a le potentiel d'éliminer le chrome (VI) des eaux polluées.

Wani et al. ont synthétisé un nanocomposite à base de polyaniline dopée au néodyme et de double hydroxyde stratifié Zn-Al (PANI@Nd-LDH) par un processus de polymérisation oxydative ex-situ [89]. Le nanocomposite ainsi préparé montre une détection sélective par fluorescence et une adsorption du chrome hexavalent Cr(VI) dans une courte période. L'intensité de fluorescence du PANI@Nd-LDH diminue linéairement avec les concentrations de Cr(VI) allant de 200 ppb à 1000 ppb avec une limite de détection (LOD) de 1,5 nM et une limite de quantification (LOQ) de 96 nM. Le mécanisme de détection peut être attribué à l'effet de filtre interne du Cr(VI), à l'intercalation du Cr(VI) dans la région du LDH, et à l'affinité synergique des ions métalliques avec la chaîne polymère pour le Cr(VI). La capacité à adsorber le Cr(VI) des eaux usées a été évaluée avec le nanocomposite PANI@Nd-LDH, qui a montré une grande capacité d'élimination du Cr(VI) (219 mg/g) en comparaison avec le Nd-LDH nu (123 mg/g) et le LDH (88 mg/g), respectivement. L'adsorption du Cr(VI) sur le PANI@Nd-LDH dépend du pH de la solution aqueuse. L'isotherme et la cinétique d'adsorption sont confirmées par le modèle de Langmuir et le modèle de pseudo-second ordre, respectivement.

Jyothi et al. [90] 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 nano-titane pour réduire le Cr(VI) dans l'alimentation concentrée en Cr(III), éliminant ainsi les dangers du Cr(VI) (voir figure I.12). 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.

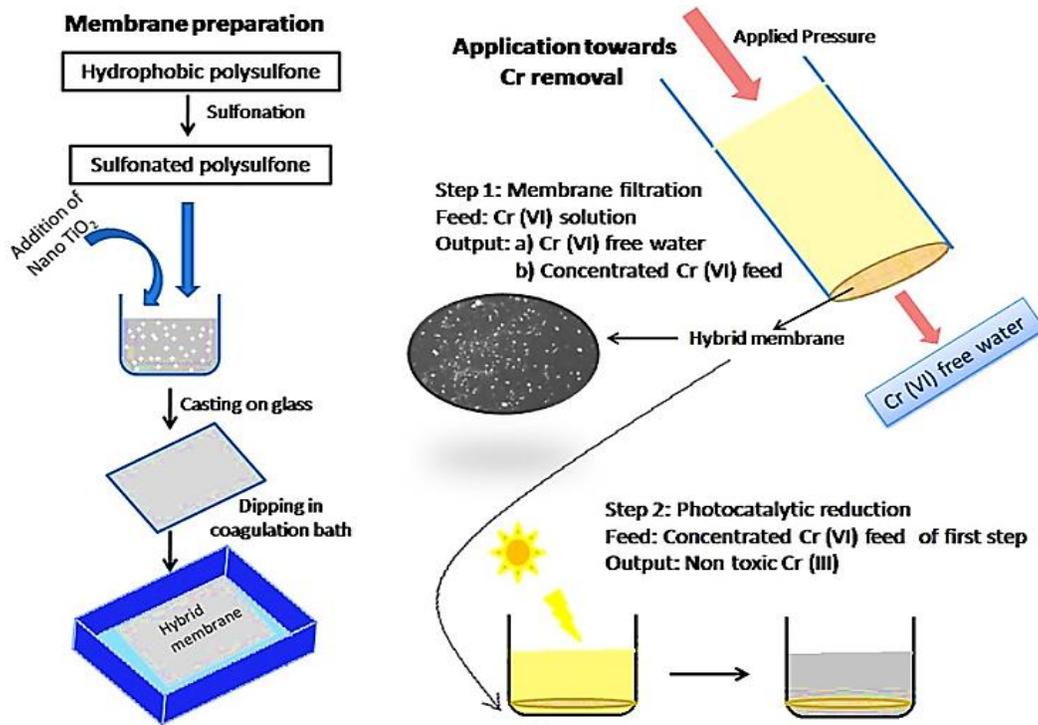


Figure I.12 Schéma récapitulatif du travail présenté [90].

González-López et al. [91] 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.

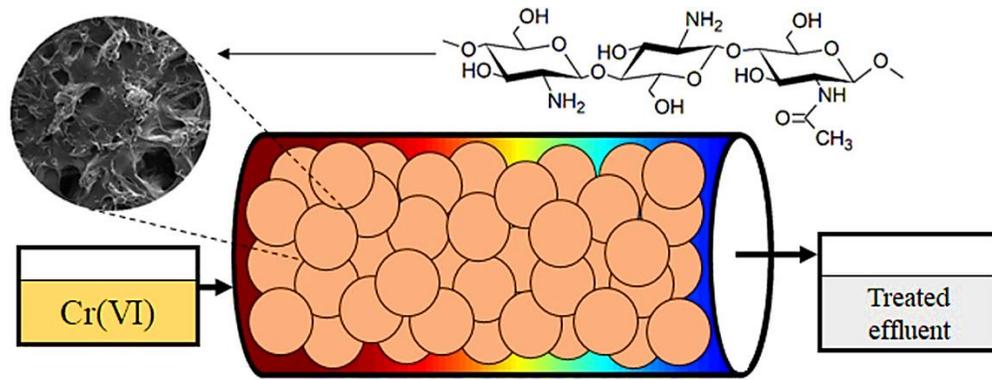


Figure I.13 Adsorption du chrome dans une colonne à lit fixe [91].

Dans l'étude Rezaei, la biomasse de *Spirulina sp.* séchée a été utilisée pour évaluer les capacités de biosorption des ions chrome dans des solutions aqueuses. Des expériences d'adsorption en batch ont été réalisées et il a été constaté que la quantité d'ions métalliques adsorbés augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques. Dans cette étude, les effets du temps d'agitation, de la concentration initiale en ions métalliques, de la température, du pH et du dosage de la biomasse ont été étudiés. L'absorption maximale de métal a été observée à $\text{pH} = 5$. L'absorption maximale de métal (q_{max}) était de 90,91 mg/g. La biosorption a suivi les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich, mais le modèle de Freundlich était meilleur que celui de Langmuir avec $R^2 = 0,997$. L'équilibre d'adsorption a été atteint au bout de 1 heure environ. La cinétique de la biosorption a suivi la vitesse du second ordre. La biomasse a pu être régénérée en utilisant 0,1 M HNO_3 . Les spectres FTIR des biomasses ont révélé la présence de groupes hydroxyle, amino, carboxylique et carbonyle. La Micrographie Electronique à Balayage (MEB) (figure I.14) a révélé des informations importantes sur la morphologie de la surface. Dans ces micrographies, les structures avec une grande surface sont évidentes. Les résultats montrent clairement la différence entre avant et après le chargement des ions sur la surface de la biomasse [92].

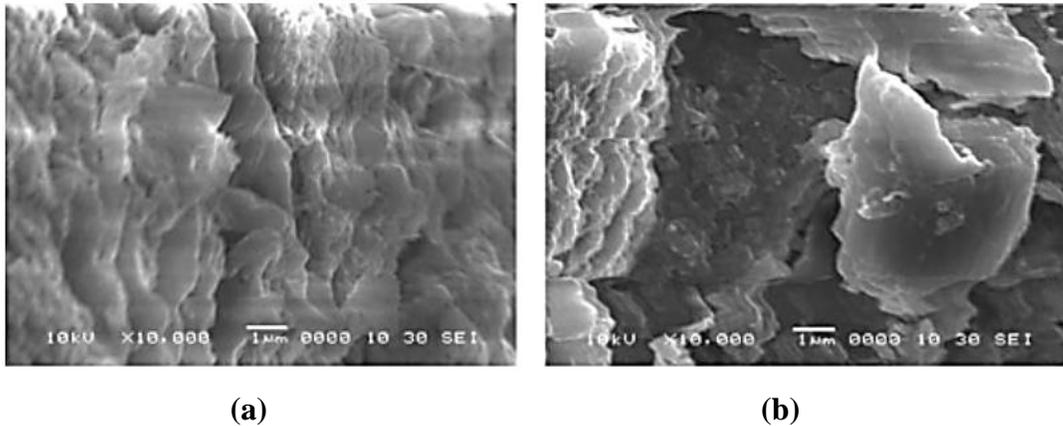


Figure I.14 Images MEB de *Spirulina sp.* (a) avant et (b) après adsorption de Cr(VI).

La capacité de fixation des métaux par des algues (*Pithophora*) et des algues traitées à l'acide est étudiée pour déterminer les caractéristiques d'élimination des ions Cr(VI), Ni(II) et Cu(II) [93]. Des expériences discontinues sont menées et l'étude est étendue pour étudier l'effet du pH, de la quantité d'adsorbant et de la concentration d'adsorbat sur la biosorption de ces différents métaux. Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption des algues dépend fortement du pH. L'adsorption maximale de Cr(VI), Ni(II) et Cu(II) se produit à des valeurs de pH de 2, 7 et 4,3, respectivement. Le processus d'adsorption suit une équation cinétique de premier ordre. Les données obtenues sont corrélées avec les isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir.

L'élimination du Cr(VI) de la solution aqueuse par l'*Aspergille noir* (*Aspergillus Niger*) a été étudiée par Ren et al. [94]. L'influence de différents paramètres expérimentaux tels que : le pH initial, la dose d'adsorbant, la concentration initiale, le temps de contact et de la température a été étudié en mode batch. La capacité d'absorption du Cr(VI) a augmenté avec une augmentation de la concentration de Cr(VI) jusqu'à saturation, qui s'est avérée être d'environ 97,1 mg/g à pH 2,0, température de 40 °C, dose d'adsorbant de 2,0 g.L⁻¹ et concentration initiale de 300 mg.L⁻¹. La microscopie électronique à balayage, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, la microscopie électronique à transmission à émission de champ (FETEM), la XPS et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été appliquées pour étudier la microstructure, la composition et les états de liaison chimique de l'adsorbant de la biomasse avant et après adsorption. Les mécanismes d'élimination de l'anion chromate d'une solution aqueuse par l'*Aspergille noir* ont été proposés, incluant l'adsorption du Cr(VI) sur les spores suivie de sa réduction en Cr(III). Le

Cr(III) réduit a rebondi sur la biomasse principalement par des mécanismes de complexation, de réaction redox et d'attraction électrostatique. L'élimination du Cr(VI) par l'Aspergille noir a suivi une cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre. L'adsorption monocouche du Cr(VI) a été révélée par le meilleur ajustement de l'isotherme du modèle de Langmuir plutôt que l'adsorption multicouche du modèle de Freundlich. Les résultats indiquent que l'Aspergille noir peut être utilisée comme un biosorbant très efficace pour éliminer le Cr(VI) de l'eau contaminée.

La biosorption du chrome hexavalent à partir de solutions aqueuses par les cladodes et l'ectoderme d'*Opuntia ficus indica* (cactus) a été étudiée (figure I.15). Les deux types de biomasse sont considérés comme des biosorbants peu coûteux, naturels et respectueux de l'environnement. Des expériences en discontinu ont été réalisées en vue de déterminer la capacité de biosorption du Cr(VI) et l'efficacité du processus de biosorption sous différents pH, concentration initiale de Cr(VI) et dosage des biomasses. La biosorption du Cr(VI) par l'*Opuntia ficus indica* était fortement dépendante du pH, favorisant une plus grande absorption du métal à faible pH. Les conditions optimales ont été obtenues avec un dosage de biosorbant de 1 g.L^{-1} et une concentration initiale de métal de 10 mg.L^{-1} . Les données cinétiques de biosorption ont été correctement ajustées avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre. La constante de vitesse, le taux de biosorption initial et la capacité de biosorption à l'équilibre ont été déterminés. Les données expérimentales d'équilibre obtenues ont été analysées à l'aide de modèles d'isothermes à deux paramètres (Langmuir, Freundlich et Temkin). La capacité maximale de biosorption monocouche de Langmuir (q_{max}) était de $18,5 \text{ mg/g}$ pour les cladodes et de $16,4 \text{ mg/g}$ pour l'ectoderme. Les résultats suggèrent que la biomasse d'*Opuntia* pourrait être considérée comme un biosorbant prometteur à faible coût pour l'élimination écologique du Cr(VI) des systèmes aqueux [95].



Figure I.15 Images d'ectodermes (a) et de cladodes d'*Opuntia ficus indica* (b) utilisés comme biosorbants [95].

Apsara a étudié la biosorption de l'ion chrome(VI) en utilisant des coques de fruits de tamarin brut (noté CTFS) et des coques de fruits de tamarin traité au HCl (H-TS) à partir d'une solution aqueuse à température ambiante afin de comparer l'efficacité de la biosorption de Cr(VI) entre les formes non traitées et traitées de la coque de tamarin [96]. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres opératoires régulant les rendements d'élimination de ce polluant (pH, dosage des biosorbants et concentration initial en métal). D'après les résultats obtenus, les biosorbants CTFS et H-TS ont une capacité d'adsorption maximale par rapport à d'autres adsorbants. La coque du tamarin, qu'elle soit naturelle ou traitée à l'acide, est un excellent biosorbant pour l'élimination des ions chrome. Le % d'élimination du chrome est réduit avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques et atteint son maximum de 68 % à 0,125 N. L'absorption maximale d'ions chrome (VI) se produit à pH = 3. Les données s'ajustent bien aux isothermes de Langmuir et de Freundlich.

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 [97]. 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.

Le travail de Babu D et al. [98] vise à optimiser la biosorption simultanée du Cr(III) et du Cr(VI) sur *Gelidilla acerosa*, une macro-algue marine, en utilisant la méthode des plans d'expériences à réponses multiples combinée au plan composite central. Les trois paramètres physico-chimiques importants de la biosorption tels que le pH initial, la concentration initiale de la solution métallique et le dosage du biosorbant ont été optimisés. Les conditions les plus favorables pour l'élimination simultanée du Cr(III) et du Cr(VI) étaient : pH 2,8 ; concentration initiale 20 mg.L⁻¹ et dosage du biosorbant de 0,05 g. Les caractéristiques morphologiques de la surface du biosorbant ont été étudiées en utilisant l'IRTF. La nature de la biosorption a été analysée en ajustant les données d'équilibre à diverses isothermes d'adsorption et a trouvé que les modèles de Langmuir et de Freundlich étaient les mieux adaptés avec $R^2 = 0,99$ pour les deux espèces de chrome. Les capacités maximales de biosorption prédites par le modèle de Langmuir étaient de 285,71 mg/g pour le

Cr(III) et de 270,27 mg/g pour le Cr(VI). Le modèle cinétique de pseudo-second ordre s'est avéré être une approche appropriée pour démontrer la cinétique de biosorption indiquant la chimisorption avec la diffusion de film comme mécanisme de contrôle de vitesse. Les résultats ont démontré que l'optimisation des réponses multiples combinée à un plan composite central utilisant une fonction de désirabilité était la meilleure approche pour l'optimisation de la biosorption simultanée du Cr(III) et du Cr(VI) en milieu aqueux.

I.4 Conclusion

Le chrome peut être considéré comme l'un des éléments les plus largement utilisés dans l'industrie. La contamination par le chrome des sols et des eaux est un problème mondial important. Il est fréquemment trouvé dans les eaux usées de galvanoplastie, des processus de finition des métaux, la fabrication de pigments, les tanneries, les opérations minières de chrome, la production d'acier inoxydable, l'industrie des réfractaires, le tannage du cuir, de pigments, le raffinage du pétrole et de l'industrie chimique, traitement du bois, etc. Ces procédés faisant de lui un cation fortement oxydant, mais qui le rend aussi dangereux pour la santé et l'environnement.

La réduction de leur teneur dans les effluents pollués est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux, 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 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.

I.5 Références Bibliographiques

- [1] Williams J. H., Chromium in sewage sludge applied to agricultural land. Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles, 1988.
- [2] Benaben P., « Chromage », Technique de l'Ingénieur, M 1615, 1997.
- [3] Begriche D., Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2011.
- [4] Guendouz S., Elimination du Cr(VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2019.
- [5] Alloway B. J. Heavy metals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368 (1995).
- [6] Richard F. C., Bourg A. C. M., Aqueous geochemistry of chromium. A review. Water Research, 25(7) (1991) 807-816.
- [7] Palmer C. D., Wittbrodt P. R., Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. Environmental Health Perspectives, 92 (1991) 25-40.
- [8] Milacic R., Stupar J., Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. Environmental Science and Technology, 29 (1995) 506-514.
- [9] Weckhuysen B. M., Wachs C. P., Schoonheydt R. A., Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. Chem. Rev., 96 (1996) 3327-3349.
- [10] Institut National de Recherche et de sécurité, Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique, 180, Edition 1987.
- [11] Losi M. E., Amrhein C., Frankenberger W. T., Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. Journal of Environmental Quality, 23 (1994) 141-1150.
- [12] Puls R.W., Clark D. A., Paul C. J., Vardy J., Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. Journal of Soil Contamination, 3 (2) (1994) 203-224.
- [13] A. Talidi, M. Bouachrine., Etude comparative de l'élimination du Chrome en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite et la pyrophyllite traitée. Ecole Supérieure de Technologie, Université Moulay Ismail, Meknès, Maroc. (2016).
- [14] Trifi I.M., Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'ingénieurs de Tunis, 2005.

