

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

BOURAS Farida
TOUATI Louiza

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Étude de l'élimination du chrome hexavalent par
adsorption sur certains matériaux d'origine naturelle**

A présenter le 05 / 02 / 2020

Devant le jury composé de :

M. LOUNICI H.	Pr	UAMO, Bouira	Président
M. AOUDJIT F.	MCB	UAMO, Bouira	Examineur
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadreur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Génie des Procédés, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université Akli Mohand OULHADJ-Bouira.

Nous avons le plaisir d'exprimer nos remerciements à tous ceux qui nous ont accompagnés au cours de la réalisation de ce mémoire.

*En premier lieu, nous tenons à exprimer nos remerciements et reconnaissances, les plus distingués, envers notre promotrice Madame **ZAABAR Aïda**, qui a dirigé ce travail, pour son soutien, ses qualités humaines, ses précieux conseils, ses encouragements et sa patience durant la réalisation de ce travail.*

Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

Nos remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire de Génie des Procédés ainsi que le laboratoire des Sciences de la Matière de l'Université de Bouira.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à la réalisation de ce mémoire, et dont les noms ne figurent pas dans ce document.

Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de nos profondes gratitude.

Dédicaces

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

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

À mon cher mari **Hocine** pour ses encouragements, sa patience, son appui
et son soutien moral tout au long de ce travail,

À mes chers enfants pour leur présence quotidienne dans ma vie,

À ma chère sœur **Ghania** pour son soutien moral,

À tous mes amis (es) pour leur soutien psychologique, et en
particulier : **Karima** et **Louiza**,

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce Travail,
je dédie ce modeste travail.

BOURAS Farida

Dédicaces

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

À mes très chers parents (mon père, paix pour son âme) qui ont beaucoup sacrifié pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui,

*À mon cher mari **Nacer** pour ses encouragements, sa patience, son appui et son soutien moral tout au long de ce travail*

À mes frères et mes sœurs pour leur soutien moral,

À la mémoire de mon grand-père,

*À tous mes amis (es) pour leur soutien psychologique, et en particulier : **Farida et Fatima,***

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce Travail, je dédie ce modeste travail.

TOUATI Louiza

LISTE

Notations, Abréviations &
Équations

Liste Des Notations & Abréviations

A : Densité optique (ou absorbance)

b : Constante de l'isotherme de Temkin ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

C^0 : Concentration initiale en soluté dans la solution ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_e : Concentration à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

C : Concentration de la solution à analyser ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

c : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

DPC : 1,5 Diphénylcarbazine ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)

ΔG^0 : Energie libre de Gibbs ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔH^0 : Enthalpie d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS^0 : Entropie d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

I : Intensité du faisceau transmis

I_0 : Intensité du faisceau incident

IR : Infrarouge

IRTF-ATR : Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée

l : Epaisseur de la cuve

K_1 : Constante de vitesse de Lagergen

K_2 : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)

K_d : Constante de vitesse du modèle de la diffusion intra-particulaire ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{-1/5}$)

K_f : Constante de Freundlich

L : Langmuir

m : Masse d'adsorbant (g)

n : Constante énergétique de distribution numérique des sites

ppm : Partie Par Million

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg.g^{-1})

q_m : Quantité maximale adsorbée à saturation de la monocouche (mg/g)

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

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

R_L : Facteur constant (sans dimension) de séparation

R^2 : Coefficient de corrélation

T : Transmission en (%)

T : Température en ($^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$)

TBP : tri-n-butyl phosphate

u.m.a : unité de masse atomique

UV : Ultra-Violet

V : Volume de la solution (L)

x : Masse de soluté adsorbée (mg)

ε : Constante de proportionnalité

λ : Longueur d'onde en (cm)

Liste des Équations

$$x = (C_0 - C_e)V \quad (\text{I.2})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{I.3})$$

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.5})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (\text{I.6})$$

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{I.7})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (\text{I.8})$$

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.9})$$

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e) \quad (\text{I.11})$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{I.12})$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.13})$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.14})$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.15})$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.17})$$

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c \quad (\text{I.18})$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I.19})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_d) \quad (\text{I.20})$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{I.21})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.22})$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{II.1})$$

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

$$d_p = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi(n_1^2 \sin^2(\theta) - n_2^2)}} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Rendement} = \frac{C^0 - C}{C^0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Table Des Matières



Liste des Figures et des Tableaux.....	I
Introduction Générale	1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1. Généralités	4
I.1.1. Historique	4
I.1.2. Définition.....	4
I.1.3. Abondance du chrome (VI) dans la nature	5
I.1.4. Domaines d'application du chrome (VI)	6
I.1.5. Effet du chrome sur la santé humaine	6
I.1.6. Effet du chrome sur l'environnement	6
I.2. Technique d'élimination du chrome (VI)	7
I.2.1. Procédés membranaires	7
I.2.2. Procédés chimiques	8
I.2.2.1. Coagulation-floculation.....	8
I.2.2.2. Précipitation	8
I.2.2.3. Electrolyse.....	8
I.2.2.4. Extraction liquide-liquide.....	9
I.2.2.5. Echange d'ions	10
I.2.3. Procédés biologiques	10
I.2.3.1. Biosorption et Bioremédiation	10
I.2.3.2. Bio-réduction par les bactéries et les champignons	10
I.3.4. Adsorption	11
I.3.4.1. Généralités sur l'adsorption	11
I.3.4.2. Types d'adsorption.....	12
I.3.4.3. Mécanisme d'adsorption	13
I.3.4.4. Facteurs influençant l'adsorption	14
I.3.4.5. Domaines d'application de l'adsorption	15
I.3.4.6. Isothermes d'adsorption	15
I.3.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	17
I.3.4.8. Cinétique d'adsorption	22
I.3.4.9. Etude thermodynamique	23
I.4. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI)	24
I.5. Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels	26
I.6. Conclusion	27

Chapitre II : Méthodes Et Dispositif Expérimental

II.1. Généralités sur les adsorbants.....	29
II.1.1. L'ortie.....	29
II.1.2. La sauge.....	30

II.1.3. Le Romarin.....	30
II.2. Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant »	31
II.3. Méthodes d'analyses.....	32
II.3.1. Spectrophotométrie ultraviolet-visible	32
II.3.1.1. Définition	32
II.3.1.2. Avantage de la méthode.....	33
II.3.1.3. Courbe d'étalonnage.....	33
II.3.2. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR).....	35
II.4. Les paramètres expérimentaux	36
II.4.1. La masse	36
II.4.2. La température.....	37
II.4.3. Le pH.....	37
II.4.4. La concentration initiale en Cr(VI)	38
II.4.5. Analyse granulométrie	38
II.4.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pcz}).....	39

Chapitre III : Résultats Et Discussions

III.1. Introduction	40
III.2. Optimisation des paramètres opératoires	40
III.2.1. Effet de la masse des adsorbants.....	40
III.2.2. Effet de la concentration initiale du Cr(VI).....	42
III.2.3. Influence du pH.....	43
III.2.4. Effet de la température.....	45
III.2.5. Analyse granulométrique	46
III.3. pH de la charge nulle.....	47
III.4. Isothermes d'adsorption	48
III.4.1. Modèle de Langmuir.....	49
III.4.2. Isotherme de Freundlich	49
III.4.3. Isotherme de Temkin	50
III.5. Cinétique d'adsorption	52
III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	52
III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	53
III.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	54
III.6. Etude thermodynamique	55
III.7. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par Réflexion Totale Atténuée IRTF-RTA	57
III.8. Conclusion.....	59
Conclusion Générale	60
Références Bibliographiques.....	62

LISTE

Figures & Tableaux

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Figure I.1. Schéma d'une cellule électrolytique simple	9
Figure I.2. Phénomène d'adsorption.....	12
Figure I.3. Schéma de l'adsorption physique et chimique.	13
Figure I.4. Schéma de mécanisme d'adsorption	14
Figure I.5. Classification des isothermes d'adsorption.	16
Figure I.6. Courbe illustrant le modèle de Langmuir	19
Figure I.7. Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.....	21

Chapitre II : Méthodes Et Dispositif Expérimental

Figure II.1. L'ortie dioïque	28
Figure II.2. La sauge.....	29
Figure II.3. Le romarin	30
Figure II.4. Les différentes plantes après broyage	30
Figure II.5. Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible....	31
Figure II.6. Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU 1800)	32
Figure II.7. Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage	33
Figure II.8. Courbe d'étalonnage du Cr (VI).....	33
Figure II.9. Schéma illustrant le principe de l'ATR.....	34
Figure II.10. Spectromètre IRTF-ATR	35
Figure II.8. Dispositif expérimental de l'étude de l'effet de la température.....	36
Figure II.9. Schéma de pH mètre AD1030.....	37
Figure II.10. Schéma de tamiseuse type JINLING.....	37

Chapitre III : Résultats Et Discussions

Figure III.1. Effet de la masse des poudres des différentes plantes sur la biosorption du Cr(VI) après un temps de contact de 60 min. $v_{agitation} = 360 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $C^0 = 10 \text{ ppm}$ et $V_{Cr(VI)} = 100 \text{ mL}$	40
Figure III.2. Influence de la concentration initiale sur la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie. $V_{Cr(VI)} = 250 \text{ mL}$, $m_{ortie} = 3,75 \text{ g}$, $v_{agitation} = 360 \text{ tr/min}$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	42

Figure III.3. Effet du pH sur la rétention du Cr(VI). $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{Cr(VI)}}=250\text{ mL}$, $m_{\text{ortie}} = 3,75\text{ g}$ et $v_{\text{agitation}} = 360\text{ tr/min}$	43
Figure III.4. Effet de la température sur le rendement d'élimination du Cr(VI). $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{Cr(VI)}} = 250\text{ mL}$, $m_{\text{ortie}} = 3,75\text{ g}$ et $v_{\text{agitation}} = 360\text{ tr/min}$	44
Figure III.5. Effet de l'analyse granulométrique sur le taux d'élimination du Cr(VI). $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{Cr(VI)}} = 250\text{ mL}$, $m_{\text{ortie}} = 3,75\text{ g}$ et $v_{\text{agitation}} = 360\text{ tr/min}$	45
Figure III.6. Le point de la charge nulle (pH_{pzc}) de la poudre d'ortie	46
Figure III.7. Isotherme expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par la poudre d'ortie	47
Figure III.8 Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	48
Figure III.9. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	49
Figure III.10. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	50
Figure.III.11. Modélisation de la cinétique de pseudo- premier ordre relatif à la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie	51
Figure.III.12. Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie	52
Figure III.13. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	53
Figure III.14. Représentation linéaire de la variation de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$	55
Figure III.15. Spectres IRTF-ATR de l'ortie avant et après biosorption.....	56

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.1. Propriétés physiques et chimiques du chrome 5

Tableau I.2. Caractéristiques des deux types d'adsorption 13

Chapitre III : Résultats Et Discussions

Tableau III.1. Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse des biosorbants pendant un temps de contact de 60 minutes41

Tableau III.2. Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH pendant un temps de contact de 60 minutes43

Tableau III.5. Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de diamètre des grains de la poudre d'ortie pendant un temps de contact de 60 minutes46

Tableau III.6. Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie50

Tableau III.7. Paramètres cinétiques selon le pseudo-second ordre pour la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie53

Tableau III.8. Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie54

Tableau III.9. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie55

Tableau III.10. Principales bandes d'absorption IR de l'ortie et leurs groupements attribués57

Introduction Générale



La plupart des effluents provenant des procédés industriels représentent des sources importantes de pollution par les métaux lourds. L'émission de ces rejets dans le milieu récepteur sans traitement préalable peut provoquer un impact négatif sur l'environnement et par conséquent sur la santé humaine. Le chrome est l'un des métaux les plus largement employée dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent [1].

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalents du chrome (Cr(VI)) sont utilisés dans la peinture, la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois, l'industrie papetière, etc. Les sels trivalents du chrome (Cr(III)) sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie [2]. Le Cr(VI) est très soluble dans l'eau, ce qui lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes aquatiques [3, 4]. La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le Cr(VI) est beaucoup plus toxique que le Cr(III). L'absorption excessive de chrome (III) peut, néanmoins, provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, les poussières ou les particules de sol peut provoquer des allergies cutanées [5, 6]. Le chrome est cependant un oligo-nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline. Une carence aigue en cet élément peut provoquer des problèmes cardiaques et des perturbations endocrinologiques [5, 7, 8].

Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution.

Divers technologies sont disponibles pour l'élimination de ses polluants toxiques des effluents industriels tels que la précipitation, l'extraction par solvant, l'échange d'ions et les technologies de séparation membranaire [9]. Néanmoins, la plupart de ces technologies présentent des coûts d'exploitation élevés, des exigences énergétiques et en réactifs et/ou la production de boues toxiques ou autres déchets qui nécessitent des processus adéquats d'élimination. Ces technologies usuelles peuvent également être inefficaces ou extrêmement coûteuses lorsque les concentrations des métaux initiaux sont de l'ordre de 10 à 100 mg/L [10].

Par conséquent, la technique d'adsorption sur les supports biologiques de faible coût, assez disponibles biodégradables et fabriqués à partir des sources naturelles peut être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement viable. Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés ces dernières années avec toute une panoplie d'adsorbants potentiels de Cr(VI). Parmi ces matrices adsorbantes, on peut citer l'algue verte *Spirogyra* sp., les cônes de pin, les semences d'*Ocimum basilicum*, des biomasses fongiques, les déchets d'*Araucaria angustifolia*, etc. [2].

Ainsi, l'objectif de notre travail consisterait à utiliser d'autres matériaux d'élimination qui soient à la fois efficaces, économiquement rentables et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. Notre choix a été porté sur des produits naturels qui se trouve en abondances ; c'est les différentes plantes (ortie, romarin et sauge). Ces plantes présentent de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elles entrent dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait l'objet de recherches.

Après la cueillette des plantes et leurs mises en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), les poudres de plantes, utilisées sans traitement préalable, ont été testées afin d'étudier la capacité d'élimination d'un polluant présent dans les effluents industriels qui est le chrome hexavalent (VI). L'approche utilisée est l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires (masse des poudres de plantes, concentration initiale de Cr(VI), pH, température, la granulométrie et pH de point de charge nulle), en mode batch. Une modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique ont été également réalisées afin de comprendre la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du présent phénomène de biosorption.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

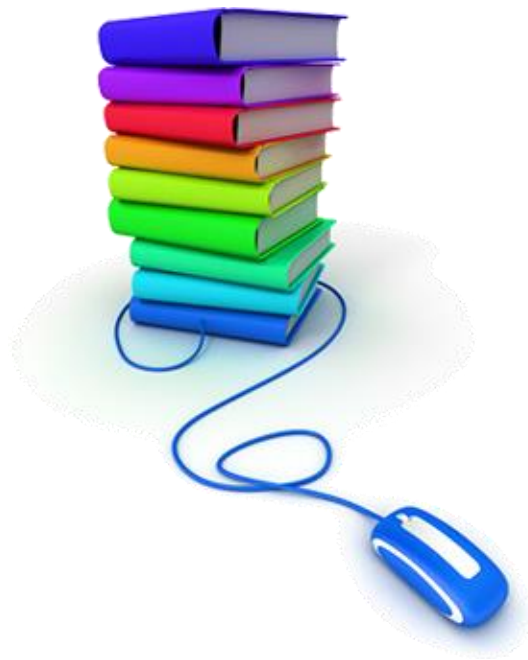
- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le chrome ainsi que sur les différentes techniques d'élimination de chrome (VI). A la fin du chapitre, une synthèse des travaux réalisés concernant l'adsorption et la biosorption du chrome (VI) sur des matériaux naturels a été présentée.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des matériels et les méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude ainsi que les paramètres expérimentaux, une description des différentes plantes a fait aussi l'objet du ce chapitre.

