

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

# Mémoire



Présenté par

**SELLAMI ABIR**  
**MERZOUK DJOUHER**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Élimination d'un polluant émergent par adsorption  
sur colonne**

Soutenu le 06/07/2024

Devant le jury composé de :

Mme HAMMACHE F.	MCB	UAMO, Bouira	Présidente
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrante
Mme DAHMANI K.	Doctorante	UAMO, Bouira	Co-Encadrante

Année Universitaire 2023/2024



## REMERCIEMENTS



*Tout d'abord, nous adressons notre profonde gratitude au grand Dieu, qui nous a accordé la santé, le courage et la volonté nécessaires à l'achèvement de ce travail.*

*Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira. Nous tenons à exprimer notre reconnaissance sincère à nos promotrices, Mmes ZAABAR A. et DAHMANI K., pour leur patience, leur disponibilité et leurs précieux conseils. Leur rigueur scientifique nous a guidés tout au long de cette étude et a été essentielle à son succès.*

*Nous remercions également les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail. Leur expertise et leurs observations seront d'une grande valeur.*

*Nos remerciements vont également à Mme ALMASE N., Ingénieure au Laboratoire de Génie des Procédés. Travailler avec vous a été un plaisir et votre soutien technique et moral tout au long de ce projet a été inestimable.*

*Enfin, nous souhaitons remercier chaleureusement tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, ainsi que ceux que nous aurions pu oublier de mentionner. Votre soutien et votre encouragement ont été d'une grande aide.*

*Merci à tous.*

## DEDICACES

*A moi-même, pour ma persévérance et mon dévouement tout au long de ce parcours.*

*A mes parents adorés, pour leur amour inconditionnel, leur soutien et leurs sacrifices qui m'ont permis de réaliser ce rêve.*

*A mes deux jolies sœurs et à mon beau-frère, pour leur encouragement constant et leur présence bienveillante.*

*A tous ceux qui me sont chers, pour leur inspiration, leur motivation et leur précieuse compagnie. Vous avez tous contribué à mon succès.*

*Djouher*

## DEDICACES

*Je dédie ce travail :*

*A mon père, pour son soutien et ses encouragements constants.*

*A ma mère, pour son amour inconditionnel et ses sacrifices innombrables.*

*A mes frères et sœurs, pour leur présence réconfortante et leur soutien moral.*

*A ma nièce, Soundos Aridj, et mon neveu, Aboubaker al Sadiq, qui apportent tant de joie à ma vie.*

*A toute ma famille, pour leur encouragement et leur affection.*

*A tous mes amis, pour leur amitié précieuse et leur soutien indéfectible.*

*Abir*



# **LISTE DES ABREVIATIONS**

**ATSDR** : L'Agence pour le Registre des Substances Toxiques et des Maladies,

**CIRC** : Le Centre International de Recherche sur le Cancer,

**DCTA** : L'acide 1,2-cyclohexane diaminetétraacétique (DCTA),

**DO** : La Densité Optique,

**DPC** : 1,5-diphénylcarbazine,

**DPCO** : 1,5-diphénacarbacone,

**DTPA** : L'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA),

**EDTA** : L'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA),

**EPA 218.7** : La norme aux États-Unis pour le dosage du chrome par la spectroscopie d'absorption moléculaire UV-visible avec l'utilisation du 1,5-diphénylcarbazine,

**EPA** : L'Agence Américaine de Protection de l'Environnement,

**HBIG** : La 2-hydroxybenzaldiminoglycine (HBIG),

**ICP** : le générateur inductif de plasma,

**ICP-SM** : Le générateur inductif de plasma et d'une spectrométrie de masse,

**ISO 11083** : La norme française pour le dosage du chrome par la spectroscopie d'absorption moléculaire UV-visible avec l'utilisation du 1,5-diphénylcarbazine,

**La méthode 7196A** : Recommandée par le Bureau des États-Unis de la Recherche et de l'Environnement et révisée par l'EPA en juillet 1992, est utilisée pour évaluer la concentration de chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les échantillons d'eau et de sol,

**NTP** : Le Programme National de Toxicologie (NTP),

**OMS** : L'Organisation Mondiale de la Santé,

**PDCA** : L'acide 2,6-pyridine dicarboxylique (PDCA),

**US, EPA** : L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US, EPA),

$V_p$  : Le volume poreux,

**ZTM** : La Zone de Transfert de Masse,

$\lambda_{max}$  : La longueur d'onde maximale,

$pH_{pcz}$  : Le pH du Point de Charge Zéro.



# **TABLE DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
------------------------------------	----------

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>4</b>
--	----------

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les métaux lourds .....	5
I.1.1. Introduction .....	5
I.1.2. Toxicité des métaux lourds .....	5
I.2. Généralités sur le chrome, propriétés, source et toxicité .....	6
I.2.1. Historique .....	6
I.2.2. Définition .....	6
I.2.3. Propriétés chimiques .....	7
I.2.3.1. Chrome trivalent .....	7
I.2.3.2. Chrome hexavalent .....	7
I.2.4. Toxicité du chrome .....	7
I.2.5. Effet du chrome sur la santé .....	8
I.2.6. Techniques d'élimination du chrome .....	9
I.3. Généralités sur l'adsorption .....	10
I.3.1. Définition .....	10
I.3.2. Description du phénomène d'adsorption .....	11
I.3.3. Types d'adsorption .....	11
I.3.4. Adsorption en batch et en colonne .....	12
I.3.4.1. Adsorption en batch .....	12
I.3.4.2. Adsorption en colonne .....	12
I.3.4.3. Avantages de l'adsorption en mode continu .....	13
I.3.5. Types d'adsorbants .....	13
I.3.6. Facteurs influençant l'adsorption .....	14
I.3.7. Facteurs caractérisant l'adsorbat .....	15
I.3.8. Utilisations industrielles de l'adsorption .....	16
I.4. Utilisation industrielle du chrome .....	16
I.5. Conclusion .....	17
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>18</b>



## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES

II.1. Méthodologies de Préparation et de Caractérisation de l'Adsorbant-----	26
II.1.1. Généralités sur le ciste -----	26
II.1.2. Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant » -----	26
II.1.3. Caractérisation de la poudre de ciste-----	27
II.1.3.1. Caractérisation par IRTF -----	27
II.1.3.2. Point de charge nulle $pH_{pcz}$ -----	28
II.2. Généralités sur l'adsorbat-----	29
II.3. Méthodes d'analyse et techniques de mesure -----	31
II.3.1. Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazine (Colorimétrie) -----	31
II.3.1.1. Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible -----	32
II.3.1.2. Méthode 7196A -----	33
II.4. Les agents oxydants du chrome-----	33
II.4.1. Le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) -----	33
II.5. Courbe d'étalonnage-----	35
II.6. Procédure expérimentale du processus d'adsorption -----	37
II.6.1. Mise en œuvre de la colonne à lit fixe -----	37
II.6.2. Etude de l'adsorption du chrome hexavalent en mode continu à lit fixe -----	39
II.6.2.1. Effet de la concentration initiale de chrome et du temps de contact -----	39
II.6.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant (La hauteur du lit fixe)-----	40
II.6.2.3. Effet du pH de la solution de dichromate -----	40
II.6.2.4. Effet du débit sur l'adsorption du chrome (VI)-----	40
II.7. Analyse des résultats -----	40
II.7.1. Calcul des quantités de Cr (VI) adsorbées -----	40
II.7.2. Taux de réduction du chrome -----	41
II.8. Conclusion -----	41
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----</b>	<b>42</b>

## CHAPITRE III

### RESULTATS & DISCUSSIONS

III.1. Introduction -----	46
III.2. Caractérisation de l'adsorbant -----	46
III.2.1. pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) -----	46
III.2.2. Caractérisation de l'adsorption par FTIR -----	47
III.2.3. Mécanisme d'adsorption du chrome par la poudre de ciste -----	50
III.3. Etude cinétique de l'adsorption dynamique en lit fixe de Cr(VI) par la poudre de ciste -	52
III.3.1. Influence de la concentration initiale -----	54
III.3.2. Influence de la quantité de la biomasse-----	57
III.3.3. Influence du pH -----	60
III.3.4. Effet du débit d'entrée -----	61
III.4. Conclusion -----	62
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----</b>	<b>64</b>
<b>CONCLUSION GENERALE -----</b>	<b>69</b>



# **LISTE DES FIGURES & DES TABLEAUX**

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Phénomène d'adsorption -----	10
<b>Figure I.2.</b> Schéma du dispositif expérimental pour l'adsorption en lit fixe du Cr(VI) -----	13
<b>Figure II.1.</b> Le ciste-----	26
<b>Figure II.2.</b> Région de récolte de la plante « ciste » -----	27
<b>Figure II.3.</b> Poudre de ciste après broyage -----	27
<b>Figure II.4.</b> Spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S» -----	28
<b>Figure II.5.</b> Ensemble des solutions préparées pour la détermination du $pH_{pcz}$ -----	28
<b>Figure II.6.</b> Structure chimique de $K_2Cr_2O_7$ -----	30
<b>Figure II.7.</b> Solution de $K_2Cr_2O_7$ à 1000 ppm -----	30
<b>Figure II.8.</b> Structure chimique du 1,5-Diphenylcarbazide-----	34
<b>Figure II.9.</b> Réaction de complexation du chrome hexavalent par le DPC-----	34
<b>Figure II.10.</b> Schéma du protocole de complexation adopté -----	35
<b>Figure II.11.</b> Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux -----	36
<b>Figure II.12.</b> Courbe d'étalonnage du chrome (VI)-----	37
<b>Figure II.13.</b> L'échantillon avant et après la complexation-----	38
<b>Figure II.14.</b> Dispositif du dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption du chrome (VI) sur lit fixe -----	39
<b>Figure III.1.</b> Courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ pour la détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) de la poudre de ciste -----	47
<b>Figure III.2.</b> Spectres IRTF-ATR de la poudre de ciste avant et après l'adsorption du Cr (VI) -----	48
<b>Figure III.3.</b> Courbe de percée-----	54

<b>Figure III.4.</b> Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du chrome(VI) par la poudre de ciste ( $m = 3 \text{ g}$ , $\text{pH} = 6,92$ , température = $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , débit = $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , hauteur du lit = $5 \text{ cm}$ ) -----	56
<b>Figure III.5.</b> Rendement d'élimination du chrome (VI) -----	57
<b>Figure III.6.</b> Influence de la quantité de la poudre de ciste sur la capacité de biosorption du chrome (VI) (Concentration initiale = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{pH} = 6,92$ , température = $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , débit = $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) -----	58
<b>Figure III.7.</b> Influence du pH sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par la poudre de ciste (concentration initiale = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la masse $m = 3\text{g}$ , température $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , débit $Q = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) -----	60
<b>Figure III.8.</b> Effet de divers débits sur la courbe de percée de l'adsorption du Cr(VI) sur la poudre de ciste (concentration initiale = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la masse $m = 3\text{g}$ , température $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , débit $Q = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) -----	62
<b>Figure III.9.</b> Rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction du débit -----	63

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau II.1.</b> Propriétés chimiques et physiques du $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -----	29
<b>Tableau II.2 :</b> Mode opératoire du dosage par DPC -----	35
<b>Tableau III.1 :</b> Bandes d'adsorption de ciste -----	49
<b>Tableau III.2 :</b> Influence de la hauteur du lit sur le taux d'élimination du chrome -----	59
<b>Tableau III.3 :</b> Influence du pH sur le rendement d'élimination du Cr(VI) -----	61



# **INTRODUCTION GENERALE**

L'eau, ressource naturelle primordiale pour la vie humaine, a toujours occupé une place centrale. Cependant, au cours des dernières décennies, la raréfaction de cette ressource vitale et la dégradation croissante des écosystèmes aquatiques ont atteint des proportions alarmantes. Cette détérioration est particulièrement préoccupante et est étroitement liée au développement industriel (pollution par les métaux lourds, colorants, phénols, etc.) ainsi qu'à l'agriculture intensive (usage de pesticides, engrais, etc.).

Les métaux lourds représentent une menace sérieuse pour la faune et la flore en raison de leur bioaccumulation, de leurs propriétés non biodégradables et de leur toxicité. Leur impact négatif sur l'environnement et la santé humaine dépend de plusieurs facteurs, notamment leur nature, leur concentration, leur mode d'action, leur spéciation et leur biodisponibilité.

La toxicité des métaux lourds est étroitement liée à leur interaction avec la matière vivante. Certains de ces éléments, tels que le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cobalt (Co), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le vanadium (V), le molybdène (Mo), le sélénium (Se) et l'étain (Sn), sont essentiels au bon fonctionnement des organismes vivants lorsqu'ils sont présents en très faibles quantités. Cependant, une augmentation de leur concentration peut provoquer des effets toxiques. D'autres métaux lourds, tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg), le chrome (Cr) et le cadmium (Cd), sont extrêmement toxiques même en très faibles quantités [1].

Le chrome est un élément trace métallique d'un grand intérêt en raison de ses différentes formes chimiques et de la variabilité de sa toxicité. Le chrome trivalent (Cr(III)), un oligoélément essentiel pour les organismes vivants, se trouve couramment dans l'alimentation et est relativement répandu dans la nature [2]. En revanche, le chrome hexavalent (Cr(VI)) est extrêmement toxique. Sa solubilité dans l'eau lui permet de se déplacer facilement dans les écosystèmes, posant ainsi une menace majeure pour l'environnement et la santé humaine.

Cr(VI) est non seulement très toxique, mais également mutagène et cancérigène. Il peut pénétrer les membranes cellulaires et générer des intermédiaires actifs, tels que Cr(V) et des radicaux libres, avec Cr(III) comme produit final. Ce dernier peut altérer la réplication de l'ADN, provoquer des mutations et modifier la structure et l'activité des enzymes, entraînant des dommages au foie, des diarrhées, des ulcères, ainsi que des irritations de la peau et des yeux [3-5]. Ainsi, la distinction entre les formes trivalente et hexavalente du chrome est cruciale pour comprendre et gérer les risques associés à ce métal lourd dans les écosystèmes et pour la santé humaine.

La première application majeure du chrome fut la pigmentation au dichromate de potassium, qui ouvrit la voie à diverses utilisations industrielles. En 1858, Knapp découvrit que ce composé était idéal pour le tannage des peaux. Cependant, ce procédé ne se généralisa qu'après le brevet de Schultz en 1884, qui introduisit le tannage en deux bains, permettant la réduction du dichromate directement à l'intérieur des peaux. Le tournant décisif vint en 1893 avec le brevet de Dennis, qui simplifia le processus en un seul bain, rendant le tannage au chrome plus efficace et industriellement viable. Aujourd'hui, environ 90 % de la production mondiale de cuir utilise encore le sulfate de chrome  $Cr_2(SO_4)_3$  comme agent de tannage, témoignant de l'importance durable de cette innovation [6].

Parmi les méthodes de traitement des effluents pollués, telles que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption, cette dernière se distingue comme étant la plus prometteuse pour l'élimination du chrome hexavalent. En effet, l'adsorption est devenue une méthode analytique de choix, réputée pour sa simplicité et son efficacité. Elle offre un moyen hautement efficace et simple d'éliminer les métaux lourds d'une solution aqueuse, grâce à ses avantages indéniables tels que son faible coût, sa disponibilité, sa rentabilité, sa facilité d'utilisation et surtout son efficacité remarquable.

L'objectif principal de cette recherche est de valoriser un déchet naturel en tant qu'adsorbant de métaux lourds, avec un intérêt particulier porté sur l'étude de l'influence de certains paramètres clés sur la capacité d'adsorption du chrome (VI) par les feuilles de ciste. Cette biomasse, abondamment disponible dans les forêts algériennes, présente un double avantage : elle est à la fois efficace pour l'adsorption, économiquement rentable et respectueuse de l'environnement. En optant pour un produit naturel largement disponible, dont les propriétés médicinales sont reconnues depuis l'Antiquité et font encore l'objet de recherches actuelles, nous avons choisi le ciste comme matériau adsorbant dans notre étude. Cette décision s'explique par son abondance dans la nature, sa biodégradabilité, sa non-toxicité, ses propriétés d'adsorption et la présence de groupes fonctionnels pouvant servir de sites actifs pour l'adsorption.

Le dosage du Cr(VI) pose plusieurs défis, notamment la nécessité d'obtenir une spécificité satisfaisante par rapport au Cr(III). À ce jour, les méthodes officielles de référence, telles que la norme ISO 11083 en France ou la norme EPA 218.7 aux États-Unis, reposent sur la spectroscopie d'absorption moléculaire UV-visible avec l'utilisation du 1,5-diphénylcarbazine (DPC) pour détecter le Cr(VI).



Pour démontrer ce potentiel, notre travail se concentre sur la détermination du chrome hexavalent Cr(VI) en solution en utilisant une réaction colorimétrique avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC). Cette réaction forme un complexe présentant un maximum d'absorption dans le domaine visible. Il est important de souligner que le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) est largement reconnu pour son utilisation comme agent de dosage spectrophotométrique du chrome (VI) en raison de sa sensibilité élevée et de sa sélectivité.

La structure de ce travail se divise en trois chapitres distincts :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique approfondie, divisée en deux parties. La première partie offre un aperçu des métaux lourds, de leur classification, de leur toxicité, de leur impact environnemental et des méthodes d'élimination. La seconde partie aborde les généralités sur l'adsorption, les facteurs influençant ce phénomène et sa modélisation.

Le deuxième chapitre décrit en détail les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés pour cette étude, ainsi que les objectifs spécifiques visés. Il présente les protocoles expérimentaux, les réactifs et les appareils de mesure et d'analyse chimique. Dans ce chapitre, l'objectif est d'éliminer le chrome (VI) par adsorption en mode continu (en colonne) en utilisant la poudre de ciste comme adsorbant, à partir de solutions aqueuses artificiellement polluées (une solution de dichromate de potassium). Il est également noté que cette biomasse a déjà montré des résultats prometteurs lors d'études d'adsorption de la fuchsine basique.

Le troisième chapitre commence par la présentation des résultats de la caractérisation du matériau utilisé (la poudre de ciste) en termes de structure, de texture, de morphologie et de composition, afin d'évaluer ses propriétés d'adsorption. Ensuite, l'effet de différents paramètres sur les capacités d'adsorption est étudié, notamment le pH, le temps de contact, la concentration, la masse et le débit.

Enfin, le mémoire se conclut par une synthèse générale résumant les principaux résultats obtenus dans cette étude, ainsi que les perspectives pour approfondir ce travail.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Medjdoub, A., "Utilisation des Matériaux Synthétisé à base de la Biomasse Marine dans L'adsorption des Métaux Lourds," Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, 2022.
- [2] Staniek, H., Krejpcio, Z., "The effects of supplementary Cr<sup>3+</sup> (chromium (III) propionate complex) on the mineral status in healthy female rats," *Biological Trace Element Research*, 180 (2017), 90-99.
- [3] Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B. K., "Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*," *Biochemical Engineering Journal*, 23 (2005), 185-192.
- [4] Zhong, X., Zhong, C., "Mitochondrial Biogenesis in Response to Chromium (VI) Toxicity in Human Liver Cells," *International Journal of Molecular Sciences*, 18 (2017), 1877.
- [5] Viti, C., Marchi, E., Decorosi, F., Giovannetti, L., "Molecular mechanisms of Cr (VI) resistance in bacteria and fungi," *FEMS Microbiology Reviews*, 38 (2014), 633-659.
- [6] Meziane, F., "Etude de microrésonateurs optiques polymères en anneaux en vue de leur intégration sur une plateforme de microfluidique digitale : application à la détection d'ions métalliques de Cr (VI) dans l'eau," Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France, 2016.
- [7] Scindia, Y.M., Pandey, A.K., Reddy, A.V.R., Manohar, S.B., "Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples," *Analytica Chimica Acta*, 515 (2004), 311-321.



# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. Généralités sur les métaux lourds

### I.1.1. Introduction

Les métaux lourds sont généralement considérés comme des métaux dont la densité est supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ils sont parmi les principaux contaminants des sources d'eau. Les métaux lourds et les métalloïdes connus pour être dangereux pour l'environnement comprennent : le cuivre, l'argent, le zinc, le cadmium, le plomb, le chrome, le fer, le nickel, l'étain, l'arsenic, le sélénium, le molybdène, le cobalt, le manganèse et l'aluminium [1,2].

### I.1.2. Toxicité des métaux lourds

Certains de ces métaux lourds sont essentiels à la croissance, au développement et à la santé des organismes vivants, tandis que d'autres sont des agents toxiques et cancérigènes bien connus, très solubles dans l'eau. Ils constituent une menace pour l'homme (cancer, lésions organiques, lésions du système nerveux et, dans les cas extrêmes, décès), ainsi que pour la faune et la flore des eaux réceptrices [3-5].

Ils ne sont ni biologiquement ni chimiquement dégradables dans l'environnement, mais s'accumulent dans le corps humain, réduisant la croissance et le développement [5,20]. En effet, les métaux lourds jouent un rôle crucial dans le domaine de l'écotoxicologie en raison de leur forte persistance, de leur bioaccumulation et de leur bioamplification dans la chaîne alimentaire des organismes aquatiques [6]. Cela conduit à des épisodes de contamination par les métaux lourds qui se produisent loin de la source d'émission de ces polluants. L'exposition humaine aux métaux lourds se produit principalement par trois voies : l'ingestion, l'inhalation ou le contact avec la peau [7].

Il convient de noter que lorsque les métaux lourds sont présents en faibles concentrations, ils ne sont pas nocifs pour la santé. Cependant, ils peuvent causer de graves problèmes de santé lorsqu'ils sont présents en fortes concentrations et sur une période d'exposition prolongée [8,9]. Les références [10,11] ont procédé à une analyse documentaire de 147 études réalisées dans le monde entier sur l'évaluation des métaux lourds et ont conclu que les systèmes aquatiques sont fortement contaminés par les métaux lourds. En outre, ils ont déclaré que des éléments tels que l'As, le Co, le Cr, le Ni et le Cd présentaient les niveaux les plus élevés de toxicité et de risque de cancer par ingestion orale. Par conséquent, compte tenu de la nature dangereuse des métaux lourds, il est nécessaire de procéder à une détection préventive et à des études efficaces sur les risques pour la santé dans des zones spécifiques où des problèmes de contamination peuvent

survenir en raison d'activités anthropogéniques telles que l'exploitation minière. Inversement, l'absence de surveillance environnementale entraînera de graves complications à l'avenir en raison des effets néfastes des métaux lourds [12,13].

## **I.2. Généralités sur le chrome, propriétés, source et toxicité**

### **1.2.1. Historique**

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur) [14]. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, le chrome fut utilisé dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie.

Aujourd'hui, le chrome a trouvé un grand nombre d'applications industrielles exploitant non seulement ses couleurs, mais aussi ses autres qualités telles que la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Compte tenu de ses propriétés, de grandes quantités de chrome sont utilisées dans divers procédés industriels, générant en conséquence de grandes quantités de déchets chromés qui peuvent être rejetées dans l'environnement.

Bien que le chrome en très faible quantité soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes [15,16]. Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763- 1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur) [14].

### **I.2.2. Définition**

Le chrome est un élément chimique métallique de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a. Il appartient au groupe VI b du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et de couleur gris acier-argenté [14].

Comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation, allant de Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Cependant, Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) ne sont pas des

valences stables et sont donc très rarement rencontrés dans l'environnement. Le chrome est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), qu'il soit concentré ou dilué [17].

### I.2.3. Propriétés chimiques

Le chrome peut se présenter dans divers états d'oxydation, allant de  $\text{Cr}^0$  à  $\text{Cr}^{6+}$ . Les états d'oxydation les plus importants sont  $\text{Cr}^{+3}$  et le  $\text{Cr}^{+6}$ , qui varient en fonction de l'état d'oxydoréduction du milieu [18]. Les ions les plus significatifs du chrome sont les chromates et les dichromates, qui peuvent être facilement convertis en chrome trivalent en solution acide et en présence de matière organique [19].

#### I.2.3.1. Chrome trivalent

C'est l'état d'oxydation le plus stable et le moins toxique du chrome. En plus de ces propriétés, le chrome trivalent forme des complexes de coordination avec une variété de ligands donneurs d'électrons, qui peuvent être organiques ou inorganiques.

L'adsorption des complexes de chrome par des matières solides et des composés macromoléculaires entraîne une diminution de la mobilité et de la disponibilité du chrome trivalent dans les eaux. Les analyses d'équilibre ont révélé la présence d'autres espèces en solution, suggérant la présence de  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  et  $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$  en solution [20,21].

#### I.2.3.2. Chrome hexavalent

Le Cr (VI) peut former plusieurs espèces, à savoir le  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Cette spéciation est étroitement liée aux conditions physico chimiques du milieu notamment le pH. Le chrome hexavalent est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [22].

### I.2.4. Toxicité du chrome [23]

Le Cr hexavalent a été reconnu comme cancérigène du groupe 1 (cancérigène pour l'homme) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC, OMS) et le Programme National de Toxicologie (NTP). Le Ministère Américain de la Santé et des Services Sociaux ont classé le chrome comme cancérigènes pour l'homme. Le Cr pénètre dans l'environnement (sol, air et

eau) par de nombreux processus naturels (éruption volcanique, érosion des roches contenant du Cr) et par des activités anthropogéniques (industrielles, agricoles et de développement). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé la limite admissible de Cr dans l'eau potable, qui ne doit pas dépasser  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ .

L'Agence pour le Registre des Substances Toxiques et des Maladies (ATSDR), l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US, EPA) a classé le Cr en 17<sup>ème</sup> position dans sa liste des substances prioritaires.

L'Union Européenne a défini des réglementations environnementales strictes pour fixer le niveau maximal de chrome hexavalent autorisé dans les eaux usées industrielles et civiles ( $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ), ainsi que dans les masses d'eau superficielles et souterraines ( $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ). L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis a fixé le niveau maximal de contamination pour le Cr (VI) dans les eaux de surface intérieures à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  et à  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  dans les approvisionnements en eau domestique [24].

L'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (EPA) a fixé à  $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  la norme pour le chrome total dans l'eau potable. La limite admissible de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est de  $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le chrome total. La Commission européenne a décidé de réduire sa valeur admissible de 50 % par rapport à la limite de l'OMS, soit à  $25 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Cette nouvelle limite devra être respectée d'ici à 2036 [25].

### **I.2.5. Effet du chrome sur la santé**

Bien que les métaux lourds puissent être présents dans les aliments, le sol et l'air, l'eau potable est probablement la principale source d'exposition à ces substances [26]. Les effluents industriels, issus notamment de l'industrie de l'acier, de la tannerie et du chromage, constituent une source importante de métaux lourds tels que le plomb, l'arsenic et le chrome, qui s'infiltrent dans les aquifères et menacent la sécurité de l'eau potable [27,28].

La pollution de l'eau potable par les métaux lourds affecte plus de la moitié de la population mondiale, et une exposition à long terme entraîne de graves problèmes de santé, comme la dystrophie musculaire et la maladie de Parkinson [29,30]. Par exemple, le chrome (Cr) est souvent inodore et insipide, avec des concentrations moyennes dans l'eau potable canadienne comprises entre 0,0002 ppm et 0,002 ppm [6]. Même à de telles concentrations faibles, une exposition à long terme peut provoquer des cancers, des hémorragies internes et des lésions des organes vitaux [31,32].

De plus, il est important de noter que les propriétés physicochimiques et la toxicité du chrome peuvent varier considérablement entre ses différents états d'oxydation thermodynamiquement stables. Par exemple, le chrome est généralement présent dans l'eau sous forme de Cr(III) et de Cr(VI), le Cr(VI) étant significativement plus toxique que le Cr(III) [33,34].

### **I.2.6. Techniques d'élimination du chrome**

Diverses méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les éléments dangereux tels que le chrome des eaux usées, mais la plupart d'entre elles n'ont pas réussi à ramener le niveau de contamination à un niveau acceptable conformément aux recommandations et aux lignes directrices des différentes agences. Le coût élevé des méthodes traditionnelles est souvent dû aux étapes supplémentaires nécessaires avant le rejet des eaux usées.

Compte tenu de l'importance croissante de l'eau pour les usages industriels, il est impératif de prévenir son gaspillage et d'assurer un traitement adéquat pour prévenir la contamination et garantir la disponibilité de l'eau. Par conséquent, les industries devraient adopter des technologies de traitement des eaux usées pour préserver les masses d'eau et les écosystèmes [35].

Les métaux lourds tels que le chrome peuvent être éliminés des environnements contaminés, comme les eaux usées, à l'aide de techniques physico-chimiques traditionnelles. Ces méthodes comprennent :

- La précipitation chimique (précipitation de sulfure, précipitation d'hydroxyde, précipitation par chélation).
- L'échange d'ions (à l'aide de résines).
- L'osmose inverse, l'électrodialyse [36].
- L'adsorption (en utilisant du charbon actif, des nanotubes de carbone comme adsorbants).
- La filtration membranaire, la photocatalyse [37].
- L'adsorption sur résine, l'adsorption sur charbon actif [38].
- L'ultrafiltration, la microfiltration, la nanofiltration [39].
- La flottation (en utilisant le dodécyl sulfate de sodium et le bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium comme collecteurs et l'éthanol et le méthyl isobutyl carbinol).
- La coagulation et la floculation (avec du sulfate d'aluminium, du chlorure de polyaluminium, des oxydes d'hydroxyde d'aluminium, du chlorure de magnésium ( $MgCl_2$ )) [40].



Cependant, ces approches conventionnelles présentent plusieurs inconvénients, notamment :

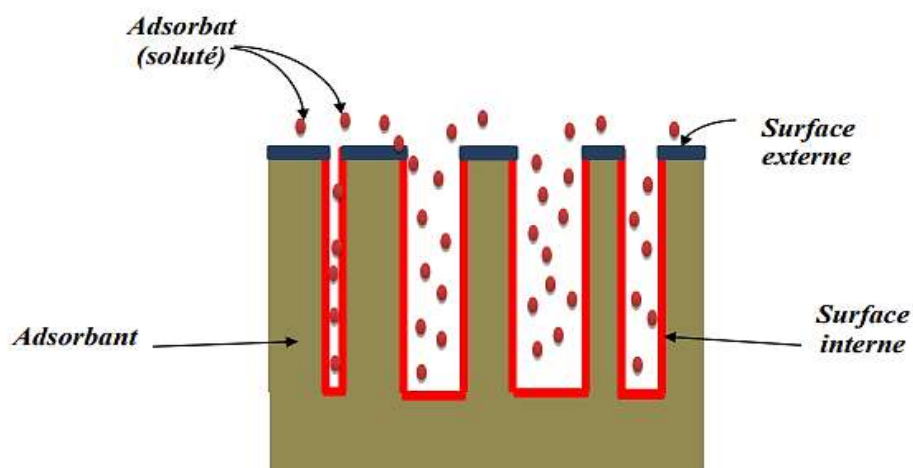
- L'élimination inadéquate des métaux.
- La production de boues.
- Les besoins élevés en réactifs et en énergie.
- L'agrégation des précipités métalliques.
- L'encrassement des membranes [41].

C'est pourquoi la communauté scientifique s'efforce de développer de nouvelles méthodes, créatives, pratiques, abordables, efficaces, écologiques et durables pour éliminer les composés nocifs des eaux usées et des milieux aquatiques [42].

### I.3. Généralités sur l'adsorption

#### I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique caractérisé par une modification de la concentration à l'interface entre un fluide et un solide. Plus précisément, l'adsorption des solides peut être décrite comme l'accumulation de molécules de soluté de la phase liquide à la surface d'un solide, englobant à la fois la surface externe et la surface interne des pores du solide. Le solide impliqué dans ce processus est désigné comme l'adsorbant, tandis que le composé liquide adsorbé est appelé le soluté ou l'adsorbat [43].



*Figure I.1 : Phénomène d'adsorption [43].*

### I.3.2. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface où des molécules, des ions ou des atomes se fixent à la surface d'un matériau solide ou liquide. Contrairement à l'absorption, où les substances pénètrent à l'intérieur du matériau, l'adsorption se limite à la surface, sans que les particules adsorbées n'entrent dans le matériau adsorbant [44].

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives, chacune pouvant être limitante pour le phénomène global selon les conditions spécifiques [45].

- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe peut dépendre des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide à travers un lit d'adsorbant. Cette étape est généralement rapide [46,47] ;
- **Diffusion interne** : le soluté diffuse dans la structure poreuse de la surface externe du solide vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est relativement lente ;
- **Diffusion de surface** : enfin, les molécules se fixent sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [46,47].

Ces étapes successives illustrent la complexité du processus d'adsorption, influencée par divers facteurs incluant les caractéristiques de l'adsorbant, la nature du soluté, et les conditions opératoires du système.

### I.3.3. Types d'adsorption

L'adsorption se divise en deux catégories principales : la physisorption et la chimisorption, selon la nature des forces impliquées. La physisorption est de nature physique, caractérisée par des forces de liaison de Van der Waals, une réversibilité et une absence de spécificité. En revanche, la chimisorption implique des interactions chimiques, telles que des liaisons covalentes ou ioniques, avec une énergie plus élevée et une spécificité pour des groupes fonctionnels de surface [47-49].

### **I.3.4. Adsorption en batch et en colonne**

#### **I.3.4.1. Adsorption en batch**

L'étude de l'adsorption de molécules organiques sur un solide donné a traditionnellement été réalisée en mode batch, utilisant un réacteur fermé parfaitement agité. Ce système, parfois qualifié de statique, mélange tous les composants ensemble sans échange avec l'extérieur. En parallèle, des expériences ont été menées pour transférer les mêmes molécules dans une colonne traversée par la solution, tout en contrôlant les conditions physico-chimiques et hydrodynamiques.

La colonne cylindrique se caractérise par une longueur nettement supérieure à son diamètre, favorisant un écoulement principalement unidirectionnel à l'intérieur du milieu poreux qu'elle contient, aligné avec l'axe de la colonne. Son volume poreux ( $V_p$ ) représente la somme des volumes de tous les pores présents dans la colonne. De manière simplifiée, ce volume poreux, également appelé volume interstitiel, correspond au volume minimal de solution nécessaire pour saturer entièrement la colonne et renouveler toute la phase liquide contenue.

Les deux approches, statique en batch et dynamique en colonne, offrent une vision quantitative et globale du transport. Alors que le mode batch permet d'observer l'adsorption dans un volume fixe à un instant donné, dans une colonne, le processus évolue dans le temps, générant un profil spatial d'adsorption. À moins d'un dispositif spécifique, il est généralement impossible de suivre ce profil en temps réel ou de prélever des échantillons dans la colonne pendant l'expérience [50].

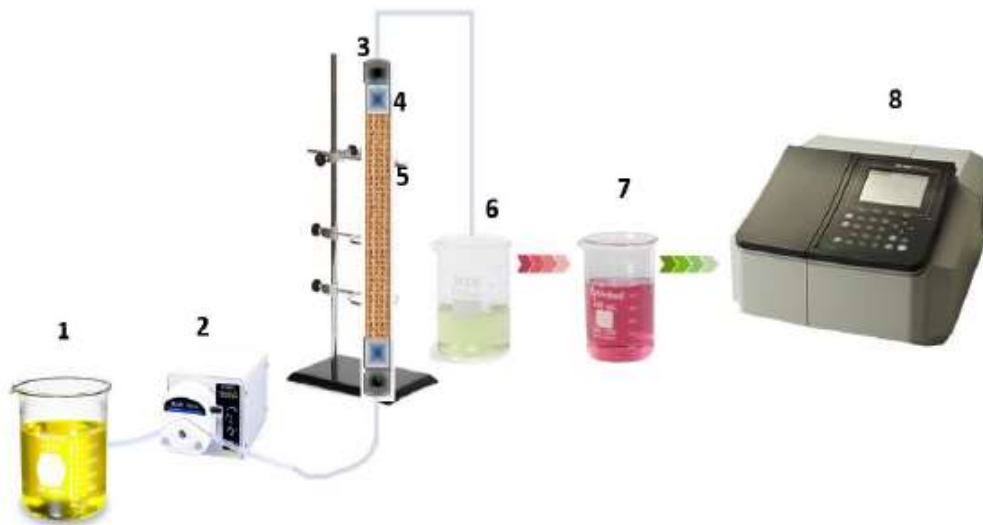
#### **I.3.4.2. Adsorption en colonne**

L'adsorption en mode batch est moins couramment utilisée à l'échelle industrielle en raison de son faible débit de traitement. De plus, elle ne fournit pas suffisamment d'informations pour une mise à l'échelle industrielle efficace. En revanche, le système d'adsorption en lit fixe permet une étude en temps réel et le traitement de volumes importants d'eaux usées. De plus, c'est un procédé facile à mettre en œuvre et moins coûteux [51].

Un dimensionnement optimal d'une colonne d'adsorption pour le traitement des eaux polluées nécessite l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration, la hauteur du lit et le pH de l'effluent, entre autres.

L'adsorption continue sur colonne à lit fixe pour le traitement des eaux usées représente l'application la plus pratique pour réduire la pollution de l'eau par les ions de métaux lourds.

Parmi les métaux lourds qui ont fait l'objet d'une attention particulière dans le traitement des eaux usées, on trouve le chrome hexavalent Cr(VI) [52].



*Figure I.2 : Schéma du dispositif expérimental pour l'adsorption en lit fixe du Cr(VI).*

*1-Solution Cr(VI) réservoir, 2-Pompe péristaltique, 3-Bouchons en coton, 4-Bille de verre, 5-Lit fixe, 6-Echantillon prélevé de Cr(VI), 7-Échantillon prêt pour analyse, 8-Spectrophotomètre UV-Visible.*

### I.3.4.3. Avantages de l'adsorption en mode continu

Outre sa simplicité et ses coûts d'opération modérés, cette technique offre plusieurs avantages. Cependant, le choix du matériau adsorbant est un facteur déterminant dans son applicabilité et son efficacité économique. Le charbon actif demeure un adsorbant efficace, bien qu'il soit mieux adapté aux contaminants organiques [53, 54].

### I.3.5. Types d'adsorbants

Dans la catégorie des adsorbants, ceux-ci sont utilisés pour séparer les composants d'un mélange en retenant plus ou moins ces derniers en fonction de la nature des molécules présentes. Les matériaux adsorbants possédant une surface spécifique suffisante sont particulièrement pertinents sur le plan pratique, avec des surfaces typiquement supérieures à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , voire quelques milliers de mètres carrés par gramme [55]. Les adsorbants les plus courants sont :

**1. Le charbon actif :** Obtenu à partir de matières organiques carbonisées et activées, il est largement utilisé pour sa capacité à retenir les fluides [56].

**2. Les adsorbants naturels :** Ces matériaux sont des déchets de la transformation des matières premières, tels que l'écorce de pin, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, la noix de coco, les noyaux de dattes et d'olives, les peaux de banane et de pomme de terre, le sagou, les coquilles des amandes, d'arachides et de noix, ainsi que les cosses de riz, entre autres. Ils sont valorisés pour leur richesse en matières organiques biodégradables [57-60].

