

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA - Bejaia

Faculté des Sciences Technologique  
Département de Génie des procédés  
Filière : Génie chimique



Réf :.....

Mémoire de Fin de Cycle  
En vue de l'obtention du diplôme

**MASTER**

*Thème*

**Adsorption du Chrome VI par les  
microsphères à base de polyether sulfone  
modifiées par l'Aliquat-336**

Présenté par :

**HANNAT Katia & BELAID Djamila**

Soutenu le : 11/09/2017

Devant le jury composé de :

M<sup>r</sup> M. KACHBI  
M<sup>r</sup> S. Bey  
M<sup>r</sup> L. Ouazine  
M<sup>me</sup> T.BELAID

Président.  
Encadreur.  
Co-encadreur.  
Examinatrice.

**Année universitaire : 2016 / 2017**

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Bejaia

Faculté des Sciences Technologique  
Département de Génie des procédés  
Filière : Génie chimique



Réf :.....

Mémoire de Fin de Cycle  
En vue de l'obtention du diplôme

**MASTER**

*Thème*

**Adsorption du Chrome VI par les  
microsphères**

Présenté par :

**HANNAT Katia & BELAID Djamila**

Soutenu le : **11/09/2017**

Devant le jury composé de :

M<sup>r</sup> M. KACHBI  
M<sup>r</sup> S. Bey  
M<sup>r</sup> L. Ouazine  
M<sup>me</sup> T.BELAID

Président.  
Encadreur.  
Co-encadreur.  
Examinatrice.

**Année universitaire : 2016 / 2017**

## ***Remerciements***

*Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donnés l'aptitude et la volonté afin de mener à terme ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements à monsieur Saïd BEY qui nous a encadrés et orientés, nous le remercions pour tous ses conseils et son aide précieuse durant la réalisation de ce modeste travail.*

*Nous souhaitons également remercier monsieur Louanas OUAZINE qui nous a accompagnés à chaque étape de ce travail, ses conseils ont été précieux.*

*Nous remercions aussi les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

*Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour finir ce modeste travail, fruit de mes études que je dédie :*

*À L'âme de ma grand-mère.*

*À ma mère, l'être le plus cher pour moi à laquelle je dois mon existence.*

*À mon cher père, à qui j'exprime ma sincère et éternelle gratitude pour son attention et son soutien.*

*À mes frères Mohand et Allaoua.*

*À ma sœur Soraya à qui je dois le sens de travail et de sacrifices, ainsi que son petit-fils Mehdi.*

*À mes très chères copines : Fatiha, Cylia, Dounia. Merci pour tous les moments inoubliables.*

*À mon très cher binôme Djamila avec qui j'ai le plaisir de travailler.*

*À toute la promotion 2017 et l'ensemble de mes amies de GP.*

*À tous ceux qui me sont chers.*

**KATIA**



## *Dédicace*

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour finir ce modeste travail, fruit de mes études que je dédie :*

*À ma mère, l'être le plus cher pour moi à laquelle je dois mon existence.*

*À mon cher père, à qui j'exprime ma sincère et éternelle gratitude pour son attention et son soutien.*

*À mon très cher mari Boussaad qui m'a beaucoup soutenu et aidé ainsi que toute sa famille.*

*À mes frères : Belkacem, Kouceïla, Rayane.*

*À mes sœurs : Fahima, Chafiaa, Kenza.*

*À mon très cher binôme Katia avec qui j'ai le plaisir de travailler.*

*À toute la promotion 2017 et l'ensemble de mes amies de GP.*

*À tous ceux qui me sont chers.*

*Djamila*



# Table des matières

**Table des matières**

**Table des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>
I.4. Généralités sur les microsphères.....	04
I.4.1 Définition.....	04
I.4.2.Préparation de la microsphère .....	04
I.4.2.1. Inversion de phase.....	05
I.4.2.1.1. Généralité des procédés d'invasion .....	05
I.4.2.1.2.Techniques d'invasion de phase.....	06
I.4.3. Facteur influençant la formation des microsphères .....	06
I.4.4. Extraction par les microsphères.....	07
I.4.4.1. Méthodes d'extraction.....	07
II.1. Généralités sur les métaux lourds .....	09
II.1. Définition.....	09
II.1.2.Impacte de la pollution par les métaux lourds.....	09
II.1.2.1.L'origine des métaux lourds.....	09
II.1.2.2.Toxicité des métaux lourds.....	11
II.1.2.3. Effets des métaux lourds sur la santé.....	12
II.2. Chrome.....	13
II.2.1.propriétés physiques et chimiques du chrome.....	14