- Les résultats expérimentaux de la cinétique d'élimination du Cr(VI) par les différentes poudres ainsi que leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre. En premier lieu, une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le meilleur biosorbant du Cr(VI). Trois modèles simples et disponibles dans la littérature : modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin, ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre d'adsorption ainsi obtenues. Enfin, nous avons effectué les études cinétiques et thermodynamiques afin de déterminer respectivement l'ordre de la réaction d'adsorption du chrome(VI) et sa nature exothermique.

Enfin, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus de cette étude et les perspectives à entreprendre pour approfondir cette étude.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique



Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette étude. Nous exposerons dans ce chapitre des généralités sur le chrome suivi des différentes techniques appropriées pour son élimination. Enfin pour terminer, un état de l'art des recherches sur l'application de différents moyens d'élimination de ce métal effectuées à ce jour sera présenté en vue d'établir une approche ordonnée du sujet traité.

I.1. Généralités sur le chrome

I.1.1. Historique

La découverte en Sibérie, à Ekaterinbourg, d'un minerai rouge orangé nommé crocoïte ou plomb rouge de Sibérie ($PbO \cdot CrO_3$) date de 1765. En 1795, le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin étudia ce minerai dont il isola le plomb par l'action du carbonate de potassium et d'acides minéraux. En chauffant « l'acide de plomb rouge » ainsi obtenu (acide chromique CrO_3) en présence de charbon, il découvrit un métal gris pâle qui réagissait avec le borax pour donner une perle verte. La légende veut que des amis de Vauquelin suggèrent de donner le nom de chrome à ce nouveau métal (khrôma en grec signifie couleur) en hommage aux couleurs vives qu'il confère à ses composés. Les couleurs du rubis et du l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr(III). Le chrome fut utilisé au début du 19^{ème} siècle dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. 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 [11,12].

I.1.2. 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 6 (ou VI b) du tableau périodique.

Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté [13]. Comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr (VI). Cependant Cr(I), Cr(II), Cr(IV), Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement.

Le chrome est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou l'acide nitrique (HNO₃) concentré ou dilué. Le tableau suivant met en relief certaines de ses propriétés physico-chimiques [14].

Tableau I.1. Propriétés physiques et chimiques du chrome.

Symbole chimique	Cr	
Aspect	Métal blanc, brillant, dur et cassant	
Masse atomique	51,996 u.m.a	
Numéro atomique	24	
Point de fusion	1857 °C	
Point d'ébullition	2672 °C	
Densité (20 °C)	7,2	
Isotopes stables	50	4,3 %
	52	83,76 %
	53	9,55 %
	54	2,38 %
Minerai d'origine	Le Chromite : minérale de fer et de chrome	

I.1.3. Abondance du chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome ne se trouve pas à l'état libre dans la nature [15], il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr₂O₄) et la crocité (PbCrO₄) [16]. Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium ((NH₄)₂Cr₂O₇), le chromate de calcium (CaCrO₄), le trioxyde de chrome (CrO₃), le chromate de plomb (PbCrO₄), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇), le chromate de sodium (Na₂CrO₄), le chromate de strontium (SrCrO₄) et le chromate de zinc (ZnCrO₄) [17].

I.1.4. Domaines d'application du chrome (VI)

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Il est utilisé dans divers secteurs, principalement dans l'industrie [18-22] :

- en milieu acide pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire ;
- Comme pigments dans la peinture ou comme colorant ;
- En métallurgie pour améliorer la résistance à la corrosion et ajouter un fini brillant ;
- Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation.

I.1.5. Effet du chrome sur la santé humaine

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Une relation entre l'exposition au chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outre que ses propriétés cancérigènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, irrite la peau et les yeux [23]. Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être : la dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et des fécondités.

I.1.6. Effet du chrome sur l'environnement

Des effets dus principalement au chrome (VI), sont induits chez les microbes du sol, tels que des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatiques.

Les études ont révélé que le chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent vis-à-vis des végétaux. Néanmoins, la présence dans le sol de teneur en chrome trivalent de l'ordre de 150 microgrammes par gramme sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles.

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au chrome trivalent et hexavalent. Au cours de tests effectués sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le chrome hexavalent traverse rapidement les branchées et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et

s'accumule facilement dans ces organismes. Le chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grande quantités dans les bronchites, qui entraînent des lésions tissulaires [23].

I.2. Technique d'élimination du chrome (VI)

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en métaux lourds sont développées au cours de ces dernières années. Les principaux procédés sont : les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration et ultrafiltration), les procédés chimiques (coagulation-floculation, précipitation, complexation, extraction par solvant et échange d'ions), les procédés biologiques (bio-rémediation et bio-réduction) et les procédés d'adsorption.

I.2.1. Procédés membranaires

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

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

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

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

- Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 m.s⁻¹), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée [24].

I.2.2. Procédés chimiques

I.2.2.1. Coagulation-floculation

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

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

La floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en micro floc et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle floccs. On peut rajouter un autre réactif appelé flocculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de floc [25].

I.2.2.2. Précipitation

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

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

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux CaO ou Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH et NH₄OH, selon la réaction générale suivante [26] :



I.2.2.3. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de stocker le métal sur une cathode par réduction. Cette méthode s'emploie surtout pour des effluents à fortes teneurs en métaux par l'application de courant.

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes [27].

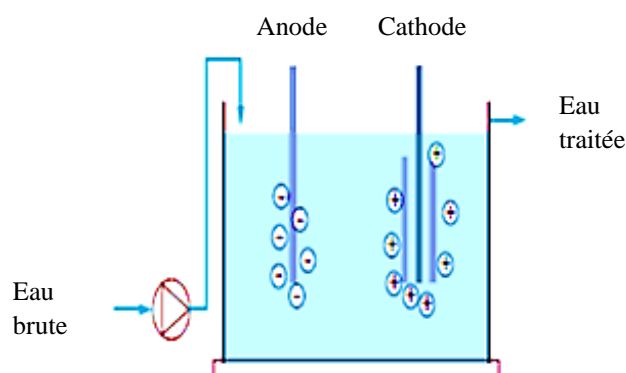


Figure I.1. Schéma d'une cellule électrolytique simple.

I.2.2.4. Extraction liquide-liquide

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

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide est réalisée en deux opérations successives :

- Une mise en contact intime des deux liquides par agitation durant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.

- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation. Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération [28].

Un certain nombre de solvants ont été utilisés pour l'extraction et l'élimination du chrome (VI) tels que l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butyl phosphate (TBP), l'oxyde de phosphine, le violet de méthyl et le diantipyrylméthane [29].

I.2.2.5. Echange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact [30]. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau [31]. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation et déminéralisation.

Les traitements par échange d'ions présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile, mais ont pour inconvénient un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes traités sont importants et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé [32].

I.2.3. Procédés biologiques

I.2.3.1. Biosorption et Bioremédiation

Ce procédé est connu pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de biosorption. Plusieurs comme les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les lignocelluloses des déchets solides, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome [33]. Diverses études démontrent la réduction microbienne par bioremédiation des chromates, et ont été publiées récemment [34-38]. Les avantages de ces procédés comparativement aux méthodes conventionnelles sont [34] :

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

I.2.3.2. Bio-réduction par les bactéries et les champignons

La première étude sur la réduction du chrome (VI) par une culture bactérienne a été décrite en 1977 par Romanenko et Korenkov [39]. Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses autres bactéries capables de réduire le chrome hexavalent [40] et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries réductrices de chrome pour le traitement des

effluents liquides et plus récemment des sols pollués [41, 42]. Le principal axe de recherche pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réducteurs où se déroulerait une phase de réduction du Chrome (VI) par des bactéries immobilisées sur des surfaces, suivi d'une phase de décantation ou de filtration des précipités de chrome trivalent.

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessiter que peu de produits chimiques. L'inconvénient majeur réside dans l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants). De plus, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir compte de la complexité de sa matrice et sa diversité. La réduction directe du chrome (VI) par bactéries représente un mécanisme naturel potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés par du chrome [12].

I.3.4. Adsorption

I.3.4.1. Généralités sur l'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent sur la surface d'un solide selon divers processus plus ou moins intenses [43]. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure I.2).

On appelle « adsorbat » la molécule du fluide qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

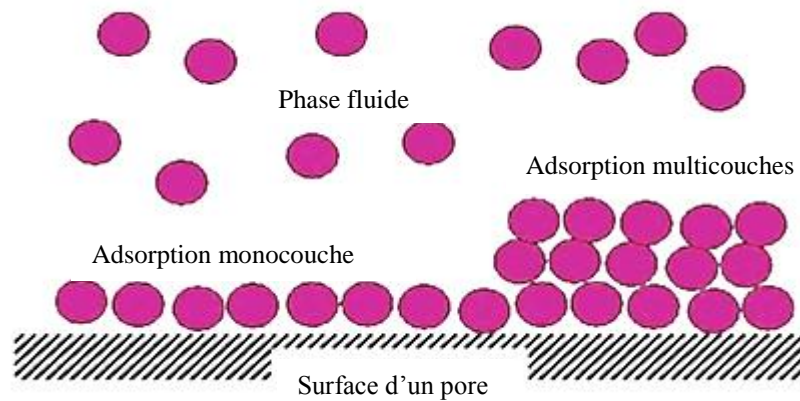


Figure I.2. Phénomène d'adsorption [94].

I.3.4.2. Types d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (figure I.3), on distingue adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) [44].

- **La physisorption** est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle est caractérisée par :

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- La réversibilité est relativement facile.

- **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun de transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [44]. Les énergies mise en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par moles [45]. L'équilibre d'adsorption est atteint très lentement entre la phase adsorbée et le milieu fluide. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la quantité de matière adsorbée [46].

Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

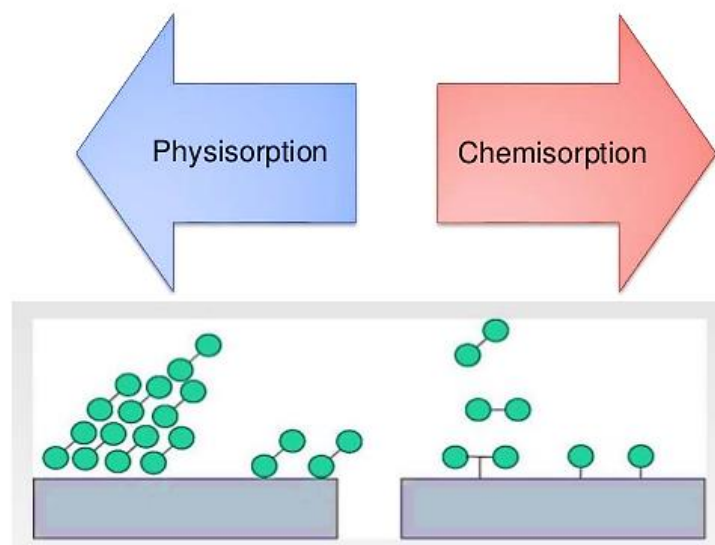


Figure I.3. Schéma de l'adsorption physique et chimique.

Le tableau I.2 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.2. Caractéristiques des deux types d'adsorption [47].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Chaleur d'adsorption basse ($\leq 6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$)	Chaleur d'adsorption élevée ($> 10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$)
spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Type de liaison	Physique	Chimique
Désorption	Facile	Difficile
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par un accroissement de la température
Couche formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Cinétique	Rapide et réversible	Lente et irréversible

I.3.4.3. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase fluide (gaz ou liquide) contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant [48]. Ce processus se déroule en trois étapes (figure I.4) [49].

1- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide [48, 49].

2- **Diffusion interne** : les particules du fluide diffusent 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 lente.

3- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [48, 49].

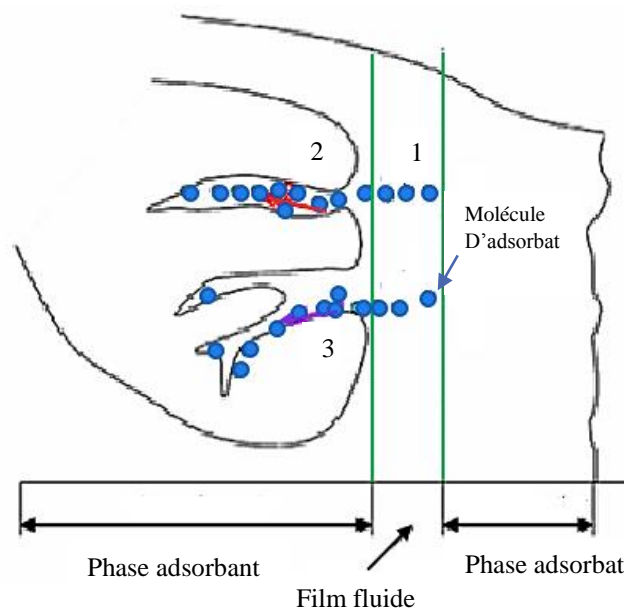


Figure I.4. Schéma de mécanisme d'adsorption.

1- diffusion externe, 2- diffusion interne, 3- diffusion de surface.

I.3.4.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés à l'adsorbant, l'adsorbat ou aux conditions opératoires [49-51].

a. Facteurs liés à l'adsorbant

- La nature des groupements fonctionnels ;
- La surface spécifique ;
- La distribution des diamètres des pores.

b. Facteurs liés à l'adsorbat

- La solubilité de l'adsorbat ;
- La polarité ;
- La masse molaire ;
- La taille des particules.

c. Facteurs liés aux conditions opératoires

- La masse de l'adsorbant ;
- Le pH ;
- La température du milieu ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel ;
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- La force ionique.

I.3.4.5. Domaines d'application de l'adsorption

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption, on cite [52] :

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

I.3.4.6. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre, à température fixe, dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (C_e) et la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant (q_e) [53]. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange [54].

Giles et al. [55] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer. La figure I.5 illustre la forme de chaque type d'isothermes. Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses [55] :

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

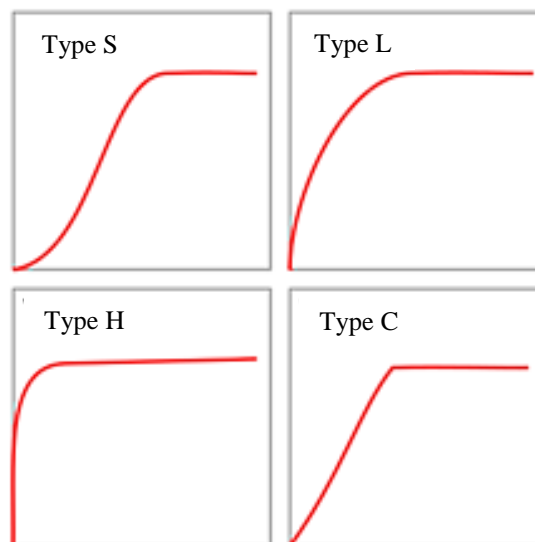


Figure I.5. Classification des isothermes d'adsorption.

a. Classe S

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbé-adsorbé est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbé. La courbe en S est un nom du tracé de la fonction sigmoïde et possède un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [55-56].

b. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale [56]. Ces isothermes, dites isotherme de Langmuir, sont les plus fréquentes [57].

c. Classe H

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Cette classe a été observée dans le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [56].

d. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [58].