**3. Les zéolithes :** Ces matériaux cristallins aluminosilicates présentent une porosité similaire aux dimensions des molécules, avec une surface spécifique limitée mais une bonne sélectivité [61].

**4. Les gels de silice :** Synthétiques et très hydrophiles, leur structure de pores peut être contrôlée, avec une surface spécifique variant de 300 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [62].

**5. L'alumine active :** Principalement utilisée comme déshydratant en phase gazeuse, sa surface spécifique est d'environ 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [62].

**6. Les adsorbants minéraux :** Comme les alumines et les oxydes métalliques, ils adsorbent de manière sélective et dépendent du pH et de leur mésoporosité [63].

**7. Les argiles :** Aluminosilicates naturels activés pour améliorer leurs propriétés adsorbantes [63].

**8. Les adsorbants à base de polymères :** En cours de développement, ils ont des applications spécifiques mais limitées en raison de leur coût, bien que leur transfert soit plus rapide que d'autres adsorbants [64].

Ces matériaux offrent une diversité d'options pour diverses applications d'adsorption.

### I.3.6. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs, notamment [65] :

- **Température :** L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [66].
- **pH :** Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [67].
- **Surface spécifique :** Une surface spécifique plus grande favorise une meilleure adsorption [68].

- **Porosité** : La porosité est liée à la distribution de la taille des pores et reflète la structure interne des adsorbants microporeux. Pour les composés où les interactions soluté-charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'impact sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon [69].
- **Polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, Phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, etc.) [70].
- **Solubilité de l'adsorbat** : Les constantes d'adsorption augmentent quand la solubilité du composé diminue. Et aussi l'existence de certains nombres de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique. [71].
- **Structure de l'adsorbant** : L'adsorption augmente avec la diminution de la taille des particules et des dimensions des pores de l'adsorbant. Toutefois, si le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules, l'adsorption sera négative, même avec une grande affinité de surface. La distribution des tailles des pores est essentielle pour la cinétique du processus d'adsorption [72].
- **Nature de l'adsorbat** : Une bonne adsorption nécessite une affinité entre le solide et le soluté. En général, les solides polaires adsorbent mieux les corps polaires, et les solides non polaires adsorbent mieux les substances non polaires [73].

### I.3.7. Facteurs caractérisant l'adsorbat

L'adsorption est également influencée par la structure chimique des substances dissoutes. L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption peut être résumé par les règles suivantes [74, 75] :

- Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Une plus grande solubilité entraîne une adsorption plus faible.
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou un adsorbant polaire.
- En général, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé.

### I.3.8. Utilisations industrielles de l'adsorption

L'adsorption est une technique largement utilisée dans diverses industries pour séparer, purifier, et traiter des gaz et des liquides. Voici un aperçu des principales applications industrielles de l'adsorption, classées en deux catégories : les séparations gazeuses et les séparations liquides.

**1- Séparations gazeuses :** La principale opération de ce type est la déshumidification d'odeurs de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

**2- Séparations liquides :** Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers, et le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures [76].

### I.4. Utilisation industrielle du chrome

L'utilisation du chromate et du bichromate trouve de nombreuses applications industrielles, notamment dans le textile, la galvanoplastie, le tannage du cuir, la conservation du ciment, les peintures, les pigments et les industries métallurgiques [77]. Ci-dessous, nous présentons brièvement quelques résultats de certaines études sur l'adsorption du chrome hexavalent sur différents supports :

- Bakhti et Ouali [78] ont examiné les possibilités de fixation des ions chromate sur une hydrotalcite de synthèse ( $Mg-Al-CO_3$ ) et sur son produit de calcination à 550 °C.
- Rajesh et al. [79] ont développé une nouvelle approche pour l'extraction en phase solide du chrome (VI) basée sur l'adsorption de son complexe diphenylcarbazine sur une montmorillonite activée par acide sur une colonne de gel de silice (AAM).
- Akar et al. [80] ont réalisé une étude sur le potentiel d'adsorption du Cr(VI) par de la montmorillonite turque (région de Mihaliççık).
- Zhao et al. [81] ont étudié le mécanisme d'élimination du chrome hexavalent Cr (VI) par l'argile naturelle d'Akadama.
- Hyder et al. [82] ont optimisé l'adsorption du chrome hexavalent Cr(VI) sur le charbon d'os.
- Elavarasan et al. [83] ont examiné la convenance de la poudre de chondrus crispus comme adsorbant pour le déplacement des ions de chrome.

- Jaiswal et al. [84] ont synthétisé des doubles hydroxydes lamellaires (LDHs) avec  $\text{Co/Bi} = 3$  par la méthode d'hydrolyse de l'urée.
- Elangovan et al. [85] ont étudié l'enlèvement du chrome de l'eau souterraine en utilisant des feuilles de neem comme adsorbant.
- Mekonnen et al. [86] ont utilisé les biomasses disponibles localement comme adsorbants pour le déplacement du  $\text{Cr(VI)}$ , notamment des graines de noyau d'avocat (AKS), du procréa de Jupiers (JPS) et des peaux de papaye (PP).

### **I.5. Conclusion**

En somme, ces études mettent en lumière la nécessité de poursuivre la recherche pour élaborer des solutions de traitement des eaux usées plus performantes, économiques et respectueuses de l'environnement pour éliminer le chrome hexavalent et d'autres polluants industriels. Elles soulignent également l'importance de développer des approches novatrices et durables en exploitant les matériaux localement disponibles et les propriétés d'adsorption spécifiques des différents supports.

En outre, l'optimisation des conditions opératoires telles que le pH, la concentration de chrome et la hauteur du lit apparaît comme cruciale pour accroître l'efficacité du processus d'adsorption.



**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Toi Bissang, B.; Aragón-Barroso, A.J.; Baba, G.; González-López, J.; Osorio, F., "Integrated Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risks in Waters from a Former Iron Mining Site: A Case Study of the Canton of Bangeli, Togo," *Water*, 16 (2024), 471, <https://doi.org/10.3390/w16030471>.
- [2] Bouwèdè Toi Bissang, Antonio J. Aragón-Barroso, Gnon Baba, Jesús González-López, Francisco Osorio.
- [3] D. Park, Y.S. Yun, J.M. Park, "Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp.," *Chemosphere* 60 (2005) 1356-1364.
- [4] Ikhlass MARZOUK TRIFI, "Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée," Thèse de Doctorat, Université Paris, France, 2012.
- [5] Liebaert, P., "Les enjeux pour le groupe Delachaux de son approvisionnement en chrome," *Annales des Mines - Responsabilité et environnement*, 82 (2016), 81-85.
- [6] Lahkale, R., Sadik, R., Sabbar, E., "Elimination du chrome trivalent d'un rejet de tannerie par un hydroxyde double lamellaire calciné," *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (2014), 2403-2408.
- [7] Chiffolleau, J. F., "Le Chrome en milieu marin," *Ifremer*, 8 (1994), France.
- [8] Mishra, S., Bharagava, R. N., "Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies," *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34 (2016), 1-32.
- [9] Baetjer, A., Birmingham, J., Enterline, P. E., Mertz, W., Pierce, J., "Chromium," *National Academy of Sciences*, 1974, p. 4.
- [10] Avudainayagam, S., Megharaj, M., Owens, G., Kookana, R. S., Chittleborough, D., Naidu, R., "Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites," *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer New York, 2003, 53-91.
- [11] Pechova, A., Pavlata, L., "Chromium as an essential nutrient: a review," *Veterinarni Medicina-Praha*, 52 (2007), 1.
- [12] Rouibah, D., Hafsaoui, S., "Evaluation de l'effet de quelques paramètres sur l'élimination du chrome hexavalent par *Bacillus megaterium*," Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Benyahia- Jijel, Algérie, 2017.

[13] <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2019spl>.

[14] Kumar, V., Dwivedi, S.K., "A review on accessible techniques for removal of hexavalent Chromium and divalent Nickel from industrial wastewater: Recent research and future outlook," *Journal of Cleaner Production*, 295 (2021), 126229.

[15] Dima, J. B., Ferrari, M. A., Zaritzky, Y. N. E., "Statistical Modelling of Fixed-Bed Columns for Heavy Metal Adsorption," 14e congrès interaméricain sur l'informatique appliquée à l'industrie des procédés, Université catholique du Lima, Pérou, 2019, ISBN: 978-612-48025-3-9.

[16] Chatzimichailidou, S., Xanthopoulou, M., Tolkou, A.K., Katsoyiannis, I.A., "Biochar Derived from Rice by-Products for Arsenic and Chromium Removal by Adsorption: A Review," *J. Compos. Sci.*, 7 (2023), 59, <https://doi.org/10.3390/jcs7020059>.

[17] Solis Ceballos, A., "Study of starch-graft-itaconic acid hydrogels in the batch adsorption of trivalent chromium Cr(III) and hexavalent chromium Cr(VI)," Thèse de Doctorat, McGill Université de Montreal, Canada, 2023.

[18] Irshad, M. A., Sattar, S., Nawaz, R., Al-Hussain, S. A., Rizwan, M., Bukhari, A., Waseem, M., Irfan, A., Inam, A., Zaki, M. E. A., "Enhancing chromium removal and recovery from industrial wastewater using sustainable and efficient nanomaterial: A review," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 263 (2023), 115231.

[19] Sarker, S. S., Akter, T., Parveen, S., Uddin, M. T., Mondal, A. K., Sujana, S. M. A., "Microalgae-based green approach for effective chromium removal from tannery effluent: A review," *Arabian Journal of Chemistry*, 16 (2023), 105085.

[20] Giraldo, L., Erto, A., Moreno-Pirajan, J. C., "Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization," *Adsorption*, 19 (2013), 465–474.

[21] Auta, M., Hameed, B. H., "Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, 237 (2014), 352-361.

[22] Kebir, M., Tahraoui, H., Chabani, M., Trari, M., Noureddine, N., Assadi, A. A., Amrane, A., Hamadi, N. B., Khezami, L., "Water Cleaning by a Continuous Fixed-Bed Column for Cr(VI) Eco-Adsorption with Green Adsorbent-Based Biomass: An Experimental Modeling Study," *Processes*, 11 (2023), 363, <https://doi.org/10.3390/pr11020363>.

- [23] S. Tunali, I. Kiran, T. Akar, "Chromium Cr (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass," *Minerals Engineering* 18 (2005) 681-689.
- [24] Swiatkowski, A., Pakula, M., Biniak, S., Walczyk, M., "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions," *Carbon*, 42 (2004), 3057–3069, Elsevier, doi:10.1016/j.carbon.2004.06.043.
- [25] Bouziane, N., "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre," Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2007.
- [26] Ayral, C., "Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif," Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2009.
- [27] Lautrette, S., "Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation, Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides," Thèse de Doctorat, Université de Limoge, France, 2004.
- [28] Fripiat, J., Chaussidon, J., Jelli, A., "Chimie physique des phénomènes de surface, Application aux oxydes et aux silicates," Livre, 1ère édition ; Masson et cie, Paris, 1971.
- [29] Koller, E., "Aide-mémoire Génie chimique," 2ème Edition, DUNOD, p. 364-366, Avril 2005.
- [30] Park, B.Y., "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution," *Water Research*, 36 (2000), 350-355.
- [31] An, H.K., Park, B.Y., Kim, D.S., "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution," *Water Research*, 35 (2001), 3551-3556.
- [32] Rusch, B., "Etude spectroscopique en condition hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution," Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, NANCY 1, France, 2010.
- [33] Barakat, M.A., "New Trends in removing heavy metals from industrial wastewater," *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (2011), 361-377.
- [34] Demiral, H., Güngör, C., "Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse," *Journal of Cleaner Production*, 124 (2016), 103-113.

- [35] E. Worch, "Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes, and Modeling," Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, Institute of Water Chemistry, Germany, 2012. E-ISBN 978-3-11-024023-8.
- [36] F. Çeçen, B. Aktaş., "Activated carbon in water and wastewater treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment," Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2011.
- [37] I. Merzouk Trifi, "Etude de l'élimination de chrome(VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée," Thèse de Doctorat, Université Paris-est Créteil ICMPE, 2012.
- [38] J. De Laat, "Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grains. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation," Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 1988.
- [39] M.M. Rao, A. Ramesh, G.P.C. Rao, K. Seshaiyah, "Removal of Copper and Cadmium from the Aqueous Solutions by Activated Carbon Derived from Ceiba pentandra Hulls," *Journal of Hazardous Materials*, 129 (2006) 123-129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.018>.
- [40] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," *Carbon* 37 (1999) 1215–1221.
- [41] E. Mazzi, "Effectiveness of some low-cost sorbents for treating mixtures of heavy metals in runoff from the first major storm event after the extended dry period," CHBE 465, Aquatic Design and Rehabilitation, UBC Social Ecological Economic Development Studies (SEEDS) Student Report, University of British Columbia, Vancouver, BC, 2002.
- [42] G. Huamán Pino, L. Maria Souza de Mesquita, M. Leonardo Torem, G. Adolfo Saavedra Pinto, "Biosorption of cadmium by green coconut shell powder," *Minerals Engineering*, 19 (2004) 380–387.
- [43] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, "Biosorption of heavy metals," *Res. J. Chem. Environ.* Vol.7 (4) Dec. (2003).
- [44] S. Marsteau, "Adsorption, Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail-ED 4263," INRS, Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. <http://www.inrs.fr/>, 2015.

[45] Suez Water Handbook, "Principaux adsorbants," <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/adsorption/principaux-adsorbants>.

[46] O. Khelifi, "Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration," Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, 2018.

[47] G. Grévillet, "Traitement d'air chargé en composants organiques volatils par adsorption sur solides microporeux," CNRS, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS - ENSIC, 1 mars 2004, Nancy, France.

<https://www.studocu.com/row/document/universite-des-sciences-et-de-la-technologie/doran-mohamed-boudiaf/chimie-organique/traitement-dair/55652068>.

[48] K. Bellir, "Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges," Thèse, Université Mentouri Constantine, 2002.

[49] E.L. Slejko and M. Dekker, "Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application," Ed. M. Dekker, New York, 1985.

[50] F. Benamraoui, "Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture," Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas Setif-1, Sétif, Algérie, 2014.

[51] P. Velmurugan, V. Rathinakumar, G. Dhinakaran, "Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent," International Journal of Environmental Sciences, 1 (7) 2011, p. 1492-1503.

[52] N. Bougdah, "Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur le Bentonite," Mémoire de Magister, 2007.

[53] R.S. Bai, T.E. Abraham, "Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*," Water Research 36 (2002) 1224-1236.

[54] P.X. Sheng, Y.P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms," Journal of Colloid and Interface Science 275 (2005) 131-141.

- [55] K.D. Belaid, S. Kacha, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois," *Revue des Sciences de l'eau, Journal of Water Science*, 24 (2) 2011, p. 131-144. DOI: <https://doi.org/10.7202/1006107ar>.
- [56] C. Djelloul, "Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles," Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2014.
- [57] E. Errais, "Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques," Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 2011.
- [58] C. Cardot, "Les traitements de l'eau : procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus," Edition Ellipses, 1999.
- [59] F. Bouchemal, S. Achour, "Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain," *LARHYSS Journal*, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.
- [60] N. Ladjal, "Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques," Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf, M'sila, Algérie, 2013.
- [61] N. Azri, "Etude des caractéristiques physico-chimiques de charbon (brute et active) et l'application d'adsorption," Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2019.
- [62] S. Ziad, "Effet des paramètres physico-chimiques sur l'élimination de la substance humique par le charbon actif," Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019.
- [63] H. Boulkrah, "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants," Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie, 2008.
- [64] O. Selmani, "Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium," Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma, Khemis Miliana, Algérie, 2018.
- [65] A. Azzouz, "Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants," Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, 2011.
- [66] S. Zen, "Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie," Thèse de Doctorat, Université 8.

- [67] C.P. Huang, M.H. Wu, "The removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon," *Water Research* 11 (1997) 673-679.
- [68] R.P. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y.F. Wang, F.L. Xie, J.M. Cheng, M.S. Tang, "Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves," *Desalination* 245 (2009) 284-297.
- [69] R.P. Han, L.N. Zou, X. Zhao, Y.F. Xu, F. Xu, Y.L. Li, Y. Wang, "Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column," *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) 123-131.
- [70] S. Kundu, S.S. Kavalakatt, A. Pal, S.K. Ghosh, M. Mandal, T. Pal, "Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study," *Water Research* 38 (2004) 3780-3790.
- [71] Z. Aksu, F. Gonen, "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves," *Process Biochemistry* 39 (2004) 599-613.
- [72] Md.T. Uddin, Md. Rukanuzzaman, Md. M.R. Khan, Md. A. Islam, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study," *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3443-3450.
- [73] E. Oguz, M. Ersoy, "Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and neural network modelling," *Chemical Engineering Journal* 164 (2010) 56-62.
- [74] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dundar, "Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies," *Journal of Hazardous Materials*, B138 (2006), 142–151.
- [75] H. Uzun, Y.K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici, O.F. Algur, "Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris* L.," *Bioresource Technology* 85 (2002) 155-158.
- [76] D. Park, Y.S. Yun, J.M. Park, "Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics," *Process Biochemistry* 40 (2005) 2559-2565.
- [77] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, "Etude de la biosorption du chrome par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile," *Rev. Sci. Eau, Journal of Water* 21(4) (2008) 441-449. DOI: <https://doi.org/10.7202/019166ar>.

- [78] A. Bakhti, M.S. Ouali, "Sorption of chromate ions on a calcined synthetic hydrotalcite". *Water Quality Research Journal of Canada* 40(2) (2005) 177-183.
- [79] N. Rajesh, R.K. Jalan, P. Hotwany, J. Hazard. *Mater.*, 150 (2008) 723–727.
- [80] S.T. Akar, A.S. Özcan, T. Akar, A. Özcan, Z. Kaynak, "Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste," *Desalination* 249(2) (2009).
- [81] Y. Zhao, S. Yang, D. Ding, J. Chen, Y. Yang, Z. Lei, F. Chuanping, Z. Zhenya, "Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay," *Journal of Colloid and Interface Science* 395 (2013) 198–204.
- [82] A.H.M. G. Hyder, S.A. Begum, N.O. Egiebor, "Adsorption Isotherm and Kinetic Studies of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution onto Bone Char," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2) (2015) 1329-1336.
- [83] A. Elavarasan, V. Nandhakumar, B. Ravi, "Equilibrium and kinetic studies of adsorption system of chromium ions from aqueous solution using chondruscrispus activated carbon," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7(4) (2015) 992-999.
- [84] A. Jaiswal, R. Mani, S. Banerjee, R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, "Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium (VI) from aqueous solution: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies," *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015) 52-61.
- [85] S. Elangovan, J.B. Sortais, M. Beller, C. Darcel, "Iron-Catalyzed  $\alpha$ -Alkylation of Ketones with Alcohols," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 48, (2015) 14483-14486. DOI: 10.1002/anie.201506698.
- [86] E. Mekonnen, M. Yitbarek, T.R. Soreta, "Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr (VI) onto Some Selected Local Adsorbents," *South African Journal of Chemistry* 68 (2015) 45-52.





**CHAPITRE II**  
**MATERIELS & METHODES**

*Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du chrome hexavalent.*

## **II.1. Méthodologies de Préparation et de Caractérisation de l'Adsorbant**

### **II.1.1. Généralités sur le ciste**

Le ciste, de la famille des Cistacées, est un arbuste au feuillage persistant, à la forme buissonnante, assez compacte et évasée, qui s'épanouit particulièrement bien dans les sols rocailloux ou rocheux du bassin méditerranéen d'où il est originaire. Il aime donc le climat chaud, ne craint pas la sécheresse mais résiste assez peu au froid en dessous de -5 °C voire -10 °C. Il pousse également à l'état sauvage dans la garrigue et le maquis, ce qui constitue un atout notamment lorsque des incendies ravagent des secteurs, puisque le ciste est pyrophyte, c'est-à-dire qu'il se régénère et repousse après un incendie. Les feuilles sont opposées, entières, oblongues à lancéolées, mesurant jusqu'à 10 cm de long, avec un bord ondulé et une texture collante, de couleur vert foncé à gris-vert selon les espèces [1].