II.2.2.Comportement du chrome dans le sol.....	14
II.2.3Réduction photochimiques du chrome.....	14
II.2.4 Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse .....	15
II.2.5 La toxicité du chrome.....	15
II.2.5.1.Chez les micro-organismes.....	15
II.2.5.2 Chez les végétaux.....	15
II.2.5.3 Chez l'homme les animaux.....	16
II.3.Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	16
II.3.1. Définition .....	17
II.3.2. Adsorption physique.....	17
II.3.3. Adsorption chimique.....	18
II.3.4.Cinétique d'adsorption.....	19
II.3.5. Description du mécanisme d'adsorption .....	19
II.3.6.Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	20
II.3.6.1. Capacité d'adsorption .....	20
II.3.6.2. Concept d'isotherme d adsorptions .....	21
II.3.6.3. Isotherme de Langmuir.....	21
II.3.6.4. Isotherme de Freundlich.....	23
II.3.7.Les principaux types d'adsorption .....	25
II.3.7.1. Charbon actif .....	25
II.3.7.2.Les zéolithes.....	25
II.3.7.3.Les gels de silice.....	26
II.3.7.4. Les alumines Activées.....	26

II.3.8. Les facteurs influençant l'absorption .....	27
II.3.8.1. Température .....	27
II.3.8.2. La nature de l'absorbant.....	27
II.3.8.3. La nature de l'absorbât.....	28
II.3.8.4. Orientation des molécules.....	28
II.3.8.5. Surfaces spécifiques .....	28
II.3.9. L'utilisation de l'absorption .....	28
<b>III. Procédures expérimentales et méthodes d'analyses.....</b>	<b>30</b>
III.1. Produits chimiques utilisés.....	30
III.2. Préparation des microsphères .....	31
III.3. Extraction du chrome (VI) .....	32
III.4. Régénération des microsphères .....	33
III.5. Méthodes d'analyses et de caractérisation .....	33
III.5.1. Diamètre des microsphères.....	33
III.5.2. La spectroscopie Ultra-violet-visible « UV-visible ».....	33
<b>IV. Résultats et discussions .....</b>	<b>35</b>
IV.1. Caractérisation des microsphères.....	35
IV.1.1. Distribution des tailles des microsphères.....	35
IV.1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	35
IV.2. Application à l'adsorption du chrome (VI).....	36
IV.2.1. Effet de débit de la solution .....	36
IV.2.2. Effet du pH de la solution .....	38

IV.2.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	40
IV.2.3.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	40
IV.2.3.2. Modèle de pseudo second ordre.....	42
IV.2.3.3. Le modèle de diffusion intra particulaire.....	44
IV.2.4. Etude de la régénération.....	46
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>48</b>

## **Bibliographie**

## Liste des figures

<b>Figure (I.1) :</b> Les différentes méthodes de préparation des microsphères.....	05
<b>Figure (II.1) :</b> Image représentant une photographie du chrome métallique.....	13
<b>Figure (II.2) :</b> Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	19
<b>Figure (II.3) :</b> Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	20
<b>Figure (II.4) :</b> Isotherme d'adsorption, modèle de Langmuir.....	22
<b>Figure (II.5) :</b> Isotherme d'adsorption, modèle de Freundlich.....	23
<b>Figure (II.6) :</b> Types d'isotherme d'adsorption (formation de multicouches).....	24
<b>Figure (II.7) :</b> Allure des isothermes selon Gilles.....	25
<b>Figure (II.8) :</b> Structure des Zéolithes.....	26
<b>Figure (III.1) :</b> Schéma de l'installation utilisée pour la préparation des microsphères...	32
<b>Figure (III.2) :</b> Schéma de l'installation utilisée pour l'extraction du Cr(VI).....	33
<b>Figure (IV.1) :</b> Distribution des tailles des microsphères.....	35
<b>Figure (IV.2) :</b> Courbe ATG des différentes microsphères à base d'Aliquat-336/PES....	36
<b>Figure (IV.3) :</b> Effet du débit de la solution sur l'efficacité d'extraction du Cr(VI) par les microsphères.....	36
<b>Figure (IV.4) :</b> Effets du pH de la solution sur l'efficacité d'extraction du Cr (VI) par les microsphères.....	38
<b>Figure (IV.5) :</b> Courbe du modèle pseudo-premier ordre pour l'extraction du chrome(VI) par les microsphères.....	39
<b>Figure (IV.6) :</b> Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction du chrome(VI) par les microsphères.....	41
<b>Figure (IV.7) :</b> Courbe du modèle de diffusion intra particulaire pour l'extraction du chrome (VI) par les microsphères.....	43
<b>Figure (IV.8) :</b> Variation de l'efficacité de l'extraction et de la réextraction du chrome (VI) par les microsphères en fonction du nombre de cycles.....	46