I.3.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) de molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide [46].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation [38] :

$$x = (C_0 - C_e)V \quad (I.2)$$

Avec :

x : masse de soluté adsorbée (mg).

C_0 : concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L).

C_e : concentration en soluté à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/L).

V : volume de la solution (L).

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{I.3})$$

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

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

a. Modèle de Langmuir

Le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme basé sur quatre hypothèses [48, 59] :

- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre l'espèce libre et les sites occupés ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents ;
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins ;
- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

D'après Langmuir, le phénomène d'adsorption est considéré comme un processus dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté. L'équation de Langmuir est donnée par [60] :

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

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

x : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

m : masse d'adsorbant (g).

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté ou c'est la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$b = K_L$: constante de Langmuir $b = \frac{k_{adsorption}}{k_{désorption}}$.

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

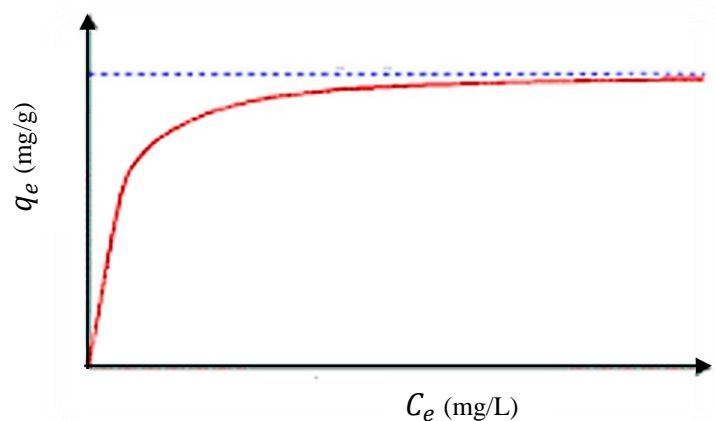


Figure I.6. Courbe illustrant le modèle de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne lieu à cinq différentes formes parmi eux :

$$\text{Langmuir-1 : } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.5)$$

Le tracé de $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ permet de déterminer b et q_m

$$\text{Langmuir-2 : } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (I.6)$$

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

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L , qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est « favorable » ou « défavorable ». Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (I.7)$$

C_0 est la concentration initiale maximale en corps dissous (mg/L) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg). L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle

est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$. La constante de Langmuir K_L (L/mol) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction (ΔG en J/mol) qui représente la différence entre l'état initial du système (adsorbat libre en solution) et l'état final (adsorbat entièrement adsorbé), par la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (\text{I.8})$$

Où R est la constante des gaz parfaits (J/mol.K) et T la température (°K). Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG^0 est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG^0 est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat [56].

b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est donné par l'équation [51] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.9})$$

Tel que :

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

K_f (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

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

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

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant-adsorbat prise en compte ;
- Limitation en milieu dilué ; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations ;
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln(C_e)$, l'ordonnée à l'origine représente $\ln(K_f)$ et la pente ($1/n$). La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

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

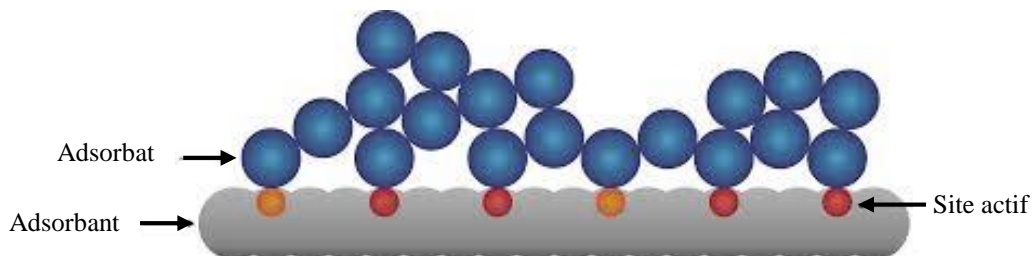


Figure I.7. Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

c. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) [46, 56]. L'équation de Temkin est donnée comme suit :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e) \quad (\text{I.11})$$

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{I.12})$$

$$\text{tel que } B = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.13})$$

q_e (mg/g) et C_e (mg/L) sont respectivement la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K). La constante B est lié à la chaleur d'adsorption. b (J/mol) est la constante de l'isotherme de Temkin, elle représente la variation de l'énergie d'adsorption.

I.3.4.8. Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, l'étude cinétique est indispensable [61]. Cette étude repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption. Nous présentons ci-dessous quelques modèles.

a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898) [46], décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [62]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [56]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par la relation [46] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.14})$$

tel que :

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

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

K_1 : Constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.15})$$

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

b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [63] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.16})$$

Tel que :

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

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

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre [62] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.17})$$

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

c. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intra-particulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit [46] :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c \quad (\text{I.18})$$

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

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intra-particulaire [46].

I.3.4.9. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être pris en considération afin de qualifier les processus d'adsorption sont l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre d'adsorption ; ΔG^0 (kJ/mol) due au transfert d'une mole de soluté de la solution à l'interface solide/solide,

l'enthalpie d'adsorption ; ΔH^0 (kJ/mol) ainsi que l'entropie d'adsorption ; ΔS^0 (J/mol.K). Ces grandeurs sont calculés [63, 64] en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (I.19)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (I.20)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (I.21)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (I.22)$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution ;

T : température en °K ;

C_e : concentration d'équilibre en solution (mg/L) ;

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

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mole.K).

I.4. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination du chrome (VI)

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

Mousavi et al. [65] ont testé quelques procédés membranaires pour l'élimination du chrome (VI). Il a été montré que les membranes d'osmose inverse rejettent facilement les formes ioniques du chrome à pH = 4 atteignant un rendement d'élimination de 90 %. Par contre pour les membranes de nanofiltration rejettent le chrome hexavalent à pH = 4 atteignant 75 % et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40 % seulement au même pH.

Chena et al. ont utilisé l'électrodialyse pour l'élimination du Cr(VI) dans des rejets [66]. L'électrodialyse permet d'atteindre des pourcentages d'élimination du chrome de l'ordre de 45 % à un pH acide avec une densité de courant fixé à 30 mA.cm⁻² et un débit de 10 mL.s⁻¹ avec une surface membranaire de 400 cm².

Senol a étudié l'extraction du chrome (VI) dans une solution acide en présence de l'Alamine 336 (mélange d'amines tertiaires) et dans le xylène [67]. Il a pu montrer l'effet du volume à traiter mais aussi les proportions amine/acide, que plus le milieu est acide plus l'efficacité de l'extraction s'améliore et atteint une efficacité de 99,9 % pour une concentration initiale de chrome (VI) de 10 mg.L⁻¹ dans un volume de 30 mL. Senol a aussi effectué une étude comparative entre l'Alamine 336 et l'Aliquate 336 (mélange d'amines quaternaires) sur

l'efficacité de l'extraction dans un domaine de pH de 1 à 7. Il a pu montrer que l'Aliquate 336 est plus efficace dans le domaine acide variant le pH de 2 à 6 avec 100 % du chrome (VI) extrait.

Deputala a étudié l'extraction du Cr (VI) par le tri-n-octyl amine dans différentes solutions d'acides minéraux [68]. Les résultats obtenus ont montré que le chrome (VI) est extrait sous la forme CrO_3Cl^- en milieu HCl et sous la forme $Cr_2O_7^{2-}$ à partir d'autres acides minéraux. Il a également observé que le pourcentage d'extraction diminue tout en augmentant la concentration d'acide et ceci pour tous les acides minéraux, sauf pour HCl. Cette diminution d'extraction du Cr (VI) peut être due à la modification de la composition des espèces extraites.

Agrawal et al. se sont intéressés à l'extraction du Cr(VI) par le Cyanex 923 mélangé avec le kérosène. Ils ont pu obtenir 98,6 % du chrome (VI) extrait au bout de 3 à 5 minutes avec une concentration initiale du chrome (VI) de 1 g.L⁻¹. Ils ont également comparé leurs résultats avec d'autres types d'extractant tels que le TBP et MIBK, ces derniers permettent une extraction de l'ordre de 100 % du chrome, mais malgré ce taux important, ces deux extractants ne sont aussi efficaces qu'avec des solutions diluées de chrome (VI) [69].

Kozłowski et al. ont étudié l'extraction du chrome (VI) par des membranes liquides et ils ont indiqué que le transport du chrome (VI) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par la phase organique de la membrane constituée par l'extracteur le tri-n-octylamine dissous dans le chloroforme, permet d'extraire 99 % du chrome (VI) dans une solution de concentration initiale de 1,0 jusqu'à 0,0028 ppm [70].

Tenório et al. ont utilisé pour l'élimination du chrome (VI) les résines type Amberlite IR 120 (résine cationique acide fort), Amberlite IRA 420 (résine anionique base forte) et Amberlite IR 67RF (résine anionique base faible) à partir d'effluent industriel de platinage. Les résultats obtenus ont affirmé que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné ; composé de résine cationique « forte » et résine anionique « faible ». Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95 % qui reste valable que pour les solutions de faibles teneurs en chrome [71].

Ölmez et al. ont étudié l'élimination du chrome (VI) par électrocoagulation. Les résultats obtenus ont montré que le pourcentage d'élimination de l'ordre de 100 % est enregistré à pH = 11, une intensité de courant de 7,4 A, une concentration de l'électrolyte NaCl de 33,6 mM et un temps de contact de 70 min. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode. Ces boues ne sont pas dangereuses mais restent gênantes pour l'environnement [72].

Eary a utilisé la précipitation électrochimique pour éliminer le chrome dans des eaux usées [73]. D'après les résultats enregistrés, les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99 % et la concentration de chrome résiduel est inférieure à 0,5 mg.L⁻¹. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible. Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

I.5. Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels

Les méthodes biologiques de fixation de métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante (bactéries, levures, moisissures, algues marines, etc.) ou morte (plantes) et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des biomasses et qui sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables [74].

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

Ncibi et al. ont étudié, dans une optique d'optimisation, l'influence de quelques paramètres clés sur la capacité de biosorption du chrome (VI) par une biomasse marine très disponible et bon marché, *Posidonia oceanica L.*, et ce, à partir de solutions aqueuses artificiellement polluées [75]. Une modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique ont été également réalisées afin de comprendre la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du présent phénomène de biosorption. Les résultats obtenus ont montré qu'un maximum de biosorption de chrome (VI) a été observé pour un pH = 2. La capacité de biosorption semble être optimisée par une augmentation de la température, de la quantité de biosorbant et de la concentration initiale. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit les cinétiques d'adsorption d'une façon adéquate. De même, les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Redlich-Peterson et notamment celui de Langmuir. De plus, l'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption étudié est un phénomène favorable, endothermique et spontané.

L'étude de la remédiation des eaux chargées en chrome hexavalent par des biomasses d'*Halopteris scoparia* (Ochrophyta, Phaeophyceae) a été réalisée par Belattmania et al. [76].

Plusieurs expérimentations ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres opératoires régulant les rendements d'élimination de ce polluant (pH, dosage de la biomasse, temps de contact et concentration initial en métal). D'après les résultats obtenus, l'efficacité d'élimination du chrome (VI) est importante aux faibles valeurs de pH entre 1 et 2. L'étude de la cinétique montre que la vitesse d'élimination du chrome (VI) est très rapide avec un pourcentage d'élimination du chrome (VI) d'environ 90 % dans les premières minutes de contact avant d'atteindre l'équilibre à 15 min. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre fournit un ajustement parfait des données expérimentales du système adsorbant/adsorbat étudié. D'autre part, les résultats obtenus révèlent une capacité très élevée d'élimination du chrome de l'ordre de 85 à 100 % pour des concentrations en chrome allant jusqu'à 250 mg/L et avec des rendements d'élimination supérieurs à 40 % pour les concentrations dépassant les 300 mg/L. Par ailleurs, l'ajustement le plus satisfaisant des données expérimentales a été obtenu par des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir. Ces performances exceptionnelles permettent de considérer les biomasses de *Halopteris scoparia* comme de bons candidats pour l'élaboration de systèmes de phycoremédiation des eaux industrielles chargées en chrome.

Kebir a étudié l'élimination du Cr (VI) par biosorption sur la sauge [77]. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés et les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du Cr (VI) dépend essentiellement du pH, de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale. Dans les conditions optimales, le taux d'élimination du Cr (VI) est de l'ordre de 100 % pour une concentration initiale de 25 mg/L. Les données cinétiques ont été examinées en utilisant le modèle du pseudo deuxième ordre et les paramètres thermodynamiques ont été évalués en appliquant l'équation de Van't Hoff. L'étude thermodynamique a indiqué que l'adsorption est spontanée et endothermique.

I.6. Conclusion

Le chrome se présente dans la nature sous plusieurs formes en fonction de son degré d'oxydation. Parmi les deux formes les plus stables (Cr trivalent et Cr hexavalent), le Cr (VI) représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa grande toxicité et de son potentiel carcinogène. Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour éliminer le Cr (VI) des effluents industriels ayant comme objectifs la protection de l'environnement. Parmi ces techniques, on cite les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration et ultrafiltration), les procédés chimiques (coagulation-floculation, précipitation, complexation, extraction par

solvant et échange d'ions), les procédés biologiques (bio-rémediation et bio-réduction) et les procédés d'adsorption.

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

Chapitre II

Méthodes Et Dispositif Expérimental



Au cours de ce chapitre, nous allons présenter les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation des adsorbants utilisés, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption du chrome (VI).

II.1. Généralités sur les adsorbants

II.1.1. L'ortie

L'ortie est une plante riche en vitamine et minéraux, pourvue de nombreuses vertus médicinales. Elle est également employée dans d'autres domaines comme l'agriculture, l'art culinaire, etc. L'ortie est dioïque, c'est-à-dire qu'il y a des pieds mâles et des pieds femelles. Les fleurs, apparaissant de juin à septembre, sont disposées à l'aisselle des feuilles, en grappes ramifiées, dans toute la partie supérieure de la plante.



Figure II.1. L'ortie dioïque.

L'ortie est un remède traditionnel utilisé contre l'anémie et le manque d'énergie : c'est un excellent fortifiant général grâce à sa haute teneur en fer, en vitamine C et en autres minéraux. Son effet reminéralisant est en fait un remède efficace pour l'arthrose ou les rhumatismes. La tisane d'ortie est utilisée comme diurétique léger, mais elle n'est pas suffisamment puissante pour être associée à un traitement de l'hypertension ou les problèmes cardiaques. Elle a été utilisée aussi pour l'éruption et l'allergie cutanée ainsi que l'asthme, ou encore pour les problèmes gastriques et biliaires [78]. L'utilisation textile de l'ortie fait surtout référence à la ramie ou « ortie de Chine » dont l'utilisation dans ce domaine est très répandue et remonte à loin puisque les Égyptiens s'en servaient pour embaumer leurs morts. La grande ortie continue à être utilisée de nos jours pour l'usage de textile [79]. En plus d'avoir été utilisée dans

l'alimentation, il a été rapporté quelques usages particuliers concernant les aliments et le nettoyage au quotidien tel que la conservation de viande, volailles, poisson, etc. [80].