- [15] USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency), 1984b. Health assessment document for chromium. Rapport final. EPA-600/8-83-104F. Environ. Crit. and Ass. Office, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [16] Nouredine N, contribution à la réduction du Cr (VI) par voie biologique. Effet de l'azote et du carbone. Diplôme de Doctorat en Sciences, (2016/2017).
- [17] Losi M. E, Amrhein C. & Frankenberger J. W. T., Environmental biochemistry of chromium. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 136 (1994) 91-121.
- [18] 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.
- [19] Dhaou-El-Djabine K., Évaluation et comportement des métaux lourds (Cd-Cr-Cu- Ni-pb-Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (El-Hadjar -Annaba- Est Algérien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2005.
- [20] Jullien I. & Gavend G., Le cuir origine et fabrication. Centre Technique du cuir, Lyon, 1980.
- [21] Carla Cedillo., Alvarez María Elena Bravo., Gómez Araceli Hernández Zavala, Hexavalent chromium: Regulation and health effects. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 12 February 2021.
- [22] Nouredine N, contribution à la réduction du Cr (VI) par voie biologique. Effet de l'azote et du carbone. Diplôme de Doctorat en Sciences, (2016/2017)
- [23] Losi M. E., Amrhein C., Frankenberger W. T., Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. Journal of Environmental Quality, 23 (1994) 141-1150.
- [24] Horitsu H., Futo S., Miyazawa Y., Ogai S., Kawai K. Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium tolerant *Pseudomonas ambigua* G-1. Agric. Biol. Chem., 51 (1987) 2417-2420.
- [25] Ross D. S., Sjogren R. E., Bartlett R. J. Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity to microorganisms. Journal of Environmental Quality, 10 (1981) 145-148.
- [26] Desjardin, V., Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué. Thèse de doctorat .2002

- [27] Puzon G. J., Tokala R. K., Zhang H., Yonge D., Peyton B.M., Xun L., Mobility and recalcitrance of organo-chromium (III) complexes, *Chemosphere*. 70 (2008) 2054–2059.
- [28] Icopini G. A., Long D. T., Speciation of aqueous chromium by use of solid-phase extractions in the field. *Environ. Sci. Tech.*, 36 (2002) 2994-2999.
- [29] Von Gunten H.R., Kull T.P., Infiltration of inorganic compounds from the Glatt River. Switzerland, into a groundwater aquifer. *Wat. Air .Soil. Pollut.*, 29 (1986) 333-346.
- [30] Stumm W., Morgan J. J., *Aquatic, chemical equilibrium and rates in natural water*. 3^{ème}. Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, Wiley-Interscience, p. 1022, 1996.
- [31] Buerge-Weirich D., Behra P., Sigg L., Adsorption of copper, nickel and cadmium on goethite in the presence of organic ligands. *Aquat. Geochem.*, 9 (2003) 65-85.
- [32] Fenglian Fu., Wang Qi., Removal of heavy metal ions from wastewaters, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407.
- [33] Sidy Mambaye Lü, Rétention des ions métalliques par complexassions, Thèse de Doctorat, Université Chiikh Anta Diop de DAKAR, 1994.
- [34] Gvozdialk I., Mogilevich N. F, Rylskii A. F, Grishchenko N. I., *Mikrobiologiya* 55 (1986) 962- 965.
- [35] Losi M. E., Amrhein C., Frankenberger W.T., Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*.13 (1994) 1727-1735.
- [36] Salunkhe P. B, Dhakephalkar.P.K and Paknikar.K.M. *Biotechnology Letters*. 20(1998) 749-751.
- [37] Camargo A.O., Okeke B. C., Bento F. M., Frankenberger W. T., *Biorem. J.*, 8 (2004) 23-30.
- [38] Ünsal A., Elif. K., Sevilay. T., Zümriye. A., *Chem. Eng. Comm.*, 191 (2004) 1589-1605.
- [39] Massara. H., Mulligan. C. N., Hadjinicolaou. J., *Biores. Technol.* 99 (2008) 8637-8642.
- [40] Fiol. N., Poch. J., Villaescusa. I., *Sep. Sc. Technol.*, 40 (2005) 1013-1028.
- [41] Dong. J., Wu. F., Huang. R., Zang. G., *International Journal Phytoremediation* . 9 (2007) 167-179.
- [42] Park. D., Lim. S., Yun. Y., Park. J. M., *Chemosphere*. 70 (2007) 298-305.
- [43] Chikhi M., Etude de la complexassions des cations métalliques en vue leur séparation par un procédé membranaire, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008.

- [44] Zongo I., Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application aux deux effluents textiles et d'un effluents simulé de tannerie, Thèse en cotutelle, Institut national polytechnique de lorraine, 2009.
- [45] Faout N., Récupération du chrome contenu dans les eaux usées de tanneries par adsorption sur différents types de boues d'épuration, université de Québec, (2006)
- [46] Sun L.M., Meunier F., Adsorption Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur. J2730, 2003.
- [47] Belaib F., Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption, Application à la silice et à certains matériaux naturels, département de chimie industrielle, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2006.
- [48] Xue Song Wang, Li Fang Chen, Fei Yan Li, Kuan Liang Chen, Wen Ya Wan and Yu Jun Tang, Removal of Cr (VI) with wheat-residue derived black carbon: Reaction mechanism and adsorption performance, J. Hazard. Mater., 175 (2010) 816-822.
- [49] Bendada A., Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide, application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre, these du doctorat en sciences, 2005.
- [50] Arris S., Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales. Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [51] Chaouch N., Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées. Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2014.
- [52] Weber W. J., McGinley P. M. & Katz L. E., Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research 25 (1991) 499-528.
- [53] Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bantista-Toledd I. & Moreno-Castilla A.C., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [54] 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.
- [55] Bougdah N., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2007.

- [56] Abdelli N., traitement des effluents liquide de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfaté. Diplôme du magister (2011-2012).
- [57] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [58] Belaid K.D. & Kacha S., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Journal of Water Science* 24 (2011) 131-144.
- [59] Tang L., Fang Y., Pang Y., Zeng G., Wang J., Zhou Y., Deng Y., Yang G., Cai Y. & Chen J., Synergistic adsorption and reduction of hexavalent chromium using highly uniform polyaniline-magnetic mesoporous silica composite. *Chemical Engineering Journal* 254 (2014) 302-312.
- [60] Crini G. & Badot P.M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxidation chimique. Presses Universitaires de Franche Comté, 2007.
- [61] Aly Z., Graulet A., Scales N. & Hanley T., Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 3972-3986.
- [62] Calvet R., Le sol propriétés et fonction - tome 1 : Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, 2003.
- [63] Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [64] Safa M., Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, université de Mascara (2015).
- [65] Luo P., Zhao Y., Zhang B., Liu J., Yong, Liu J., Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research* 44 (2010) 1489-1497.
- [66] Jiang M.Q., Wang Q.P., Jin X.Y. & Chen Z.L., Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 332-339.
- [67] Giles C. H., Smith D. & Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
- [68] Kaikake K., Hoaki K., Sunada H., Dhakal R. P. & Baba Y. Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of Cd(II). *Bioresource Technology* 98 (2007) 2787-2791.
- [69] Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux. 2e édition CEBEDOC, Liège, 1992.

- [70] Lamri N., Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Magister en chimie.2010.
- [71] Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M. & Blánquez P., Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chemical Engineering Journal 211(2012) 310-317.
- [72] NAIT MERZOUG N., application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Diplôme de Magister.2013/2014.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] Kozłowski C. A., Walkowiak. W., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, Water Research 36 (2002) 4870-4876.
- [77] Roundhill. D. M., Koch. H. F., Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions, Chemical Society Reviews 31 (2002) 60-67.
- [78] Rathinm K., Atchudan R., Neskumar T., Immanual Edison J., Zirconium oxide intercalated sodium montmorillonite scaffold as an effective adsorbent for the elimination of phosphate and exavalent chromium ions, Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 106053.
- [79] Yutong Zhao, Dingkai Chen, Yongming Luo, Tuning the metal-support interaction on chromium-based catalysts for catalytically elimination methyl mercaptan: anchored active chromium species through surface hydroxyl groups, Chemical Engineering Journal 7 February 2020
- [80] Melvin S .Clean approach for chromium removal in aqueous environments and role of nanomaterials inbioremediation: present research and future perspective, Chemosphere 30 June 2021.

- [81] Grzegorz Wójcik Karolina., Wieszczycka Joanna Zembrzuska., Elimination of carcinogenic chromium (VI) by reduction at two-phase system. Separation and Purification Technology11 December 2019.
- [82] Rahimi M., Seided M., Recyclable methodology over bimetallic zero-valent Mg: Zn composition via batch and flow systems in industrial wastewater: an experimental design, Journal of Materials Research and Technology5 January 2021.
- [83] Rekha Goswami., Abhilasha Mishra., Pratibha Naithani., Potential of chitosan/nanocellulose based composite membrane for revol of heavy metal (chromium ion), Materials Today: Proceedings Available online 4 March 2021
- [84] Celine S. Varu Prasanna., Kumar S. Mura., Electrospun PVDF/silica thiol nanofiber for chromium exclusion Prasanna Kumar S. Mura, Materials Today: Proceedings Available online 20 April 2021.
- [85] Yaorong Shu Bin Ji Jun Zhang., Natural pyrite improved steel slag towards environmentally sustainable chromium reclamation from hexavalent chromium-containing wastewater, Chemosphere25 May 2021.
- [86] J. Manoj Prabhakar Rama Srinivas Varanasi Michael Rohwerder, Chromium coatings from trivalent chromium plating baths: Characterization and cathodic delamination behaviour, Corrosion Science4 May 2021.
- [87] Dizge N., Ozay Y., Chikhi M., preparation of catalytic polyether sulfone coated ceramic membrane for reduction of hexavalent chromium. Journal of Water Process Engineering19 February 2021.
- [88] Agegnehu Alemu Ab, Brook Lemma Nigus Gabbiye., Meliseww Tadele Alula., moval of chromium (VI) from aqueous solution using vesicular basalt: A potential low cost wastewater treatment system , Minyahl Teferi Desta 2018
- [89] Ajaz Wani A, Mumtaz Khan A, Kadaf Manea Y, Mansour A, S, Salem, Shahadat M ., Selective adsorption and ultrafast fluorescent detection of Cr (VI) in wastewater using neodymium doped polyaniline supported layered double hydroxide nanocomposite 2021.
- [90] Fixed bed adsorption of chromium and the Weibull function . journal of Hazardous Material Letter, 27 Mars 2021.
- [91] Mojtaba Forghani, Asghar Azizi , Milad Jamal LIvani, Leila Asadi Kafshgari

Adsorption of lead (II) and chromium (VI) from aqueous environment onto metal-organic framework MIL-100 (Fe): Synthesis, Kinetics, equilibrium and thermodynamics.

[92] Rezaei H., Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp., Arabian Journal of Chemistry 9 (2016) 846-853.

[93] Ajitha Priya J., Srinivasa Rao P., Vijaya Y., Subba Reddy A., Krishnaiah A., Biosorption of chromium (VI), nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solutions using *Pithophora* algae, Toxicological & Environmental Chemistry 89 (2007) 421-442.

[94] Ren B., Zhang Q., Zhang X., Zhao L., Li H., Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using dormant spores of *Aspergillus niger*, RSC Advances 8 (2018) 38157-38165.

[95] José A. Fernández-López, José M. Angosto, María D. Avilés, Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Medium with *Opuntia* Biomass, Scientific World Journal 2014 (2014) 670249.

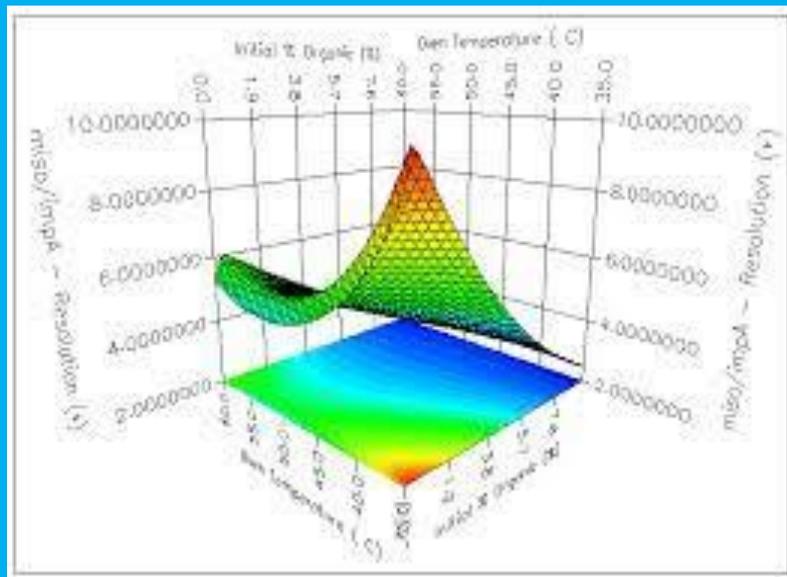
[96] Apsara V H, Adsorption of Hexavalent Chromium using Tamarind Fruit Shell, International Journal of Engineering Research & Technology 9 (2020) 919-925.

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

[98] John Babu D, Sumalatha B, Venkata Narayana A, King Pulipati, Ranga Rao A. Simultaneous Biosorption of Chromium (III) and Chromium (VI): Application of Multiple Response Optimizations, Agricultural Research & Technology 22 (2019) 556230.

Chapitre II

Généralités sur les plans D'expérience



II.1 Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines lorsque l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i .

$$y = f(x_i) \quad (\text{II.1})$$

Les plans d'expériences permettent d'obtenir le maximum d'informations avec un minimum d'expériences. Pour cela, il faut adopter une démarche rigoureuse.

Les plans d'expérience constituent essentiellement une stratégie de planification d'expériences d'obtenir des conclusions solides et adéquate de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une interprétation statistique relativement simple des résultats [1].

Les plans d'expériences permettent de :

- Minimiser le nombre d'essais ;
- Etudier un nombre de facteurs très grand ;
- Mettre en évidence de possibles interactions entre les facteurs ;
- Modéliser des résultats en fonction des paramètres étudiés ;
- Optimiser le processus étudié.

II.2 Etapes chronologiques des plans d'expériences

La méthodologie des plans d'expériences repose sur une succession d'étapes [2] :

- Définition des objectifs et des réponses ;
- Recherche des facteurs influents ;
- Définition du domaine expérimental ;
- Faire l'hypothèse d'un modèle mathématique ;
- Construction du plan d'expériences ;
- Expérimentation ;
- Modélisation ;
- Analyse globale des résultats des essais ;

- Analyse statistique et graphique du modèle ;
- Validation du modèle ;
- Optimisation.

II.3 Plans factoriels complets à deux niveaux 2^k

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés 2^k où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés. Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental. La figure II.1 illustre la représentation des points expérimentaux d'un plan factoriel complet à trois facteurs.

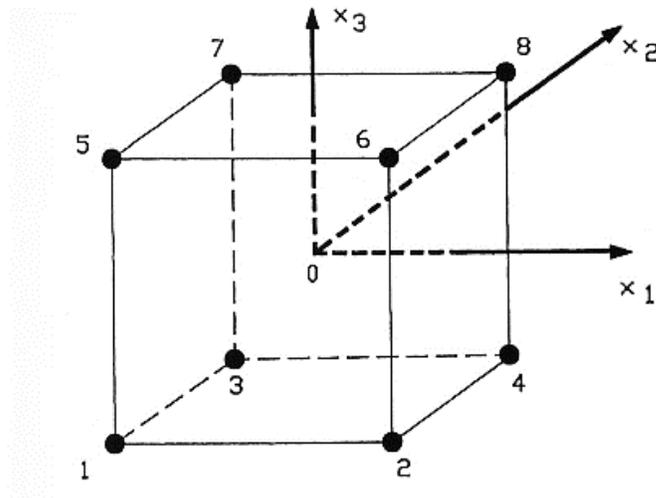


Figure II.1 Représentation graphique des points expérimentaux d'un plan factoriel 2^3 [3].

II.4 Plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en « étoile » [4].

Le nombre N total d'essais à réaliser est la somme de :

- N_f essais d'un plan factoriel complet ;
- $N_\alpha = 2k$ essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine ;

- N_0 essais au centre du domaine.

Les variables codées sont des variables sans dimension. Elles sont utilisées dans les modèles postulés afin de faciliter le traitement des données. A chaque variable réelle Z_j , on lui associe une variable codée x_j .

$$Z_{j_{min}} \rightarrow x_j = -1 \quad Z_{j_{max}} \rightarrow x_j = +1$$

Le passage des variables réelles (Z_1, Z_2, \dots, Z_k) aux variables codées (x_1, x_2, \dots, x_k), et inversement, est donné par la formule de codage suivante :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j_{max}} + Z_{j_{min}}}{2} \text{ et } \Delta Z_j = \frac{Z_{j_{max}} - Z_{j_{min}}}{2}$$

Z_j^0 : variable réelle correspondante au centre du domaine d'étude ;

$Z_{j_{max}}$ et $Z_{j_{min}}$: valeurs maximale et minimale de la variable réelle Z_j respectivement.