## Liste des tableaux

<b>Tableau (II.1)</b> : Origine des métaux lourds.....	10
<b>Tableau (II.2)</b> : Les métaux lourds et leurs temps de demi-vie biologique.....	12
<b>Tableau (II.3)</b> : Principaux effets sur la santé des métaux lourds sélectionnés.....	12
<b>Tableau (II.4)</b> : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	18
<b>Tableau (II.5)</b> : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	27
<b>Tableau (III.1)</b> : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	30
<b>Tableau (III.2)</b> : Conditions de la préparation des microsphères.....	31
<b>Tableau (IV.1)</b> : Paramètres du modèle du pseudo premier ordre.....	40
<b>Tableau (IV.2)</b> : Valeurs de $K$ , $R^2$ et $q_e$ obtenues lors de l'application du modèle du pseudo second ordre.....	42
<b>Tableau (IV.3)</b> : Paramètres du modèle de diffusion intra particulaire.....	44

## Liste des abréviations

**E** : Taux d'extraction.

**DMF** : Diméthylformamide.

**MS** : Microsphères.

**UV-Visible** : Ultra-violet-visible.

**PES** : Polysulfone.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.

**T** : Température en °C.

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

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

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

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

Plusieurs études ont été menées afin de trouver la technique la plus adéquate donnant des résultats satisfaisants qui permettent le traitement des effluents chargés des métaux lourds. On distingue divers procédés physiques et chimiques tels que : l'adsorption, biosorption, coagulation/floculation, oxydation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide...etc., qui ont été étudiés et chaque une des techniques présente des inconvénients comme le coût élevé, la mauvaise rentabilité et aussi la complexité de la technique.

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

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes, ils sont conçus autour

d'un ou plusieurs lits fixes de solide adsorbant, aussi appelés colonnes d'adsorption. Ce sont des cylindres remplis de particules de solide adsorbant. Un mélange fluide s'écoule le long de ce lit dans lequel les différents constituants sont séparés afin d'illustrer ce phénomène de séparation par adsorption, prenons l'exemple d'un mélange binaire A/B, ou « A » est le constituant s'adsorbant le plus facilement ou le plus rapidement. Lors de l'écoulement du mélange le long du lit, le solide s'enrichit en constituant A. On obtient donc en sortie de colonne un fluide concentré en constituant « B » [1].

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. 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. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, etc.), le séchage, la production de médicaments, etc.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption [2].

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

Plusieurs recherches ont été effectuées afin de trouver de nouveaux adsorbants peu coûteux et facilement régénérable et parmi ces adsorbants, on cite les microsphères.

Les microsphères sont décrites comme étant des objets sphériques uniformes du cœur à la surface de taille comprise entre 20nm et 2000µm. Les microsphères sont préparées soit à partir de molécules inorganiques ou organiques se présentant sous forme de monomères, soit à partir de polymères d'origine naturelle, semi synthétique. Elles sont fabriquées par une large variété de techniques qui donnent naissance à des microsphères de taille, de forme, de texture et structure différente [3].

Les microsphères les plus utilisées sont fabriquées à partir des polymères, et ça est dû à leur stabilité et leur durabilité. Dans notre étude, nous allons nous intéresser à l'adsorption du chrome (VI) par des microsphères.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous allons définir les métaux lourds, leurs origines ainsi que leurs effets sur la santé, et par la suite nous allons exposer les propriétés physiques et chimiques du chrome.