II.1.2. La sauge

La sauge ou *salvia officinalis* est une plante annuelle et biennale d'origine méditerranéenne de la famille des labiées. Elle est l'une des plantes les plus utilisées, vu ses propriétés importantes ; elle est considérée comme un stimulant pour les gens anémiques, aussi pour les personnes stressées et déprimées, et conseillée pour les étudiants en période d'examen. Pour usage externe, elle est appliquée en gargarisme contre les inflammations de la bouche, les abcès et aussi pour le nettoyage et la cicatrisation des plaies. Les infusions de la sauge sont appliquées pour le traitement de plusieurs maladies de la circulation sanguine et les troubles digestifs ainsi que les problèmes du système nerveux. Cette herbe aromatique est employée dans la cuisine, pour son goût puissant, légèrement amer et camphré [81].



Figure II.2. La sauge.

II.1.3. Le Romarin

Le Romarin est une plante que l'on retrouve seulement dans les régions où s'étend la rosée venant de la mer, au petit jour. Dans d'autres régions, on le surnomme « la rose de mer » en latin « Rose Marina » qui a donné son nom au genre [82]. Il est retrouvé à l'état sauvage ou peut être cultivé. C'est la plante la plus populaire dans le bassin méditerranéen. Ayant des qualités et propriétés stimulantes, antiseptiques et insecticides. Il sert également à la fabrication des parfums. Il fut utilisé en médecine contre les débilités de tout genre. Il calme les nerfs surtout au moment de la ménopause, il est en même temps diurétique. L'huile essentielle de romarin soulage les troubles rhumatismaux et de la circulation sanguine [83]. Certaines préparations à base de romarin entrent dans la composition d'huile et de pommades comme

liniment analgésique contre les rhumatismes et comme additif de bain pour une stimulation sanguine locale et leur effet vasodilatateur [84].



Figure II.3. Le romarin.

II.2. Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant »

Après la cueillette des différentes plantes (ortie, sauge et romarin) en mars 2019 dans la région de Toudja, wilaya de Bejaia, les échantillons ont été lavés afin d'éliminer la poussière et les impuretés. Ensuite, elles ont été séchées dans l'étuve à 40 °C pendant 24 heures. Cette étape est importante et a pour but de réduire la teneur en eau afin de neutraliser les activités bactériennes et les champignons conduisant ainsi à une conservation des produits alimentaires pour une longue durée.

Après séchage, celles-ci sont finement broyées afin d'obtenir des poudres homogènes, conservées dans des flacons en plastique. Les poudres ont été utilisées sans aucun traitement préliminaire.



Sauge

Ortie

Romarin

Figure II.4. Les différentes plantes après broyage.

II.3. Méthodes d'analyses

II.3.1. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible

II.3.1.1. Définition

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet est une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup à la détermination des concentrations des ions présents en solution même à l'état de trace en présence d'autres éléments. Son principe consiste à mesurer l'absorbance des ions métalliques présents en solution lorsqu'ils sont traversés par un rayonnement correspondant à leur propre longueur d'onde précise de résonance. Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0) [87, 88].

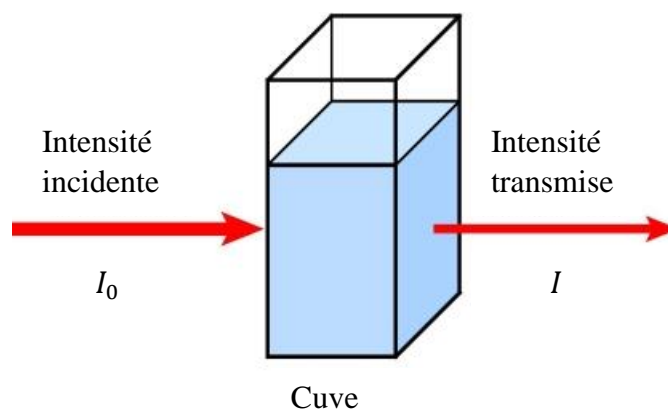


Figure II.5. Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Visible.

La loi d'adsorption est valable pour les spectres d'adsorption dans les domaines Ultraviolet et Visible dans les même que dans le domaine Infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : densité optique (ou absorbance) ;

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau transmis ;

C : concentration de la solution à analyser ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

l : épaisseur de la cuve (cm) ;

ε : constante de proportionnalité.

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

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

Afin d'obtenir un spectre UV-Visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible). Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu 1800 (figure II.6).



Figure II.6. Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU 1800).

II.3.1.2. Avantage de la méthode

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

II-3.1.3. Courbe d'étalonnage

L'étalonnage de l'appareil est effectué par passage de solutions de concentrations connues (solutions étalons), qui sont préparées par dilution de la solution mère en ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à 10^{-3} M. Nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 1 à 10 ppm par dilutions

successives comme il est indiqué dans la figure II.7. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide du 1,5-diphénylcarbazide (DPC).



Figure II.7. Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage.

En milieu acide, le Cr(VI) présent dans la solution oxyde le DPC en 1,5-diphénylcarbazone, formant ainsi un complexe rose-violet avec le chrome. Le maximum d'absorbance du complexe se situe à 540 nm, et la relation entre absorbance et concentration en Cr(VI) est alors linéaire. La figure (II.8) représente la courbe en question.

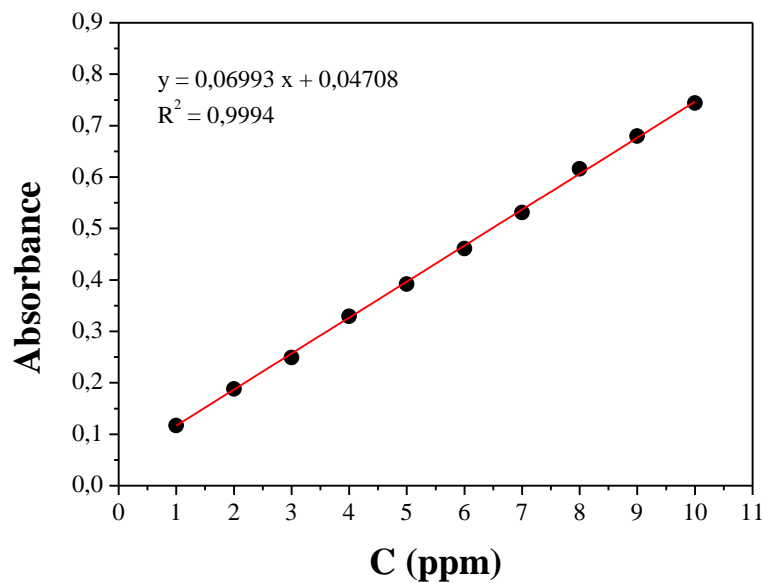


Figure II.8. Courbe d'étalonnage du Cr(VI).

II.3.2. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR)

Le principal avantage de la spectroscopie IRTF-ATR est qu'elle permet d'étudier tant des films minces que des poudres, des polymères ou des liquides, le tout avec une préparation d'échantillon minimale, de manière non destructive et en temps réel. Contrairement à la plupart des méthodes d'analyse, aucune préparation de l'échantillon n'est requise. Le principe de l'ATR (illustré figure II.9) se base sur une approximation de la loi de Descartes-Snell. Le faisceau Infrarouge est réfléchi à l'interface échantillon-cristal puis dirigé vers le détecteur. Afin que le détecteur reçoive un signal, il faut que l'échantillon soit en contact intime avec le cristal. Du fait des conditions de continuité du champ électrique, la réflexion n'est pas totale et est perturbée par la formation d'une onde progressive appelée onde évanescente. A chaque réflexion, le faisceau pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon, ce qui provoque des absorptions partielles : c'est la réflexion totale atténuée. Les ondes évanescentes se désintègrent rapidement lorsqu'elles se déplacent à travers l'échantillon [85].

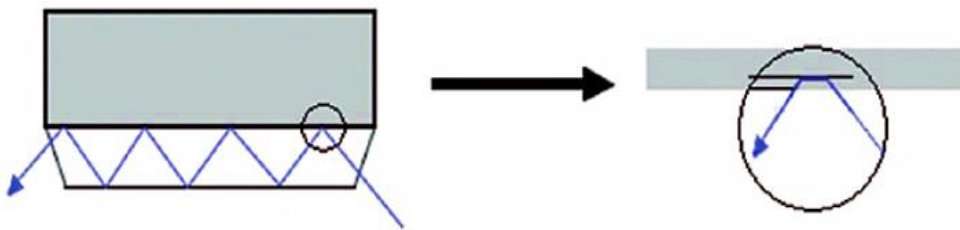


Figure II.9. Schéma illustrant le principe de l'ATR.

Le concept des ondes évanescentes est important en ATR, car c'est ce qui la distingue de la spectroscopie IRTF. Dans l'ATR, des ondes évanescentes provoquent des ondes transversales et longitudinales tandis que dans le IRTF, seules des ondes électromagnétiques transversales sont présentes. Or, certains modes de vibration ne peuvent être excités que par des ondes longitudinales. L'onde évanescente et sa théorie définissent la longueur effective du trajet. Plus le trajet de l'onde évanescente est grand, plus les chances d'interagir avec l'échantillon sont importantes. Cette « interaction » est connue sous le nom de profondeur de pénétration (d_p) et s'exprime mathématiquement comme suit :

$$d_p = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi(n_1^2 \sin^2(\theta) - n_2^2)}} \quad (\text{II.3})$$

La technique ATR est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants ainsi que pour l'étude des films minces et des surfaces (profondeur de pénétration de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

Cette technique présente beaucoup d'avantages ; préparation minimale de l'échantillon, nettoyage simple et rapide de l'accessoire, large gamme d'échantillons mesurables (sans préparation préalable), reproductibilité très importante et enfin possibilité de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes, etc.) en fonction des cristaux choisis. Une photo de l'appareil IRTF-ATR utilisé dans cette étude est présentée sur la figure II.10.



Figure II.10. Spectromètre IRTF-ATR de marque Jasco FT/IR-4200.

II.4. Les paramètres expérimentaux

II.4.1. La masse

Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées dans un système batch, dans un bécher de 500 mL, où des masses variantes (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 g) de la poudre des différentes plantes sont mises en contact avec des solutions aqueuses du Chrome (VI) de 100 mL de volume, de concentration de 10 ppm et de température de 20 °C. Le mélange est soumis à une agitation mécanique pendant 60 minutes. A la fin des expériences, des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués dans le but de déterminer le rendement d'élimination de Cr(VI).

Le taux d'élimination du Cr(VI) est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du Cr(VI) adsorbé à l'instant t donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\text{Rendement} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

où C_0 est la concentration initiale du Cr(VI) dans la solution.

C est la concentration à l'instant t du Cr(VI) dans la solution.

II.4.2. La température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain marie permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20, 30, 40 et 50 °C). Les expériences ont été réalisées en mélangeant 250 mL de la solution du Chrome (VI) à une concentration de 10 ppm avec la masse optimale de la plante d'ortie, et sous agitation mécanique pendant 1 heure. Enfin, des prélèvements de la solution ont été effectués en fonction du temps pour la mesure de l'absorbance.



Figure II.11. Dispositif expérimental de l'étude de l'effet de la température.

II.4.3. Le pH

L'effet de pH sur le taux d'élimination du Cr(VI) a été étudiée en utilisant un pH-mètre (AD 1030 pH/mv et temperature Meter). Les expériences ont été réalisées en mélangeant 3,75 g de la poudre d'ortie avec 250 mL de la solution du Cr(VI) à 10 ppm. Le pH des solutions a été ajusté à des valeurs précises de 1 à 8 par l'addition de quelques gouttes de H_2SO_4 (5 M) ou de NaOH (1 M).



Figure II.12. Schéma de pH mètre AD1030.

II.4.4. La concentration initiale en Cr(VI)

A partir de la solution mère du Cr(VI), nous avons préparé une série de solution de concentration variant de 15 à 25 ppm. Celles-ci sont, par la suite, mélangées, sous agitation mécanique pendant 1 heure, avec 3,75 g de la poudre d'ortie. Enfin, des prélèvements de la solution ont été effectués en fonction du temps pour la mesure de l'absorbance.

II.4.5. Analyse granulométrie

L'analyse granulométrie a été faite en utilisant une tamiseuse type JINLING présentée sur la figure ci-dessous (figure II.13). Elle est composée de série de tamis, emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions d'ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas ; elles sont de l'ordre de 1 mm, 0,5 mm et 0,25 mm. L'analyse granulométrique consiste à faire passer l'échantillon à travers la série de tamis ; puis à recueillir le tamisât. Cette analyse permet une multitude d'opérations aboutissant à la séparation des éléments constituant l'échantillon selon leur grosseur.



Figure II.13. Schéma de tamiseuse type JINLING.

II.4.6. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité. Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [12]. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) de chaque matériau a été déterminé par la méthode électrochimique citée par Altenor et al. [86]. Pour cela, on a placé 50 mL de solution de NaCl à 0,1 M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 et 13) par addition de solution de H_2SO_4 5M ou NaOH 1M. On a ensuite ajouté, à chaque bécher, 3,75 g de la poudre d'ortie (adsorbant). Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 h, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH_{pzc} est obtenu en traçant $pH_{final} - pH_{initial}$ en fonction du $pH_{initial}$.

Chapitre III

Résultats & Discussions



III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la capacité des poudres des plantes : ortie, sauge et romarin à éliminer le chrome (VI). Cet élément chimique constitue un danger majeur pour l'environnement et pour la santé humaine. C'est ainsi que de nombreux chercheurs ont porté un intérêt particulier à la mise en œuvre des méthodes permettant son élimination complète ou partielle des solutions aqueuses. Comme il a été indiqué dans le premier chapitre de ce travail, l'adsorption est l'une des méthodes les plus sollicitées par excellence. On trouve dans la littérature plusieurs matériaux de nature différente qui ont été appliqués comme adsorbants du chrome (VI).

Les essais d'adsorption du chrome (VI) ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé « batch ». Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : masse des poudres de plantes, concentration initiale en Cr(VI), la température et le pH. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les trois modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature [58, 62] : modèle cinétique du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et modèle de diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant trois modèles empiriques : modèle de Langmuir, de Freundlich et celui de Temkin.

III.2. Optimisation des paramètres opératoires

III.2.1. Effet de la masse des adsorbants

La biosorption du Cr(VI) sur les différents biosorbants (poudres d'ortie, de la sauge et de romarin) a été étudié en variant la dose de ces derniers afin d'optimiser le meilleur biosorbant pour l'élimination du Cr(VI). Les expériences ont été menées avec différentes doses variant de 0,5 g à 2 g, pour une concentration initiale du Cr(VI) de 10 ppm, un temps de contact d'une heure, un volume de 100 mL et à température ambiante.

Les résultats, décrits dans la figure III.1, montrent une augmentation de la concentration du Cr(VI) en fonction de la masse des biosorbants ajoutée dans le milieu réactionnel. Ces masses optimales sont, respectivement, de 1,5 g pour l'ortie et le romarin, de 0,5 g pour la sauge ; soit une concentration du Cr(VI) réduite en solution de 2,887 ppm pour l'ortie, de 4,446 ppm pour le romarin et de 5,990 ppm pour la sauge.