*Figure II.1 : Le ciste [2].*

### **II.1.2. Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant »**

Après la cueillette du ciste en avril 2023 dans la forêt d'Errich, située dans la wilaya de Bouira, l'échantillon a été lavé afin d'éliminer la poussière et toutes les particules étrangères. Ensuite, il a été séché dans une étuve ventilée à 45 °C pendant trois jours. Cette étape est très importante

et vise à réduire la teneur en eau afin de neutraliser les activités bactériennes et fongiques, permettant ainsi une conservation des produits alimentaires sur une longue durée.

Après le séchage, l'échantillon a été finement broyé dans un broyeur électrique afin d'obtenir une poudre homogène (figure II.3), puis conservé dans une boîte hermétique. La poudre a été utilisée sans aucun traitement préliminaire.



*Figure II.2 : Région de récolte de la plante « ciste ».*



*Figure II.3 : Poudre de ciste après broyage.*

### **II.1.3. Caractérisation de la poudre de ciste**

#### **II.1.3.1. Caractérisation par IRTF**

Le spectre IRTF de la poudre de ciste a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S. La plage balayée est

de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette analyse a été réalisée au sein du laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université de Bouira.



*Figure II.4 : Spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S ».*

### II.1.3.2. Point de charge nulle $\text{pH}_{\text{pcz}}$

Le pH du Point de Charge Zéro ou  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , correspond à la valeur de  $\text{pH}$  pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Une méthode simple et rapide pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  est la méthode de dérivé du  $\text{pH}$  [3,4]. Elle consiste à placer 50 mL d'eau distillée dans des flacons fermés et à ajuster le pH de chacun (entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). A chaque solution de  $\text{pH}$  ajusté, des quantités de 0,250 g de poudre de ciste ont été ajoutées. Les suspensions doivent être laissées s'équilibrer pendant 48 heures à température ambiante afin de déterminer le  $\text{pH}_{\text{final}}$ . Le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  est le point où la courbe du pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ .



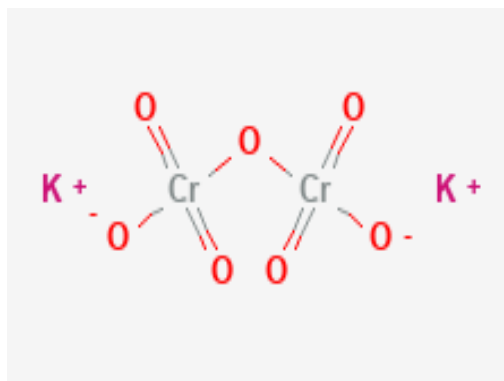
*Figure II.5 : Ensemble des solutions préparées pour la détermination du  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ .*

## II.2. Généralités sur l'adsorbat

Le dichromate de potassium, se présentant sous forme de cristaux rouge orangé, est un composé chimique largement utilisé dans divers secteurs industriels. Sa solubilité dans l'eau et sa densité supérieure à celle de l'eau en font un ingrédient pratique pour de nombreuses applications. En tant que sel de potassium, il agit comme un agent oxydant et peut également présenter des propriétés allergènes et sensibilisantes en raison de la présence de dichromate [5]. Ses utilisations sont multiples [6,7] : il est employé dans le tannage du cuir, comme inhibiteur de corrosion, dans la fabrication d'encre, de pigments et de teintures, ainsi que comme agent de blanchiment pour les cires et les graisses. De plus, il trouve des applications dans les processus de photolithographie et d'imprimerie, dans la composition de batteries électriques, et même dans des contextes pyrotechniques. Son utilisation polyvalente en fait un composé chimique d'importance industrielle significative.

**Tableau II.1.** Propriétés chimiques et physiques du chrome [8].

Propriété	Valeur
Etat ordinaire	Solide
Oxyde	Acide
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996
Electronégative de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm <sup>-3</sup> 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 <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Électron par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr <sup>3+</sup> /Cr)



**Figure II.6.** Structure chimique de  $K_2Cr_2O_7$  [9].

Pour préparer la solution mère de chrome à une concentration de 1000 ppm, plusieurs étapes méthodiques ont été suivies avec rigueur. Tout d'abord, une quantité de 2,82875 g de bichromate de potassium a été pesée, correspondant à la masse nécessaire pour obtenir la concentration souhaitée. Ensuite, le dichromate de potassium a été dissous dans de l'eau distillée, et le volume de la solution a été ajusté à un litre. Après vérification de la concentration, la solution a été stockée dans un récipient étiqueté à la température ambiante. Il est essentiel de prendre des précautions de sécurité lors de la manipulation de solutions de chrome en raison de leur toxicité et de leur potentiel corrosif.



**Figure II.7 :** Solution de  $K_2Cr_2O_7$  à 1000 ppm.

### II.3. Méthodes d'analyse et techniques de mesure

Dans les eaux de surface et les eaux potables, la répartition du chrome sous ses différentes valences demeure encore partiellement comprise. Selon les contraintes techniques, les exigences réglementaires ou les risques toxicologiques, il convient de sélectionner la méthode d'analyse la mieux adaptée à la problématique envisagée. Plusieurs techniques ont été employées pour quantifier le chrome hexavalent. A titre illustratif, nous pouvons mentionner :

- Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazide (colorimétrie).
- Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption à flamme.
- Méthode de dosage par émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP).
- Méthode de dosage par voltamétrie.
- Méthode de dosage par spectrométrie de fluorescence X.
- Méthode de dosage par couplage d'un générateur inductif de plasma et d'une spectrométrie de masse (ICP-SM).
- Méthode de dosage par chromatographie ionique.
- Méthode de dosage par électrophorèse capillaire.

Certaines de ces techniques peuvent permettre de distinguer entre les différents états d'oxydation du chrome, comme c'est le cas de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire [9-11] et de la voltamétrie [12,13]. Les autres techniques ne permettent que de mesurer la concentration totale du chrome, telles que la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme [14-16], la spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphite [17], et la spectrométrie de masse - plasma à couplage inductif (ICP-SM) [18].

#### II.3.1. Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazide (Colorimétrie)

La méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazide est une technique couramment utilisée pour quantifier le chrome hexavalent dans les solutions. Elle repose sur la réaction entre le 1,5-diphénylcarbazide et le chrome hexavalent, formant un complexe coloré. La mesure de l'absorbance de ce complexe à une longueur d'onde spécifique permet de déterminer la concentration de chrome hexavalent dans la solution.

### II.3.1.1. Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible

Le spectre dans l'UV-visible est une représentation graphique des variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. Cette courbe illustre l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. Les pics d'absorption, représentés par  $\lambda_{\max}$ , correspondent à la longueur d'onde des radiations, généralement entre 190 nm et 800 nm, dont l'énergie provoque la transition électronique [19,20].

La longueur du trajet d'absorption, notée  $l$ , est définie en centimètres. Dans la plage de linéarité de la courbe d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), la loi de Beer-Lambert peut être exprimée théoriquement par la relation suivante :

$$A = \varepsilon l C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$A$  : densité optique, nombre sans dimension ;

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

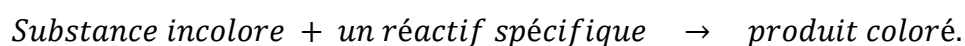
$l$  : longueur de la cuve, dans notre cas  $l = 1 \text{ cm}$  ;

$C$  : concentration de l'espèce à doser.

L'application de la loi de Beer-Lambert pour le dosage de substances peut être réalisée selon deux approches distinctes, dépendant des caractéristiques de la substance à analyser.

Dans le premier cas, si la substance présente un pic d'absorption caractéristique dans le spectre UV/Visible, il est possible d'effectuer un dosage direct en mesurant l'absorbance de la solution à cette longueur d'onde spécifique.

En revanche, dans le deuxième cas où la substance à doser ne montre pas de pic d'absorption distinctif, une réaction chimique peut être nécessaire pour transformer le composé à doser en une substance colorée. Ce processus permet ensuite de réaliser un dosage indirect en mesurant l'absorbance de la solution colorée obtenue après la réaction [5].



Ces deux approches offrent des méthodes efficaces pour déterminer la concentration des substances à analyser, en fonction de leurs propriétés spectroscopiques, et constituent des outils précieux dans les domaines de la chimie analytique et de l'analyse quantitative.



### II.3.1.2. Méthode 7196A

La méthode 7196A, recommandée par le Bureau des États-Unis de la Recherche et de l'Environnement et révisée par l'EPA en juillet 1992, est utilisée pour évaluer la concentration de chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les échantillons d'eau et de sol. Elle repose sur la réaction du chrome hexavalent avec le 1,5-diphénylcarbazide en solution, suivie d'une mesure de l'absorbance à 540 nm à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Cette méthode est également applicable aux effluents domestiques et industriels [21].

Les solutions de prélèvements contenant du bichromate, avec du  $\text{Cr}^{6+}$  résultant de l'adsorption en colonne, sont généralement incolores et ne présentent pas d'absorbance mesurable dans le spectre visible. C'est pourquoi il est nécessaire de complexer le chrome hexavalent avec un réactif spécifique, le 1,5-diphénylcarbazide, pour permettre sa détection par spectrophotométrie visible [22].

## II.4. Les agents oxydants du chrome

L'utilisation d'agents complexants peut s'avérer être un outil précieux pour séparer le chrome trivalent du chrome hexavalent. Parmi les agents chélateurs les plus couramment utilisés, on trouve le 1,5-diphénylcarbazide (DPC), l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA), l'acide 2,6-pyridinedicarboxylique (PDCA), l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique (DCTA) et la 2-hydroxybenzaldiminoglycine (HBIG) [23].

Certains de ces agents peuvent former un complexe avec le Cr(III), tandis que d'autres peuvent former un complexe avec le Cr(VI) après oxydation de l'agent organique.

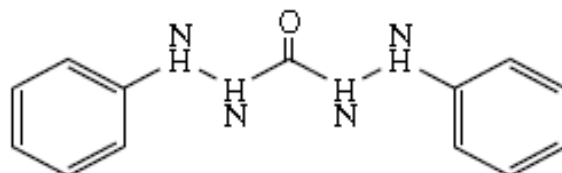
### II.4.1. Le 1,5-diphénylcarbazide (DPC)

Le DPC est un substrat chromogène largement utilisé pour l'analyse colorimétrique du Cr(VI). Dans le système DPC, aucun nanozyme n'est nécessaire, car le Cr(VI) peut agir simultanément en tant que catalyseur et cible. Le Cr(VI) est réduit en Cr(III) tandis que le DPC est oxydé en 1,5-diphénacarbacone (DPCO), entraînant un changement de couleur observable [24].

Étant à peine soluble dans l'eau, le DPC présente une interaction hydrophobe significative avec l'échangeur de cations. Cela est crucial pour générer une zone de concentration localement élevée dans la colonne, favorisant ainsi la réaction Cr(III)-DPC.

### II.4.1.1. Principe

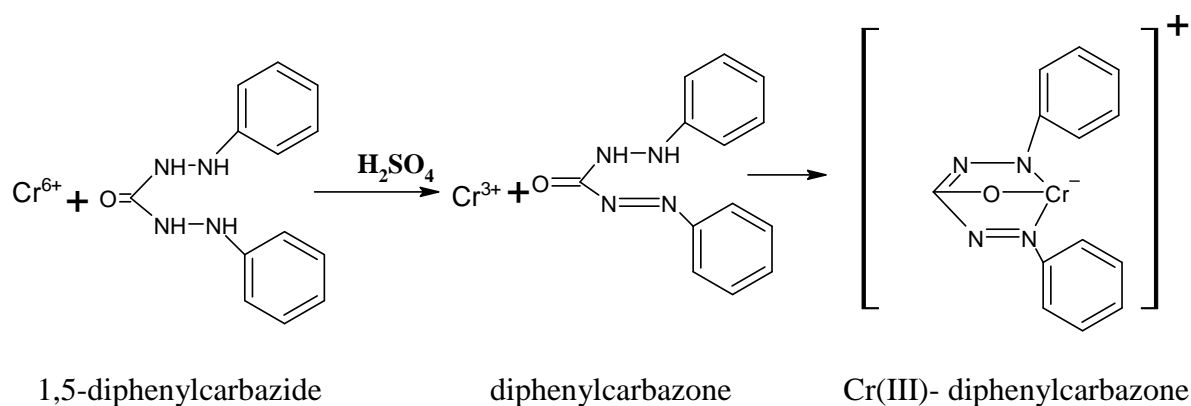
En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit avec le 1,5-diphénylcarbazide (DPC) (de formule chimique :  $C(NH)_4O(C_6H_6)_2$ ). Cette réaction conduit à la formation du sel complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux ( $Cr(III)$ ) [25].



*Figure II.8 : Structure chimique du 1,5-Diphénylcarbazide.*

### II.4.1.2. Réaction de complexation du chrome hexavalent par le 1,5-diphénylcarbazide (DPC)

En milieu acide, le  $Cr(VI)$  oxyde le DPC en 1,5-diphénylcarbazone (DPCO), formant ainsi un complexe violet  $Cr(III)$ -diphénylcarbazone qui peut être détecté par spectroscopie UV-Vis à 540 nm [26-28]. La réaction est illustrée à la figure II.9 :



*Figure II.9 : Réaction de complexation du chrome hexavalent par le DPC.*

### II.4.1.3. Préparation de la solution d'acide 1,5-diphénylcarbazide (DPC)

Une quantité de 0,2 g de 1,5-diphénylcarbazide chimiquement pur est dissoute dans 100 mL d'alcool éthylique à 95 °C. Ensuite, un volume de 400 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration  $176 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (100 mL d'acide sulfurique dans 1 L d'eau distillée) est ajouté. La solution ainsi préparée est conservée au réfrigérateur dans un flacon teinté, et elle reste stable pendant environ un mois [29].

## II.5. Courbe d'étalonnage

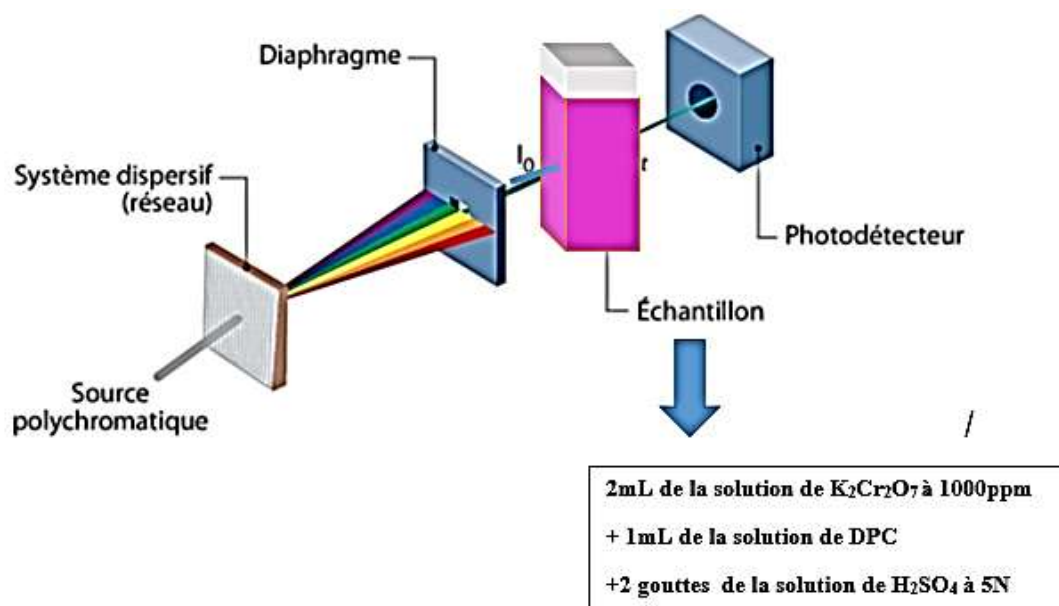
Pour établir la courbe d'étalonnage, une gamme de concentrations allant de 1 à 10 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI) est utilisée. La droite d'étalonnage représente l'absorbance en fonction de la concentration (Figure II.12). Dans une série de fioles jaugées de 10 mL<sup>-1</sup>, bouchées à l'émeri et numérotées, les étapes suivantes sont réalisées en agitant après chaque addition :

*Tableau II.2 : Mode opératoire du dosage par DPC*

Fiolle N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solution de chrome à 10 ppm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eau distillée (mL)	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
1,5-diphénylcarbazide (mL)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
L'acide sulfurique à 5 N (goutte)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Après avoir homogénéisé les échantillons, nous les laissons reposer pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Ensuite, nous effectuons les lectures au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 540 nm. Chaque essai est répété trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

Le protocole suivi pour doser le chrome (VI) dans la phase aqueuse est celui adopté par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec [30].





*Figure II.10 : Schéma du protocole de complexation adopté.*

Dans cette étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque « 1800 SHIMADZU » (Figure II.11).



*Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux de modèle « 1800 SHIMADZU ».*

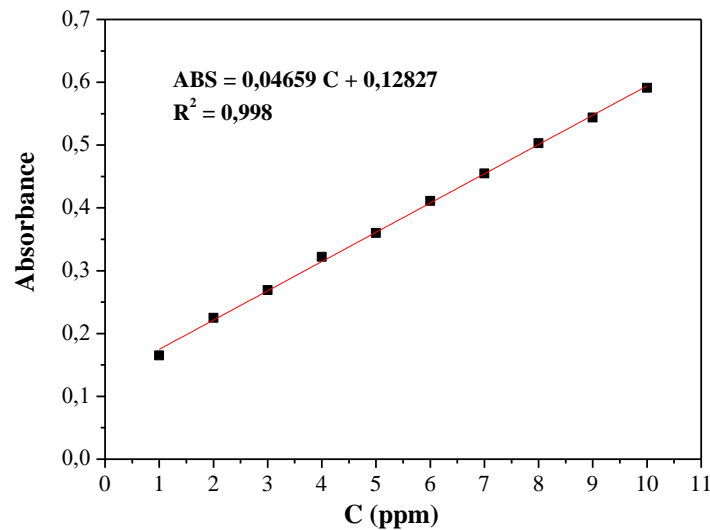
A partir des absorbances moyennes ainsi obtenues, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (Figure II.12). Par ailleurs, nous avons vérifié que l'absorbance à 540 nm varie de manière linéaire avec la concentration du chrome (VI).

$$C_f = C_0 \times F \quad (\text{II.2})$$

$C_f$  : concentration final en Cr(VI) de l'échantillon,

$C_0$  : concentration en Cr(VI) tirée à partir de la courbe d'étalonnage,

$F$  : facteur de dilution



*Figure II.12 : Courbe d'étalonnage du chrome (VI).*

## II.6. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Nous avons auparavant abordé le phénomène d'adsorption, mais les données relatives aux équilibres d'adsorption ne suffisent pas à sélectionner un solide adsorbant pour une séparation spécifique. En effet, les molécules d'adsorbat ne se contentent pas simplement de se fixer sur le solide ; elles se déplacent également, ne serait-ce que pour atteindre un site d'adsorption libre.

L'objectif de cette section est donc de décrire les différents phénomènes impliqués dans le transfert de matière dans un milieu poreux adsorbant. Ce transfert peut se produire selon divers mécanismes, en fonction de certaines propriétés physiques et géométriques du système, telles que la dimension des pores ou la concentration d'adsorbat.