Dans le deuxième chapitre, nous allons donner une définition à l'adsorption et aussi citer ses différents types ainsi que nous allons décrire son mécanisme.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des microsphères : historique, définition ainsi que leur préparation.

Dans le quatrième chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus au cours de notre étude, ces résultats seront interprétés et discutés à partir de quelques résultats déjà effectués auparavant dans ce domaine.

## **I.1. Généralités sur les microsphères :**

Le premier travail effectué sur les microsphères a débuté dans les années 20 du siècle précédent dans le domaine biomédical. Les premiers scientifiques à se pencher sur le problème n'ont pas découvert le concept mais l'ont seulement emprunté à la nature qui produit des microsphères depuis des millions d'années. A partir de 1946, lorsqu'a débuté la recherche sur la synthèse de polymères synthétique, la préparation de particules par polymérisation en émulsion et suspension été systématiquement étudiée. Les années 60 ont vu émerger les premières études de préparation de microsphères à base de polymère naturel ou extrait de substances naturelles, comme les microsphères de gel d'agarose (chromatographie). Toutes ces études ont été menées à différents modes de préparation des microsphères [1].

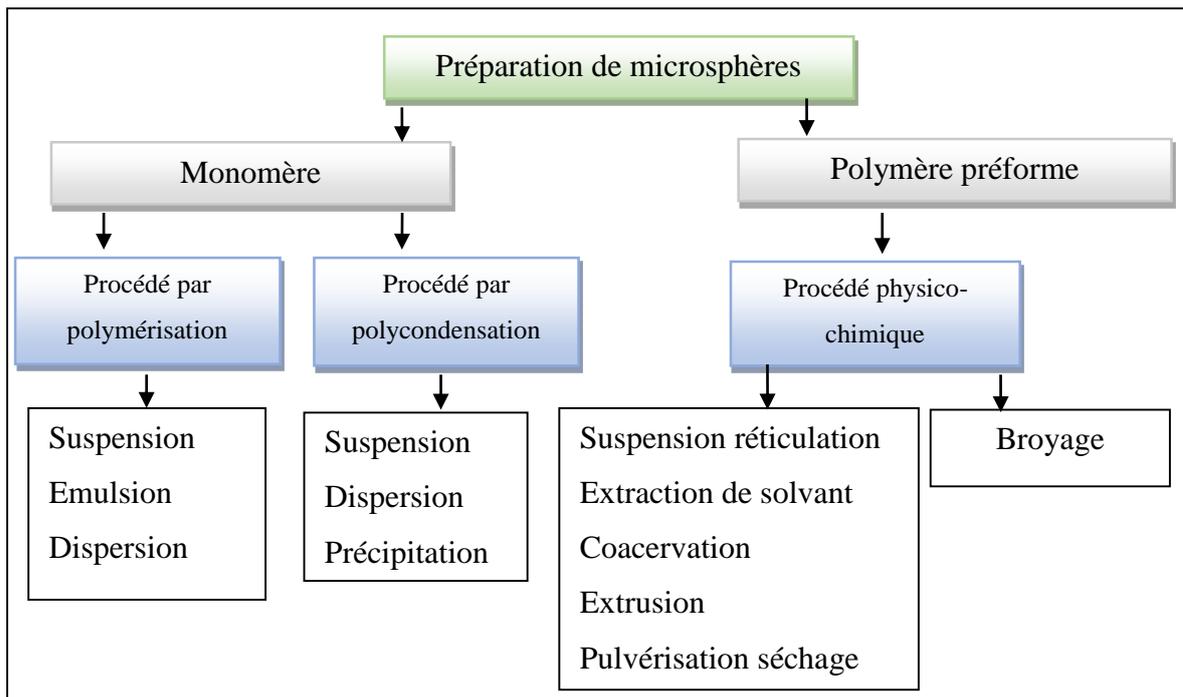
### **I.1.1. Définition :**

Les microsphères peuvent être appelées billes ou microbilles, suivant le procédé de fabrication. Les microsphères sont souvent décrites comme étant des objets sphériques uniformes du cœur à la surface de taille comprise entre 20 nm et 2000  $\mu\text{m}$ , composé de un ou plusieurs matériaux polymériques. Les microcapsules sont sensiblement similaires aux microsphères, mais elles sont constituées d'une substance cœur comprenant le composé actif et d'une matrice polymère formant une capsule ou paroi [1].