L'augmentation du taux de rétention du Cr (VI) en fonction de l'augmentation de la masse des biosorbants est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de la poudre [89]. Cependant, les résultats trouvés montrent que la

concentration du Cr(VI) augmente proportionnellement avec la masse, ce qui nous a permis de dire que la réduction du Cr(VI) s'effectue aux faibles masses.

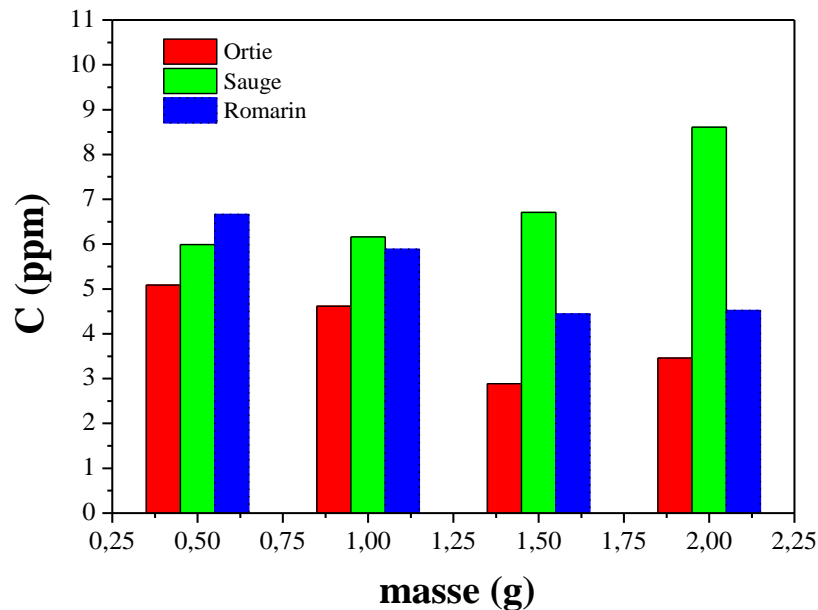


Figure III.1. Effet de la masse des poudres des différentes plantes sur la biosorption du Cr(VI) après un temps de contact de 60 min. $v_{agitation} = 360 \text{ tr.min}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_0 = 10 \text{ ppm}$ et $V_{Cr(VI)} = 100 \text{ mL}$.

Le tableau III.1 représente les rendements d'élimination du Cr(VI), calculés à partir de l'équation III.1. Comme nous pouvons le constater, d'une façon générale, les rendements d'élimination du Cr(VI) sont proportionnels à la masse d'ortie et de romarin, et inversement proportionnels pour la masse de la sauge. En effet, des masses de 1,5 g d'ortie et de romarin, ainsi que 0,5 g de la sauge donnent, respectivement, des rendements d'adsorption du Cr(VI) de 71,13 %, 55,53 % et 40,09 %.

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

La diminution du rendement en fonction de la masse peut être expliquée par [95, 96] :

- tant que les quantités de biosorbants ajoutées à la solution du Cr(VI) sont faibles, les cations du Cr(VI) peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout de biosorbants permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du Cr(VI) ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;

- Une grande quantité de biosorbants crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

Tableau III.1. Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la masse des biosorbants pendant un temps de contact de 60 minutes.

Masse (g)	Rendement (%)		
	Ortie	Sauge	Romarin
0,5	49,10	40,09	33,37
1,0	53,82	38,38	41,09
1,5	71,13	32,94	55,53
2,0	65,41	13,92	54,82

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que l'ortie est le meilleur adsorbant et nous avons décidé, dans la suite de ce chapitre, d'étudier la réaction d'élimination du Cr(VI) en présence de la masse optimale de 1,5 g d'ortie.

III.2.2. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)

L'influence de la concentration initiale de chrome (VI) sur la capacité d'adsorption de la poudre d'ortie a été étudiée pour des concentrations allant de 10 à 25 mg de chrome par litre de solution et à température ambiante. Les résultats, illustrés dans la figure III.2, montrent une augmentation de la quantité de Cr(VI) adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, la capacité de biosorption enregistre un accroissement de 0,47 à 0,91 mg/g, respectivement pour des concentrations de 10 à 25 ppm. 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. Le même phénomène a été également signalé par plusieurs auteurs [38, 75,90].

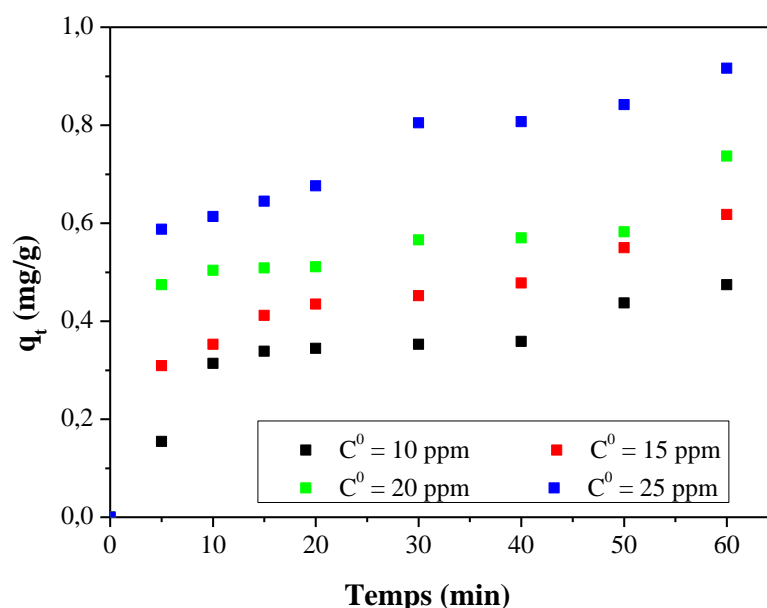


Figure III.2. Influence de la concentration initiale sur la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie. $V_{Cr(VI)} = 250$ mL, $m_{ortie} = 3,75$ g, $v_{agitation} = 360$ tr/min et $T = 20$ °C.

III.2.3. Influence du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. En effet, il agit sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption du Cr(VI) a été analysé sur une gamme de pH allant de 1 à 8. Les résultats présentés sur la figure III.3, ont montré que la quantité maximale de Cr (VI) adsorbée se produit à pH 1 avec 0,65 mg/g, pour une concentration initiale de 10 mg/L. Ainsi, le rendement maximal d'élimination du chrome avoisinant 98 % est enregistré à pH 1 (tableau III.2).

Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH 1, les espèces des ions chrome hexavalent qui peuvent être présentes en solution sont de nature anionique telle que $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$ et $Cr_4O_{13}^{2-}$ [75], et ce pour des pH allant de 1 à 5 [76]. En effet, ces ions peuvent être adsorbés sur les sites actifs du biosorbant tels que les groupements hydroxyles et carboxyles. Selon certains auteurs [97], la protonation des groupes fonctionnels (carboxyles et amines) permet, en effet, de donner une charge globale positive à la biomasse capable d'adsorber des ions métalliques chargés négativement. De ce fait, la biosorption mise en jeu lors de la présente étude semble être essentiellement due à un phénomène d'attraction électrostatique. De plus, le rendement d'élimination du Cr(VI) diminue avec l'augmentation du pH.

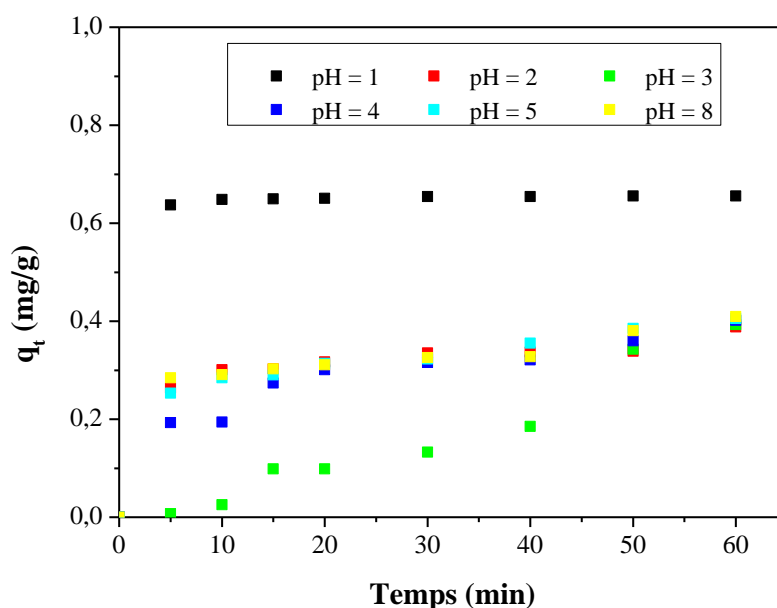


Figure III.3. Effet du pH sur la rétention du Cr(VI). $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{Cr(VI)}}=250\text{ mL}$, $m_{\text{ortie}} = 3,75\text{ g}$ et $v_{\text{agitation}} = 360\text{ tr/min}$.

Des résultats similaires ont été trouvés lors d'une étude sur la biosorption du chrome hexavalent par d'autres biosorbants tels que l'algue *Sargassum muticum* [98] et l'algue brune *Halopteris scoparia* [76]. En tenant compte de ces conclusions, le pH 1 a été défini comme pH optimal.

Tableau III.2. Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH pendant un temps de contact de 60 minutes.

pH	Rendement (%)
1	98,29
2	58,25
3	58,97
4	60,27
5	60,82
8	61,40

III.2.4. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [99]. Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène de l'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [100].

Nous avons étudié l'influence de la température sur l'adsorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie dans la gamme de température varie de 20 à 50 °C (figure III.4). La température a été maintenue à la valeur désirée à l'aide d'un bain-marie. Les autres conditions opératoires sont retenues fixes.

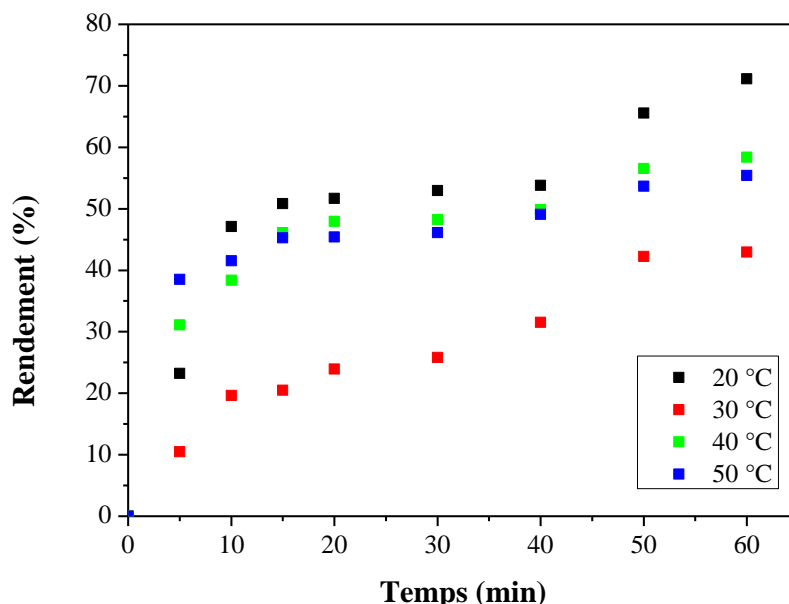


Figure III.4. Effet de la température sur le rendement d'élimination du Cr(VI). $T=20$ °C,

$$V_{Cr(VI)} = 250 \text{ mL}, m_{ortie} = 3,75 \text{ g et } v_{agitation} = 360 \text{ tr/min.}$$

Nous remarquons sur la figure III.4 que le rendement d'élimination du Cr(VI) diminue de manière considérable entre 20 et 30 °C (passe de 71,13 % à 42,95 %) puis varie peu entre 40 et 50 °C. La diminution de la biosorption du Cr(VI) avec l'augmentation de la température peut être due à la diminution de la mobilité des molécules de chrome (VI) avec l'augmentation de la température et le processus d'adsorption est alors exothermique [90, 91]. Des résultats similaires ont également été signalés par d'autres auteurs [101-103]. Notons que la nature

exothermique du présent phénomène de biosorption sera confirmée ultérieurement lors de l'étude thermodynamique.

III.2.5. Analyse granulométrique

La granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption, plus la graine est petite, plus le transfert vers le centre est rapide. Le résultat obtenu de l'analyse de la taille des particules de la poudre d'ortie, allant de 0,25 à 1 mm, sur la biosorption du Cr(VI) est représenté dans la figure III.5.

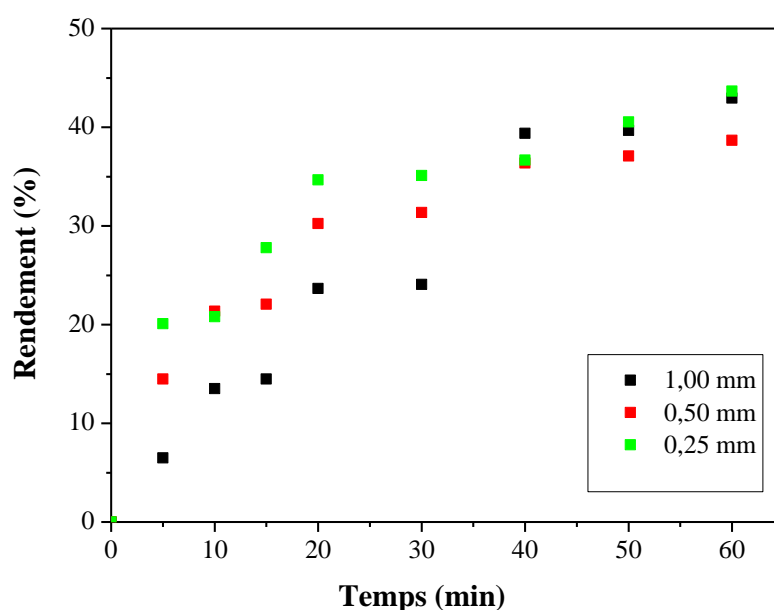


Figure III.5. Effet de l'analyse granulométrique sur le taux d'élimination du Cr(VI).

$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{Cr(VI)}} = 250\text{ mL}$, $m_{\text{ortie}} = 3,75\text{ g}$ et $v_{\text{agitation}} = 360\text{ tr/min}$.

Nous constatons que le taux d'élimination du Cr(VI) est relativement diminué avec l'augmentation de diamètre des grains de la poudre d'ortie. L'estimation des rendements d'élimination du Cr(VI) présentée sur le tableau III.3 montrent que lorsque le diamètre des grains de la poudre d'ortie augmente, la capacité d'adsorption du Cr(VI) diminue légèrement. Ceci est peut être dû à l'augmentation de la surface de l'adsorbant lorsque le diamètre des grains est faible, et ce qui augmente le nombre de sites actifs responsable de phénomène d'adsorption. Ainsi, le pourcentage d'adsorption maximum est atteint en utilisant la plus petite taille d'ortie (0,25 mm). Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [104].

Tableau III.5. Rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de diamètre des grains de la poudre d'ortie pendant un temps de contact de 60 minutes.

Diamètre des grains (mm)	Rendement (%)
0,25	43,66
0,50	38,66
1,00	42,95

III.3. pH de la charge nulle

Le pH du point de charge nulle pH_{pzc} (Point of Zéro Charge) est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses. Celui-ci correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface de la poudre d'ortie est nulle. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} consiste à placer 50 mL de NaCl 0,1 M des béchers fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 13) par addition de solution de H_2SO_4 5 M et NaOH 1 M. Dans chaque bécher, nous ajoutons 3,75 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{pzc} est obtenu en traçant $pH_{final} - pH_{initial}$ en fonction du $pH_{initial}$ [58].