II.5 Modélisation mathématique

On peut représenter la fonction qui lie la réponse aux facteurs par une expression de la forme :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

II.5.1 Modèle mathématique de premier degré

Le modèle mathématique du premier ordre associé à un plan factoriel complet à deux niveaux avec k facteurs et interactions doubles s'écrit [2] :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{\substack{i \\ i \neq j}}^k \beta_{ij} x_i x_j + \dots \quad (\text{II.3})$$

y est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur,

x_i représente le i ème facteur,

$x_i x_j$ représente l'interaction d'ordre 1 entre les deux facteurs x_i et x_j ,

β_0 est le terme constant de l'équation,

β_i et β_{ij} , sont respectivement, les effets linéaires et d'interactions

Les coefficients de l'équation du modèle sont estimés par une régression multilinéaire basée sur le critère des moindres carrés [2].

$$B = \frac{1}{N} X^t Y \quad (\text{II.4})$$

Avec

B : vecteur des coefficients du modèle ;

X : matrice des effets de dimension $(N \times k)$;

X^t : transposée de la matrice X ;

Y : vecteur des observations ou réponses.

II.5.2 Modèle mathématique du second degré

Le modèle mathématique avec interactions associé au plan composite centré s'écrit [2] :

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{\substack{u, j=1 \\ u \neq j}}^k \beta_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \dots \quad (\text{II.5})$$

Les coefficients du modèle sont estimés à l'aide de la relation suivante [5].

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y \quad (\text{II.6})$$

Avec :

X^T est la matrice transposée de X , $(X^T X)$ est la matrice d'information et $[X^T X]^{-1}$ est la matrice de dispersion .

Les coefficients sont estimés avec une meilleure précision si le plan adopté respecte certains critères d'optimalité tels que :

- L'orthogonalité ou quasi-orthogonalité ;
- L'iso-variance par rotation ;

- La précision uniforme.

Les valeurs du paramètre α et du nombre de points N_0 au centre sont fonctions du nombre de facteurs k , du plan factoriel de base et des critères d'optimalité choisis.

Tableau II.1 Nombre de points N_0 au centre et valeurs de α selon la propriété recherchée pour le plan composite [2].

Nombre de facteurs k	2	3	4	5	6
Nombre de coefficients p	6	10	15	21	28
N_f	4	8	16	32	64
N_0 (Plan rotatable et orthogonal)	8	9	12	17	24
Choix de α					
Plan rotatable	1.41	1.68	2	2.38	2.83
Plan orthogonal ($N_0 = 1$)	1	1.22	1.41	1.6	1.76
Plan orthogonal ($N_0 = 2$)	1.08	1.29	1.48	1.68	1.82
Plan orthogonal ($N_0 = 3$)	1.15	1.35	1.55	1.72	1.88

II. 6 Analyse statistique

II.6.1 Vérification de la signification des coefficients du modèle

La signification des coefficients de l'équation de régression est vérifiée par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque α donné, significativement différent de zéro.

On teste donc les hypothèses [5] : $H_0 = \langle b_j = 0 \rangle$.

Contre l'hypothèse : $H_1 = \langle b_j \neq 0 \rangle$.

Pour ce faire, on calcule le rapport [6] :

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

t_j : statistique de Student ;

b_j : $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression ;

S_{bj} : écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}^2}{\sqrt{N}} \quad (\text{II.8})$$

Dans ce cas, la variance des mesures est estimée par la variance de reproductibilité S_{rep}^2 calculée au centre du domaine expérimental [6] :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} (y_{i0} - Y_0)^2}{N_0 - 1} \quad (\text{II.9})$$

$(N_0 - 1)$: nombre de degrés de liberté,

Y_0 : moyenne des essais au centre du domaine :

$$Y_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} y_{i0}}{N_0} \quad (\text{II.10})$$

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté ($f = N_0 - 1$), la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de $t_\alpha(f)$.

- Si $t_j \geq t_\alpha(f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- Si $t_j < t_\alpha(f)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro et la variable qui lui est associée n'a pas donc d'influence sur la réponse [6].

II.6.2 Validation du modèle

Pour vérifier la validité du modèle, quelques tests statistiques sont requis :

a. Recherche de biais

Avant d'accepter un modèle, nous devons vérifier l'absence de biais ; le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs.

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 [5].

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{II.11})$$

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-p} \quad (\text{II.12})$$

Le nombre de degrés de liberté est égal à $N - p$.

Si $F < F_\alpha(N - p, N_0 - 1)$, alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance de reproductibilité au centre du domaine. Ce résultat signifie donc que la part des variations de y non expliquées par le modèle est aléatoire.

b. Test de signification de la régression

La signification globale de la régression est vérifiée par le test F de Fisher qui compare la variance due à la régression à la variance résiduelle [2] :

$$F = \frac{S_{reg}^2}{S_{res}^2} \quad (\text{II.13})$$

Avec

$$S_{reg}^2 = \frac{\sum_i (\hat{y}_i - \hat{y}_{moy})^2}{p-1} \quad (\text{II.14})$$

Si F calculé est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_\alpha(F_1, F_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $F_1 = p - 1$ et $F_2 = (N - p)$, alors, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble un effet significatif sur la réponse y et l'équation de régression est adéquate [2].

c. Test d'ajustement au modèle

Pour vérifier si le modèle ajuste bien les données expérimentales, on compare la variance d'ajustement S_{ajust}^2 à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 déterminée au centre du domaine d'étude.

$$F = \frac{S_{ajust}^2}{S_{rep}^2} \quad (II.15)$$

Avec :

$$S_{ajust}^2 = \frac{SCE_{ajust}}{(ddl)_{ajust}} \quad (II.16)$$

SCE_{ajust} : Somme des carrés des écarts.

Si F calculé est inférieur à F tabulé, pour un niveau de signification α , alors le modèle ajuste bien les données expérimentales.

d. Coefficients de détermination

Le R^2 explique la proportion de la variabilité de la réponse expliquée par a régression par rapport à la variance totale. Plus le R^2 est proche de 1, meilleur est le modèle.

$$R^2 = 1 - \frac{SCR}{SCT} = \frac{SCE_{reg}}{SCT} \quad (II.17)$$

Avec :

SCR : Somme des carrés des résidus,

SCT : Somme des carrés totaux ($SCT = SCE_{reg} + SCR$).

Le R^2 ajusté prend en compte le nombre de variables utilisées dans le modèle.

$$R_{ajusté}^2 = 1 - \frac{(N-1)S_{res}^2}{SCT} \quad (II.18)$$

e. Analyse des résidus

L'analyse graphique des résidus permet d'évaluer la qualité du modèle, en traçant les résidus en fonction des réponses prédites par le modèle.

Si les points du graphe sont disposés aléatoirement, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus alors on peut conclure que le modèle obtenu explique bien les résultats expérimentaux [5].

II.7 Références Bibliographiques

- [1] Karam S., Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France), 2004.
- [2] Oughlis-Hammache F., Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe, Mémoire de Magister, Université de Bejaia (Algérie), 2006.
- [3] Ozil P., Plans d'expériences : Méthode de Taguchi, E.N.S. d'Electrochimie et d'électrometallurgie, 1997.
- [4] Sado G., Sado M. C., Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Edition Afnor Technique, 1991.
- [5] Goupy J., Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Edition Dunod, Paris, 1999.
- [6] Oughlis-Hammache F., Hamaidi-Maouche N., Aissani-Benissad F., Bourouina-Bacha S., Central Composite Design for the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed-Bed Reactor. Journal of Chemical & Engineering Data 55 (2010) 2489–2494.

Chapitre III

Méthodes et Dispositif Expérimental



Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies utilisées dans la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé, les techniques de mesure analytique ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de l'élimination du chrome VI.

III.1 Généralités sur l'adsorbant utilisé

III.1.1 Le ciste

Le ciste, du nom latin *Cistus libanotis L.*, dont la période de floraison va de mai à juin, pousse sur les sols calcaires. On le trouve surtout en Sardaigne, Italie, Baléares, Espagne, Portugal et Algérie.

Les caractéristiques de cette plante appelée ciste blanc qu'elle est cotonneux et un peu collante à la main, sa longueur environ est de 40 cm à 1 m. Elle est caractérisée par des feuilles duveteuse oblongues et velues sur les deux faces qui mesure de 4 à 6 cm de longueur. La fleur de cette plante possède des sépales, au nombre de 5, sont ovales et velus ainsi que des pétales 2 à 3 fois plus longues que le calice [1].

Le ciste est utilisé en médecine traditionnelle, grâce à ses propriétés anti-microbienne, anti-tumorale, anti-virale et anti-inflammatoire [2].

Les feuilles sont utilisées contre les douleurs gastriques et comme hypoglycémiant. En cataplasme, elles sont employées contre les abcès et comme digestif en infusion dans le thé [3].



Figure III.1 Le ciste (*Cistus libanotis L.*).

III.1.2 Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant »

Après la cueillette de la plante « ciste » en mars 2021 dans le village Markala à Thaghzouth, wilaya de Bouira, l'échantillon a été lavé afin d'éliminer la poussière et les impuretés, et laissé sécher pendant plusieurs jours à l'air ambiant et à l'abri de la lumière. Cette étape est importante et a pour but la réduction de la teneur en eau et l'abaissement subséquente de l'activité de l'eau de ces produits ; le développement microbien et l'activité enzymatique sont alors inhibés, pour une conservation à long terme.

Après le séchage, l'échantillon est broyé à l'aide d'un broyeur électrique, afin d'obtenir une poudre homogène qui est ensuite stockée dans une bouteille en plastique.



Figure III.2 Le ciste après broyage.

III.2 Méthodes d'analyses

III.2.1 Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible

III.2.1.1 Définition

La spectrophotométrie est le domaine qui étudie la mesure de l'énergie transportée par les rayonnements électromagnétiques dans le domaine de la lumière visible. La spectrométrie, ou spectroscopie, est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution.

Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert [4].

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectromètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

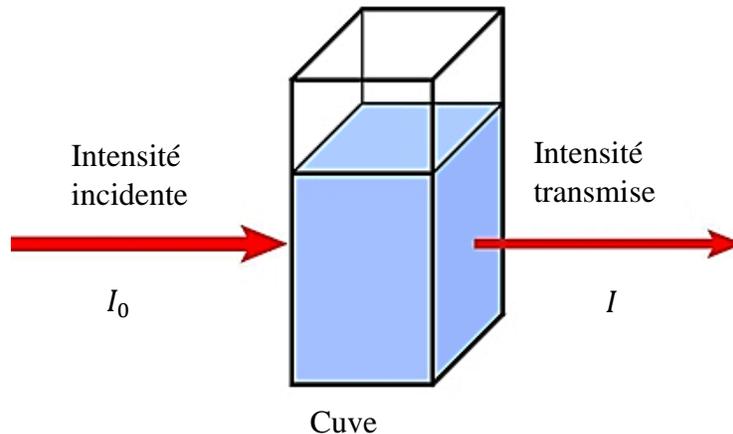


Figure III.3 Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Visible.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité de la lumière transmise est donc inférieure à l'intensité de la lumière incidente. On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III.1})$$

Avec :

A : densité optique (ou absorbance) ;

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau transmis ;

C : concentration de la solution à analyser ;

l : épaisseur de la cuve ;

ϵ : constante de proportionnalité. A cause d'interaction chimique entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un

composé. Lorsqu'on sait que la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seul standard pour faire l'analyse [5].

La transmission T est définie comme étant le rapport de deux intensités lumineuses :

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

Afin d'obtenir un spectre UV-Visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible). Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu 1800 (figure III.4).



Figure III.4 Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU 1800).

III.2.1.2 Avantage de la méthode UV-Visible

- Polyvalente et économique ;
- Idéale pour les analyses dans les deux domaines UV et Visible ;
- Offre un balayage de longueur d'onde de 190 à 1100 nm ;
- Facile à utiliser ;
- Une variété de modes de mesure ;

- Stockage de données sur clés USB.

III.2.1.3 Courbe d'étalonnage

L'étalonnage de l'appareil est effectué par passage de solutions de concentrations connues (solutions étalons), qui sont préparées par dilution de la solution mère en $K_2Cr_2O_7$ à 1000 ppm. Nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 1 à 10 ppm par dilutions successives comme il est indiqué dans la figure III.5. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide du 1,5-diphénylcarbazide (DPC).



Figure III.5 Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage.

En milieu acide, le Cr(VI) présent dans la solution oxyde le DPC en 1,5-diphénylcarbazone, formant ainsi un complexe rose-violet avec le chrome. Le maximum d'absorbance du complexe se situe à 540 nm, et la relation entre absorbance et concentration en Cr(VI) est alors linéaire. La figure (III.6) représente la courbe en question.

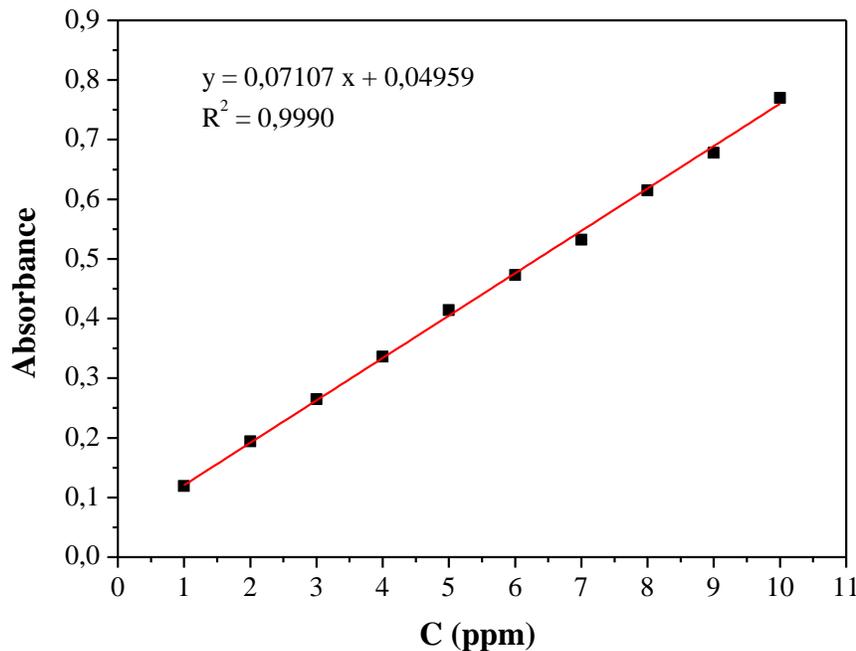


Figure III.6 Courbe d'étalonnage.

III.2.2. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Reflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR)

III.2.2.1 Définition

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [6].

III.2.2.2 Principe [7]

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



Figure III.7 Un Spectrophotomètre Infrarouge.

III.3 Les paramètres expérimentaux

III.3.1 La masse

Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées dans un system batch en variant les masses (0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 g) de la poudre et puis mises en contact avec la solution de chrome (VI) à 50 ppm pendant un temps de contact de 1 h dans un volume de 100 ml. Après agitation, des prélèvements ont été effectués dans le but de déterminer le rendement d'élimination du Cr(VI).



Figure III.8 Une balance pour peser les masses.

III.3.2 Temps de contact

Le pourcentage d'élimination des ions Cr(VI) et la capacité d'adsorption des ions Cr(VI) sont étudiés en fonction du temps de contact au cours d'agitation pendant 180 min en utilisant une masse d'adsorbant de 1,25 g, des concentrations de 30 et 50 ppm et un volume de solution de 250 ml.

III.3.3 Vitesse d'agitation

L'impact de la vitesse d'agitation mécanique sur l'élimination de chrome a été vérifié par le réglage de nombre de rotation qui était effectué à (50 ; 100 ; 150 ; 200 et 250 rotation par minute) par un agitateur mécanique.



Figure. III.9 Un agitateur mécanique.

III.3.4 Le pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans l'adsorption des ions métalliques à la surface de l'adsorbant. Pour optimiser le pH, une étude de l'adsorption du Cr (VI) est faite en fonction de la variation du pH en allant de 1 à 9 et les expériences sont réalisées dans une solution de Cr (VI) de

100 ml à 30 ppm avec une dose d'adsorbant de 3 g/L. Le pH des solutions a été ajusté par l'addition de quelques gouttes de HCl (0,1 M) ou de NaOH (1 M).



Figure III.10 Schéma du pH mètre.

III.3.5 Concentration du chrome (VI)

A partir de la solution mère du Cr(VI) à 1000 ppm, nous avons préparé une série de solutions de concentration variant de 10 à 100 ppm. Celles-ci sont, par la suite, mélangées, sous agitation mécanique pendant 1 heure, avec 5 g.L⁻¹ de la poudre de ciste. Enfin, des prélèvements de la solution ont été effectués en fonction du temps pour la mesure de l'absorbance.

III.3.6. Détermination de pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Le point de charge nulle (PCN) qui peut être déterminé expérimentalement par la méthode de titrage en masse, à l'origine proposée par Noh and Schwarz [8]. Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la charge totale de la surface de la particule s'annule et est noté pH_{PCN} . Ce paramètre caractérise donc l'acidité globale de la surface [8]. Sa position est dépendante de l'électrolyte support.

Aussi, bien que certains auteurs rapportent cette grandeur, des expériences de titrages en masse ont été effectuées afin de déterminer la valeur du pH de point de charge nulle du composé dans les deux milieux choisis pour réaliser cette étude [8].

Pour ce faire, on a préparé neuf (9) solutions de NaCl diluées à 0,1 M dans des béchers fermés de 50 ml, et leurs pH a été ajustés différemment de 1 à 11 à l'aide des solutions de NaOH à 1 M et de H₂SO₄ à 5 M, on a ajouté à chaque bécher 3 g de poudre de ciste (adsorbant). Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 h, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH_{PCN} est obtenu en traçant $pH_{final} - pH_{initial}$ en fonction du $pH_{initial}$.



Figure III.11. Solutions à différents pH.