Pour ce faire, des expériences en lit fixe ont été réalisées à l'aide d'une colonne en verre afin de mieux comprendre et expliquer le phénomène étudié. L'utilisation d'une colonne d'adsorption pour le traitement des eaux polluées nécessite l'étude de l'influence de divers paramètres opératoires, tels que la concentration, la hauteur du lit et le pH de l'effluent, entre autres.

### II.6.1. Mise en œuvre de la colonne à lit fixe

Un système à lit fixe a été utilisé pour étudier l'adsorption du chrome par la poudre de ciste. La percolation du chrome à travers la colonne a été contrôlée par une pompe péristaltique équipée d'un débitmètre de type LongerPump YZ1515x, BT300-2J.

Les expériences ont été menées dans une colonne en verre de 30 mm de diamètre intérieur et 50 cm de hauteur. La colonne a été remplie avec des masses de poudre de ciste variant entre 1 et 5 g, correspondant à des hauteurs allant de 1,2 à 4,9 cm.

Les deux extrémités de la colonne en verre ont été connectées avec des tuyaux en silicone. L'extrémité supérieure était utilisée pour aspirer la solution de  $K_2Cr_2O_7$  depuis un réservoir de 3000 mL, tandis que l'extrémité inférieure servait à évacuer la solution traitée. L'aspiration de la solution a été réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique équipée d'un débit réglable, ce qui permettait de maintenir un écoulement continu et contrôlé à travers la colonne.

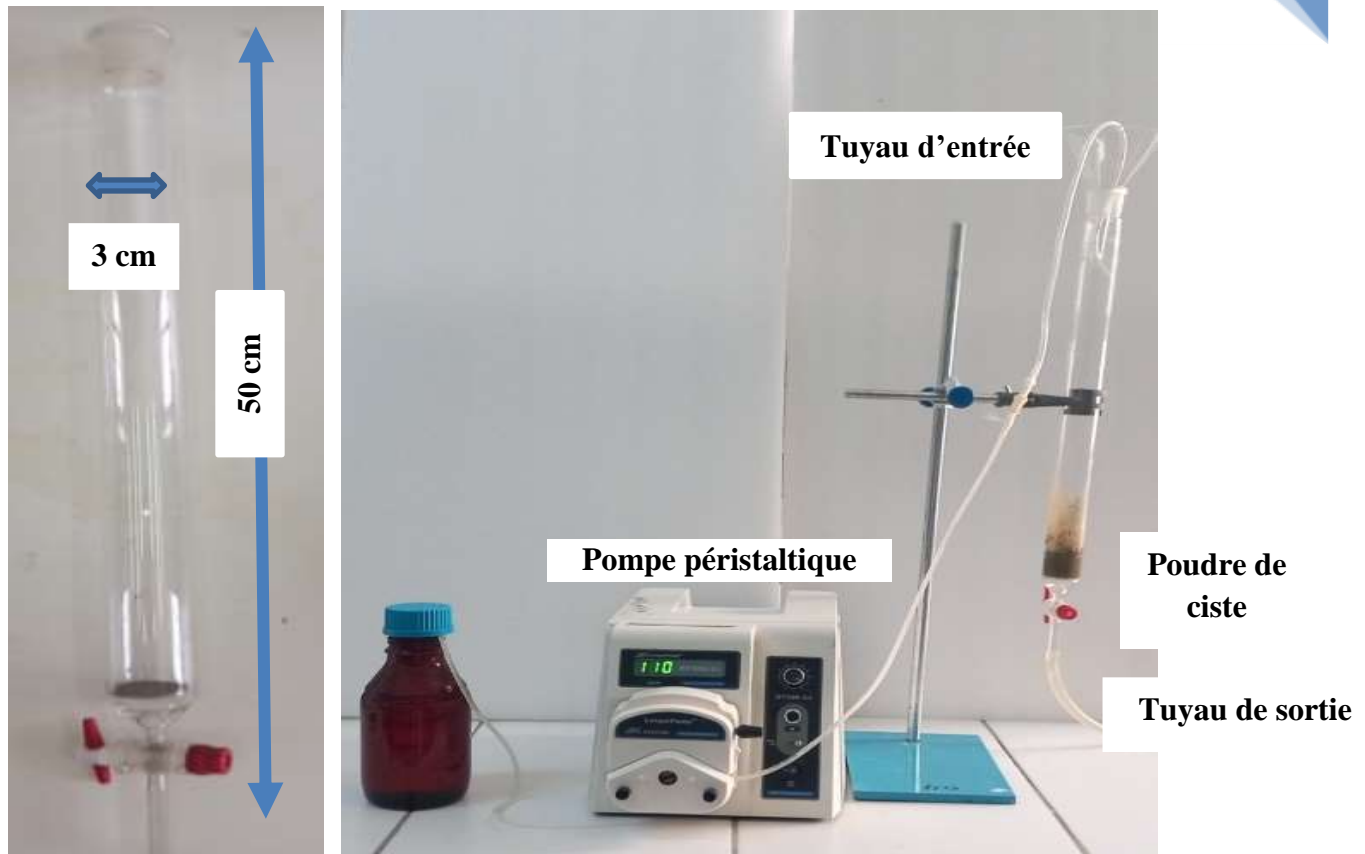
Des échantillons, appelés éluats, ont été prélevés à différents intervalles prédéfinis et collectés dans des tubes à essais. Dans chaque tube, 1 mL de la solution récupérée a été prélevé à l'aide d'une micropipette et versé dans une fiole jaugée de 10 mL. Ensuite, 0,4 mL de la solution d'acide 1,5-diphénylcarbazine a été ajouté en présence de deux gouttes d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à 5 N pour complexer le chrome. Après avoir bien homogénéisé, le mélange a été laissé au repos pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rose-violette.

Le blanc utilisé était de l'eau distillée. La mesure de la Densité Optique (DO) a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux à une longueur d'onde de 540 nm [31].



**Figure II.13 :** *L'échantillon avant et après la complexation.*

A partir des valeurs de DO mesurées à  $\lambda_{max} = 540$  nm, les concentrations résiduelles du chrome hexavalent ont été déterminées en utilisant la courbe d'étalonnage. La saturation est obtenue quand l'évolution de la concentration du chrome à la sortie de la colonne est très proche de la concentration initiale ( $C_0$ ).



*Figure II.14 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption du chrome (VI) sur la poudre de ciste.*

## II.6.2. Etude de l'adsorption du chrome hexavalent en mode continu à lit fixe

Dans cette section, nous examinons les facteurs clés susceptibles d'influencer l'adsorption continue du chrome hexavalent sur la poudre de ciste dans un lit fixe. Les paramètres étudiés incluent :

- La concentration initiale de Cr(VI) dans la solution et du temps de contact ;
- La masse de l'adsorbant, qui correspond à la hauteur du lit dans la colonne ;
- Le débit de la solution à traiter ;
- Le pH de la solution.

### II.6.2.1. Effet de la concentration initiale de chrome et du temps de contact

L'effet de la concentration initiale de chrome sur la performance de la colonne a été étudié dans une plage de concentration variant de 5 à 20 ppm, tout en maintenant constante la masse de la poudre de ciste à 1 g et une hauteur de lit de 5 cm.

### II.6.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant (La hauteur du lit fixe)

L'effet de la masse de ciste a été étudié en faisant varier la quantité d'adsorbant de 1 à 5 g, ce qui correspond à des hauteurs de lit de 1,2 cm et 4,9 cm respectivement, tout en maintenant la concentration de la solution de Cr(VI) à 10 ppm.

### II.6.2.3. Effet du pH de la solution de dichromate

Pour étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du chrome hexavalent par la poudre de ciste, une série d'expériences d'adsorption a été réalisée avec des valeurs de pH variables comprises entre 6 et 11. Pour ajuster le pH à ces valeurs, une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 M a été utilisée. Les autres paramètres sont restés constants.

### II.6.2.4. Effet du débit sur l'adsorption du chrome (VI)

Une série de trois essais a été effectuée à différents débits variables : 7,5 ml/min, 10 ml/min et 12,5 ml/min, afin de vérifier la capacité du système d'adsorption en mode continu à traiter des effluents contenant 10 mg/L de chrome (VI) initialement ajustés à un pH de 7.

## II.7. Analyse des résultats

Dans l'étude d'adsorption en mode continu dans une colonne à lit fixe, les courbes ont été exprimées par la variation des concentrations de la solution de dichromate à la sortie de la colonne en fonction du temps d'écoulement ( $C = ft$ ), lesquelles sont fréquemment utilisées pour fournir des informations sur les paramètres influençant la performance de la colonne.

### II.7.1. Calcul des quantités de Cr (VI) adsorbées

La quantité de Cr (VI) adsorbée par la poudre de ciste, est exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant (poids sec), par la relation suivante [33] :

$$q_{ad} = \frac{(C_0 - C_r)}{m} V \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$q_{ad}$  : Quantité adsorbée du chrome VI ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$C_0$  : Concentration initiale de polluant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$C_r$  : Concentration résiduelle de polluant ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),



$V$  : Volume de la solution à étudier (L),

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

### II.7.2. Taux de réduction du chrome

Le taux de réduction du chrome, noté  $R\%$ , est calculé en comparant la quantité de chrome hexavalent initial (Cr(VI)) avec celle restante après l'adsorption en utilisant la formule suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

$C_0$  : concentration initiale du Cr (VI) ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$C_T$  : concentration du Cr (VI) en temps  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$t$  : temps d'incubation.

### II.8. Conclusion

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de la méthode proposée démontre une approche à la fois simple et économique pour le traitement du polluant étudié. Comparée à d'autres méthodes, notre méthode se distingue par sa simplicité et sa rentabilité, ce qui en fait une option attrayante du point de vue environnemental et économique. La plante sélectionnée, le ciste, présente des avantages écologiques et économiques indéniables, renforçant ainsi son potentiel en tant que solution de traitement respectueuse de l'environnement.

Ce travail contribue également à mettre en valeur le potentiel des plantes sauvages dans le domaine de la dépollution. En mettant en lumière les propriétés adsorbantes du ciste pour le chrome hexavalent, nous mettons en avant une approche durable et naturelle pour répondre aux défis environnementaux actuels. En somme, cette recherche ouvre la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine de la dépollution et de la valorisation des ressources naturelles.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Jardinage Le Monde. Ciste (Cistus) : arbuste fleuri pour maquis. Available at: <https://jardinage.lemonde.fr/dossier-344-ciste-cistus-arbuste-fleuri-maquis.html>.
- [2] INPN - Muséum national d'Histoire naturelle. Cistus monspeliensis L., 1753. Available at: [https://inpn.mnhn.fr/espece/cd\\_nom/91630](https://inpn.mnhn.fr/espece/cd_nom/91630).
- [3] Cerovic, L.S., Milonjic, S.K., Todorovic, M.B., Trtanj, M.I., Pogozhev, Y.S., Blagoveschenskii, Y., Levashov, E.A. (2007). Point of zero charge of different carbides. *Colsurfs. Physicochemistry Engineering*, 297:1-6.
- [4] Vijayakumar, G., Dharmendirakumar, M., Renganathan, S., Sivanesan, S., Baskar, G., Elango, K.P. (2009). Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Perlite. *Clean - Soil, Air, Water*, 37:355-364.
- [5] PubChem (NCBI). Potassium dichromate. Available at: [Insert link to PubChem entry for Potassium dichromate].
- [6] Lewis, R.J., Sr. (2001). *Hawley's condensed chemical dictionary*, 14th ed. New York: John Wiley & Sons. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470114735>.
- [7] O'Neil, M.J., et al. (Eds.) (2013). *The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs, & biologicals*, 15th ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. Available at: <https://www.rsc.org/Merck-Index>.
- [8] Samaké, D. (2008). *Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble et de l'Université de Bamako, France, p. 35.
- [9] Mahmoud, A.E.D., Fawzy, M., Hosny, G., Obaid, A. (2021). Equilibrium, kinetic, and diffusion models of chromium(VI) removal using *Phragmites australis* and *Ziziphus spina-christi* biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18:2125–2136. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02968-7>.
- [10] Kamburova, M. (1997). Neotetrazolium Chloride - A New Analytical Reagent for Determination of Chromium. *Volume 30, Issue 2, 305-316*. <https://doi.org/10.1080/00032719708002804>.
- [11] Rajesh, N., Mishra, B.G., Pareek, P.K. (2008). Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed

adsorbent (acid activated montmorillonite–silica gel) column. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 69, Issue 2, 612-618.

[12] Grabarczyk, M., Korolczuk, M., Tyszczyk, K. (2006). Extraction and determination of hexavalent chromium in soil samples. *Anal Bioanal Chem*, 386: 357–362. DOI: 10.1007/s00216-006-0643-7.

[13] Grabarczyk, M. (2008). Protocol for Extraction and Determination of Cr(VI) in Solid Materials with a High Cr(III)/Cr(VI) Ratio Using EDDS as a Leaching Agent for Cr(VI) and a Masking Agent for Cr(III). *Journal Devoted to Fundamental and Practical*, Volume 20, Issue 17, 1857-1862.

[14] Tuzen, M., Soylak, M. (2007). *J. Hazard. Mater.*, 147:219–225.

[15] Ahmadi, S.H., Haji Shabani, A.M., Dadfarnia, S., Taei, M. (2007). On-Line Preconcentration and Speciation of Chromium by an 8-Hydroxyquinoline Microcolumn Immobilized on Surfactant-Coated Alumina and Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry. *Turkish Journal of Chemistry*, 31:191–199.

[16] Motomizu, S., Jitmanee, K., Oshima, M. (2003). On-line collection/concentration of trace metals for spectroscopic detection via use of small-sized thin solid phase (STSP) column resin reactors: Application to speciation of Cr(III) and Cr(VI). *Analytica Chimica Acta*, 499: 1–2, 149-155.

[17] Bezerra, M.A., Nogueira, A.R.A., Lemos, S., Ferreira, S.L.C. (2008). Multivariate optimization of a procedure for Cr and Coultrate determination in vegetal samples using GFAAS after cloud-point extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88(2): 131–140.

[18] Paquet, P. M. (1998). Détermination du chrome par spectrométrie d'ionisation assistée par laser. Mémoire de maîtrise. Université Laval, Québec, Canada.

[19] Benallou, B.B. (2018). Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé. Thèse de Doctorat, Université Abdel Hamid Ben Badis, Mostaganem, Algérie.

[20] Solis Ceballos, A. (2023). Study of starch-graft-itaconic acid hydrogels in the batch adsorption of trivalent chromium Cr(III) and hexavalent chromium Cr(VI). Thèse de Doctorat, McGill Université de Montreal, Canada.

- [21] Chennit, Y. (2008). Contribution au dosage et à la spéciation du chrome par spectrométrie d'absorption atomique et spectrophotomètre Ultraviolet/Visible. Mémoire de Magister, Université Houari Boumediene, Algérie.
- [22] Kihal, D. (2012). Caractérisation et valorisation des boues issues du chromage électrolytique. Mémoire de Magister, Université 8 Mai 1945 de Guelma, Algérie.
- [23] Arellano-Sánchez, M.G., Devouge-Boyer, C., Hubert-Roux, M., Afonso, C., Mignot, M. Chromium Determination in Leather and Other Matrices: A Review. Normandie University, UNIROUEN, COBRA, UMR CNRS 6014, IRCOF, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France.
- [24] Li, L., Dong, X., Chen, J., Xiao, J., Zeng, L., Huang, Z., Zou, Z. (2024). Smartphone readable three dimensional printed analytical kit for on-site detection of Cr(VI). *Microchemical Journal*, Volume 197, February, 109841.
- [25] Shekho, N.H., Abed Al-Hadi, B.A. (2018). Spectrophotometric Determination of Sulphite in Various Water Samples Via Chromium-1,5-Diphenylcarbazide Complex. *Baghdad Science Journal*, 15(2). DOI: <http://dx.doi.org/10.21123/bsj.2018.15.2.0181>.
- [26] International Organization for Standardization. (2017). ISO 17075-1:2017 [IULTCS/IUC 18-1] Leather — Chemical Determination of Chromium (VI) Content in Leather — Part 1: Colorimetric Method.
- [27] Marczenko, Z., Balcerzak, M. (2000). Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, 1st ed. Elsevier Science, Vol. 10.
- [28] Duffy, G., Maguire, I., Heery, B., Gers, P., Ducreé, J., Regan, F. (2018). ChromiSense: A Colourimetric Lab-on-a-Disc Sensor for Chromium Speciation in Water. *Talanta*, 178: 392–399. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.066>.
- [29] Trifi, I.M. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France.
- [30] Naseem, R., Tahir, S.S. (2001). Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, 35: 3982-3986.
- [31] Shanmuga Priya, V., Khaleel Basha, S., Sugantha Kumari V. (2024). Sustainable removal of hexavalent chromium using graphene oxide - Iron oxide reinforced pectin/polyvinyl alcohol magnetic gel beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 257, Part 1, 128542.

[32] Gourmand. C. (2022). Adsorption de métaux lourds par des silices Mésoporeuses fonctionnalisées par des ligands bioinspirés : de l'élaboration du matériau à son application à la dépollution de l'eau, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France.

[33] Rahman, A., Haque, A., Ghosh, S., Shinu, P., Attimarad, M. (2023). Modified Shrimp-Based Chitosan as an Emerging Adsorbent Removing Heavy Metals (Chromium, Nickel, Arsenic, and Cobalt) from Pollute, *Water Sustainability*, 15: 2431.



# **CHAPITRE III**

## **RESULTATS & DISCUSSIONS**

### III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de l'étude sur l'élimination du chrome VI par la poudre de ciste, utilisée à l'état brut sans traitement préalable. Ce polluant est connu pour sa toxicité et ses effets cancérigènes, ainsi que pour sa faible biodégradation. C'est ainsi que de nombreux chercheurs ont porté un intérêt particulier à la mise en œuvre de méthodes permettant son élimination complète ou partielle des solutions aqueuses. Comme cela a été indiqué dans le chapitre II de ce travail, l'adsorption est l'une des méthodes les plus sollicitées par excellence. On trouve dans la littérature plusieurs matériaux de natures différentes qui ont été appliqués comme adsorbants du chrome hexavalent.

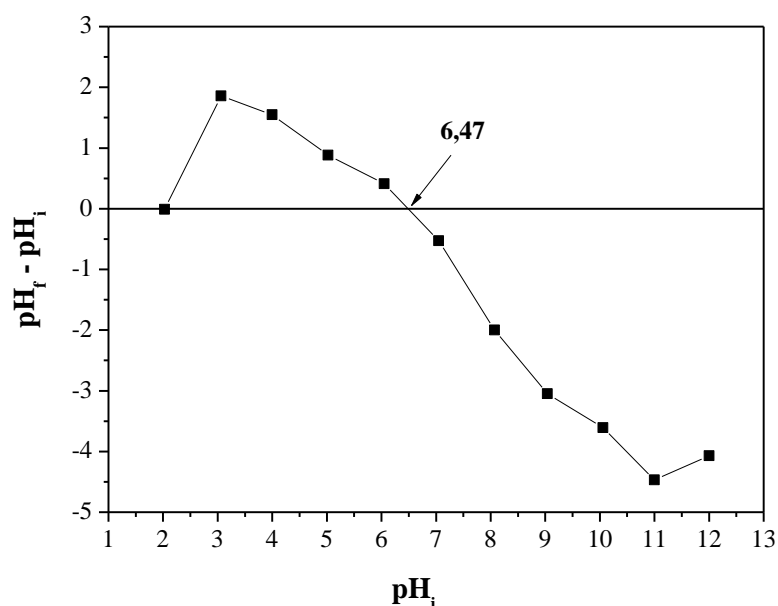
Afin d'optimiser le rendement d'élimination du chrome, plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés : le temps de contact, la concentration initiale en Cr, la masse de la poudre de ciste, le pH et le débit. La concentration résiduelle du chrome a été déterminée par la méthode de spectrophotométrie UV-Visible après complexation avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC).