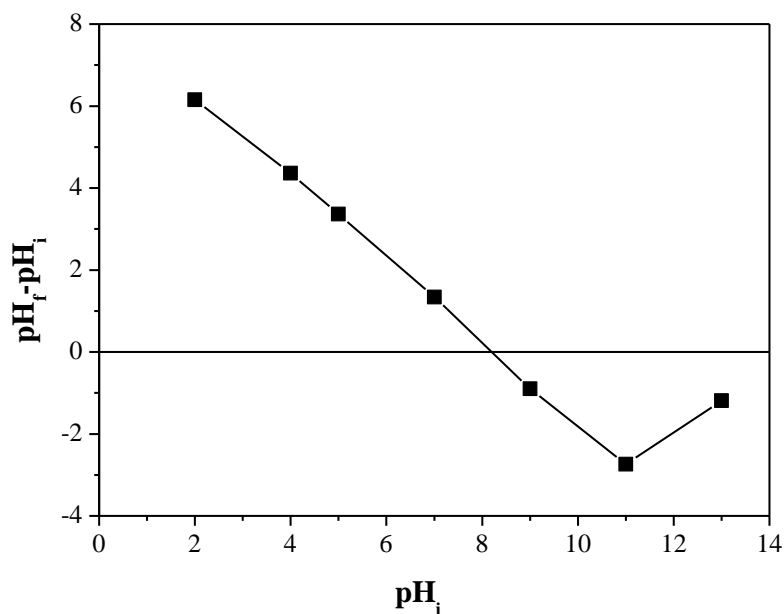


Figure III.6. Le point de la charge nulle (pH_{pzc}) de la poudre d'ortie.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la valeur de pH_{pzc} de la poudre d'ortie est de 8,17. Pour des valeurs de pH de solution inférieures à cette valeur, la charge globale de la surface est positive et les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont protonés (+). Tandis que lorsque le pH est supérieur à pH_{pzc} , la surface est chargée négativement. Ceci peut être expliqué en considérant l'attraction électrostatique qui existe entre la surface des grains de la poudre d'ortie et la charge du Cr(VI).

III.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand la biosorption atteint l'équilibre. Cette étude a été effectuée pour essayer de comprendre le phénomène de biosorption du chrome (VI) sur la poudre d'ortie. Les résultats expérimentaux de la variation de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) sont représentés dans la figure III.7. Dans le domaine de concentration utilisé, la capacité d'adsorption augmente avec la croissance de la concentration à l'équilibre des ions Cr(VI) jusqu'à atteindre une valeur maximale. L'isotherme obtenue peut être considérée, d'après la littérature [55-56], de type S qui décrit une forte interaction adsorbat-adsorbat.

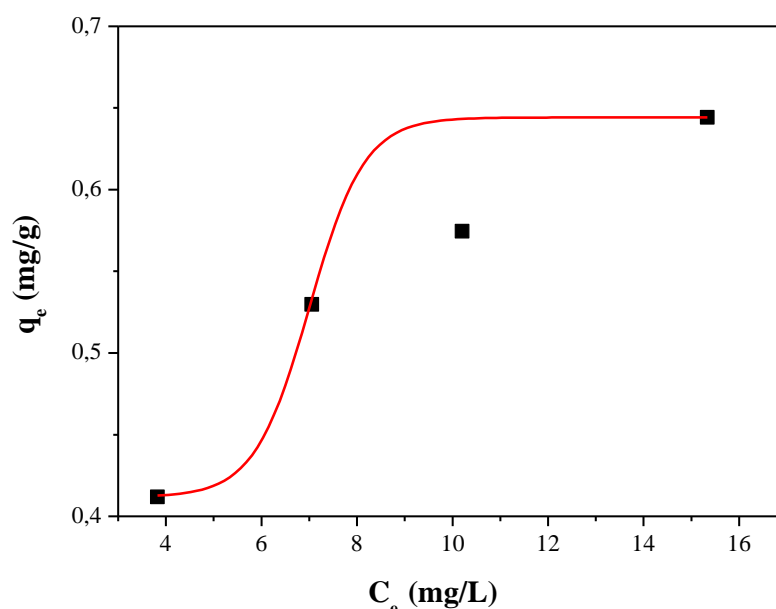


Figure III.7. Isotherme expérimentale de l'élimination des ions Cr(VI) par la poudre d'ortie.

Plusieurs modèles sont cités dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption. Les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont employés pour décrire le rapport entre la quantité adsorbée et sa concentration à l'équilibre.

III.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir traduit une fixation en monocouche de l'adsorbat sur des sites de même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées.

Le tracé de $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ (équation I.5) est représenté par la figure III.8. L'application de ce modèle permet de déterminer q_m et R_L relatifs à la capacité maximale d'adsorption et à la constante de l'équilibre d'adsorption, respectivement. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6.

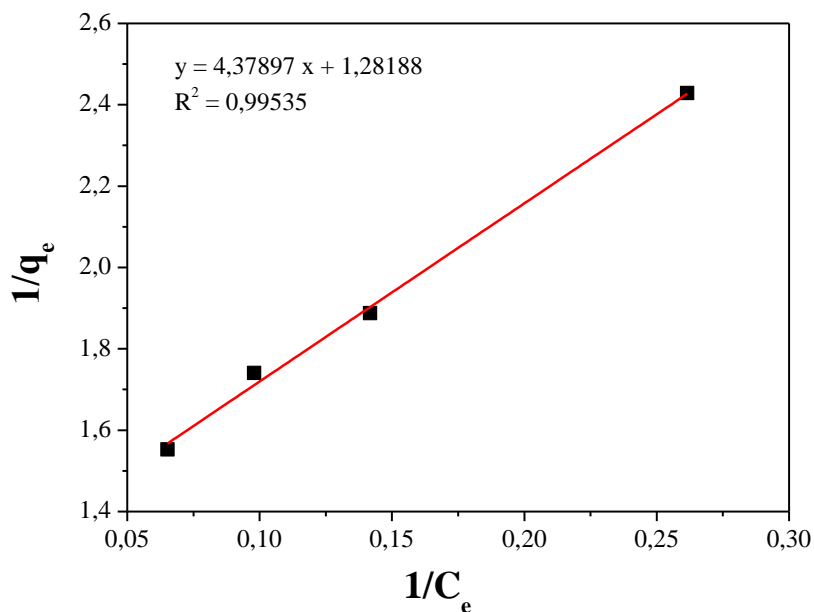


Figure III.8 Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

III.4.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich assume que la distribution des cations de l'adsorbat se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les cations de l'adsorbat. La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable.

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (figure III.9) permet de déterminer selon l'équation I.10 les constantes de Freundlich K_f et n . Ces valeurs sont données dans le tableau III.6.

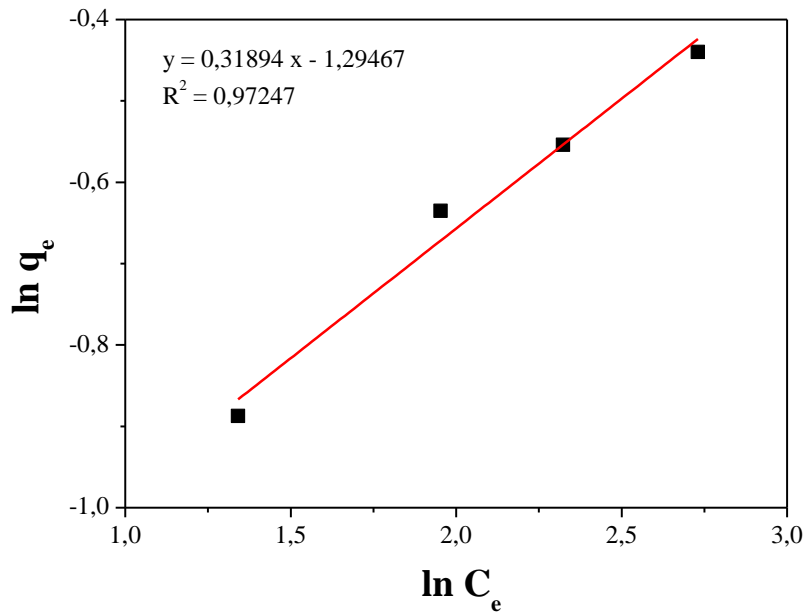


Figure III.9. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

III.4.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement (θ) et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

La représentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ (figure III.10) permet de déterminer, selon l'équation I.12, les constantes de Temkin A , B et b . Ces valeurs sont données dans le tableau III.6.

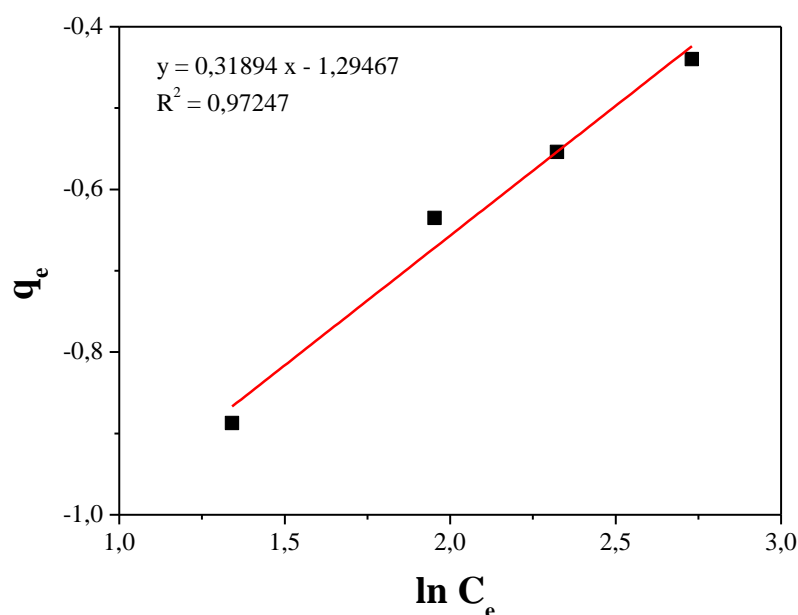


Figure III.10. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Le tableau III.6 présente les valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. En ajustant les points expérimentaux sur les trois modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2 , il apparaît que celui de Langmuir (Figure III.8) exprime mieux la biosorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie.

Tableau III.6. Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie.

Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R_L	R^2	K_f ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
0,7801	0,2927	0,2546	0,99535	0,2739	3,3153	0,97247

Isotherme de Temkin			
A ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	B ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	b ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
3,2768	0,1649	14,7654	0,99012

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

- La valeur de $1/n$ est égale à 0,31894 ($1/n < 1$), ce qui indique que l'isotherme est concave de type L ;
- Le paramètre d'équilibre R_L trouvé égal à 0,2546 ($0 < R_L < 1$), ce qui signifie que l'adsorption est favorable ;
- Le meilleur coefficient de corrélation R^2 est 0,99535, indiquant que biosorption du Cr(VI) sur la plante d'ortie obéit à l'isotherme de Langmuir.

III.5. Cinétique d'adsorption

III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est principalement régie par le transfert de masse à l'interface solide/liquide. Les données expérimentales pour la cinétique l'adsorption du Cr(VI) par la plante d'ortie pour différentes concentrations initiales en colorant (10 - 25 mg.L⁻¹) ont été enregistrées pendant 60 minutes. Le pseudo-premier ordre a donc été examiné en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , selon l'équation (I.15) sur la figure III.11. Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne paraît pas applicable.

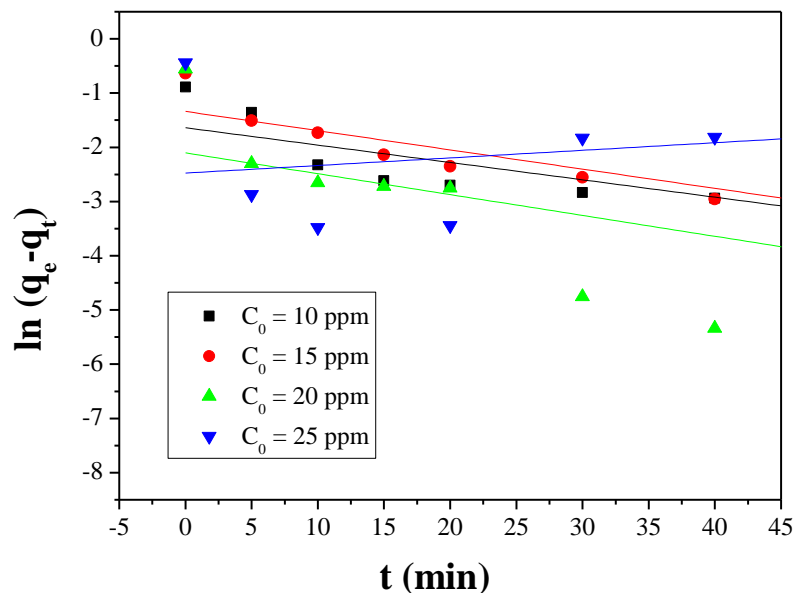


Figure.III.11. Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie.

III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

En traçant les courbes $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t (équation I.17), il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du pseudo-second ordre K_2 et q_e ainsi que les coefficients de corrélation R^2 . La figure III.12 représente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement.

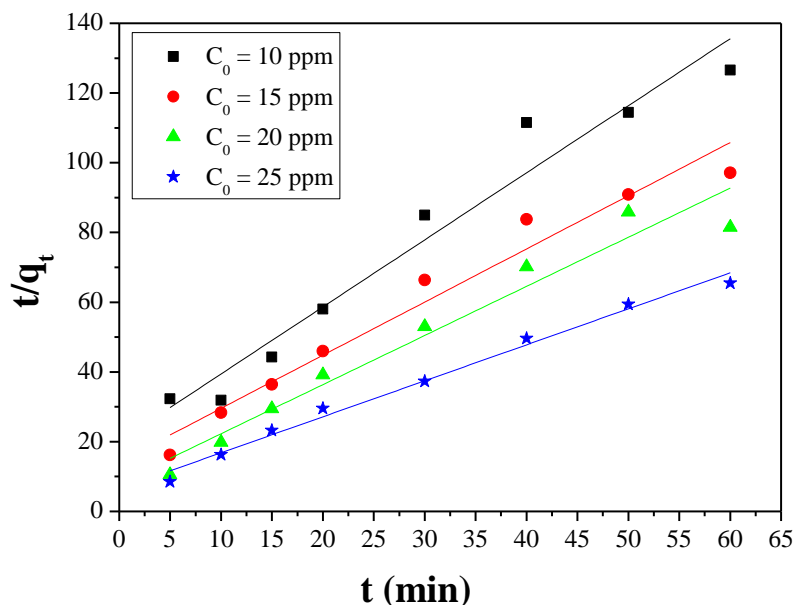


Figure.III.12. Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie.

Au vu des valeurs des constantes, nous pouvons dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption (Tableau III.7). À la lumière de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante K_2 est relativement constante. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,95 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre.

Ainsi, les quantités adsorbées à l'équilibre, déterminées expérimentalement (q_e expérimentales) sont proches de celles déduites du modèle (q_e calculées). A cet effet nous pouvons conclure que la cinétique répond au modèle du pseudo-second ordre [63].