III.4 Références Bibliographiques

- [1] Mane V. S., Mall I. D., Shrivastava C., Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments* 73 (2007) 269.
- [2] Bennani A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A., Elimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Revue des Sciences de l'Eau* 23(4) (2010) 375.
- [3] Ozer A., Dursun G., Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat barn carbon, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 262-269.
- [4] A. Skoog D., R Crouch S., F James H., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 169 (2007) 173.
- [5] A. Skoog D., R Crouch S., F James H., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 349 (2007) 351.
- [6] A. Skoog D., R Crouch S., F James H., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [7] Boughendjioua H., Les plantes médicinales utilisées pour les soins de la peau. Composition chimique, activité antioxydante et antimicrobienne des huiles essentielles de Citrus limon, Cinnamomum zeylanicum et Thymus numidicus, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2015.
- [8] Felix O., Etude thermodynamique de la sorption de l'uranyle sur la monazite et la magnétite, Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud, 2012.

Chapitre IV

Résultats et Discussions



IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de l'élimination du Cr(VI) par la poudre de ciste. Pour cela, plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés à savoir : la masse d'adsorbant, la concentration initiale en Cr (VI), la vitesse d'agitation et le pH.

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption. Dans ce travail, trois modèles ont été étudiés : le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire et les isothermes d'adsorption ont été étudié par trois modèles : modèle de Langmuir, modèle de Freundlich et celui de Temkin.

IV.2 Optimisation des paramètres opératoires

IV.2.1 Effet de la masse de l'adsorbant

La biosorption du chrome en utilisant comme adsorbant le ciste sous forme de poudre a été effectué en variant sa dose de 0,1 à 0,5 g pour une concentration initiale du Cr (VI) de 50 ppm, un temps de contact de trois heures, un volume de 100 ml et à la température ambiante.

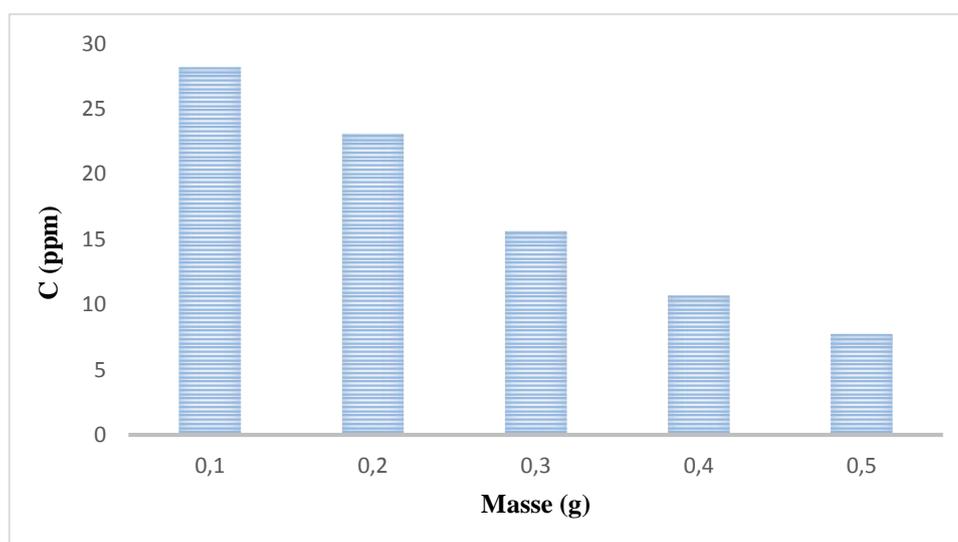


Figure IV.1 Effet de la masse de la poudre de ciste sur la biosorption du Cr (VI) après un temps de contact de trois heures, $C_0 = 50$ ppm, $V_{Cr(VI)} = 100$ ml.

Les résultats décrits dans la figure IV.1, montrent une diminution de la concentration du Cr (VI) en augmentant la masse de l'adsorbant ajouté dans le milieu réactionnel. Ceci est attribué à l'augmentation de la zone d'adsorption et à la disponibilité de plus de site d'adsorption [1].

Tableau IV.1. Rendement d'élimination du Cr(VI) ($y(\%)$) en fonction de la masse de biosorbant pendant un temps de trois heures et $C_0 = 50$ ppm.

Masse (g)	$y(\%)$
0,1	43,65
0,2	53,79
0,3	68,68
0,4	78,63
0,5	84,52

La biosorption du chrome par la poudre de la plante ciste a été effectuée encore une fois en variant sa dose de 0,1 à 0,5 g mais pour une concentration initiale du Cr (VI) de 30 ppm, un temps de contact de trois heures, un volume de 100 ml et à température ambiante.

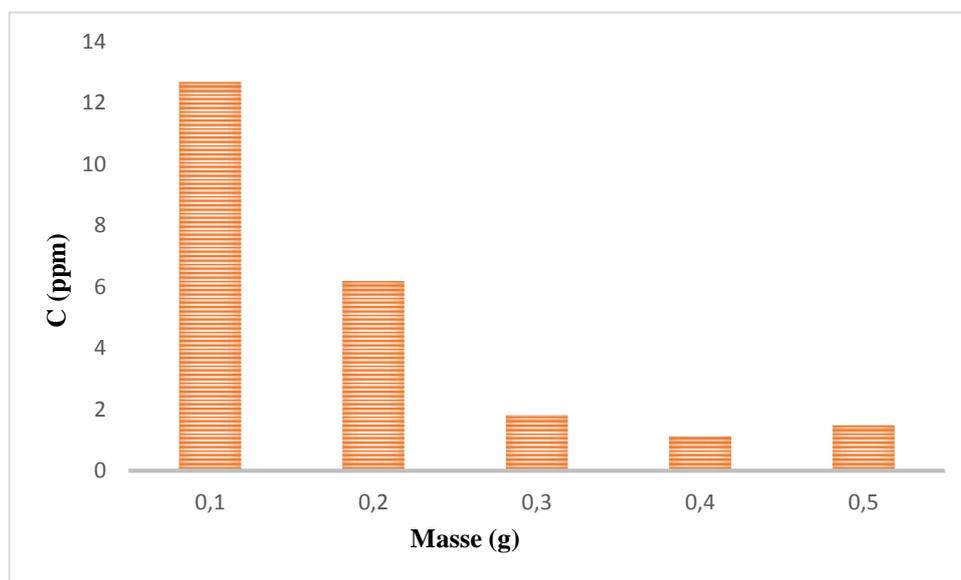


Figure IV.2 Effet de la masse de la poudre de ciste sur la biosorption du Cr (VI) après un temps de contact de trois heures, $C_0 = 30$ ppm et $V_{Cr(VI)} = 100$ ml.

Les résultats décrits dans la figure IV.2, montrent une diminution de la concentration du Cr (VI) en augmentant la masse de l'adsorbant ajouté dans le milieu réactionnel. Ceci est attribué à l'augmentation de la zone d'adsorption et à la disponibilité de plus de site d'adsorption [1].

Tableau IV.2 Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse de biosorbant pendant un temps de 3 heures et $C_0 = 30$ ppm.

Masse (g)	y(%)
0,1	57,74
0,2	79,37
0,3	93,92
0,4	96,23
0,5	95,06

Les tableaux IV.1 et IV.2 représentent les rendements d'élimination du Cr (VI) qui sont calculé à partir de l'équation IV.1. On remarque que ces rendements sont proportionnels à la masse, ce qui nous permet de déduire que le ciste est un bon adsorbant.

$$y (\%) = \frac{c_0 - C}{c_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

IV.2.2. Effet du temps de contact

La biosorption du chrome en utilisant le ciste sous forme de poudre comme adsorbant a été effectué avec des concentrations initiales du Cr (VI) de 30 ppm et 50 ppm, un temps de contact de 3 heures, une masse d'adsorbant de 1,25 g, un volume de solution de 250 ml et à température ambiante.

Les résultats sont décrits dans la figure IV.3.

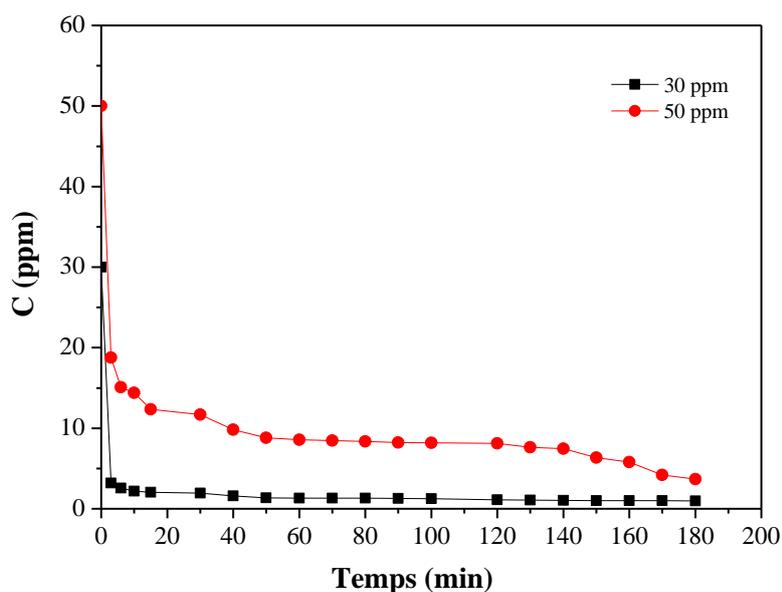


Figure IV.3 Effet de temps de contact sur la biosorption du Cr (VI) avec une masse d'adsorbant de 1,25 g, $V_{Cr(VI)} = 250$ ml à 30 et 50 ppm.

Les résultats expérimentaux montrés sur la figure IV.3 indiquent que les courbes présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites de liaisons actifs, mais avec le temps, le processus ralentit car les sites de liaison actifs sont remplis [2]. Nous considérons que l'élimination du Cr (VI) par la poudre de ciste est un processus rapide. Puisque nous obtiendrons un temps d'équilibre avoisinant de 20 minutes. Au-delà, la concentration du Cr (VI) en solution reste pratiquement constante jusqu'à 180 minutes de réaction.

IV.2.3. Effet de la concentration initiale du Cr (VI)

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de sa rétention. Pour mettre en évidence son influence sur la capacité d'adsorption, nous avons présenté sur la figure IV.4, la variation des rendements d'élimination du Cr (VI) en fonction du temps en présence de 3 g de ciste et dans un volume de 250 ml à température ambiante.

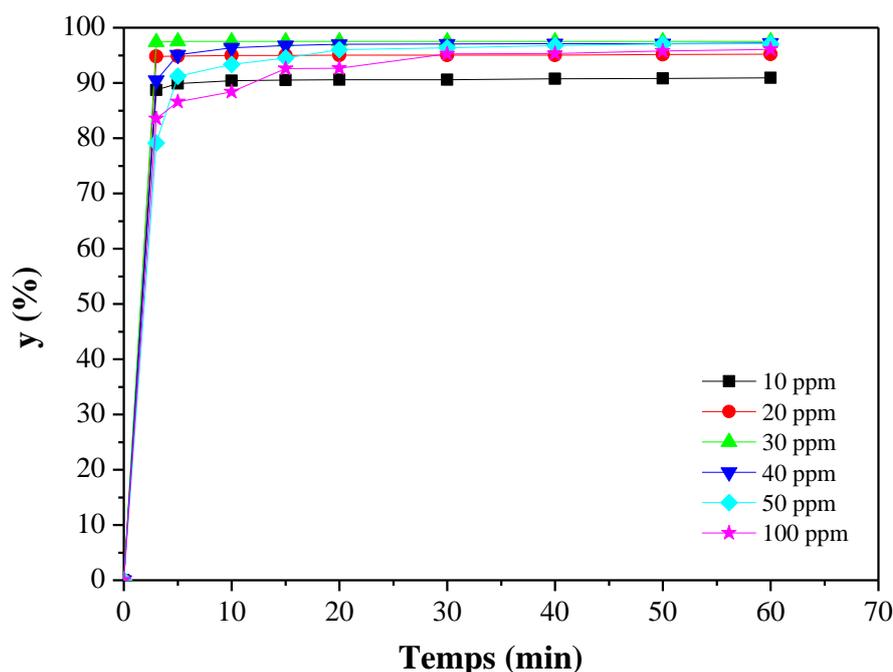


Figure IV.4 Effet de la concentration initiale sur la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste. $V_{Cr(VI)} = 250$ ml, $m_{ciste} = 3$ g et $V_{agitation} = 150$ tr/min.

Les résultats montrés sur la figure IV.4 indique une augmentation du rendement d'élimination de Cr (VI) adsorbé en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, après un temps d'équilibre de 1 h, la capacité de biosorption enregistre un rendement maximal de 98 % pour la concentration de 30 ppm. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de Cr(VI) augmente plus le nombre des ions en solution augmentent, impliquant une capacité d'adsorption très élevée [3, 4].

Ainsi, le meilleur rendement d'élimination du Cr (VI) est obtenu à la concentration de 30 ppm ; soit un pourcentage de 97,52 %.

IV.3 pH de la charge nulle

Le pH du point de charge nulle pH_{PCN} (point de charge nulle) est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses. Celui-ci correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface de la poudre de ciste est nulle. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{PCN} consiste à placer 50 ml de NaCl à 0,1 M dans des béchers

fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 à 11) par addition de la solution de NaOH à 1 M et de H₂SO₄ à 5 M. Dans chaque bécher, nous ajoutons 3 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation constante, à température ambiante, pendant 24 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{PCN} est obtenu en traçant $pH_{final} - pH_{initial}$ en fonction du $pH_{initial}$ [5].

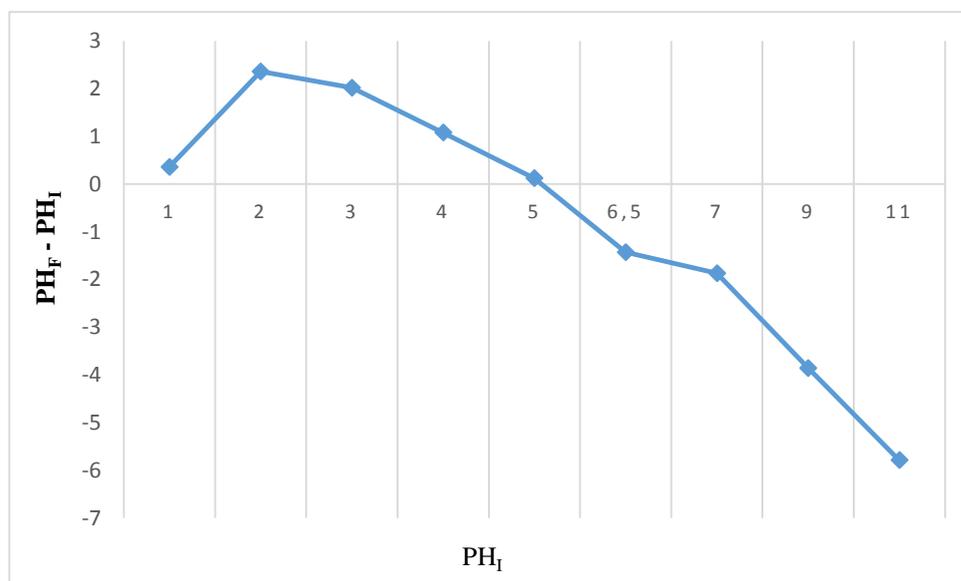


Figure IV.5 Le point de la charge nulle (pH_{PCN}) de la poudre de ciste.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la valeur de pH_{PCN} de la poudre de ciste est de 5,1. Pour les valeurs de pH de solution inférieures à cette valeur, la charge globale de la surface est positive et les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont protonés (+) et contrairement lorsque le pH est supérieur à pH_{PCN} , la surface est chargée négativement. Ceci peut être expliqué en considérant l'attraction électrostatique qui existe entre la surface des grains de la poudre la ciste et la charge du Cr (VI) [1].

D'après la littérature, les espèces des ions chrome hexavalent qui peuvent être présentes en solution sont de nature anionique telle que $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$ et $Cr_4O_{13}^{2-}$ [2], et ce pour des pH allant de 1 à 5 [1].

IV.4 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique exprimant la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre dans la

solution à température ambiante [2]. Cette étude a été effectuée pour comprendre le phénomène de biosorption du chrome (VI) sur la poudre de ciste.

Les résultats expérimentaux de la variation de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) sont représentés dans la figure IV.6.

Dans le domaine de concentration utilisé, il est clair que la capacité d'adsorption augmente avec la croissance de la concentration à l'équilibre des ions du Cr (VI).

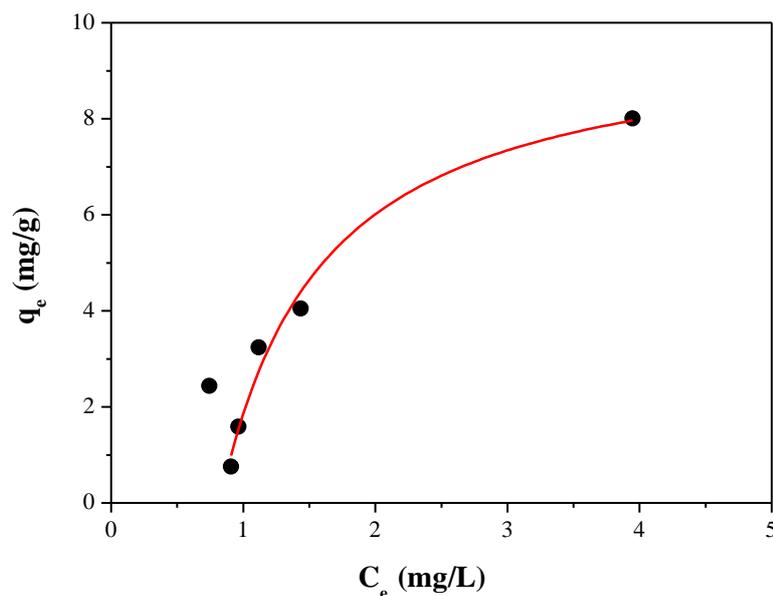


Figure IV.6. Isotherme expérimentale de l'élimination des ions Cr (VI) par la plante de ciste.