### **I.1.2. Préparation des microsphères :**

Les microsphères sont préparées soit à partir de molécules inorganiques et/ou organiques se présentant sous forme de monomères, soit à partir de polymères d'origine naturelle, semi-synthétique synthétique. Elles sont fabriquées par une large variété de technique. Ces nombreuses méthodes donnent naissance à des microsphères de taille, de forme, de texture (porosité et de surface spécifique), et structure (réseau, rigidité) différentes. Les microsphères préparées peuvent présenter des propriétés spécifiques soit par elles même, ou bien par le jeu d'encapsulation de molécules ou particules présentant ces propriétés (fluorescence, radioactivité ou magnétisme) avec des degrés de porosité variables et des coefficients de diffusion différents.

La préparation de microsphères polymériques est usuellement décrite en termes de procédés de formation (suspension, dispersion, précipitation) ou par les matériaux précurseurs (monomères ou polymères) [1].



**Figure (I.1) :** Les différentes méthodes de préparation des microsphères.

### I.1.2.1. Inversion de phase :

La majorité des membranes polymères poreuses commercialisées sont élaborées via un procédé de séparation de phases. La séparation de phases (également appelée inversion de phase ou démixtion) résulte d'un changement d'état thermodynamique d'une solution de polymère initialement homogène. Le changement d'état thermodynamique peut être induit par différentes méthodes [2] :

- Variation de la température.
- Evaporation différentielle du solvant d'une solution ternaire polymère/solvant/non-solvant.
- Intrusion d'un non-solvant dans une solution binaire polymère/solvant.

#### I.1.2.1.1. Principe générale des procédés d'inversion de phases :

Tous les processus de séparation de phase sont basés sur les mêmes principes thermodynamique. Dans tous les cas, le point de départ est une solution thermodynamiquement stable soumise ensuite à des conditions entraînant une démixtion telle qu'un abaissement de température ou l'intrusion d'un non-solvant.

L'inversion de phase induit la création de deux phases : une phase pauvre et une phase riche en polymère qui croissent suivant des mécanismes de nucléation-croissance ou de décomposition spi nodale pour former l'architecture membranaires. Après démixtion liquide-liquide, la phase riche en polymère se solidifie et constitue alors la matrice membranaire. La phase pauvre est éliminée par des lavages successifs et laisse place aux pores de la membrane [2].

#### **I.1.2.1.2. Technique d'inversion de phase :**

L'inversion de phase est subdivisée en plusieurs techniques en l'occurrence l'évaporation de solvant, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion.

#### **I.1.3. Facteur influençant la formation des microsphères :**

Pour les processus de fabrication des microsphères intégrant le phénomène d'inversion de phase, la structure de la microsphère formée sera d'autant plus poreuse que la diffusion du solvant et du non solvant sont rapide, ou en d'autres termes que la vitesse de précipitation des polymères est rapide. Les principaux éléments qui ont un impact sur ces deux facteurs sont :

- Le choix de polymère.
- Le choix du système solvant-non solvant.
- La composition de la solution polymère (additifs).
- La composition du bain de coagulation et sa température.

##### **a) Le choix de polymère :**

Le choix de polymère est important puisqu'il détermine le caractère hydrophobe ou hydrophile de la microsphère, en plus de la stabilité chimique et thermique. Il limite aussi le choix du solvant et le non solvant qui peuvent être utilisés pour préparer la membrane.

##### **b) Système solvant non- solvant :**

Plus le solvant est miscible avec le non solvant c'est-à-dire plus les interactions entre le solvant et le non solvant sont fortes (interactions de Van Der Walls et ponts hydrogènes). Plus la diffusion de solvant vers l'extérieur de film et la vitesse de séparation des phases sont rapides et plus la vitesse de précipitation est importante plus la structure est poreuse.

c) **Composition de la solution polymère :**

La présence de non solvant dans la solution de départ augmente la vitesse de séparation des phases et donc la vitesse de polymère. Ceci conduit à une structure plus poreuse.

d) **Composition du bain de coagulation :**

La présence du solvant dans le bain de non solvant, diminue la vitesse de séparation des phases par conséquent la vitesse de précipitation de polymère et la de la membrane.