Tableau III.7. Paramètres cinétiques selon le pseudo-second ordre pour la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie.

C_0 (ppm)	K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
10	0,18323	0,519	0,953
15	0,16224	0,656	0,961
20	0,24202	0,710	0,948
25	0,16403	0,969	0,988

III.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. La représentation graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ illustré sur la figure III.13 donne des droites multilinéaires pour chaque concentration étudiée.

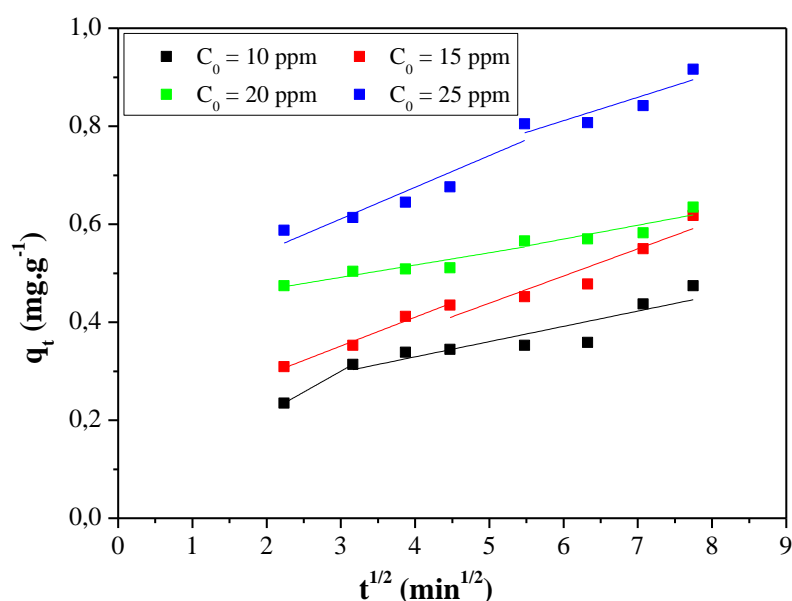


Figure III.13. Modèle de la diffusion intra-particulaire

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Le tableau III.8

présente les constantes de diffusion intraparticulaires (K_{d_1} et K_{d_2}) qui sont calculées en utilisant l'équation I.18. Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion (K_{d_1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{d_2}). Les ions de chrome (VI) sont d'abord adsorbés par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, les molécules du Cr(VI) diffusent dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules du Cr(VI) diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion [105].

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

Tableau III.8. Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour la biosorption du Cr(VI) par la poudre d'ortie.

C_0 (ppm)	Etape 1			Etape 2		
	K_{d_1} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	c	R^2	K_{d_2} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	c	R^2
10	0,0855	0,0436	1	0,0312	0,2048	0,7897
15	0,0588	0,1617	0,9745	0,0555	0,1751	0,8429
20	0,0282	0,4004	0,8289	0,0251	0,4166	0,6199
25	0,0646	0,4172	0,8475	0,0478	0,5248	0,6997

III.6. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG^0), la variation d'enthalpie (ΔH^0) et la variation d'entropie (ΔS^0) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie ont été obtenues à partir du tracé de $\ln(K_d) = f(1/T)$ (figure III.14) ; $\Delta H^0/R$ et $\Delta S^0/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

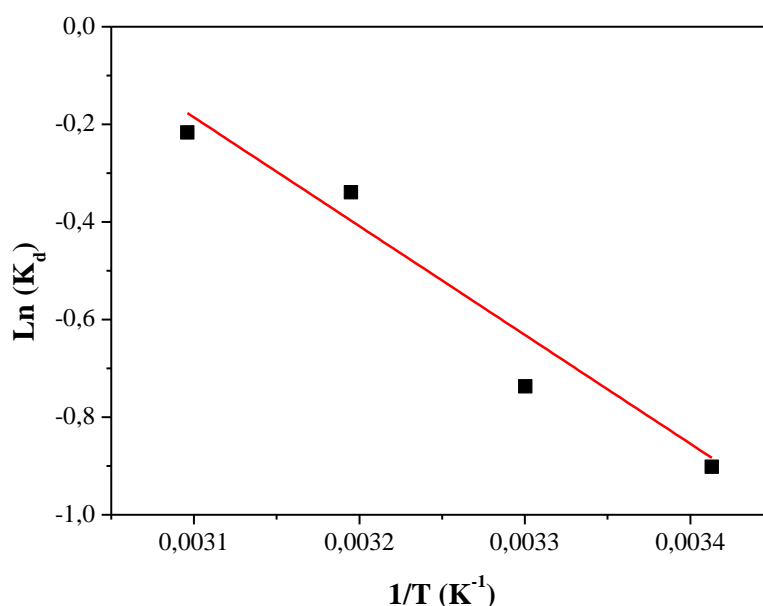


Figure III.14. Représentation linéaire de la variation de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques de la biosorption du Cr(VI) sont regroupées dans le tableau III.9. Ils montrent que la réaction de biosorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie est spontanée ($\Delta G^0 < 0$), exothermiques ($\Delta H^0 < 0$) et l'interaction est physique. Aussi, une interférence aléatoire à l'interface solide-liquide a été montrée par la faible valeur positive de variation de l'entropie ΔS^0 ($0,0559 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La diminution des valeurs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG^0) avec la température indique que l'adsorption du Cr(VI) est favorisée par l'agitation thermique dans la gamme des températures étudiées [106].

Tableau III.9. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie.

T (°K)	ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
293	-34,9124	-18,5337	0,0559
303	-35,4714		
313	-36,0304		
323	-36,5894		

III.7. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par Réflexion Totale Atténuée IRTF-ATR

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier permet de mettre en évidence les groupements fonctionnels caractéristiques présents dans un matériau donné. La figure III.15 représente les spectres IRTF-ATR avant et après adsorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie.

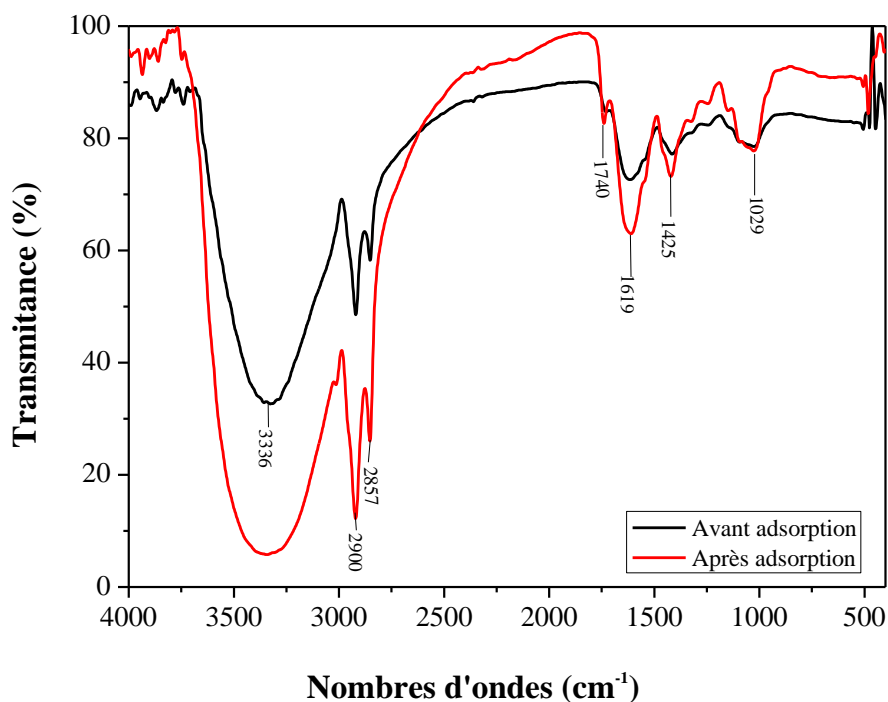


Figure III.15. Spectres IRTF-ATR de l'ortie avant et après biosorption.

L'interprétation des spectres infrarouge nécessite de connaître les bandes d'adsorption, le tableau III.10 ci-dessous indique les nombres d'ondes de différents bands d'adsorption, le groupement fonctionnel et le type de vibration.

Tableau III.10. Principales bandes d'absorption IR de l'ortie et leurs groupements attribués.

Fréquences (cm ⁻¹) données par la littérature [93]	Fréquence enregistrée (cm ⁻¹)	Attribution
3100-3500	3336	Vibrations d'élongation de -NH
3330-3040		Vibrations d'élongation de -NH ₂
3200-3700		Vibrations d'élongation de -OH liées
2800-3000	2900	Vibrations d'élongation de -CH
	2857	Vibrations d'élongation de -CH ₂
1720-1740	1740	Vibration d'élongation de C=O
1540-1620	1619	Vibration de déformation de C=C
1340-1440	1425	Vibration de déformation de CO ₂
1020-1220	1029	Vibration de déformation de C-N
1300-1000		Vibration de déformation de C-O

Ces spectres mettent en évidence la présence d'une forte et large bande d'adsorption vers 3336 cm⁻¹, qui peut correspondre à la vibration d'élongation de la liaison O-H liés, ou de -NH, ou bien de -NH₂ ; une fine bande vers 2900 cm⁻¹ qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-H ; une autre bande d'élongation est observée vers 2857 cm⁻¹ qui correspond à la vibration symétrique de la liaison CH₂ ; une intense bande vers 1740 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O ; On observe aussi trois bandes vers 1619 cm⁻¹ ; 1425 cm⁻¹ et 1029 cm⁻¹ ; correspondent aux vibrations de déformations des liaisons C=C ; CO₂ ; C-N ou C-O, respectivement.

La comparaison entre le spectre de la poudre d'ortie avant et après biosorption du chrome (VI) indique que certaines bandes sont déplacées vers le bas, ainsi que l'apparition d'une bande vers 1740 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O des acides carboxyliques. Cette analyse indique divers groupements fonctionnels, par exemple O-H, C=O, N-H, responsables de l'adsorption de chrome (VI) par la poudre d'ortie.

III.8. Conclusion

De l'ensemble des résultats, le potentiel d'élimination du chrome hexavalent par la poudre d'ortie a été démontré avec succès. La performance de la biomasse, utilisée sans traitement préalable, a été étudiée en fonction de la quantité de biomasse, du pH de la solution, de la concentration initiale du chrome et de la température. Le processus de la biosorption du chrome semble être très dépendant du pH, l'élimination maximale a été observée à pH 1. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que la biosorption du chrome hexavalent augmente rapidement pendant les premières minutes de contact avant d'atteindre l'équilibre et que le modèle cinétique d'adsorption du second ordre est parfaitement adapté au système adsorbant/adsorbat étudié. D'autre part, les résultats obtenus ont révélé que l'efficacité de la biosorption diminue au fur et à mesure que la concentration initiale du chrome hexavalent dans la solution augmente. Par ailleurs, l'ajustement le plus satisfaisant des données expérimentales a été obtenu par des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorber le Cr(VI) à des concentrations extrêmement élevées permet de considérer la poudre d'ortie comme biosorbant efficaces et économiquement réalisable.

Conclusion Générale



Ce travail a pour but l'étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur différentes plantes (ortie, sauge et romarin). En première partie, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application et également les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique. Ensuite, nous avons cité les différents procédés d'élimination du Cr(VI) tels que les procédés membranaires, les procédés chimiques, les procédés biologiques et l'adsorption qui a été présentée en détail en rappelant les types d'adsorption, le mécanisme, les facteurs influençant l'adsorption ainsi que son domaine d'application. Les isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) et les cinétiques (Lagergren, pseudo seconde ordre et diffusion intra-particulaire) ont également été appliquées pour décrire ce phénomène.

Une étude préliminaire de l'influence de la masse des différentes plantes sur l'élimination du Cr(VI) a été réalisée dans le but de déduire le meilleur adsorbant et il s'est avéré que 1,5 g d'ortie donne un rendement optimal de 71,13 %. Et par conséquent, la poudre d'ortie a été jugée comme l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination du Cr(VI).

Différents paramètres opératoires (concentration initiale du chrome (VI), pH, la température et la granulométrie) ont été étudiés afin de montrer leurs influences sur l'élimination du Cr(VI) en présence de la masse optimale de la poudre d'ortie.

Les résultats de l'étude de l'effet de la concentration initiale du Cr(VI) a montré que l'ortie est efficace à des faibles concentrations, dont 10 ppm est la concentration optimale avec un rendement de 71,13 %. Ainsi, la capacité d'élimination de Cr(VI) augmente lorsque le pH décroît. Le meilleur rendement de 98 % a été enregistré à pH égal à 1.

Les résultats de l'effet de la température indiquent que les rendements d'élimination du Cr(VI) diminuent avec l'augmentation de la température. Cette diminution est peut être due à la diminution de la mobilité des molécules de chrome (VI) et le processus d'adsorption est alors exothermique.

L'effet de l'analyse granulométrique indique que le taux d'élimination du Cr(VI) est relativement diminué avec l'augmentation de diamètre des grains de la poudre d'ortie. Ceci est peut être dû à l'augmentation de la surface de l'adsorbant lorsque le diamètre des grains est faible.

D'après les résultats de pH de la charge nulle (pH_{pzc}), nous constatons que la valeur de pH_{pzc} de la poudre d'ortie est de 8,17. Pour des valeurs de pH de solution inférieures à cette valeur, la charge globale de la surface est positive et les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont protonés (+). Tandis que lorsque le pH est supérieur à pH_{pzc} , la surface est chargée négativement.

Les résultats ont montré également que le modèle de Langmuir décrit mieux les valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur la poudre d'ortie. La cinétique est contrôlée par le modèle du pseudo seconde-ordre. Ainsi, Le processus d'adsorption est favorable et concave de type L.

Le modèle de la diffusion intra-particulaire a montré que la réaction d'adsorption du Cr(VI) se fait en deux étapes ; la première représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption.

L'étude thermodynamique a permis de montrer que l'adsorption du Cr (VI) sur l'ortie est spontanée ($\Delta G^0 < 0$), exothermiques ($\Delta H^0 < 0$) et l'interaction est physique. Aussi, une interférence aléatoire à l'interface solide-liquide a été montrée par la faible valeur positive de variation de l'entropie ΔS^0 .

La comparaison des spectres infrarouge de la poudre d'ortie avant et après biosorption du chrome (VI) indique que certaines bandes sont déplacées vers le bas, ainsi que l'apparition d'une bande vers 1740 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O des acides carboxyliques.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspectives, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'appliquer le processus de biosorption par la phycoremédiation des eaux usées industrielles chargées de chrome. D'autres expériences doivent être réalisées pour étudier les possibilités d'extrapolation de ces essais de laboratoire à une échelle plus grande en mode batch et/ou en mode d'écoulement. A ce niveau, nous proposons l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation de surface telles que la Spectroscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'approfondir l'étude du mécanisme de l'adsorption du Cr(VI). Il est également souhaitable d'étendre cette étude à d'autres métaux et polluants comme le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn), etc.