Plusieurs modèles sont cités dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption.

IV.4.1 Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption de chrome (VI) en solution aqueuse.

Le trace de $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ (équation I.9) est représenté par la figure IV.7. On utilise ce modèle pour déterminer q_m et R_L relatifs à la capacité maximale d'adsorption et à la constante de l'équilibre d'adsorption. Les résultats obtenus sont dans le tableau (IV.3).

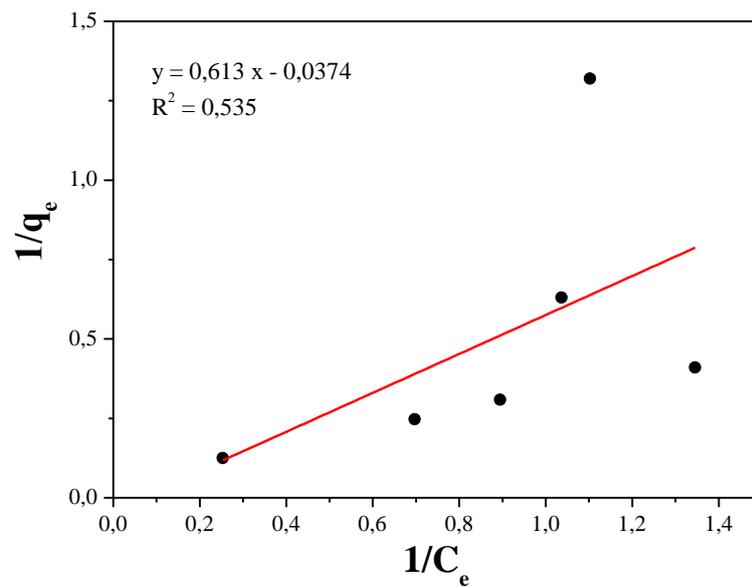


Figure IV.7. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

IV.4.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide et il est basé sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption.

La valeur de $(1/n)$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbé.

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (figure IV.8) permet de déterminer selon l'équation (I.12) les constantes de Freundlich K_f et n . Ces valeurs sont données dans le tableau (IV.3).

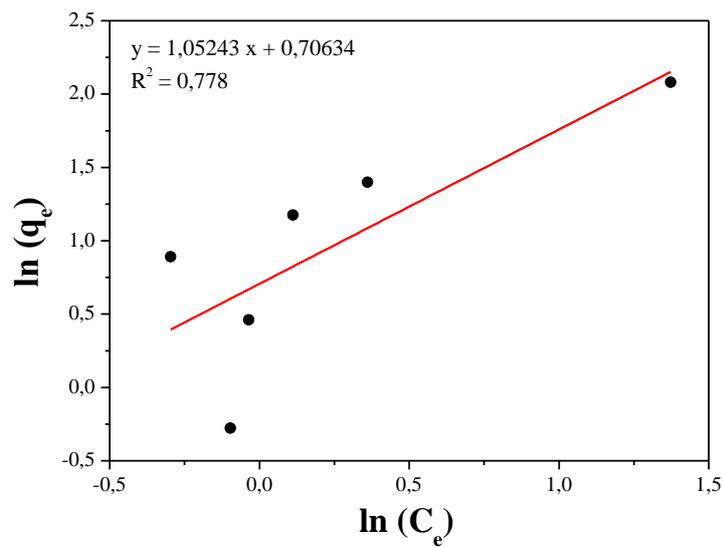


Figure IV.8. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

IV.4.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption et suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le recouvrement de la surface de l'adsorbant.

La représentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ (figure IV.9) permet de déterminer selon l'équation (I.13) les constantes de Temkin K_T et b_T . ces valeurs sont données dans le tableau IV.3.

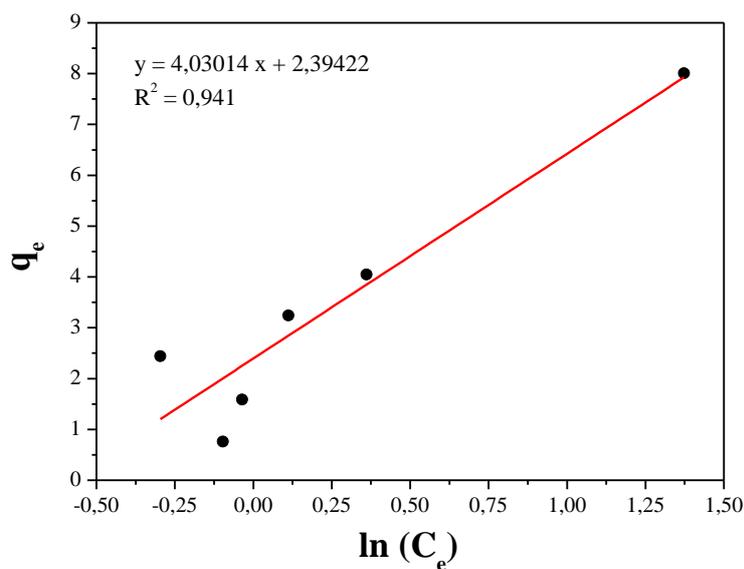


Figure IV.9. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Le tableau IV.3 présente les valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et Temkin calculées par leurs équations. En comparaison entre les coefficients R^2 , il apparaît que R^2 de Temkin est plus proche à 1 donc ce modèle exprime mieux la biosorption du Cr (VI) sur la poudre de ciste.

Tableau IV.3. Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et Temkin pour la biosorption du Cr (VI) sur la poudre de ciste.

Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f (mg.g ⁻¹ (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	n	R^2
-	1,6313	0,02	0,535	2,0265	0,95	0,778

Isotherme de Temkin		
K_T (L.g ⁻¹)	b_T (KJ.mol ⁻¹)	R^2
1,8113	0,6147	0,941

D'après les résultats du tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que :

- ✓ La valeur de $1/n$ est égale à 1,0526 ($1/n > 1$), ce qui indique que l'isotherme est convexe de type S ;
- ✓ Le paramètre d'équilibre R_L trouvé égal à 0,02 ($0 < R_L < 1$), ce qui signifie que l'adsorption est favorable ;
- ✓ Le meilleur coefficient de corrélation R^2 est 0,941 montrant ainsi que la biosorption du Cr(VI) sur la plante de ciste obéit à l'isotherme de Temkin.

IV.5 Cinétique d'adsorption

IV.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre

La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est principalement régie par le transfert de masse à l'interface solide/liquide. Les données expérimentales pour la cinétique l'adsorption du Cr(VI) par la plante de ciste pour différentes concentrations initiales en ions Cr (VI) (10 – 100 ppm) ont été enregistrées pendant 60 minutes. Le pseudo-premier ordre a donc été examiné en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , selon l'équation (I.2) sur la figure IV.10. Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne paraît pas applicable.

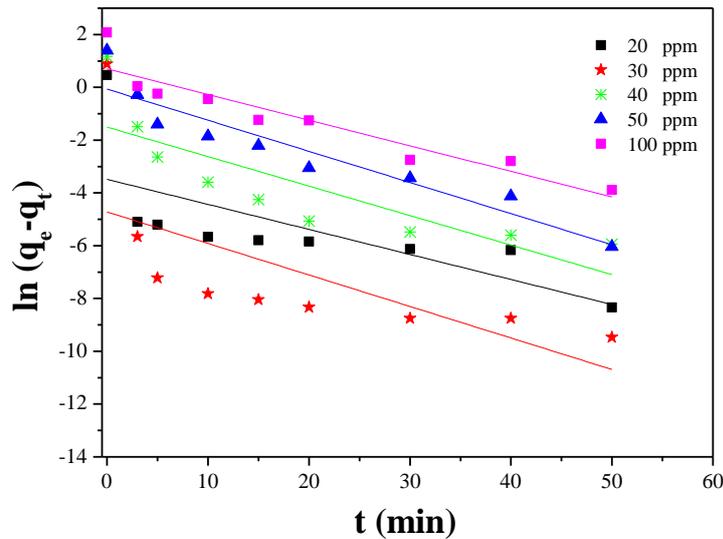


Figure IV.10 Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.

IV.5.2 Modèle de pseudo-second ordre

Dans ce modèle en traçant les courbes $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t , les valeurs des constantes du pseudo-second ordre K_2 et q_e sont calculées à partir de l'équation I.4 ainsi que les coefficients de corrélation R^2 . La figure (IV.11) représente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement.

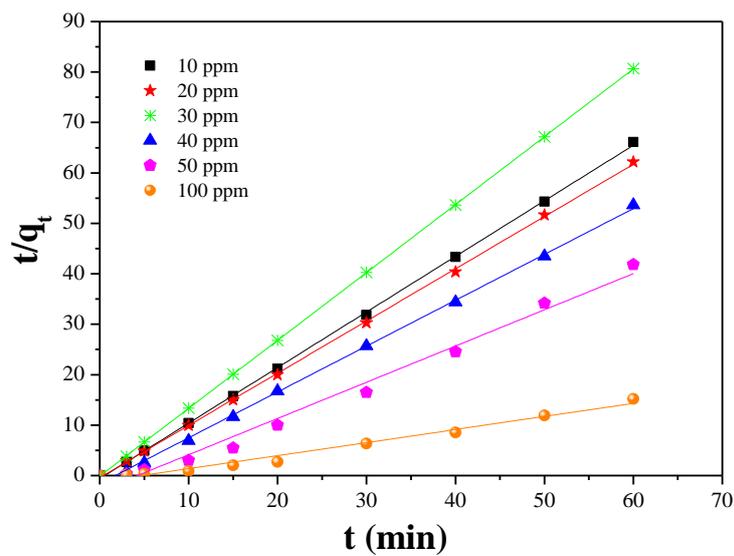


Figure IV.11 Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.

D'après les valeurs des constantes montrées sur le tableau IV.4, on remarque que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Aussi, les quantités adsorbées à l'équilibre, déterminées expérimentalement (q_e expérimentales) sont proches de celles déduites du modèle (q_e calculées) et les valeurs de R^2 sont toutes très proche de 1 ou égale à 1 ce qui nous permet de dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption [6].

Tableau IV.4 Paramètres cinétique selon le pseudo-second ordre pour la biosorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.

C_0 (ppm)	K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
10	1,74188	0,7576	1
20	30,03	1,5777	1
30	-73,5294	2,4372	1
40	3,7037	3,2425	0,999
50	0,2570	4,1254	0,992
100	0,111	8,3963	0,989

IV.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. La représentation graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ illustré sur la figure IV.12 donne des droites multilinéaires pour chaque concentration étudiée.

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Le tableau IV.5 présente les constantes de diffusion intraparticulaires (K_{d1} et K_{d2}) qui sont calculées en utilisant l'équation I.5. Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion (K_{d1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{d2}). Les ions de chrome (VI) sont d'abord adsorbés sur la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, les molécules du Cr(VI) diffusent dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les

molécules du Cr(VI) diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion [7].

Ainsi, nous constatons que la constante c , qui est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite, est plus importante dans la seconde étape, ce qui signifie que l'effet de la couche limite sur le transfert de matière est plus important.

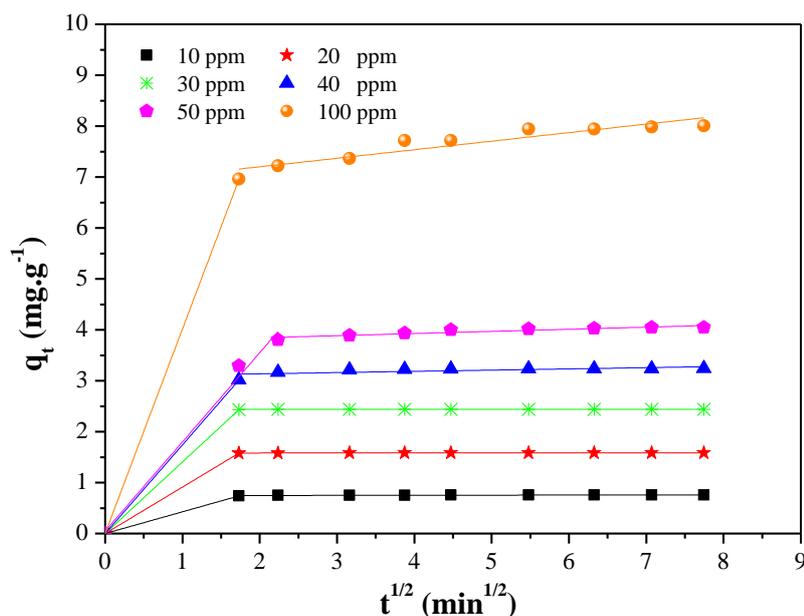


Figure IV.12 Modèle de la diffusion intra-particulaire.

Tableau IV.5 Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour la biosorption du Cr(VI) par la poudre de ciste.

C_0 (ppm)	Etape 1			Etape 2		
	K_{d1} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	c	R^2	K_{d2} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	c	R^2
10	0,4269	0	1	0,0021	0,7428	0,816
20	0,9122	0	1	$9,392\cdot 10^{-4}$	1,5790	0,968
30	1,4055	0	1	$3,443\cdot 10^{-4}$	2,4358	0,665
40	1,7412	0	1	0,0241	3,0877	0,705
50	1,7523	0,048	0,995	0,0417	3,7599	0,923
100	4,0177	0	1	0,1677	6,8655	0,935

IV.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion totale atténuée IRTF-ATR

La spectroscopie infrarouge traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique, elle est employée pour identifier ou quantifier des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. La figure IV.13 représente les spectres IRTF-ATR avant et après adsorption du Cr (VI) par la poudre de ciste.

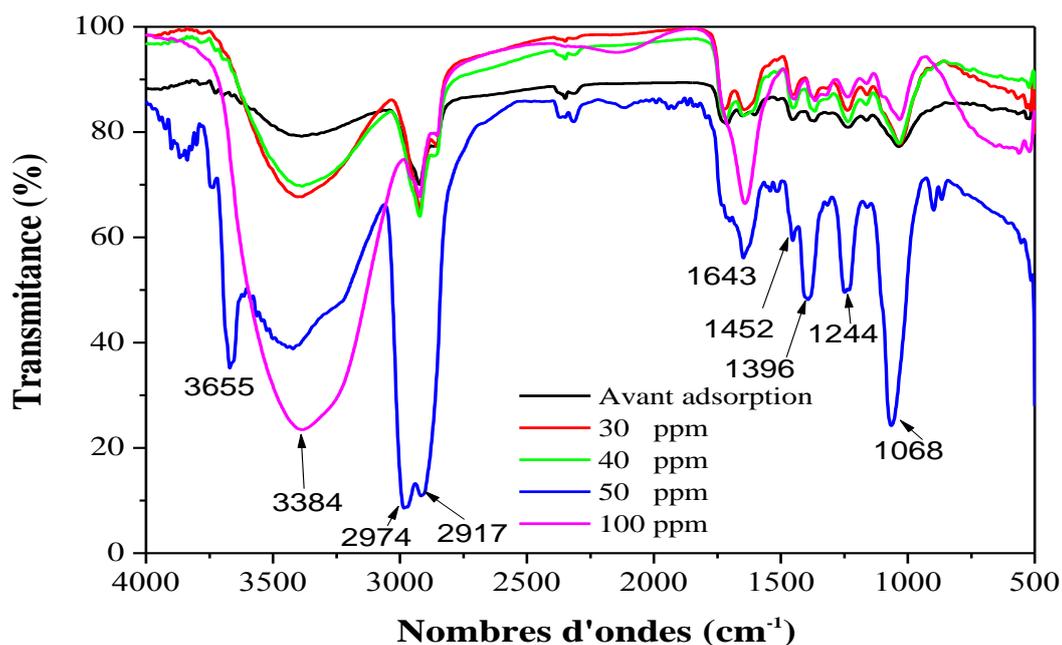


Figure IV.13 Spectres IRTF-ATR de la ciste avant et après biosorption à différentes concentrations initiales de Cr (VI).

L'interprétation des spectres infrarouge nécessite de connaître les bandes d'adsorption, le tableau IV.6 ci-dessous indique les nombres d'ondes de différents bands d'adsorption.

Tableau IV.6 Principales bandes d'adsorption IR de ciste [8].

Fréquences données par la littérature (cm ⁻¹)	Fréquence enregistrée (cm ⁻¹)	Vibrations caractéristiques	Composé
3200-3700	3655	-OH	Alcool
3400-3300 (1aire>2aire)	3384	NH stretching	Amine
3200-2500 (large)	2974	OH (avec liaison hydrogène)	Acide
2950-2850	2917	CHx <i>stretching</i>	Alcan
1650-1615	1643	COO- <i>stretching antisymétrique</i>	Sel de l'acide
1500-1400	1452	CHx <i>déformation</i>	Alcan
1440-1395	1396	C-O	Acide
1250-1100	1244	Aromatique	Ester
1100-1000	1068	S=O	Sulfone

Les spectres infrarouges de ciste rassemblent les bandes de vibration correspondantes à la région spectrale dans le domaine infrarouge situé entre 500 et 4000 cm⁻¹. On a une bande de 3655 cm⁻¹ qui apparaît uniquement pour la concentration 50 ppm correspondant à la liaison OH qui indique la présence de l'alcool.