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les trois modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature : le modèle cinétique du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire.

### III.2. Caractérisation de l'adsorbant

#### III.2.1. pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

Le pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ), ou le point isoélectrique, correspond à la valeur de pH pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface de l'adsorbant est nulle [1]. A un pH inférieur à  $pH_{pzc}$ , la charge de surface du matériau est globalement positive, et à un pH supérieur à  $pH_{pzc}$ , elle est négative. Ce paramètre est crucial dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque des forces électrostatiques interviennent dans les mécanismes. La figure III.1 représente la courbe portant  $\Delta pH = pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$  obtenus en présence de la poudre de ciste. Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) correspond à l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses.



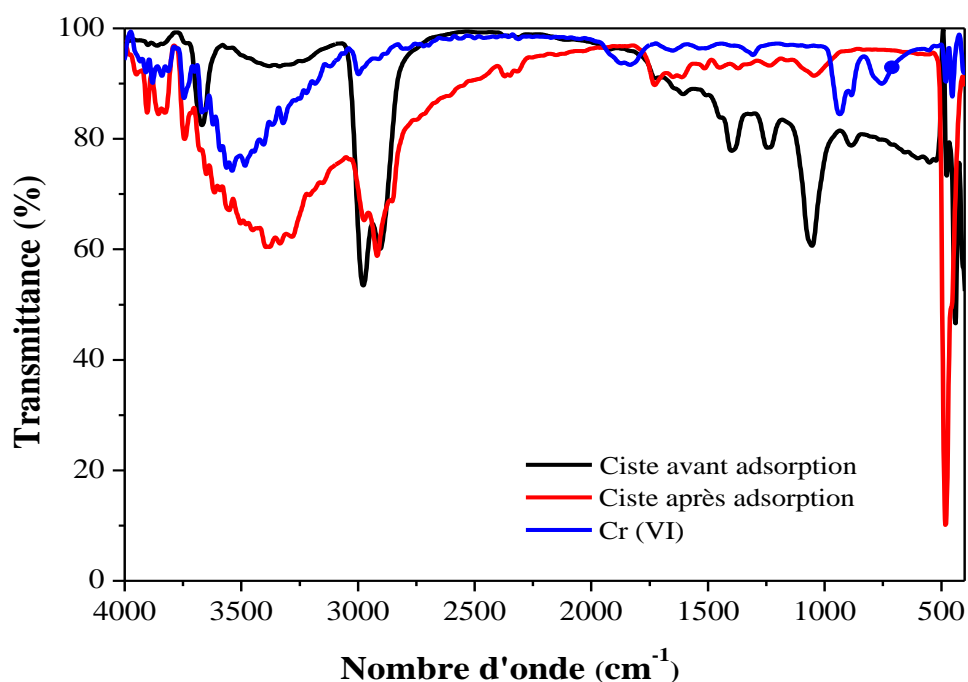
**Figure III.1.** Courbe  $pH_f - pH_i = f(pH_i)$  pour la détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) de la poudre de ciste.

D'après les résultats obtenus, nous observons que la valeur de  $pH_{pzc}$  est de 6,47. Lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$  de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface de celui-ci sont protonés en raison d'un excès de protons  $H^+$  et le support devient un échangeur anionique. En revanche, si le pH de la solution est supérieur au  $pH_{pzc}$ , les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant sont déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  dans la solution, transformant le support en échangeur cationique. Ce dernier favorise l'adsorption des colorants cationiques grâce à l'augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive du colorant [2].

### III.2.2. Caractérisation de l'adsorption par FTIR

L'analyse spectroscopique par Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR) revêt une importance capitale, permettant de mettre en évidence les groupements fonctionnels présents dans un matériau donné. La figure III.2 présente les spectres IRTF-ATR avant et après l'adsorption du chrome sur la poudre de ciste.





**Figure III.2.** Spectres IRTF-ATR de la poudre de ciste avant et après l'adsorption du Cr (VI).

Le tableau III.1, détaillant les bandes d'absorption infrarouge (IR), met en évidence les différents types de liaisons présentes dans un échantillon avant et après adsorption. Les bandes d'absorption dans la région de  $3590\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  indiquent des vibrations d'étirement des liaisons -OH, avec des variations significatives après adsorption, suggérant des interactions ou des modifications chimiques des groupes hydroxyles. Les bandes dans la région de  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des liaisons N-H des amines primaires [3,4], montrant également des variations après adsorption, indiquant des interactions potentielles. Les bandes à  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux groupes hydroxyles (OH), tandis que celles à  $2500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$  indiquent des liaisons O-H des acides carboxyliques et des C-H des groupes aliphatiques, respectivement. Les variations observées après adsorption dans ces régions montrent des interactions ou des modifications de ces groupes. Les bandes entre  $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons C=O des aldéhydes et des cétones, avec des variations mineures après adsorption, indiquant des changements dans l'environnement chimique des groupes carbonyles. Les bandes dans les régions de  $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1560\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  sont typiques des liaisons C=C aromatiques et N-H des amines ou amides [5], respectivement, montrant des interactions après adsorption. Les bandes à  $1370\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  et

1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  indiquent des vibrations des liaisons C-H des groupes méthyle et des liaisons C-C [6], avec des variations suggérant des interactions chimiques. D'autres bandes, notamment celles à 1050-1300  $\text{cm}^{-1}$ , 1020-1220  $\text{cm}^{-1}$ , et 1250-1310  $\text{cm}^{-1}$ , sont attribuées aux liaisons C-O-C des esters, C-N, et P=O, respectivement [7]. Enfin, les bandes à 1010-1200  $\text{cm}^{-1}$  et 850-890  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux liaisons C-OH des alcools et Ar-C des composés aromatiques [8,9]. Ces observations détaillées montrent comment l'adsorption affecte la structure chimique de l'échantillon, permettant de déduire les changements structuraux et les interactions chimiques.

**Tableau III.1 : Bandes d'adsorption de ciste [3-9].**

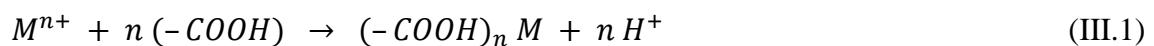
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandes d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )		Liaison attribuée
	Avant l'adsorption	Après l'adsorption	
[3590-3650]	3663	3903, 3856, 3827, 3742, 3657, 3617, 3556, 3503.	- OH
[3300-3500]	3350	3446, 3395, 3387, 3336	N-H (Amine primaire)
[3200-3600]		3289	groupements -OH
[2500-3200]	2976	2850	O-H acide carboxylique
[2850-2970]	2915		C-H groupe Aliphatique
	2903	2850	
		3289, 2374, 2349,2310,	
[1700-1740]	1732	1727	C=O aldéhyde et cétone
[1450-1600]	1603		C=C aromatique
[1560-1640]		1647,1648	N-H amine ou amide
[1370-1390]	1389		C <sub>tet</sub> -H(CH <sub>3</sub> )
[1000-1250]	1234		C-C
[1050-1300]			C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters)
[1020-1220]			C-N
[1250-1310]			P=O
[1010-1200]			C <sub>tet</sub> -OH alcools
[1050-1300]	1051		C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters)
[850-890]	899		Ar-C aromatique

Ces changements de bande indiquent que les groupes fonctionnels -OH, -NH, et les groupes carboxyle jouent un rôle majeur dans la biosorption du chrome (VI) [10-12]. Des études antérieures ont également confirmé l'implication des groupes hydroxyle et amine dans l'adsorption du chrome, ce qui est cohérent avec les résultats observés.

Les pics d'absorption spécifiques à  $2920\text{ cm}^{-1}$  pour les groupes -CH, et à  $1740\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  pour les étirements C=O des groupes carboxyle, montrent des variations significatives après l'adsorption du chrome. Par exemple, certains pics ont été déplacés vers des nombres d'onde plus faibles, indiquant des interactions spécifiques avec le chrome. De nouvelles bandes d'absorption ( $3903, 3856, 3827, 3742, 3657, 3617, 3556$  et  $3503\text{ cm}^{-1}$ ) sont également observées à des nombres d'onde élevés, reflétant l'adsorption de nouvelles espèces chimiques sur la surface de l'échantillon, offrant des insights précieux sur les mécanismes d'interaction entre le chrome (VI) et les sites actifs de la biomasse [14].

### III.2.3. Mécanisme d'adsorption du chrome par la poudre de ciste

Puisque les groupes fonctionnels acides, notamment les groupes carboxyliques, hydroxyles et carbonyles, sont présents à la surface de la poudre de ciste, on suppose que les interactions physico-chimiques lors de l'élimination du Cr peuvent être exprimées comme suit :



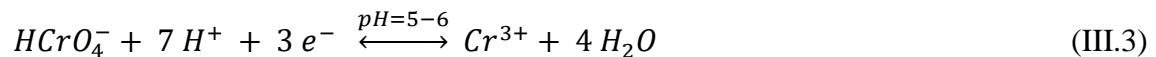
où  $(-COOH)$  représente les groupes fonctionnels à la surface de la poudre de ciste, et  $n$  est le coefficient du composant réactionnel, dépendant de l'état d'oxydation des ions métalliques.  $M^{n+}$  et  $H^+$  représentent respectivement les ions Cr(III) et hydrogène.

Lorsqu'on utilise l'oxyanion dichromate ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) comme source de Cr(VI) dans les eaux usées synthétiques, à un pH courant dans l'environnement ( $pH < 6,0$ ), le Cr(VI) existe principalement sous forme de l'ion  $HCrO_4^-$  [15,16], suite à la réaction d'hydrolyse du  $Cr_2O_7^{2-}$  :



Le  $pK_a$  associé à cette réaction est 14,56.

En solution acide, où un contact physico-chimique intime entre l'adsorbant et l'adsorbat s'est produit, le Cr(VI) présente un potentiel redox très élevé ( $E_0$ ) dans la plage de 1,33 à 1,38 V [17], ce qui indique sa forte capacité oxydante et sa instabilité en présence de donneurs d'électrons. La surface carbonée de la poudre de ciste contient des groupes carboxyliques et hydroxyles, agissant comme des donneurs d'électrons dans la solution [18]. Ainsi, l'oxyanion Cr(VI) est facilement réduit en ions Cr(III) en présence de ces donneurs d'électrons, selon la réaction de transfert d'électrons suivante :



Il a été observé que l'oxyanion de Cr(VI) est accompagnée d'une consommation significative de protons dans la solution acide, confirmant ainsi l'importance des ions  $H^+$  dans la réduction du Cr(VI). Ce mécanisme a été précédemment rapporté dans des études ultérieures [18-21]. De plus, le potentiel redox du couple Cr(VI)/Cr(III) dépend fortement du pH : à  $pH = 1$ ,  $E_0 \approx 1,3$  V et à  $pH = 5$ ,  $E_0 \approx 0,68$  V [22], ce qui montre une variation du potentiel d'oxydation selon le pH. Cette variation influencera l'efficacité de l'oxydation des fonctionnalités de surface les plus résistantes. Etant donné que le pH des eaux usées synthétiques varie généralement de 5,0 à 6,0, le Cr(III) existe principalement sous forme d'espèces  $Cr(OH)^{2+}$  [22,23] suite à la réaction d'hydrolyse du Cr(III) :



De nombreuses études ont montré que le Cr(VI) était éliminé de la phase aqueuse par un mécanisme d'adsorption, au cours duquel les ions Cr(VI) anioniques se lient aux groupes à charge positive présents sur la biomasse [24-26]. Il a été rapporté que le Cr(VI) était complètement réduit en Cr(III) au contact de la biomasse [26-28].

Sur la base des recherches actuelles, le mécanisme suivant pour l'élimination du Cr(VI) par la biomasse non vivante est proposé [26,27] :

1. Mécanisme I (réduction directe) : Le Cr(VI) est directement réduit en Cr(III) dans la phase aqueuse par contact avec des groupes électrodonneurs présents sur la biomasse, ayant des potentiels de réduction inférieurs à celui du Cr(VI).
2. Mécanisme II (réduction indirecte) : Ce mécanisme comprend trois étapes :

- Liaison des espèces anioniques d'ions Cr(VI) aux groupes à charge positive présents à la surface de la biomasse,
- Réduction du Cr(VI) en Cr(III) par des donateurs d'électrons adjacents,
- Libération des ions Cr(III) dans la phase aqueuse en raison de la répulsion électronique entre les groupes à charge positive et les ions Cr(III), ou de la complexation du Cr(III) avec des groupes adjacents capables de le lier [27].

Les groupes amino et carboxyles participent à la première étape du mécanisme II. A mesure que le pH de la phase aqueuse diminue, un grand nombre d'ions hydrogène peuvent facilement se coordonner avec les groupes amino et carboxyle présents à la surface de la biomasse, rendant ainsi la surface de la biomasse plus positive. Une charge superficielle accrue de la biomasse conduit à une vitesse accélérée d'élimination du Cr(VI) de la phase aqueuse, car la liaison des espèces anioniques d'ions Cr(VI) aux groupes à charge positive est favorisée [25,27].

Le faible pH accélère également la réaction de réduction dans les deux mécanismes I et II, en raison de la participation des protons à ces réactions. Le pH de la solution est donc le paramètre crucial à contrôler lors de l'utilisation pratique de biomasse non vivante dans les processus d'adsorption [29]. Il est donc crucial que le pH des eaux usées contenant des métaux lourds soit maintenu très acide. Cependant, si la biomasse contient un nombre limité de groupes donneurs d'électrons ou si la phase aqueuse manque de protons, le chrome lié à la biomasse peut rester sous forme hexavalente. Par conséquent, la réussite des mécanismes I et II dépend du système de biosorption (pH de la solution, température, nature des espèces sur la biomasse et concentrations de biomasse et de Cr(VI)) [27].

### III.3. Etude cinétique de l'adsorption dynamique en lit fixe de Cr(VI) par la poudre de ciste

L'étude d'adsorption en mode continu dans une colonne à lit fixe est généralement représentée par des courbes de percée exprimées par  $C_t/C_0$  en fonction du temps ( $t$ ) ou du volume d'effluent pour une profondeur de lit donnée [31-33]. Ces courbes montrent le rapport entre les concentrations de la solution de dichromate à la sortie de la colonne et leurs concentrations initiales en fonction du temps d'écoulement ( $C_t/C_0 = f(t)$ ). Elles sont couramment utilisées pour fournir des informations sur les paramètres influençant la performance de la colonne, tels que :

- Le temps de saturation qui est déterminé lorsque  $C_t/C_0 = 0,9$ ,
- La quantité totale adsorbée de chrome dans la colonne, ou la valeur de la masse totale de métal adsorbé,  $q_{total}$  (mg), peut être calculée à partir de l'aire sous la courbe de percée (équation III.5) [31] :

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t_0}^{t_{total}} C_{ads} dt \quad (III.5)$$

Le volume de l'effluent,  $V_{eff}$  (mL), peut être calculé à partir de l'équation suivante [34] :

$$V_{eff} = Q \cdot t_{total} \quad (III.6)$$

Avec :

$q_{total}$  : quantité totale adsorbée,

$C_{ads}$  : concentration du chrome adsorbé ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$Q$  : débit volumétrique de circulation de la solution dichromate de potassium ( $\text{mL.min}^{-1}$ ),

$t_{total}$  : temps d'écoulement total (min).

La capacité maximale de la colonne,  $q_{eq}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), est calculée comme suit :

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (III.7)$$

Où :

$m$  : poids sec de l'adsorbant dans la colonne (g).

La quantité totale d'ions métalliques entrant dans la colonne ( $m_{total}$ ) est calculée à partir de l'équation suivante [35] :

$$m_{total} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad (III.8)$$

Le pourcentage d'élimination des ions Cr(VI) peut être obtenu à partir de l'équation suivante :

$$R(\%) = \left( \frac{q_{total}}{m_{total}} \right) \times 100 \quad (III.9)$$

Ces équations jouent un rôle crucial dans l'évaluation de l'efficacité du procédé d'adsorption en colonne à lit fixe pour l'élimination des ions Cr(VI). La capacité maximale de la colonne ( $q_{eq}$ ) permet de déterminer la quantité maximale de contaminant que l'adsorbant peut retenir par unité de masse, ce qui est essentiel pour évaluer la performance de l'adsorbant et comparer différents matériaux. La quantité totale d'ions métalliques adsorbée ( $q_{tot}$ ) est obtenue par l'intégration de la courbe de percée et indique la capacité totale de la colonne à adsorber le contaminant sur toute la durée de l'expérimentation, fournissant ainsi une mesure globale de l'efficacité de l'adsorption. La quantité totale d'ions métalliques entrant dans la colonne ( $m_{tot}$ ) permet de déterminer la charge totale de contaminant introduite dans la colonne, servant de base pour calculer le pourcentage d'élimination et l'efficacité globale du procédé. Enfin, le pourcentage d'élimination ( $R(\%)$ ) offre un aperçu direct de l'efficacité du procédé d'adsorption, un pourcentage élevé indiquant une bonne performance de la colonne et de l'adsorbant pour retirer le contaminant de la solution. En résumé, ces équations fournissent des outils mathématiques indispensables pour évaluer et optimiser les performances des systèmes d'adsorption, facilitant ainsi le développement de procédés efficaces pour le traitement des eaux contaminées.

### III.3.1. Influence de la concentration initiale

La courbe de percée est fréquemment utilisée pour évaluer l'efficacité d'un lit fixe, représentant l'évolution de la concentration en sortie du lit en fonction du temps (figure III.3). Les temps de percée (moment où la concentration en sortie dépasse 5 % de la concentration initiale) et d'épuisement (temps où la concentration en sortie atteint 95 % de la concentration initiale) sont des paramètres essentiels pour évaluer le fonctionnement d'une colonne d'adsorption.

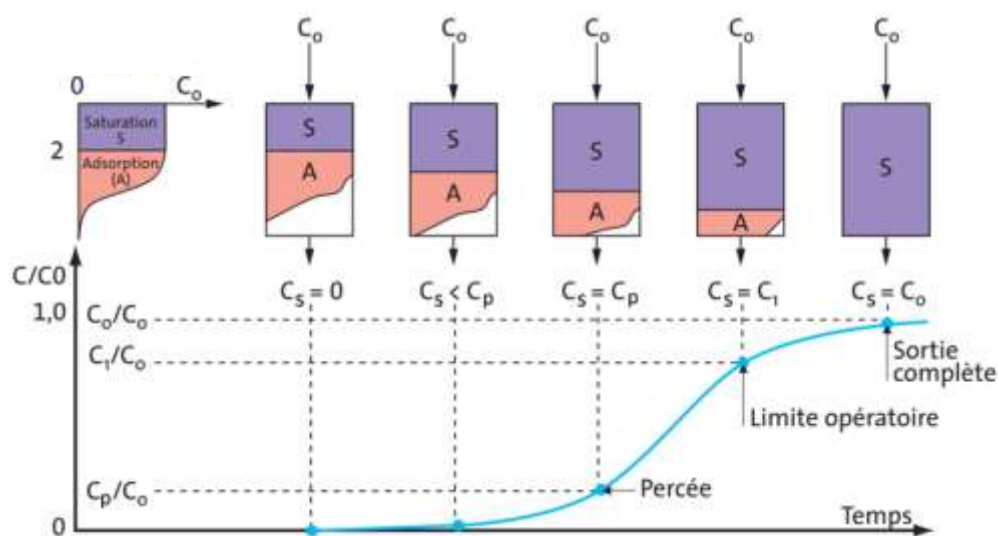


Figure III.3 Courbe de percée.