Références Bibliographiques



- [1] Samake D., Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble. (2009).
- [2] Niragu J. O., Nieboer E., Chromium in the natural and human environments. *Env. Sci And Tech.* 50 (1988) 571.
- [3] Pichard A., Chrome et ses dérivés. INERIS, Paris, France. (2005).
- [4] Bagchi D., Stohs S. J., Downs B. W., Bagchi M., Preuss H. G. *Toxicol.* 180 (2002) 22.
- [5] Otabbong E., *Soil Sci. Plant Anal.* 21 (1990) 703.
- [6] Norseth T., *Environ Health Perspect.* 40 (1981) 130.
- [7] Alloway B. J., *Heavy metals in soils.* Blackis Academic and Professional. (1995) 368.
- [8] DeFlora S., Wetterhahn K. E., *Life Chem. Rep.* 7 (1989) 244.
- [9] Volesky B., Holan Z. R., *Biotechnol Prog.* 11 (1995) 50.
- [10] Schiewer S., Wong M. H., *Chemosphere.* 41 (2000) 282.
- [11] Liebaert P., Les enjeux pour le groupe Delachaux de son approvisionnement en chrome, *Annales des Mines - Responsabilite et environnement*, vol. N° 82, n° 2, p. 81-85, avr. 2016.
- [12] R. 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 (S2) (2014) 2403-2408.
- [13] Alloway B. J. *Heavy letals in soils.* Second edition. Blackis Academic and Professional, London (1995) 368.
- [14] Chiffolleau J. F., *Le Chrome en milieu marin.* Ifremer N°8, France (1994).
- [15] Shupak S. I, *Environ. Health Perspect* 92 (1991).
- [16] Williams J. H., *Office of Official Publications for the Commission of the European Communities*, Bruxelles (1988).
- [17] Trifi I. M., Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, 2005.
- [18] Gode. F, Pehlivan. E., *J. Hazard. Mater.* 119 (2005) 175-182.
- [19] Langård. S., Elsevier Biomedical Press, Amsterdam (1982).
- [20] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Health assessment document for chromium. Rapport final. EPA-600/8-83-104F. Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Washington, DC (1984).
- [21] Nriagu J. O, Nieboer E., Edition John Wiley and Sons, Toronto, (Dong. J., 1988).

- [22] ATSDR, 1989.
- [23] A. Kapoor, T. Viraraghavan and D.R. Cullimore «Removal of heavy metal using the fungus *aspergillus niger*», *Bioresourc, Technol*», 70, (1999) 59-104.
- [24] Bouzaiane. S., Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, 2005.
- [25] V. Inglezakis, H. Grigoropoulou « Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors » *J. of Hazardous Materials* 10 (2004) 37.
- [26] A. Ababsa « Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration », Thèse de Doctorat, Université de Souk-Ahras (2013).
- [27] Bensaha « Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2018).
- [28] Technique de l'Ingénieur, Opérations Chimiques Unitaires - extraction liquide-liquide, J3, pp. J27551-275514, 1989
- [29] Rao. V. M., Sastri M. N., *Talanta*. 27 (1980) 771–777.
- [30] Koller E., Génie chimique, Edition Dunod (2^{ème} édition), Paris, (2005).
- [31] Bayer E., *Lewatit.*, (1992).
- [32] Seriba A., Décontamination des électrolytes pollués par procédé électromembranaire. Mémoire de Magister, Ecole Militaire Polytechnique de Bordj el Bahri (2012).
- [33] Camargo A.O., Okeke B. C., Bento F. M., Frankenberger W. T., *Biorem. J.* 8 (2004) 23-30.
- [34] Ünsal A., Elif K., Sevilay T., Zümriye A., *Chem. Eng. Comm.*, 191 (2004) 1589-1605.
- [35] Massara H., Mulligan C. N., Hadjinicolaou. J., *Biores. Technol.* 99 (2008) 8637-8642.
- [36] Fiol N., Poch J., Villaescusa I., *Sep. Sc. Technol.* 40 (2005) 1013-1028.
- [37] Dong J., Wu F., Huang R., Zang G., *Intern. J. Phytorem.* 9 (2007) 167- 179.
- [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] Romanenko V., Korenkov V., A pure culture of bacterial cells assimilating chromates and bichromates as hydrogen acceptors when grown under anaerobic conditions. *Microbiology* 46 (1977) 414-417.
- [40] Gvozdiak I, Mogilevich N. F., Rylskii A. F., Grishchenko. N. I., *Mikrobiologiya* 55 (1986) 962- 965.

- [41] Losi M. E, Amrhien C., Frankenberger J. W. T., *Enviro. Toxi. Chem.*, 13 (1994) 1727-1735.
- [42] Salunkhe P. B, Dhakephalkar P. K., Paknikar K. M., *Biotechnology Letters* 20 (1998) 749-751.
- [43] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D. ; In : Meunier F Editor, *Fundamentals of Adsorption. FOA-6*. Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [44] Koller E., *Génie chimique*. Edition Dunon (2001).
- [45] Atheba G. P, *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé*. Thèse de Doctorat, Université de Metz (2009).
- [46] Bellir K., Lehocine M. B., Meniai A. H., *Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite*. *Desalination and Water Treatment* 20 (2013) 5035-5048.
- [47] Amer D., Boucherguine B., *Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée*. Mémoire de Master, Université de Bejaia (2017).
- [48] Cordot C., *Le traitement des eaux*. Edition Ellipses (1999).
- [49] Yahiaoui N., *Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif*. Mémoire de Magister, université de Tizi Ouzou (2012).
- [50] Kushwaha S., Soni H., Ageetha V., Padmaja P., *An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43 (2013) 443–549,
- [51] Bougdah N., *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*. Mémoire de Magister, université de Skikda (2007).
- [52] Safa M., *Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par adsorbants naturels*. Thèse de Doctorat, Université de Mascara (2016).
- [53] Albishri H. M., Marwani H. M., Batterjee M. G., Soliman E. M., *Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples*. *Arabian Journal of Chemistry* 30 (2013) 56-69.

- [54] Astier C., Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique. Thèse de Doctorat, université de Limoges (2010).
- [55] Giles C. H., Smith D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 3.
- [56] Nait Merzoug N., Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, université de Souk-Ahras (2014).
- [57] Guechi E., Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Thèse de Doctorat, université de Annaba (2013).
- [58] Crini G., Badot P. M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Univ. Franche-Comté (2007), p 122,
- [59] Friedli C., Chimie générale pour ingénieur. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [60] Cechinel M. A. P., De Souza S. M., De Souza A. A., Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *Journal of Cleaner Production* 10 (2013) 1-8.
- [61] Akar T., Tosun I., Kaynak Z., Ozkara E., Yeni O., Sahin E. N., Akar S. T., An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1217– 1225.
- [62] Lasheen M. R., El-Sherif I. Y., Sabry D. Y., El-Wakeel S. T., El-Shahat M.F., Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes : equilibrium, isotherms, and kinetics. *Desalination and Water Treatment* 5 (2013) 1-10,
- [63] Kessoum M., Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2016).
- [64] Romero-Gonzalez J., Peralta-Videa J. R., Rodriguez E., Ramirez S L., Gardea-Torresdey. J. L., *J. Chem. Thermodyn.*, 37 (2005) 343–347.
- [65] Mousavi S. A., Mirbagheri R., Mohammadi. T., *Wor. Aca. Sci. Eng. Tech.*, 57 (2009) 348 –352.
- [66] Chena S. S., Lib C. W., Hsua H. D, Leeb P. C., Changa Y. M., Yanga C. H., *J. Hazard. Mater.*, 161(2–3) (2009) 1075–1080.
- [67] Senol.A. *Sep. Purif. Technol.*, 36 (2004) 63–75.

- [68] Deputala. C, Gregory. J.G., Society of Chemical Industry., The Hague (1971) 638–655.
- [69] Agrawal. A, Chandana. P, Sahu. K.K.. J. Hazard. Mater., 159 (2008) 458–464.
- [70] Kozłowski. CA, Walkowiak. W., Wat. Res., 36 (2002) 4870-4876.
- [71] Tenório. J.A.S, Espinosa. D.C.R, Was. Mana., Vol 21 (2001) 637-642.
- [72] Ölmez. T., J. Hazard. Mater., 162 (2–3) (2009) 1371–1378.
- [73] Eary. L. E., Davis. A., App. Geochem., 22 (2007) 357-369.
- [74] Hussseini M., Asadi M., Anal. Sc. 25 (2009) 807-811.
- [75] Ncibi M. C., Mahjoub B., Seffen M., Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile » Revue des sciences de l'eau Volume 21 (2008) 441–449.
- [76] Belattmania Z., Zrid R., Reani A., Tahiri S., Eddaoui A., Loukili H., Mokhtari M., El Gharmali A., Zarrouk A., Bentiss F., Sabour B., Phycoremediation of hexavalent chromium in simulated wastewater by *Halopteris scoparia* (Linnaeus) Sauvageau (Ochrophyta, Phaeophyceae). J. Mater. Environ. Sci. 6 (8) (2015) 2229-2238.
- [77] Kebir M., Procédés hybrides associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (2015).
- [78] Lakhdhar I., Filtre adsorbant à base de nanofibres électrofilées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières. Thèse de Doctorat, Université du Québec (2016).
- [79] Chaheb N., L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt. Mémoire de Magister, Université de Biskra (2016).
- [80] Gherbi N., Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2008).
- [81] Safa M., Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par adsorbants naturels. Thèse de Doctorat, Université de Mascara (2016).
- [82] Draghi F., L'ortie dioïque (*Urtica dioica* L.). Thèse de Doctorat, Université de Nancy (2005).
- [83] Delahaye J., Utilisation de l'ortie-*Urtica dioica* L. Thèse de Doctorat, Université de Rouene (2015).
- [84] Langlade V., L'ortie dioïque (*Urtica dioica* L.). Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2010).

- [85] Deng H., Lu J., Li G., Zhang G., Xugen W., Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering* 172 (2011) 326.
- [86] Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Gaspard S., Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2008) 1029-1039.
- [87] Sedira N., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2013).
- [88] Anne D., Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un biofilm de *Pseudomonas fluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de charbon organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution. Thèse de Doctorat, Université de Nancy (2017).
- [89] Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mereb M., Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using lowcost abundantly available adsorbents". *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 533-540.
- [90] Ucin H., Bayhan Y. K., Kaya Y., Cakici A., Algur O. F., Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Biores. Technol.* 85 (2002) 155-158.
- [91] Aljerf L., High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Environmental Management* 255 (2018) 120-132.
- [92] Bertagnolli C., Uhart A., Dupin J. C., Gurgel M., Silva C., Guibal E., Desbrieres J., Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Bioresource Technology* 164 (2014) 264-269.
- [93] Les tables de références de l'IR.
- [94] Laurette 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 (2004).
- [95] Bennani K.A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A. R. *Sci. Eau* 23(4), (2010) 375-388.
- [96] Seki Y., Yurdaoç K., *Adsorption* 98 (2006) 89-100.

- [97] Niu H., Volesky B., Hydrometallurgy 71 (2003) 215.
- [98] Lopez-Garcia M., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 1376.
- [99] Hasnain I. M., Siew Lang L., Asaari F. A. H., Aziz H. A., Ramli N. A., Dhas J. P. A., Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. Dyes Pigments 74 (2007) 446.
- [100] Benhafsa F. M., Kacha S., Leboukh A., Belaid K. D., Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois Comparative. Revue des Sciences de l'Eau 31(2) (2018) 109-126.
- [101] Saranya N., Chandi P., Alen Varghese L., Selvaraju N., Biosorption potential of *Gliricidia sepium* leaf powder to sequester hexavalent chromium from synthetic aqueous solution. Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 103112.
- [102] Aksu Z., Ertuğrul S., Dönmez G., Single and binary chromium(VI) and Remazol Black B biosorption properties of *Phormidium* sp. Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 310-318.
- [103] Sar A., Tuzen M., Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 349-355.
- [104] Barka N., Ouzaouit K., Abdennouri M., Makhfouk M., J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 44 (2013) 52–60.
- [105] Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater. Environ. Sci. 6 (11) (2015) 3295-3306.
- [106] Laabd M., El Jaouhari A., Chafai H., Aarab N., Bazzaoui M., Albourine A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. J. Mater. Environ. Sci. 6 (4) (2015) 1049-1059.

Résumé

Le chrome est l'un des métaux les plus employés en industrie et ses sels hexavalent sont considérés parmi les polluants les plus toxiques à cause de leurs propriétés cancérigènes. Dans ce travail, sont présentés et discutés les résultats de l'adsorption de chrome hexavalent par la poudre d'ortie. Plusieurs expérimentations ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres opératoires régulant les rendements d'élimination de ce polluant (la masse, la température, pH, la concentration initiale et la granulométrie). Le maximum de biosorption a été observé pour un pH = 1. Dans les conditions optimales, les taux d'élimination du chrome (VI) peuvent atteindre 71,13 % pour une concentration initiale de 10 mg/L en chrome et à la température de 20 °C avec une quantité de biomasse de 1,5 g. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit les cinétiques d'adsorption d'une façon adéquate. De même, les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Langmuir. Ainsi, l'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption étudié est un phénomène favorable, exothermique et spontané.

Mots clés : Chrome ; Ortie ; adsorption.

Abstract

Chromium is one of the most widely used metals in industry and its hexavalent salts are considered among the most toxic pollutants because of their carcinogenic properties. In this work, the results of the adsorption of hexavalent chromium by nettle powder are presented and discussed. Several experiments were carried out in order to optimize the operating parameters regulating the removal yields of this pollutant (mass, temperature, pH, initial concentration and particle size). Maximum biosorption was observed for a pH = 1. Under optimal conditions, chromium (VI) removal rates can reach 71.13 % for an initial concentration of 10 mg/L of chromium and at a temperature of 20°C with a biomass quantity of 1.5 g. modelling of the experimental data showed that the pseudo-second order model adequately describes the adsorption kinetics. Similarly, the adsorption isotherms are in agreement with the Langmuir model. Thus, the thermodynamic analysis revealed that the adsorption process studied is a favorable exothermic and spontaneous phenomenon.

Keywords: Chromium; Nettle; adsorption.

ملخص

يعد الكروم أحد أكثر المعادن المستخدمة على نطاق واسع في الصناعة، وتعتبر أملاحه السداسية التكافؤ من بين أكثر الملوثات السمية بسبب خصائصها المسببة للسرطان. في هذا العمل، يتم عرض ومناقشة نتائج امتزاز الكروم سداسي التكافؤ بواسطة مسحوق نبات القراص. تم إجراء العديد من التجارب من أجل تحسين معايير التشغيل التي تنظم عوائد التخلص من هذا الملوث (الكتلة ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيز الأولي وحجم الجسيمات). وقد لوحظ الحد الأقصى للامتصاص الحيوي لدرجة الحموضة = 1. في ظل الظروف المثلى، يمكن أن تصل معدلات التخلص من الكروم (VI) إلى 71.13 % لتركيز أولي قدره 10 ملغ / لتر في الكروم وفي درجة حرارة 20 درجة مئوية مع كمية من الكتلة الحيوية من 1.5 غرام. لقد بينت نمذجة البيانات التجريبية أن نموذج الطلب الزائف من الدرجة الثانية يصف بشكل ملائم حركيات الامتزاز. وبالمثل، فإن متساوي الحرارة الامتزاز يتفق مع نموذج Langmuir. وهكذا، كشف التحليل الديناميكي الحراري أن عملية الامتزاز التي تمت دراستها هي ظاهرة مواتية وطاردة للحرارة وعفوية.

كلمات مفتاحية: الكروم. نبات القراص. الامتزاز.