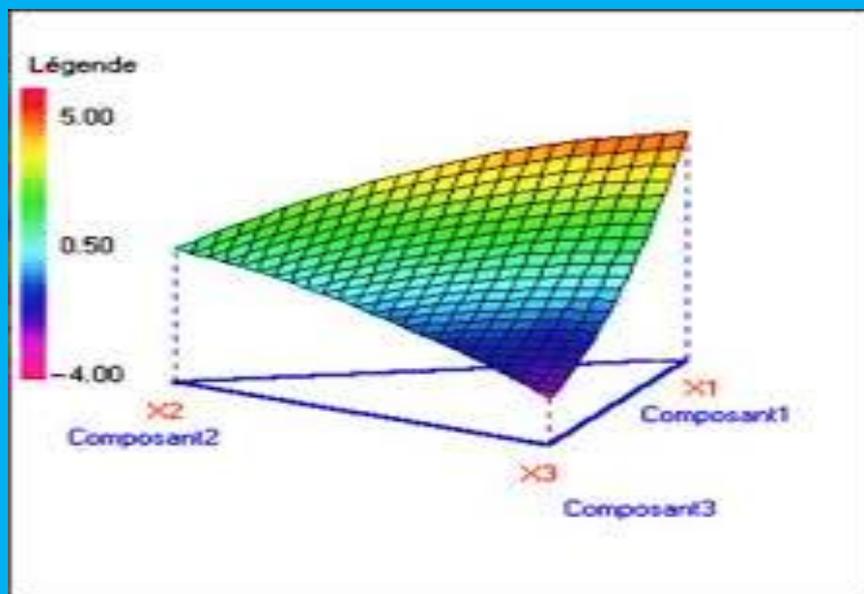
Une forte et large bande enregistrée à 3384 cm⁻¹, elle correspond à une amine et puis deux intenses et fines bandes 2974 cm⁻¹ et 2917 cm⁻¹ qui correspondent respectivement à un acide et à un alcane, on observe aussi quatre bandes fines qui se situent l'une après l'autre vers 1643 cm⁻¹; 1452 cm⁻¹; 1396 cm⁻¹ et 1244 cm⁻¹ qui correspondent respectivement à la présence de sel de l'acide, alcane, acide et ester et la dernière bande est vers 1068 cm⁻¹ indique aussi la présence du sulfone.

IV.7 Références bibliographiques

- [1] Khammour F., Mohamed Abdoul-Latif F., Ainane A., Jalludin M., Ainane T., Eco-friendly adsorbent from waste of mint: Application for the removal of hexavalent chromium, *Journal of Chemistry* (2021) 1-13.
- [2] Seda Badessa T., Wakuma E., Yimer A. M., bio-sorption for effective removal of chromium (VI) from wastewater using *Moringa stenopetala* seed powder (MSSP) and banana peel powder (BPP), *BMC Chemistry* 14 (2020) 71.
- [3] Park D., Yun Y. S., Park J. M., Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. *Process Biochem.* 40 (2005) 2559-2565.
- [4] Ncibi M. C., Mahjoub B., Seffen M., Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile » *Revue des sciences de l'eau* 21 (2008) 441–449.
- [5] Cechinel M. A. P., De Souza S. M., De Souza A. A., Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *Journal of Cleaner Production* 10 (2013) 1-8.
- [6] Kessoum M., Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2016.
- [7] Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *J. Mater. Environ. Sci.* 6(11) (2015) 3295-3306.
- [8] Boughendjioua H., Les plantes médicinales utilisées pour les soins de la peau. Composition chimique, activité antioxydante et antimicrobienne des huiles essentielles de *Citrus limon*, *Cinnamomum zeylanicum* et *Thymus numidicus*, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2015.

Chapitre V

Modélisation & Optimisation





V.1 Introduction

La modélisation par les plans d'expériences permet d'étudier la variation d'une variable Y en fonction d'autres variables x_i .

La méthode des plans d'expériences permet en un minimum d'essais expérimentaux de tirer un maximum d'informations sur le phénomène étudié.

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier la variation du taux d'adsorption $y(\%)$ du chrome sur la poudre de ciste, en fonction de quatre paramètres supposés influents.

Un plan factoriel complet à deux niveaux 2^4 est d'abord appliqué ; le modèle associé est un modèle linéaire du premier degré avec des interactions d'ordre 2.

Le modèle n'étant pas retenu, après des tests statistiques, nous avons poursuivi notre étude, en postulant pour un modèle du second degré avec interactions, associé à un plan composite centré ; huit essais en étoile et 12 essais au centre viennent compléter le plan factoriel afin de respecter le critère d'orthogonalité.

V.2 Plan factoriel complet à 2 niveaux (2^4)

V.2.1 Choix des facteurs et domaine d'étude

Les quatre facteurs influents, retenus pour la modélisation sont les suivants :

- ✓ Facteur 1 : Concentration initiale de la solution en Cr^{6+} (mg/L) ;
- ✓ Facteur 2 : masse de l'adsorbant (mg) ;
- ✓ Facteur 3 : pH de la solution ;
- ✓ Facteur 4 : vitesse d'agitation de la solution (tr/min).

Le tableau V.1 rassemble les trois niveaux des facteurs.

Tableau V.1 Domaine d'étude du plan factoriel 2^4

Facteur	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
$[\text{Cr}^{6+}]_0$ (mg/L) : Z_1	20	30	40
m_{ad} (mg) : Z_2	2	3	4
pH : Z_3	3	5	7
W (tr/min) : Z_4	100	150	200



V.2.2 Matrice des essais et résultats

La matrice des expériences est formée de 16 combinaisons des quatre facteurs. Les taux d'adsorption (réponse) obtenus après un temps d'équilibre de 60 minutes sont calculés à l'aide de la relation suivante :

$$y(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{V.1})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en chrome (mg/L).

C_t : Concentration en chrome à l'instant t dans la solution (mg/L).

Tableau V.2 Matrice des essais du plan factoriel 2^4 et résultats.

Essai N°	x_1	x_2	x_3	x_4	$y(\%)$
1	-1	-1	-1	-1	95,16
2	1	-1	-1	-1	97,46
3	-1	1	-1	-1	94,46
4	1	1	-1	-1	97,25
5	-1	-1	1	-1	94,64
6	1	-1	1	-1	97,15
7	-1	1	1	-1	94,11
8	1	1	1	-1	97,27
9	-1	-1	-1	1	94,13
10	1	-1	-1	1	97,06
11	-1	1	-1	1	93,97
12	1	1	-1	1	97,16
13	-1	-1	1	1	94,13
14	1	-1	1	1	96,47
15	-1	1	1	1	93,36
16	1	1	1	1	97,06

V.2.3 Elaboration du modèle

Le modèle mathématique associé au plan factoriel complet à deux niveaux 2^4 s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 \quad (\text{V.2})$$

Avec :

\hat{y} : Réponse estimée ;

x_1, x_2 et x_3 : variables centrées réduites ;

b_0 : Valeur moyenne de la réponse ;

b_1, b_2 et b_3 : effets linéaires ;

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}$ et b_{34} : effets des interactions doubles.

Les interactions triples et quadruples ne sont pas prises en compte car leurs effets sur la réponse sont généralement négligeables.

Les coefficients b_j de l'équation de régression sont estimés à l'aide de la relation matricielle ci-dessous :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y \quad (\text{V.3})$$

X est la matrice de calcul des effets ;

X^T est la transposée de X ;

$[X^T X]^{-1}$ est la matrice de dispersion (Tableau V.3).

La méthode des moindres carrés, basée sur la minimisation de la somme des carrés des résidus est utilisée dans le calcul des coefficients.

Tableau V.3 Matrice de dispersion $[X^T X]^{-1}$

0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0625

Cette matrice, dite aussi matrice « variance-covariance », mesure la qualité du plan. Elle est diagonale, le plan choisi respecte donc tous les critères d'optimalité.

V.2.3.1 Estimation des coefficients du modèle

Le tableau V.4 rassemble les coefficients du modèle estimés à l'aide du Logiciel JMP.

Tableau V.4 Estimations des coefficients du modèle du premier degré.

Terme	Coefficient estimé	S_{b_j}	Rapport t	<i>Prob.</i> > $ t $
Constante	95,676457	0,052745	1813,9	< ,0001*
X_1	1,4323944	0,052745	27,16	< ,0001*
X_2	-0,095703	0,052745	-1,81	0,1293
X_3	-0,153391	0,052745	-2,91	0,0335*
X_4	-0,260731	0,052745	-4,94	0,0043*
$X_1 \times X_2$	0,1741094	0,052745	3,30	0,0215*
$X_1 \times X_3$	0,0307969	0,052745	0,58	0,5846
$X_2 \times X_3$	0,0238944	0,052745	0,45	0,6695

$X_1 \times X_4$	0,0878319	0,052745	1,67	0,1568
$X_2 \times X_4$	0,0667344	0,052745	1,27	0,2615
$X_3 \times X_4$	-0,008328	0,052745	-0,16	0,8807

V.2.3.2 Test de signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par la statistique t de Student [1]. Les valeurs t de Student sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad j = 1, \dots, 16. \quad (V.4)$$

La variance S_{bj}^2 de tous les coefficients est identique et se calcule comme suit :

$$S_{bj}^2 = \sigma^2 (X^t X)^{-1} = \frac{S_{res}^2}{N} \quad (V.5)$$

La variance résiduelle S_{res}^2 est calculée avec la relation suivante :

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_i e_i^2}{N - p} \quad (V.6)$$

e_i : résidu correspondant au $i^{\text{ème}}$ essai,

N : nombre d'essais du plan factoriel ($N = 16$),

p : nombre de coefficients du modèle ($p = 11$).

Un coefficient b_j est dit significatif, s'il est, pour un risque α donné ($\alpha = 0,05$), significativement différent de zéro. On testera les hypothèses suivantes :

Hypothèses :

$H_0 : b_j = 0$ (b_j n'est pas significatif)

Contre $H_1 : b_j \neq 0$ (b_j est significatif)

Le test renvoie au calcul de la p - *value* p ($0 \leq p \leq 1$) associé à chaque valeur t_i . Si $p \leq 0,05$ le coefficient b_j est statistiquement significatif.

Si $p > 0,05$ le coefficient b_j n'est pas significatif.

La p – *value* avec astérisque indique que le coefficient b_j correspondant est très significatif. Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle s'écrit :

$$\hat{y} = 95,676 + 1,432 x_1 - 0,153 x_3 - 0,261 x_4 + 0,174 x_1 x_2 \quad (\text{V.7})$$

V.2.3.3. Test de validation du modèle

La validité du modèle se fait par un test F de Fisher, qui compare la variance résiduelle à la variance de reproductibilité (Tableau V.5).

La variance de reproductibilité S_{rep}^2 est estimée par des essais au centre du domaine (Tableau V.6) à l'aide de la relation suivante :

$$S_{rep}^2 = \frac{1}{(N_o - 1)} \sum_{i=1}^{N_o} (y_{o_i} - \bar{y}_o)^2 \quad (\text{V.8})$$

y_{o_i} : Taux d'adsorption correspondant à l'essai i réalisé au centre du domaine ;

\bar{y}_o : Moyenne des 12 essais au centre ;

N_o : Nombre de points au centre.

Tableau V.5 Essais au centre du domaine.

y_0 (%)	98,34	98,44	98,35	98,34	98,39	98,54	98,35	98,45	98,39	98,38	98,38	98,45
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau V.6 Analyse des variances.

Sources de variations	SCE	DDL	CM	F de Fisher calculé
Résidus	0,2225	5	0,0445	12,385
Erreur expérimentale	0,0395	11	0,0036	



Avec :

SCE : Somme des carrés des écarts,

DDL : Degré de liberté,

CM : Carré moyen.

La valeur tabulée du test F de Fisher, pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et les nombres $f_1 = N - p = 5$ et $f_2 = N_0 - 1 = 11$ degrés de liberté est égale à 3,2.

Comme la valeur de F calculée est supérieure à la valeur F tabulée ; le modèle est donc biaisé, il est donc non valide.

Cependant, c'est au centre du domaine que nous avons le plus de chance d'observer des écarts de linéarité [2]. Nous comparons donc la valeur au centre, donnée par le modèle, à la valeur au centre observée expérimentalement. Nous obtenons :

- Valeur donnée par le modèle : 95,676,
- Valeur au centre observée : 98,399.

Ces deux valeurs sont considérées comme nettement différentes et le modèle du 1^{er} degré est rejeté, ce qui nous contraint à poursuivre notre démarche en postulant pour un modèle du second degré avec interactions.

V.3 Plan composite centré

Les seize essais du plan factoriel sont complétés par 12 essais effectués au centre du domaine et 8 essais en 'étoile' afin de respecter le critère d'orthogonalité ; soit au total un nombre d'essais égal à 36 (Tableau V.7).

V.3.1 Domaine d'étude du PCC

Les niveaux des paramètres opératoires choisis sont rassemblés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 Domaine d'étude du PCC.

Facteur	Niveau -2	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1	Niveau +2
[Cr ⁶⁺] ₀ (mg/L)	10	20	30	40	50
m _{ad} (g)	1	2	3	4	5
pH	1	3	5	7	9
W (tr/min)	50	100	150	200	250

V.3.2 Matrice des essais et matrice de calcul

Les résultats des 36 essais du plan sont consignés dans le tableau V.8.

Le tableau V.9 représente la matrice de calcul des effets en coordonnées centrées réduites.

V.3.3 Élaboration du modèle du second degré

Le modèle mathématique associé au plan choisi s'écrit comme suit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{44} x_4^2 \quad (\text{V.9})$$

V.3.3.1 Estimation des coefficients

Les 15 coefficients de l'équation de régression sont estimés à l'aide de la relation V.3. Les coefficients du modèle sont estimés à l'aide du Logiciel JMP.

L'écart type de chaque coefficient est calculé à l'aide de la relation ci-dessous :

$$S_{bj} = \sqrt{C_{jj} S_{res}^2} \quad (\text{V.10})$$

C_{jj} : Termes diagonaux de la matrice de dispersion $(X^t X)^{-1}$,

S_{res}^2 : Variance résiduelle.

Tableau V.8 Matrice des essais du plan composite et résultats.

Essai N°	x_1	x_2	x_3	x_4	y (%)
1	-1	-1	-1	-1	95,16
2	+1	-1	-1	-1	97,46
3	-1	+1	-1	-1	94,46
4	+1	+1	-1	-1	97,25
5	-1	-1	+1	-1	94,64
6	+1	-1	+1	-1	97,15
7	-1	+1	+1	-1	94,11
8	+1	+1	+1	-1	97,27
9	-1	-1	-1	+1	94,13
10	+1	-1	-1	+1	97,06
11	-1	+1	-1	+1	93,97
12	+1	+1	-1	+1	97,16
13	-1	-1	+1	+1	94,13
14	+1	-1	+1	+1	96,46
15	-1	+1	+1	+1	93,36
16	+1	+1	+1	+1	97,06
17	0	0	0	0	98,34
18	0	0	0	0	98,44
19	0	0	0	0	98,35
20	0	0	0	0	98,34
21	0	0	0	0	98,39
22	0	0	0	0	98,54
23	0	0	0	0	98,35
24	0	0	0	0	98,45
25	0	0	0	0	98,39
26	0	0	0	0	98,38
27	0	0	0	0	98,38
28	0	0	0	0	98,45
29	-2	0	0	0	90,60
30	+2	0	0	0	97,29
31	0	-2	0	0	96,53
32	0	+2	0	0	95,97
33	0	0	-2	0	96,39
34	0	0	+2	0	96,20
35	0	0	0	-2	96,29
36	0	0	0	+2	95,97



Tableau V.10 Matrice de dispersion $(X^t X)^{-1}$.

0,083	0,000	0,021	0,021	0,021	0,021									
0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000
0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000
0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000
0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000
0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031

Tableau V.11 Les éléments diagonaux C_{jj} de la matrice de dispersion $(X^t X)^{-1}$.

0,083	0,042	0,042	0,042	0,042	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063	0,031	0,031	0,031	0,031
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tableau V.12 Valeurs des coefficients estimés du modèle quadratique et leur signification.