L'adsorption dynamique en lit fixe du Cr(VI) en fonction du temps, illustrée par les courbes de la figure III.3, montre que la cinétique se divise en trois phases :

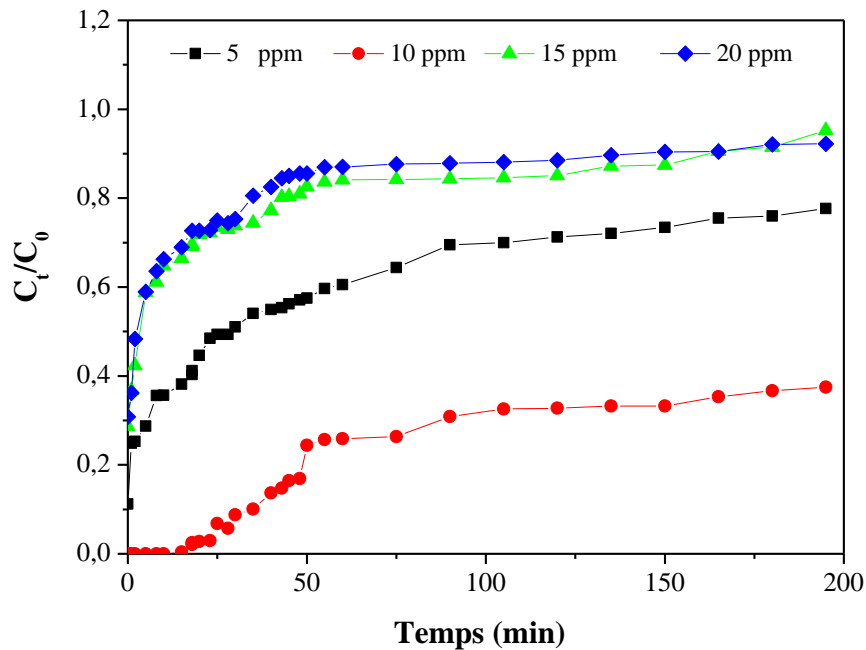
1. Une augmentation linéaire de la capacité de biosorption au cours des 50 premières minutes.
2. Un régime de transition qui s'étale sur deux heures.
3. Un plateau qui traduit la saturation des sites actifs d'adsorption.

Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de chrome augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. En effet, une concentration initiale plus élevée produit une force de diffusion plus importante des ions métalliques entre la phase aqueuse et la phase solide, ce qui résulte en une probabilité plus élevée de collision entre les ions de Cr(VI) et les sites d'adsorption de la biomasse. Le même phénomène a également été signalé par d'autres études [37-39].

L'influence de la concentration initiale de chrome (VI) sur la capacité d'adsorption de la poudre de ciste a été étudiée pour des concentrations allant de 5 à 20 mg de chrome par litre de solution à pH 6,92. Le profil de la courbe de concentration en fonction du temps montre que cette colonne atteint un objectif de traitement de  $C_t/C_0 = 5\%$  après environ 210 minutes de fonctionnement.

Les données présentées dans la figure ci-dessous montrent clairement que l'adsorption du Cr(VI) augmente significativement à mesure que la concentration initiale augmente, variant de 5 à 20 mg.L<sup>-1</sup>. Ce comportement est influencé par plusieurs facteurs, notamment l'équilibre d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur. Les courbes indiquent que l'adsorption atteint la saturation plus rapidement et réduit le temps de passage à mesure que la concentration de Cr(VI) augmente. A des concentrations initiales plus faibles, la percée de Cr(VI) est observée plus tardivement, mais avec un volume traité plus élevé. En conséquence, la capacité d'adsorption augmente proportionnellement à la concentration accrue de Cr(VI), ce qui est facilité par un coefficient de diffusion ou de transfert de masse plus élevé à des concentrations plus élevées de l'ion métallique [40,41].





**Figure III.4** Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par la poudre de ciste

( $m = 3$  g,  $pH = 6,92$ , température =  $20 \pm 2$  °C, débit =  $10$  mL.min<sup>-1</sup>).

La figure III.5 montre comment le rendement d'élimination du chrome (VI) évolue au cours du temps pour différentes concentrations initiales. A  $t = 5$  minutes, pour une concentration initiale de 10 ppm, le rendement d'élimination est mesuré à 55 %. Ce chiffre indique que 55 % du chrome (VI) présent à l'origine a été éliminé à ce moment-là.

En augmentant le temps à 28 minutes, le rendement d'élimination passe à 73,13 %. Cela signifie qu'après 28 minutes, une proportion plus importante du chrome (VI) a été éliminée par rapport à la mesure précédente.

A 104 minutes, le rendement d'élimination atteint 97,03 %. A ce stade, la majeure partie du chrome (VI) a été éliminée du milieu, montrant une efficacité croissante du processus d'élimination avec le temps.

Finalement, une élimination complète de 100 % est atteinte après 195 minutes. Cela indique que tout le chrome (VI) initialement présent a été éliminé du système à ce point.

Pour les autres concentrations initiales, les résultats sont les suivants :

- Pour une concentration initiale de 5 ppm, l'élimination est mesurée à 64,35 %.
- Pour une concentration initiale de 15 ppm, l'élimination est mesurée à 35,23 %.
- Pour une concentration initiale de 20 ppm, l'élimination est mesurée à 33,73 %.

Ces résultats montrent comment le rendement d'élimination varie non seulement avec le temps mais aussi en fonction de la concentration initiale de chrome (VI), fournissant ainsi une compréhension détaillée de l'efficacité du processus d'élimination à différentes conditions expérimentales.

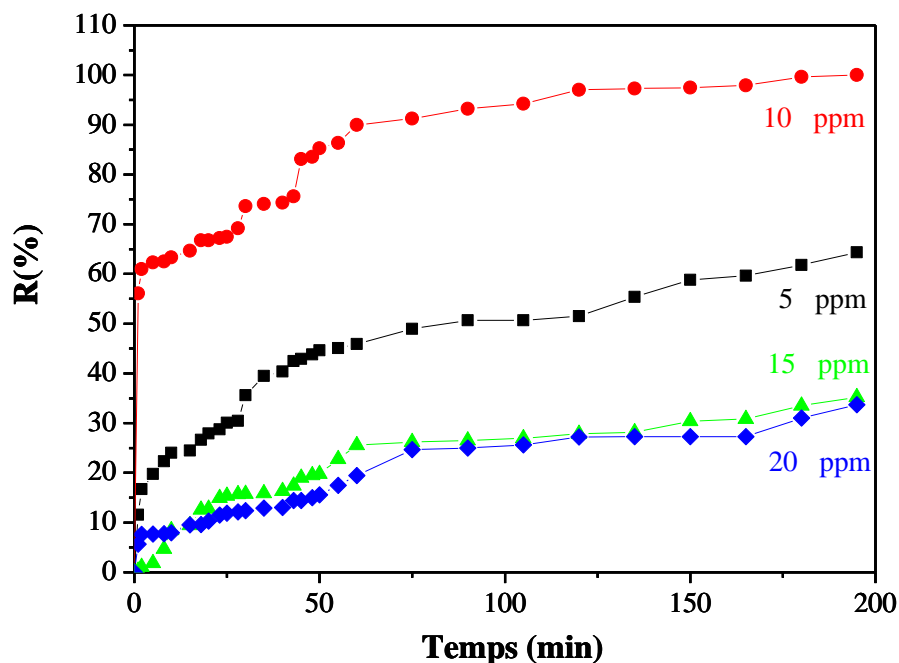
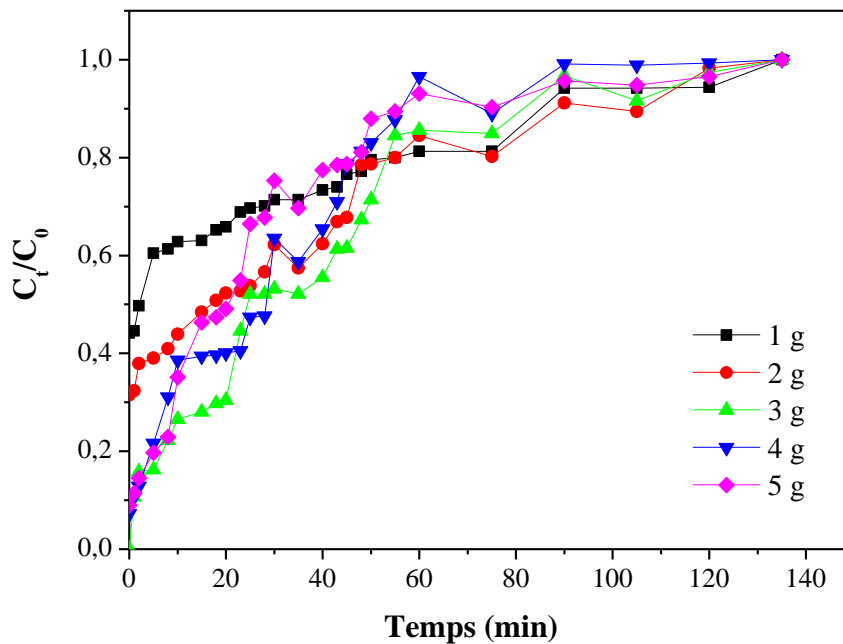


Figure III.5 Rendement d'élimination du chrome (VI).

### III.3.2. Influence de la quantité de la biomasse

L'adsorption des ions Cr(VI) dans la colonne à lit fixe dépend principalement de la hauteur du lit, directement proportionnelle à la quantité de poudre de ciste utilisée. Des masses allant de 1, 2, 3, 4 et 5 g de poudre de ciste ont été testées, correspondant à des hauteurs de lit respectives de 1,2 ; 1,9 ; 2,5 ; 4 et 4,9 cm. Les tests ont été réalisés dans un volume de 3 L de solution contenant  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr(VI) à température ambiante.

La figure III.6 illustre que la quantité de chrome adsorbée à l'équilibre augmente significativement avec la masse de poudre de ciste utilisée. Le rendement d'élimination du chrome atteint son maximum avec une masse de 3 g de poudre de ciste par litre de solution, affichant un taux de rétention de 100 %. De plus, les courbes de percée montrent des temps plus courts pour une hauteur de lit de 2,5 cm par rapport aux hauteurs de lit de 1,2 cm et 1,9 cm. Cela est attribuable à une plus grande disponibilité de sites de liaison dans les lits plus épais, facilitant une adsorption plus rapide des ions Cr(VI) [42, 43].



**Figure III.6** Influence de la quantité de la poudre de ciste sur la capacité de biosorption du chrome (VI) (Concentration initiale =  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,92$ , température =  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , débit =  $10 \text{ mL.min}^{-1}$ ).

Les résultats du tableau III.2 mettent en évidence une variation significative du rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction de la masse de poudre de ciste utilisée, directement liée à la hauteur du lit dans la colonne. A 135 minutes, les rendements enregistrés sont de 55,84 % et 68,50 % pour 1 et 2 g respectivement. L'augmentation de la masse entraîne également une augmentation du rendement, comme le montrent les taux élevés de 100 %, 92,76 % et 91,04 % pour des masses de 3, 4 et 5 g respectivement. Cette tendance à une meilleure rétention du chrome hexavalent avec une plus grande masse de poudre de ciste est

principalement attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de la biomasse méditerranéenne, confirmée par d'autres études comme celle de Dakiky et al. [44], portant sur la biosorption du Cr (VI) sur divers substrats tels que la laine, la sciure de bois, les aiguilles de pin, les coques d'amandes et les feuilles de cactus.

Les temps de mesure, variant de 30 à 180 minutes, montrent également que des durées de contact plus longues favorisent généralement une meilleure adsorption du chrome (VI), particulièrement remarquable avec de faibles masses de poudre de ciste. Cela suggère que des conditions optimales de temps de contact peuvent conduire à une efficacité accrue dans l'élimination du chrome (VI) des solutions expérimentales testées.

Les données présentées illustrent l'effet significatif de la masse de poudre de ciste et de la hauteur du lit sur l'adsorption du chrome (VI). En augmentant la masse de poudre de ciste, on observe généralement une augmentation de l'absorbance, indiquant une adsorption accrue du chrome (VI) dans la solution. Cependant, pour des masses plus élevées, une tendance à la saturation des sites d'adsorption se manifeste, comme en témoigne la diminution de l'absorbance pour certaines configurations.

L'accumulation des ions chrome dépend fortement de la quantité d'adsorbant présente à l'intérieur de la colonne, directement influencée par la hauteur du lit d'adsorbant. Cette hauteur du lit joue un rôle crucial dans la capacité d'adsorption et la rétention des ions chrome (VI) dans la solution, comme l'ont également montré des études antérieures examinant l'effet de la hauteur du lit sur l'adsorption des métaux lourds, référencées par [45-47].

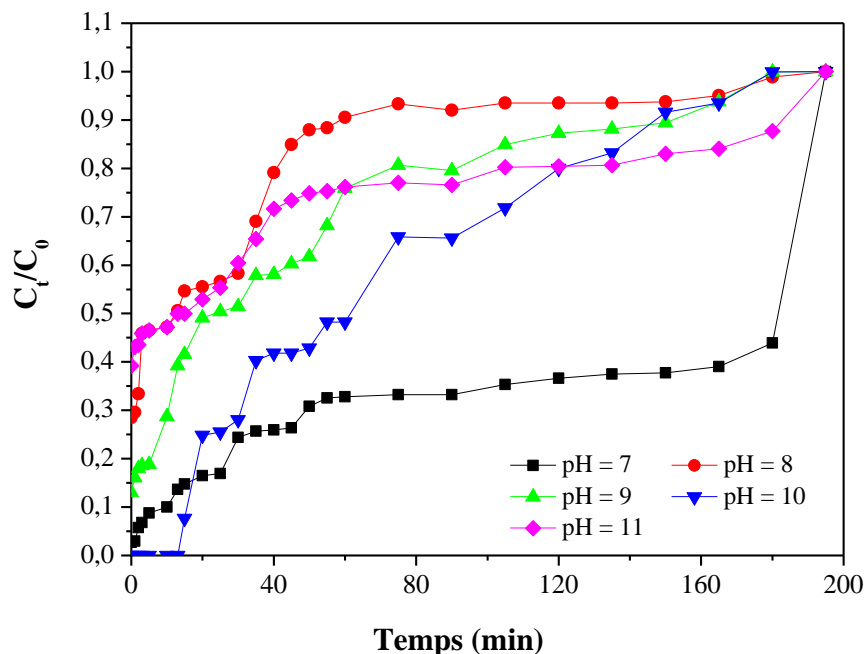
**Tableau III.2** Influence de la hauteur du lit sur le taux d'élimination du chrome.

m (g)	Hauteur du lit (cm)	Temps de percée (min)	Rendement (%)
1	1,2	180	55,84
2	1,9	30	68,50
3	2,5	105	100
4	4	70	92,76
5	4,9	40	91,04

### III.3.3. Influence du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre crucial dans toute étude d'adsorption, influençant non seulement la capacité d'adsorption mais aussi la toxicité des métaux présents dans le milieu [48]. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption du chrome (VI) par la poudre de ciste a été analysé sur une gamme de pH allant de 7 à 11.

Les résultats présentés dans la figure III.7 montrent que le rendement d'élimination maximal du Cr (VI), pour une concentration initiale de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , est atteint à  $\text{pH} = 10$  avec un rendement de 100 %. Cette capacité d'adsorption diminue proportionnellement avec l'augmentation du pH, atteignant son niveau le plus bas à  $\text{pH} = 7$  avec un rendement d'élimination de 60,78 %.



**Figure III.7** Influence du pH sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par la poudre de ciste (concentration initiale =  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , masse  $m = 3 \text{ g}$ , température  $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , débit  $Q = 10 \text{ mL.min}^{-1}$ ).

Ce comportement s'explique par la protonation des groupements fonctionnels présents à la surface de la poudre de ciste, tels que les groupements hydroxyles, carboxyles, phosphonates et sulfonates, à des pH plus bas (6-7), ce qui confère une charge globale positive aux biopolymères pariétaux. En revanche, à des pH plus élevés, la solution devient plus riche en

radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) libres, qui peuvent compétitionner avec les espèces anioniques de Cr (VI) pour les sites actifs d'adsorption disponibles sur la surface de la poudre de ciste.

D'autre part, les formes ioniques du chrome hexavalent qui peuvent être présentes en solution sont de nature anionique telle que  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  et  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  [49,50], et ce pour des pH allant de 1,5 à 4 [51]. Ainsi, la biosorption mise en jeu lors de la présente étude semble être essentiellement due à un phénomène d'attraction électrostatique. De plus, la capacité d'adsorption enregistrée diminue avec l'augmentation du pH. En effet, plus le pH augmente, plus la solution se concentre en radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) libres qui sont susceptibles de concurrencer les espèces anioniques de Cr (VI) sur les sites actifs d'adsorption disponible à la surface de la poudre de ciste. La même tendance vis à vis de l'influence du pH sur l'adsorption du Cr (VI) a été également observée pour d'autres matrices biologiques telles que l'algue *Dunaliella* sp. [52], les cônes de *Pinus sylvestris* [53] et le mycélium du champignon *Lentinus sajor-caju* [54].

**Tableau III.3** Influence du pH sur le rendement d'élimination du Cr(VI).

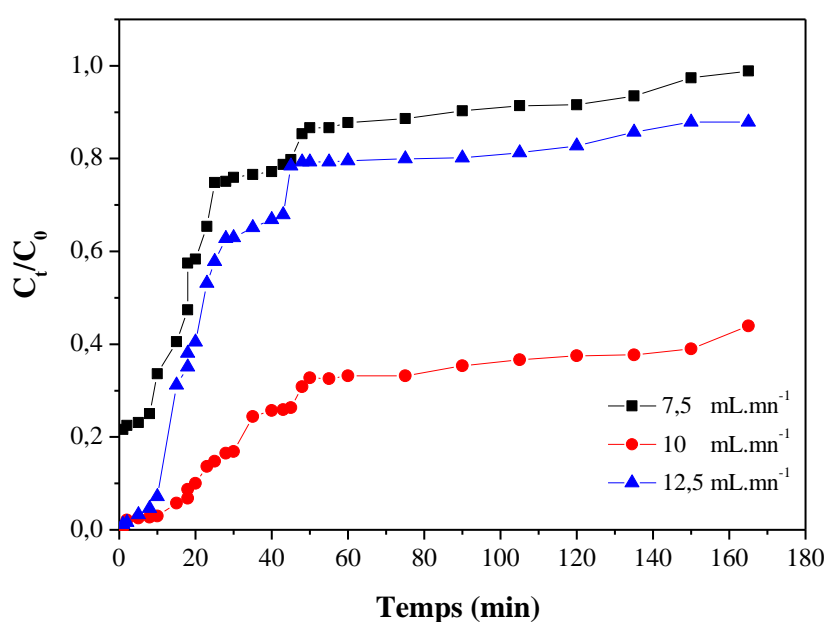
pH	Rendement (%)
7	97,27
8	71,51
9	86,97
10	100
11	60,78

### III.3.4. Effet du débit d'entrée

Le débit d'alimentation est un paramètre crucial qui influe considérablement sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant [48]. Lorsqu'on augmente le débit d'alimentation, c'est-à-dire qu'on diminue le temps de séjour des molécules solutés dans la colonne, la vitesse d'échange diminue, entraînant une diminution de la hauteur de la Zone de Transfert de Masse (ZTM) et donc une moindre efficacité d'adsorption. En revanche, lorsque le débit d'alimentation est réduit, la hauteur de la ZTM augmente, permettant un meilleur contact entre le soluté et l'adsorbant, ce qui favorise l'adsorption [51].