Terme	Coefficient estimé	S_{b_j}	Rapport t	Prob. > $ t $
Constante	98,399	0,056949	1727,9	< ,0001*
X_1	1,513	0,040269	37,56	< ,0001*
X_2	-0,111	0,040269	-2,76	0,0118*
X_3	-0,118	0,040269	-2,92	0,0081*
X_4	-0,200	0,040269	-4,97	< ,0001*
$X_1 \times X_2$	0,174	0,049319	3,53	0,0020*
$X_1 \times X_3$	0,031	0,049319	0,62	0,5409
$X_2 \times X_3$	0,024	0,049319	0,49	0,6311
$X_1 \times X_4$	0,087	0,049319	1,77	0,0911
$X_2 \times X_4$	0,067	0,049319	1,36	0,1873
$X_3 \times X_4$	-0,009	0,049319	-0,18	0,8594
$X_1 \times X_1$	-1,111	0,034874	-31,85	< ,0001*
$X_2 \times X_2$	-0,534	0,034874	-15,31	< ,0001*
$X_3 \times X_3$	-0,522	0,034874	-14,97	< ,0001*
$X_4 \times X_4$	-0,564	0,034874	-16,18	< ,0001*

V.3.3.2 Test de signification des coefficients

La signification des coefficients est étudiée par le test t de Student. Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle s'écrit :

$$\hat{y} = 98,40 + 1,51 x_1 - 0,11 x_2 - 0,12 x_3 - 0,20 x_4 + 0,17 x_1 x_2 - 1,11 x_1^2 - 0,53 x_2^2 - 0,52 x_3^2 - 0,56 x_4^2 \quad (\text{V.11})$$

Nous remarquons que :

- Les effets principaux sont tous significatifs ; les quatre facteurs choisis ont donc une influence sur le taux d'adsorption du Cr^{6+} sur la poudre de ciste.
- L'effet principal ($b_1 = 1,51$) de la concentration initiale en Cr^{6+} est le plus important et est positif ; le taux d'adsorption augmente avec la concentration initiale en Cr^{6+} .
- Les effets principaux b_2, b_3, b_4 sont négatifs ; l'augmentation de la masse, du pH, ou de la vitesse influe négativement sur le taux d'adsorption dans le domaine d'étude choisi.
- Les effets d'ordre 2 ont une importance non négligeable par rapport aux effets simples x_1, x_2, x_3 et x_4 .
- Toutes les interactions sont non significatives hormis l'interaction $x_1 x_2$



(concentration initiale en Cr^{6+} / masse de l'adsorbant).

- Le nombre de coefficients significatifs est égal à 10.
- Les effets quadratiques sont tous négatifs ; le taux d'adsorption admet donc un maximum comme le montre le tracé de la surface de réponse.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la valeur de pH_{pzc} de la poudre de ciste est de 5,1. Pour les valeurs de pH de solution inférieures à cette valeur, la charge globale de la surface est positive et les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont protonés (+) et contrairement lorsque le pH est supérieur à pH_{pzc} , la surface est chargée négativement. Ceci peut être expliqué en considérant l'attraction électrostatique qui existe entre la surface des grains de la poudre la ciste et la charge du Cr(VI) [3].

V.3.3.3 Analyse statistique de l'équation de régression

V.3.3.3.1 Analyse de la variance

Le principe de l'analyse de la variance (ANOVA) consiste à subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative au modèle et une composante résiduelle.

La signification de la régression est vérifiée par un test F de Fisher. L'ANOVA compare la variance de régression S_{reg}^2 à la variance résiduelle S_{res}^2 . Son intérêt est d'évaluer l'influence des facteurs sur la variation de la réponse.

$$F = \frac{S_{reg}^2}{S_{res}^2} \quad (V.12)$$

Tableau V.13 Analyse de la variance (ANOVA).

Source	DDL	SCE	CM	Rapport F
Modèle	14	124,72279	8,90877	228,9107
Résidus	21	0,81728	0,03892	Prob. > F
Total	35	125,54007		< ,0001*

La régression est très significative du fait que la valeur F de Fisher calculée (228,9107) est supérieure à la valeur F tabulée (2,197) et la p - *value* nettement inférieure à $\alpha = 0,05$.

Les variables retenues pour la modélisation ont donc, dans leur ensemble, une influence significative sur le taux d'adsorption du chrome sur l'adsorbant.

En conclusion, le test de Fisher a montré que l'équation de régression obtenue décrit l'expérience de façon adéquate.

V.3.3.3.2 Défaut d'ajustement

L'ajustement au modèle est testé par la statistique F de Fisher qui compare par leur rapport les variances d'ajustement et de reproductibilité :

$$F = \frac{S_{aj}^2}{S_{rep}^2} \quad (V.13)$$

Tableau V.14 Défaut d'ajustement.

Source	DDL	SCE	CM	Rapport F
Défaut d'ajustement	10	0,77774973	0,077775	21,6422
Erreur expérimentale	11	0,03953032	0,003594	Prob. > F
Erreur totale	21	0,81728005		<,0001*

La p -value correspondant à F (21,6422), est nettement très inférieure au seuil de signification $\alpha = 0,05$.

Aussi, $F_{cal}(0,05; 10; 11) = 21,642$ est supérieur à F_{tab} donné par la table de Fisher (Annexe 2).

$$F_{tab}(0,05; 10; 11) = 2,854$$

Ces deux tests confirment que le modèle quadratique obtenu ajuste bien les données expérimentales ; le modèle n'est pas biaisé, il est donc valide.

V.3.3.3.3 Analyse graphique du modèle

Le tracé des y observés en fonction des y estimés permet d'observer la qualité descriptive du modèle. Le graphe montre un nuage de points qui s'étire le long de la bissectrice, ce qui démontre que le modèle décrit bien les expériences réalisées.

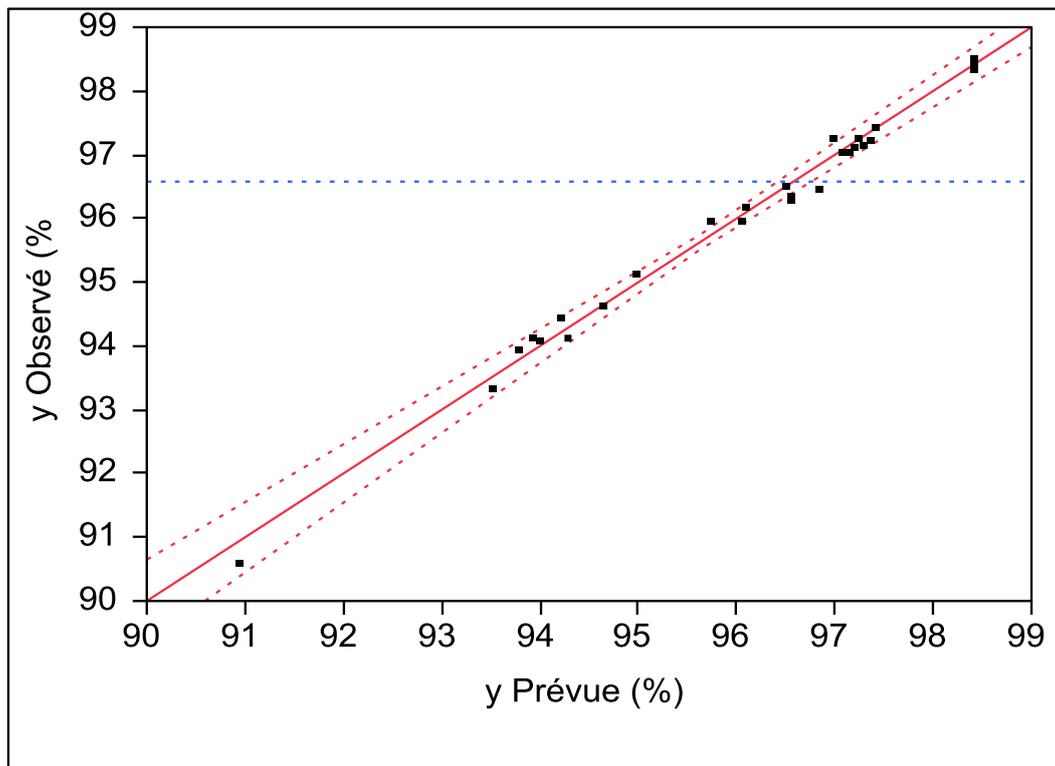


Figure V.1 Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses prédites.

Le tableau V.15 rassemble les valeurs des R^2 .

Tableau V.15 Résumé d'ajustement.

R^2	0,993547
R^2 ajusté	0,989245
Moyenne de la réponse	96,58056

La valeur de R^2 ajusté indique que 98.92 % des variations de la réponse sont expliquées par le modèle.

V.3.3.3.4 Analyse des résidus

La validation du modèle peut être observée sur le tracé du graphe des résidus en fonction des réponses prévues par le modèle (Figure V.2). Le graphe, en effet, montre un nuage de points aléatoire, c'est-à-dire, qui ne présente aucune tendance particulière. Ceci atteste aussi de la validité du modèle.

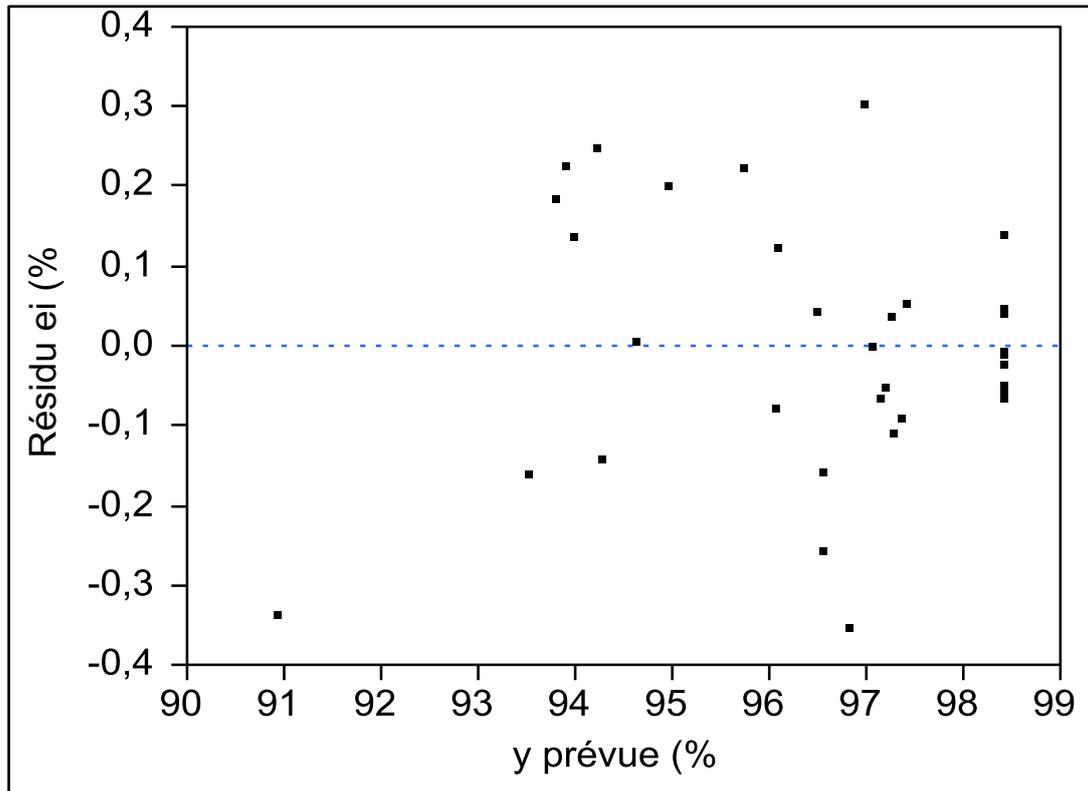


Figure V.2 Représentation graphique des résidus en fonction des valeurs prédites.

V.3.3.3.5 Représentation graphiques des différentes interactions

Le tracé des interactions permet d'identifier graphiquement les interactions ayant une influence statistiquement significative sur la réponse.

Le graphe (Figure V.3) montre une forte interaction (X_1X_2) entre la concentration initiale en Cr^{6+} (X_1) et la masse de l'adsorbant (X_2) dont l'effet est jugé significatif par l'analyse statistique de Student. L'effet de la concentration initiale de la solution en chrome sur le rendement d'adsorption dépend fortement de la masse de l'adsorbant : plus le nombre de sites d'adsorption (capables d'accueillir des molécules de Cr^{6+}) est élevé plus le taux d'adsorption augmente.

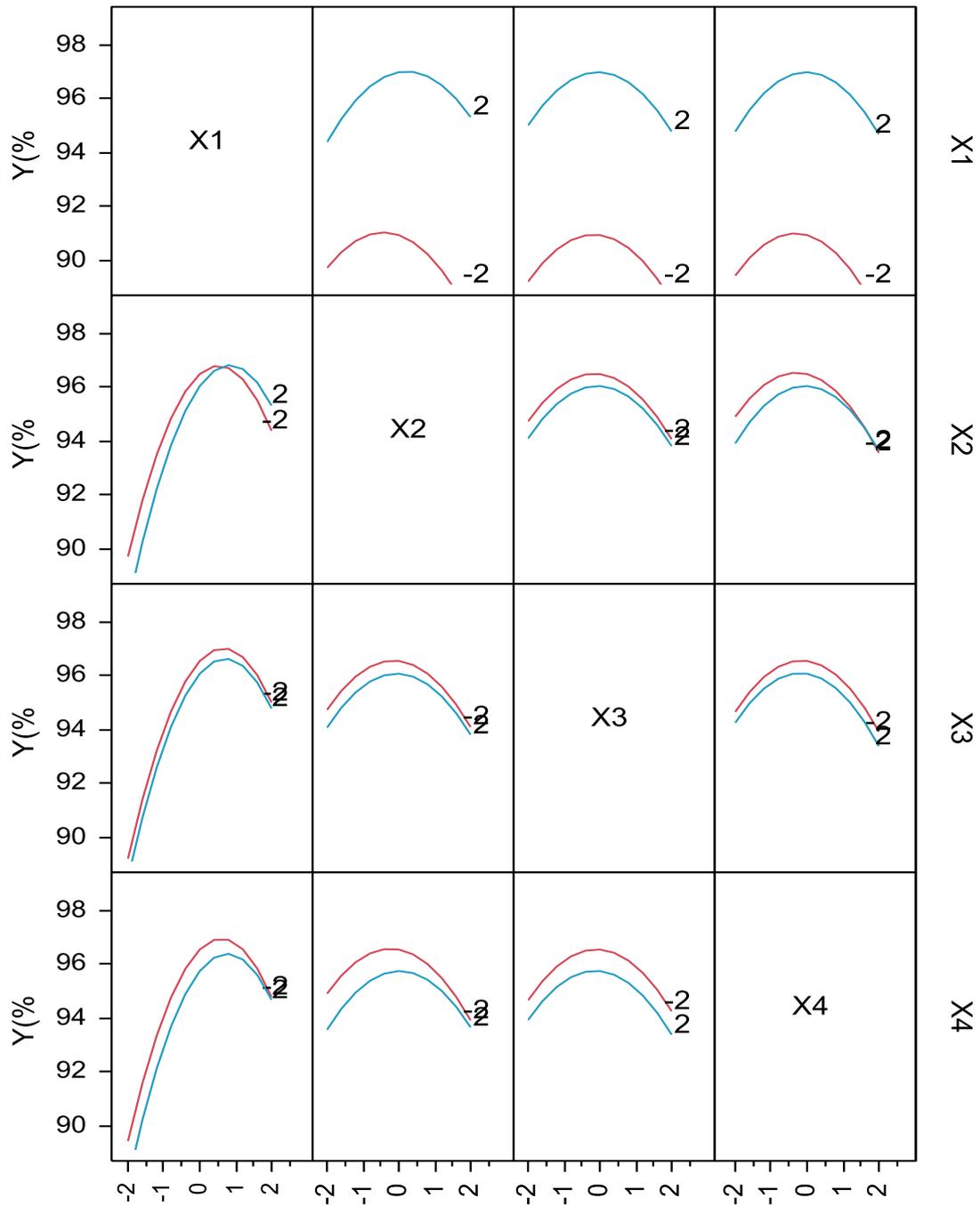


Figure V.3 Représentation graphique des différentes interactions.

V.4. Optimisation

Le modèle obtenu est exploité pour trouver les conditions opératoires conduisant à un rendement optimal. Les valeurs optimales obtenues à l'aide du logiciel JMP sont rassemblées dans le tableau V.16.

Tableau V.16 Valeurs optimales.

Paramètre	Valeur optimale X_j (centrée réduite)	Valeur optimale Z_j (réelle)
Concentration initiale en Cr^{6+} (mg/L)	0,674	36,740
Masse de l'adsorbant (g)	-0,006	2,994
pH	-0,092	4,816
Vitesse d'agitation (tr/min)	-0,125	143,75

La réponse optimale prévue par le modèle est de 98,93 %.

V.4.1 Surface de réponse

La surface de réponse tracée dans le plan $X_1 - X_2$ est typique des modèles dont les effets quadratiques des divers facteurs sont tous négatifs. La réponse atteint un maximum (98,93%) puis diminue.

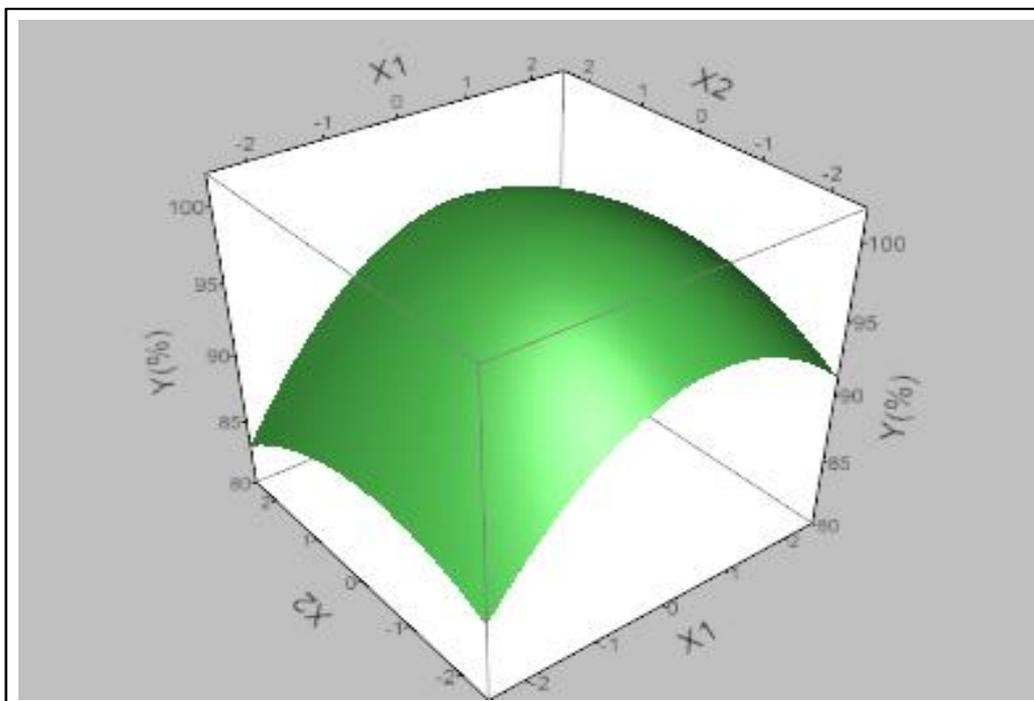


Figure V.4 Courbe de surface de réponse dans le plan : Concentration initiale en Cr^{6+} (X_1)/Masse de l'adsorbant (X_2), pH = 5 et $W = 144$ tr/min.