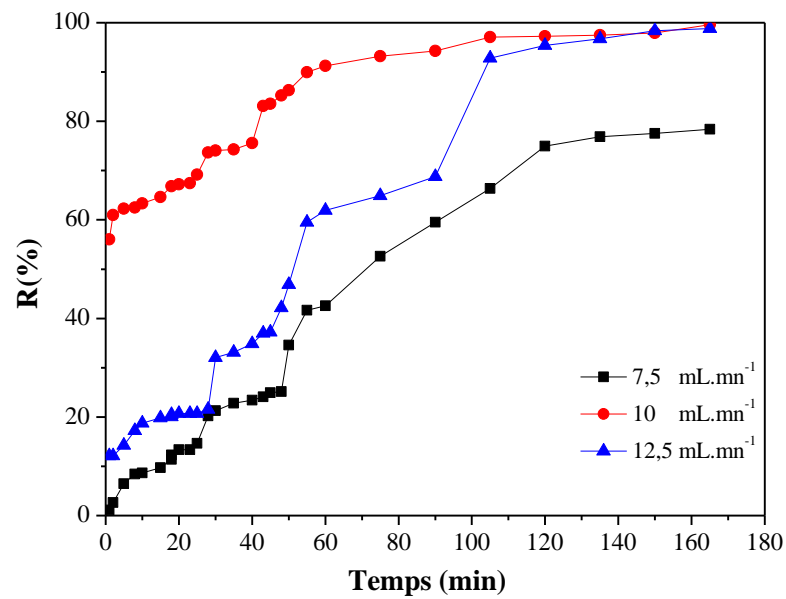
La figure III.8 présente les résultats obtenus en modifiant le débit de 5 à 15 mL.min<sup>-1</sup>, avec une hauteur de lit constante de 2,5 cm et une concentration d'entrée de chrome de 10 mg.L<sup>-1</sup>.

Les rendements d'élimination présentés sur la figure III.9 varient significativement selon le débit : de 0,19 à 78,38 %, de 55,54 à 99,95 % et de 11,17 à 98,79 % pour des débits de 7, 5, 10 et 12,5 mL.min<sup>-1</sup>, respectivement. Par exemple, un rendement d'élimination de 91,46 % est atteint en 60 minutes avec un débit de 10 mL.min<sup>-1</sup>, tandis qu'un débit de 12,5 mL.min<sup>-1</sup> atteint seulement 61,50 % dans le même temps, et nécessite 105 minutes pour atteindre un rendement similaire de 91,46 %



**Figure III.8** Effet de divers débits sur la courbe de percée de l'adsorption du Cr(VI) sur la poudre de ciste ciste (concentration initiale = 10 mg.L<sup>-1</sup>, masse  $m = 3g$ , température  $T = 20 \pm 2$  °C, débit  $Q = 10$  mL.min<sup>-1</sup>).

L'augmentation de la vitesse du fluide conduit à une réduction du temps de séjour et à une diminution de l'efficacité d'élimination du chrome (VI). A des débits élevés, les sites actifs d'adsorption sont occupés pendant des périodes plus courtes, ce qui entraîne une saturation plus rapide de la colonne et réduit le temps de contact entre le chrome et l'adsorbant [45-47].



*Figure III.9 Rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction du débit.*

#### III.4. Conclusion

En conclusion, l'étude détaillée de l'adsorption du chrome (VI) par la poudre de ciste révèle des résultats significatifs quant à l'influence de divers paramètres sur l'efficacité du processus. Les expériences menées en colonne montrent une augmentation du rendement d'élimination du chrome (VI) avec l'augmentation de la masse de poudre de ciste et la hauteur du lit, ce qui est attribuable à une augmentation des sites actifs d'adsorption.

Ces résultats fournissent des indications précieuses pour l'optimisation des processus d'adsorption du chrome (VI) dans les systèmes de traitement des eaux, tout en ouvrant la voie à de futures recherches visant à améliorer encore l'efficacité et la durabilité des matériaux d'adsorption utilisés.



**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, "Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption," *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 237-242.
- [2] D. Park, Y.S. Yun, J.M. Park, "Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp.," *Chemosphere* 60 (2005) 1356-1364.
- [3] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz Jr., "Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry," W.B. Saunders Co., Philadelphia, USA, 1979.
- [4] Deepa Prabhu Mungasavalli, Thiruvengkatachari Viraraghavan, Yee-Chung Jin, "Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 301 (2007) 214-223.
- [5] S. Tunali, I. Kiran, T. Akar, "Chromium Cr (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass," *Minerals Engineering* 18 (2005) 681-689.
- [6] M.X. Loukidou, K.A. Matis, A.I. Zouboulis, M.L. Kyriakidou, "Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass," *Water Research* 37 (2003) 4544-4552.
- [7] J.M. Tobin, D.G. Cooper, R.J. Neufeld, "Absorption d'ions métalliques par la biomasse de *Rhizopus arrhizus*," *Applied and Environmental Microbiology* 47 (1984) 821-824.
- [8] Y. Sağ, T. Kutsal, "Recent trends in the biosorption of heavy metals: a review," *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 6 (2001) 376-385.D.
- [9] R.S. Bai, T.E. Abraham, "Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*," *Water Research* 36 (2002) 1224-1236.
- [10] P.X. Sheng, Y.P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms," *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2005) 131-141.
- [11] R.S. Bai, T.E. Abraham, "Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*," *Water Research* 36 (2002) 1224-1236.
- [12] P.X. Sheng, Y.-P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms," *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2005) 131-141.

- [13] MD Meitei, MNV Prasad, "Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Ecological Engineering* 71 (2014) 308-317.
- [14] Umesh K. Garg, M.P. Kaur, V.K. Garg, Dhiraj Sud, "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass," *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 60-68.
- [15] S.B. Lalvani, T. Wiltowski, A. Hubner, A. Weston, N. Mandich, "Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent," *Carbon* 36 (1998) 1219-1226.
- [16] J. Pradhan, S.N. Das, R.S. Thakur, "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud," *Journal of Colloid and Interface Science* 217 (1999) 137-141.
- [17] J. Kotas, Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation," *Environmental Pollution* 107 (2000) 263-283.
- [18] R.L. Ramos, J. Martinez, R.M.G. Coronado, "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon," *Water Science and Technology* 30 (1994) 191-197.
- [19] D.C. Sharma, C.F. Forster, "A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low cost adsorbents," *Bioresource Technology* 47 (1994) 257-264.
- [20] D.C. Sharma, C.F. Forster, "Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon," *Water SA* 22 (1996) 153-160.
- [21] Z. Reddad, C. Gerenete, Y. Andres, P. Le Cloeiric, "Mechanisms of Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by sugar beet pulp," *Environmental Technology* 24 (2003) 257-264.
- [22] J. Lakatos, S.D. Brown, C.E. Snape, "Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams," *Fuel* 81 (2002) 691-698.
- [23] S. Kocaoba, G. Akcin, "Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2," *Talanta* 57 (2002) 23-30.
- [24] F.N. Acar, E. Malkoc, "The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L.," *Bioresource Technology* 94 (2004) 13-15.

- [25] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, "The Removal of chromium (VI) from synthetic wastewater by *Ulothrix zonata*," *Fresenius Environmental Bulletin* 12 (2003) 376-381.
- [26] D. Park, Y.-S. Yun, J.M. Park, "Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass," *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 4860-4864.
- [27] D. Park, S.-Y. Yun, J.M. Park, "Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically treated biomass of *Ecklonia* sp.," *Chemosphere* 60 (2005) 1356-1364.
- [28] C.P. Huang, M.H. Wu, "The removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon," *Water Research* 11 (1997) 673-679.
- [30] R.P. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y.F. Wang, F.L. Xie, J.M. Cheng, M.S. Tang, "Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves," *Desalination* 245 (2009) 284-297.
- [31] R.P. Han, L.N. Zou, X. Zhao, Y.F. Xu, F. Xu, Y.L. Li, Y. Wang, "Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column," *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) 123-131.
- [32] S. Kundu, S.S. Kavalakatt, A. Pal, S.K. Ghosh, M. Mandal, T. Pal, "Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study," *Water Research* 38 (2004) 3780-3790.
- [33] Z. Aksu, F. Gonen, "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves," *Process Biochemistry* 39 (2004) 599-613.
- [34] Md.T. Uddin, Md. Rukanuzzaman, Md. M.R. Khan, Md. A. Islam, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study," *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3443-3450.
- [35] E. Oguz, M. Ersoy, "Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and neural network modelling," *Chemical Engineering Journal* 164 (2010) 56-62.
- [36] Malkoc, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., "Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies," *Journal of Hazardous Materials*, B138 (2006), 142–151.

- [37] H. Ucu, Y.K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici, O.F. Algur, "Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris* L.," *Bioresource Technology* 85 (2002) 155-158.
- [38] 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.
- [39] Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., "Etude de la biosorption du chrome par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile," *Rev. Sci. Eau, Journal of Water*, vol. 21(4), (2008) 441-449. DOI : <https://doi.org/10.7202/019166ar>.
- [40] Uddin, Md.T., Rukanuzzaman, Md., Khan, Md.M.R., Islam, Md.A., "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heteropyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study," *J. Environ. Manage*, 90 (2009), 3443–3450.
- [41] Chen, N., Zhang, Z.Y., Feng, C.P., Li, M., Chen, R.Z., Sugiura, N., "Investigations on the batch and fixed-bed column performance of fluoride adsorption by Kanuma mud," *Desalination, Elsevier*, 268 (2011), 76–82.
- [42] Sugashini, S., Meera Sheriffa Begum, K.M., "Optimization using central composite design (CCD) for the biosorption of Cr (VI) ions by cross-linked chitosan carbonized rice husk (CCACR)," *Clean Technologies and Environmental Policy, Springer-Verlag*, 15 (2013), 293–302, DOI 10.1007/s10098-012-0512-3.
- [43] Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., Liu, H., "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column," *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007), 713–718.
- [44] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., "Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents," *Advances in Environmental Research*, 6 (2002), 533-540.
- [45] Hethnawi, A., Nassar, N.N., Manasrah, A.D., Vitale, G., "Polyethylenimine functionalized pyroxene nanoparticles embedded on diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column," *Chem. Eng. J.*, 320 (2017), 389-404, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.057>.
- [46] Hethnawi, A., Manasrah, A.D., Vitale, G., Nassar, N.N., "Fixed-bed column studies of total organic carbon removal from industrial wastewater by use of diatomite decorated with

polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, 513 (2018), 28-42, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.078>.

[47] Dolatyari, L., Yaftian, M.R., Rostamnia, S., "Fixed-bed column dynamic studies and breakthrough curve analysis of Eu (III) ion adsorption onto chemically modified SBA-15 silica materials," *Separ. Sci. Technol.*, 52 (2017), 393-403, <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1250781>.

[48] Stumm, W., Morgan, J.J., Drever, J.I., "Aquatic chemistry," *Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Third Edition, A Wiley-interscience publication, *Journal of Environmental Quality*, 1996.

[49] Dönmez, G., Aksu, Z., "Removal of chromium (VI) from saline waste waters by *Dunaliella* species," *Process Biochem*, 38 (2002), 751-762.

[50] Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B., "Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*," *Biochem. Eng. J.*, 23 (2005), 185-192.

[51] Ucu, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*," *Bioresour. Technol.*, 85 (2002), 155-158.

[52] Bayramoglu, G., Elik, G., Yalcin, E., Yilmaz, M., Arica, M.Y., "Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr (VI) removal efficiencies from aqueous medium," *J. Hazardous Mater.*, B119 (2005), 219-229.

[53] Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J., Liu, H., "Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column," *Journal of Hazardous Materials*, B133 (2006), 262-268.

[54] Benzekri Benallou, M., "Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé," Thèse de Doctorat, Université Abdel Hamid Ben Badis, Mostaganem, Algérie, 2018.



# **CONCLUSION GENERALE**

En conclusion, l'adsorption à travers une colonne à lit fixe est une technique fiable et économique pour éliminer une variété de polluants tels que les colorants, et la poudre de ciste se présente comme une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées contenant du chrome hexavalent. Ces résultats suggèrent que, malgré le besoin potentiel d'optimiser davantage les conditions d'adsorption pour atteindre les normes strictes de l'EPA, la poudre de ciste, un type de plante méditerranéenne, n'a pas de grandes applications industrielles ou commerciales majeures, peut offrir une alternative viable et durable pour le traitement des effluents industriels contenant des métaux lourds.

Cette étude a révélé l'applicabilité de la poudre de ciste comme adsorbant à faible coût pour le traitement des eaux usées chargées en chrome hexavalent à une concentration initiale de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Bien que les effluents traités ne respectent toujours pas la limite requise de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr fixée par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA), cette étude a démontré la possibilité de réduire considérablement la concentration de chrome hexavalent dans les solutions aqueuses en utilisant la biomasse en mode continu.

La caractérisation par FTIR a révélé une structure poreuse et hétérogène avec une forte présence de groupes fonctionnels favorisant les processus d'adsorption du chrome. L'analyse FTIR suggère que les groupes fonctionnels  $-\text{NH}_2$ , alkyle,  $-\text{OH}$ , et  $\text{COO}^-$  étaient les principales espèces impliquées dans l'élimination du Cr(VI), et que la valeur du pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) pour la poudre de ciste était de 6,47.

D'après l'étude cinétique, des rendements d'élimination de 100 % ont été obtenus dans tous les cas, présentant de meilleures performances en élimination du Cr(VI) grâce à la capacité de diffusion à travers les pores de la poudre de ciste. La plus haute élimination de Cr(VI) a été trouvée à pH de 10. Les données obtenues à partir de divers paramètres étudiés ont montré qu'un temps de contact de 210 minutes, une concentration initiale de métal de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , une masse de 3 g et un débit de  $10 \text{ mL.min}^{-1}$  étaient optimaux pour une adsorption efficace du Cr(VI).

Les perspectives de cette étude ouvrent plusieurs voies prometteuses pour optimiser l'utilisation de la poudre de ciste comme adsorbant dans le traitement des eaux usées chargées en chrome hexavalent. En appliquant divers modèles d'isothermes d'adsorption tels que le modèle de Thomas, le modèle de Bohart-Adams, le modèle de Yoon-Nelson et le modèle de Bed Depth Service Time (BDST), il serait possible de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et de déterminer les capacités maximales d'adsorption. L'utilisation du modèle de Thomas pourrait

notamment permettre une évaluation plus précise des performances des réacteurs en mode continu en combinant les isothermes de Langmuir et les cinétiques de second ordre.

Par ailleurs, il serait pertinent d'étudier l'effet de l'ordre de la réaction sur l'adsorption du chrome hexavalent afin d'optimiser les conditions opérationnelles et de maximiser son efficacité. De plus, la modification et le traitement de la biomasse pourraient améliorer les propriétés adsorbantes de la poudre de ciste. Par exemple, l'utilisation de méthodes d'activation chimique ou de modifications physiques pourrait augmenter sa surface spécifique, renforçant ainsi ses performances en tant qu'adsorbant pour le traitement des eaux usées contaminées.

Il est essentiel de développer des études à plus grande échelle pour valider les résultats obtenus en laboratoire et évaluer la faisabilité industrielle. Cela inclut des essais à échelle pilote et industrielle ainsi qu'une analyse coût-bénéfice pour estimer les coûts associés à la production et à l'utilisation de la poudre de ciste à grande échelle. Comparer l'efficacité de la poudre de ciste avec d'autres biosorbants et adsorbants commerciaux permettrait également d'évaluer ses avantages et inconvénients relatifs, ainsi que d'explorer la possibilité de combiner la poudre de ciste avec d'autres adsorbants pour améliorer les performances globales.

L'évaluation de l'impact environnemental et de la durabilité est une autre perspective clé, nécessitant une analyse approfondie du cycle de vie pour évaluer la viabilité à long terme de l'utilisation de la poudre de ciste. En outre, il serait pertinent d'élargir les applications de la poudre de ciste pour l'adsorption d'autres contaminants présents dans les eaux usées, tels que les colorants, les pesticides et d'autres métaux lourds. Enfin, explorer l'intégration de la poudre de ciste dans des systèmes de traitement hybrides pourrait offrir une gestion plus complète et efficace des effluents.



## RESUME

L'eau, ressource vitale pour l'homme, est confrontée à une dégradation croissante due au développement industriel et à l'agriculture intensive, entraînant une pollution par les métaux lourds, colorants, et pesticides. Les métaux lourds, comme le chrome, bioaccumulent et sont toxiques pour l'environnement et la santé humaine. Le chrome hexavalent (Cr(VI)), extrêmement toxique, pose des risques sérieux avec sa capacité à traverser les membranes cellulaires et à générer des dommages génétiques. Le tannage au chrome illustre son usage industriel, tandis que l'adsorption émerge comme méthode prééminente pour le retirer des eaux usées. Cette étude vise à utiliser les feuilles de ciste, biomasse naturelle et abondante en Algérie, pour adsorber le Cr(VI), explorant leurs propriétés d'adsorption respectueuses de l'environnement et économiquement viables. La spécificité du dosage du Cr(VI) est cruciale, avec la spectroscopie UV-visible utilisant le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) comme méthode préférée.

**Mots clés :** Chrome hexavalent (Cr(VI)), Adsorption, Pollution, métaux lourds, ciste.

## ABSTRACT

Water, a vital resource for humans, faces increasing degradation due to industrial development and intensive agriculture, resulting in pollution from heavy metals, dyes, and pesticides. Heavy metals such as chromium bioaccumulate and pose risks to the environment and human health. Hexavalent chromium (Cr(VI)), extremely toxic, poses serious risks due to its ability to penetrate cell membranes and cause genetic damage. Chromium tanning illustrates its industrial use, while adsorption emerges as a leading method to remove it from wastewater. This study aims to use cistus leaves, a natural biomass abundant in Algeria, to adsorb Cr(VI), exploring their environmentally friendly and economically viable adsorption properties. Specificity in Cr(VI) detection is crucial, with UV-visible spectroscopy using 1,5-diphenylcarbazide (DPC) as the preferred method.

**Keywords:** Hexavalent chromium (Cr(VI)), Adsorption, Pollution, Heavy metals, Cistus.

## ملخص

الماء، المورد الحيوي الأساسي للإنسان، يواجه تدهوراً متزايداً نتيجة للتطور الصناعي والزراعة المكثفة، مما يؤدي إلى تلوث بالمعادن الثقيلة والأصبغ والمبيدات الحشرية. المعادن الثقيلة، مثل الكروم، تتراكم بشكل حيوي وتكون سامة للبيئة وصحة الإنسان. الكروم السداسي التكافؤ، الذي يُعتبر ساماً بشكل استثنائي، يشكل مخاطر خطيرة بقدرته على اختراق الأغشية الخلوية وتسبب الأضرار الجينية. عملية تسمير الجلود بالكروم توضح استخدامه الصناعي، بينما تبرز عملية الامتزاز كأسلوب رئيسي لإزالة الكروم من مياه الصرف الصناعي. تهدف هذه الدراسة إلى استخدام أوراق القطيس، كتلة حيوية طبيعية وفيرة في الجزائر، لامتصاص الكروم السداسي التكافؤ، مستكشفة خصائصها الامتزازية الصديقة للبيئة والاقتصادية. التحديد الدقيق لمستوى الكروم السداسي التكافؤ ضروري للغاية، باستخدام الطيفية واستخدام 5، 1-ثنائي فينيل كاربازيد كأسلوب مفضل.

**الكلمات الرئيسية:** الكروم السداسي التكافؤ، الامتزاز، التلوث، المعادن الثقيلة، القطيس