V.4.2 Courbes iso-réponses

Le tracé des courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en Cr^{6+} (X_1)/masse de l'adsorbant (X_2) permet de visualiser la direction de l'optimum.

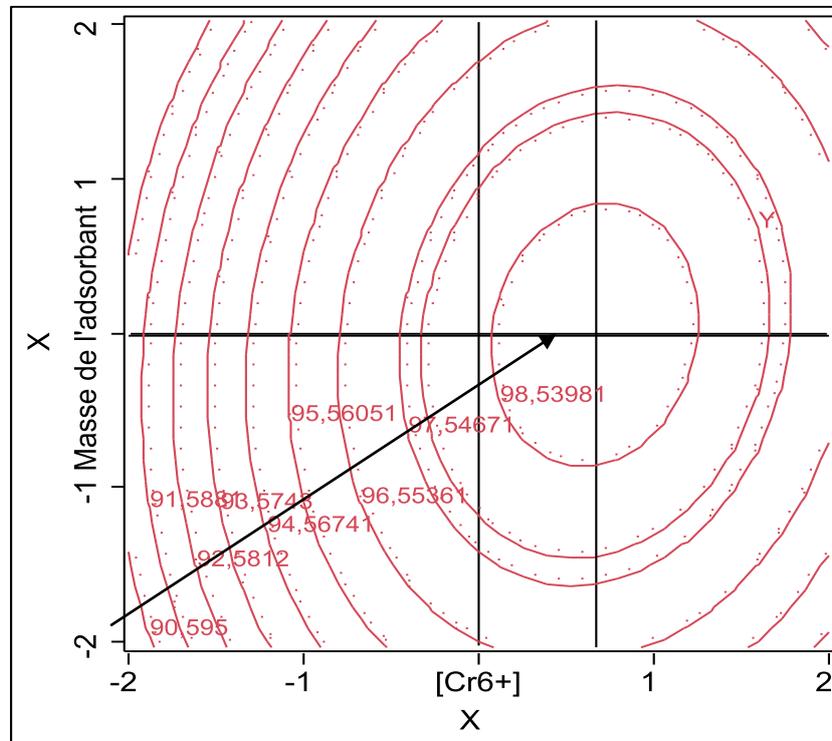


Figure V.5 Courbe isoréponses dans le plan : Concentration initiale en chrome / Masse de l'adsorbant à $\text{pH} = 5$ et $W = 144 \text{ tr/min}$.

Sur le graphe des iso-réponses, on voit bien qu'on peut atteindre un maximum d'adsorption de l'ordre de 99 % avec une masse maximale d'adsorbant d'environ 3 g et une concentration en chrome de l'ordre de 40 mg/L, dans le domaine d'étude choisi ; les deux autres paramètres étant fixés à leur valeur optimale. On remarque aussi que des taux d'adsorption élevés peuvent être atteints avec des masses d'adsorbant inférieures à la valeur moyenne (3 g).

Ces résultats confirment ceux obtenus dans l'étude cinétique.

En conclusion, tous les tests statistiques réalisés confirment que le modèle du second degré est valide et explique donc bien les résultats expérimentaux. Le modèle traduit correctement les variations du taux d'adsorption du chrome sur la poudre de ciste dans le domaine d'étude expérimental.



V.5 Références Bibliographiques

- [1] Oughlis-Hammache F., Matériaux membranaires en Cyclodextrines pour le transport sélectif de composés organique cibles, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (Algérie), 2017.
- [2] Sado G., Sado M. C., Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Edition Afnor Technique, 1991.
- [3] Ncibi M. C., Mahjoub B., Seffen M., Etude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *posidonia oceanica* (L.) delile. Journal of Water Science 21 (2008) 441-449.

Conclusion Générale



Les métaux lourds sont toxiques et posent des problèmes dans notre environnement et ce qui nous a stimulé à étudier l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur la plante de ciste. En première partie, on a défini le chrome en générale, son existence dans l'environnement puis on a présenté ces propriétés physico-chimiques et la toxicité dû de ce métal. Vers la fin, on a cité les différentes techniques d'élimination du chrome (VI) mais en détaillant l'adsorption et ces types. Les isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) et les cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, et diffusion intra-particulaire) ont été appliquées pour décrire ce phénomène.

Des tests préliminaires ont été effectués sur l'influence de la masse de la plante de ciste sur l'élimination du chrome (VI) et il s'est avéré que l'augmentation de la masse implique une augmentation du rendement jusqu'à des valeurs optimale de 84,52 % à 50 ppm en présence de 0,5 g de ciste et de 96,23 % à 30 ppm en présence de 0,4 g de ciste.

D'autres paramètres opératoires (concentration initiale du chrome (VI), effet de temps de contact et pH du point de charge nulle) ont été étudiés afin de montrer leurs influences sur l'élimination du Cr (V).

Les résultats de l'étude du temps de contact a été effectuée à 30 ppm et à 50 ppm pendant 180 min et montre que l'élimination du Cr (VI) par la poudre de ciste est un processus rapide. Puisque nous obtiendrons un temps d'équilibre avoisinant de 20 minutes. Au-delà, la concentration du Cr (VI) en solution reste pratiquement constante jusqu'à 180 minutes de réaction.

L'effet de la concentration initiale du Cr (VI) a montré une augmentation de rendement de Cr (VI) adsorbé en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. Après un temps d'équilibre de 1 h, la capacité de biosorption enregistre un rendement maximal de 98 % à la concentration optimale de 30 ppm.

D'après les résultats de pH de la charge nulle (pH_{PCN}), nous constatons que la valeur de pH_{PCN} de la poudre de ciste est de 5,1. Pour les valeurs de pH de solution inférieures à cette valeur, la charge globale de la surface est positive et les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont protonés (+) et contrairement lorsque le pH est supérieur à pH_{PCN} , la surface est chargée négativement. Ceci peut être expliqué en considérant l'attraction électrostatique qui existe entre la surface des grains de la poudre la ciste et la charge du Cr (VI).

En complément de cette étude, des effets paramétriques, de cinétique et d'isotherme ont été suivies. Les résultats obtenus dans cette partie révèlent que :

- La modélisation des isothermes d'adsorption de Cr (VI) par la ciste est interprétée par le modèle de Temkin ;
- La cinétique d'adsorption de Cr (VI) montre que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption ;
- Le modèle de la diffusion intra-particulaire a montré que la réaction d'adsorption du Cr(VI) se fait en deux étapes ; la première représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption.

Dans la dernière partie de ce travail et dans le but de déterminer les conditions optimales du rendement d'élimination du chrome (VI), on est servi des plans d'expériences dont on a tenu compte de l'influence des facteurs jugés plus importants tels que : la masse (x_1), la concentration initiale (x_2), le pH (x_3) et la vitesse d'agitation (x_4).

Les facteurs influents étant choisis, on a pu représenter par une équation de second degré, les variations de la réponse y qui exprime le rendement d'élimination du Cr (VI) en fonction de ces facteurs. Les coefficients ont été déterminés grâce aux essais réalisés, par un calcul de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le modèle empirique retenu est :

$$\hat{y} = 98,40 + 1,51 x_1 - 0,11 x_2 - 0,12 x_3 - 0,20 x_4 + 0,17 x_1 x_2 - 1,11 x_1^2 - 0,53 x_2^2 - 0,52 x_3^2 - 0,56 x_4^2$$

La validation par les tests statistiques a montré que le modèle du second degré est valide et explique donc les résultats expérimentaux, confirme que le modèle de second degré interprété correctement le phénomène d'adsorption du chrome par la poudre de ciste.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et à la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et même à la potabilisation des eaux. Elle pourrait être complétée et améliorée en essayant éventuellement :

- ✓ L'étude de l'influence d'autres paramètres comme la force ionique et la taille des particules ;

- ✓ L'utilisation d'autres modèles de plans d'expériences afin de pouvoir pousser l'étude dans le sens de l'optimisation (plan de Dolhert, plan de Box-Behnken, etc.) ;
- ✓ D'étudier l'adsorption d'autres polluants organiques (colorants textiles, phénols, détergents, pesticides, produits pharmaceutiques, hydrocarbures, etc.) ou bien inorganiques ;
- ✓ L'utilisation d'autres méthodes de caractérisation de surface telles que la Spectroscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'approfondir l'étude du mécanisme d'adsorption du Cr(VI) ;
- ✓ Approfondir cette étude en utilisant des techniques plus sophistiquées (RMN, Spectroscopie de masse, CPG-SM, etc.) afin d'identifier de manière plus poussée la composition de la poudre de ciste.

Annexes



ANNEXE A

Table de Student

Unilateral Bilateral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
1					
2	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
3	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
4	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
5	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6					
7	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
8	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
9	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
10	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11					
12	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
13	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
14	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
15	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16					
17	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
19	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21					
22	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
23	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
24	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26					
27	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
29	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
30	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

ANNEXE B

Tableau 2. Table de de Loi du khi-deux (χ^2)

χ^2 \ P	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,250	0,500	0,750	0,900	0,950	0,975	0,990	0,995
1	0,000	0,000	0,001	0,003	0,015	0,10	0,45	1,32	2,71	3,84	5,02	6,63	7,88
2	0,010	0,020	0,050	0,10	0,21	0,57	1,39	2,77	4,61	5,99	7,38	9,21	10,6
3	0,071	0,11	0,21	0,35	0,58	1,21	2,37	4,11	6,25	7,81	9,35	11,3	12,8
4	0,20	0,29	0,48	0,71	1,06	1,92	3,36	5,39	7,78	9,49	11,1	13,3	14,9
5	0,41	0,55	0,83	1,15	1,61	2,67	4,35	6,63	9,24	11,1	12,8	15,1	16,7
6	0,67	0,87	1,24	1,64	2,20	3,45	5,35	7,84	10,6	12,6	14,4	16,8	18,5
7	0,98	1,24	1,69	2,17	2,83	4,25	6,35	9,04	12,0	14,1	16,0	18,5	20,3
8	1,34	1,65	2,18	2,73	3,49	5,07	7,34	10,2	13,4	15,5	17,5	20,1	22,0
9	1,73	2,09	2,70	3,33	4,17	5,90	8,34	11,4	14,7	16,9	19,0	21,7	23,6
10	2,16	2,56	3,25	3,94	4,87	6,74	9,34	12,5	16,0	18,3	20,5	23,2	25,2
11	2,60	3,05	3,82	4,57	5,58	7,58	10,3	13,7	17,3	19,7	21,9	24,7	26,8
12	3,07	3,57	4,40	5,23	6,30	8,44	11,3	14,8	18,5	21,0	23,3	26,2	28,3
13	3,57	4,11	5,01	5,89	7,04	9,30	12,3	16,0	19,8	22,4	24,7	27,7	29,8
14	4,07	4,66	5,63	6,57	7,79	10,2	13,3	17,1	21,1	23,7	26,1	29,1	31,3
15	4,60	5,23	6,26	7,26	8,55	11,0	14,3	18,2	22,3	25,0	27,5	30,6	32,8
16	5,14	5,81	6,91	7,96	9,31	11,9	15,3	19,4	23,5	26,3	28,8	32,0	34,3
17	5,70	6,41	7,56	8,67	10,1	12,8	16,3	20,5	24,8	27,6	30,2	33,4	35,7
18	6,26	7,01	8,23	9,39	10,9	13,7	17,3	21,6	26,0	28,9	31,5	34,8	37,2
19	6,84	7,63	8,91	10,1	11,7	14,6	18,3	22,7	27,2	30,1	32,9	36,2	38,6
20	7,43	8,26	9,59	10,9	12,4	15,5	19,3	23,8	28,4	31,4	34,2	37,6	40,0
21	8,03	8,90	10,3	11,6	13,2	16,3	20,3	24,9	29,6	32,7	35,5	38,9	41,4
22	8,64	9,54	11,0	12,3	14,0	17,2	21,3	26,0	30,8	33,9	36,8	40,3	42,8
23	9,26	10,2	11,7	13,1	14,8	18,1	22,3	27,1	32,0	35,2	38,1	41,6	44,2
24	9,89	10,9	12,4	13,8	15,7	19,0	23,3	28,2	33,2	36,4	39,4	43,0	45,6
25	10,5	11,5	13,1	14,6	16,5	19,9	24,3	29,3	34,4	37,7	40,6	44,3	46,9
26	11,2	12,2	13,8	15,4	17,3	20,8	25,3	30,4	35,6	38,9	41,9	45,6	48,3
28	12,5	13,6	15,3	16,9	18,9	22,7	27,3	32,6	37,9	41,3	44,5	48,3	51,0
29	13,1	14,3	16,0	17,7	19,8	23,6	28,3	33,7	39,1	42,6	45,7	49,6	52,3
30	13,8	15,0	16,8	18,5	20,6	24,5	29,3	34,8	40,3	43,8	47,0	50,9	53,7
40	20,7	22,2	24,4	26,5	29,1	33,7	39,3	45,6	51,8	55,8	59,3	63,7	66,8
50	28,0	29,7	32,4	34,8	37,7	42,9	49,3	56,3	63,2	67,5	71,4	76,2	79,5
60	35,5	37,5	40,5	43,2	46,5	52,3	59,3	67,0	74,4	79,1	83,3	88,4	92,0
70	43,3	45,4	48,8	51,7	55,3	61,7	69,3	77,6	85,5	90,5	95,0	100,4	104,2
80	51,2	53,5	57,2	60,4	64,3	71,1	79,3	88,1	96,6	101,9	106,6	112,4	116,3
90	59,2	61,8	65,6	69,1	73,3	80,6	89,3	98,6	107,6	113,1	118,1	124,1	128,3
100	67,3	70,1	74,2	77,9	82,4	90,1	99,3	109,1	118,5	124,3	129,6	135,8	140,2

Résumé

Le chrome est le polluant métallique le plus courant dans l'environnement et les effluents industriels constituent la source principale de contamination.

Dans ce travail sont présents les résultats de l'élimination de chrome hexavalent par la poudre de ciste. Une étude expérimentale a été menée dans le but de choisir les meilleures conditions d'adsorption : l'influence de la masse, la concentration, le temps de contact et le pH.

Dans l'étude cinétique, le rendement maximal d'élimination du Cr (VI) est de 98 % pour une concentration initiale de 30 ppm avec une masse de 3 g.L⁻¹ d'adsorbant.

La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit les cinétiques d'adsorption d'une façon adéquate. De même, les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Temkin.

Finalement, une étude de modélisation et d'optimisation de l'adsorption a été réalisée en utilisant les plans d'expériences afin de déduire l'effet des paramètres étudiés.

Mots Clés : biosorption ; chrome ; ciste ; plans d'expériences.

Abstract

Chromium is the most common metallic pollutant in the environment and industrial effluents are the main source of contamination.

In this work are presented the results of hexavalent chromium removal by cistus powder. An experimental study was carried out in order to choose the best conditions of adsorption: the influence of mass, concentration, contact time and pH.

In the kinetic study, the maximum removal efficiency of Cr (VI) is 98% for an initial concentration of 30 ppm with a mass of 3 g.L⁻¹ of adsorbent.

Modeling of the experimental data showed that the pseudo-second order model describes the adsorption kinetics in an adequate manner. Similarly, the adsorption isotherms are in agreement with the Temkin model.

Finally, an adsorption modeling and optimization study was performed using the experimental designs to deduce the effect of the studied parameters.

Keywords: biosorption; chromium; cistus; experimental design.

المخلص

الكروم هو الملوث المعدني الأكثر شيوعاً في البيئة والنفايات الصناعية السائلة هي المصدر الرئيسي للتلوث. في هذا العمل، نقدم نتائج إزالة الكروم سداسي التكافؤ بمسحوق القوام. أجريت دراسة تجريبية لاختيار أفضل ظروف الامتزاز: تأثير الكتلة والتركيز ووقت الاتصال ودرجة الحموضة.

في الدراسة الحركية، يبلغ الحد الأقصى من محصول إزالة الكروم 98% لتركيز أولي قدره 30 جزء في المليون بكتلة 3 جم لتر من مادة الامتصاص.

أظهرت نمذجة البيانات التجريبية أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة يصف بشكل مناسب حركية الامتصاص. وبالمثل، تتفق متساويات الامتزاز مع نموذج تمكين.

أخيراً، تم إجراء دراسة نمذجة الامتزاز والتحسين باستخدام التصاميم التجريبية لاستنباط تأثير المعلمات المدروسة.

الكلمات المفتاحية: امتصاص؛ كروم؛ قضم؛ التصاميم التجريبية.