**I.1.4. Extractions par les microsphères :**

L'extraction liquide solide permet le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase aqueuse vers une phase solide. Les principaux paramètres assurant la description des performances en extraction sont les suivantes :

- Rendement d'extraction (E%) :

C'est une grandeur utile dans la pratique, c'est le rapport du nombre de moles de M extraites sur celles qui s'y trouvent initialement dans la solution aqueuse.

$$E(\%) = (\text{nombre de moles extraites} / \text{nombre de mole totale}) * 100$$

$$E(\%) = ([M]_{\text{org}} / [M]) * 100$$

$$E(\%) = \text{le rendement de l'extraction, il est compris entre 0 et 100.}$$

- Rendement ou pourcentage de réextraction  $E_r$  (%) :

Toute opération d'extraction est suivie d'une réextraction, le rendement de réextraction est défini comme étant l'efficacité d'une solution à réextraire le colorant du complexe formé avec l'extractant dans l'adsorbant

$$E_r (\%) = ([M]_{\text{réex}} / [M]_{\text{org}}) * 100$$

Avec :  $[M]_{\text{réex}}$  : la concentration totale de colorant dans la phase aqueuse (mg/l).

Avec :  $[M]_{\text{org}}$  : la concentration totale du colorant dans la phase solide (microsphères) (mg/l).

**I.1.4.1. Méthodes d'extraction :**

Il existe deux méthodes d'extraction et de séparation qui sont :

➤ **système batch :**

Cette méthode consiste à mettre une solution aqueuse (à pH donnée) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire en contact avec une quantité d'un adsorbant

fonctionnelle. Le mélange est soumis à une agitation pendant un temps bien déterminé et à une température donnée. L'évolution de la concentration de la phase est suivie en fonction de temps.

➤ **Système sur colonne :**

L'adsorbant est placé dans une colonne, ou il formera un lit bien tassé, puis on fait écouler une solution aqueuse (à pH donné) contenant des ions métalliques à séparer ou à extraire pendant un temps bien déterminé, un débit donné, des prélèvements successifs.

## **II.1. Généralités sur les métaux lourds :**

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voir indispensables aux êtres vivants.

A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus au moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [4].

### **II.1.1. Définition :**

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$  et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ). Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [5].

### **II.1.2. Impact de la pollution par les métaux lourds :**

#### **II.1.2.1. L'origine des métaux lourds :**

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes, produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphériques etc. le tableau (II.1) récapitule l'origine de quelques métaux [6].

**Tableau (II.1)** : Origine des métaux lourds.

<b>Métaux</b>	<b>Leurs provenances</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>
Chrome Cr	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surface.	*	*
Cadmium Cd	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc et colorants.		*
Cuivre Cu	Canalisation d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs automobiles.	*	*
Zinc Zn	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles, galvanisation.	*	*
Nickel Ni	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication des peintures.		*
Mercure Hg	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, fabrication de chlorure de vinyle.		*
Plomb Pb	Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures de		*

	polyvinyle(PVC).		
--	------------------	--	--

### **II.1.2.2. Toxicité des métaux lourds :**

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La plupart du temps, leurs effets toxiques concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes. Donc la nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux lourds polluants pour l'environnement n'est plus employées et les plus faciles à mettre en œuvre [7].

**Tableau (II.2) :** Les métaux lourds et leurs temps de demi-vie biologique

Elément	Temps de demi-vie biologique
Mo	5 jours
Cu	13-33 jours
Mu	15-20 jours
Pb	20-30 jours dans le sang 40-60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau 2-10 ans dans les os
Hg	30-60 jours (1 ans dans le cerveau)
Cr	1-2 ans
Co	2-15 ans
Zn	2-3 ans
Cd	30 jours dans le sang 20-30 ans dans les reins

**II.1.2.3. Effets des métaux lourds sur la santé :**

Les effets de métaux lourds sur la santé sont variés et dépendants de leurs formes chimiques, de la voie d'exposition, de l'âge et le l'état générale de la personne exposée, ces éléments métalliques sont nettement plus dangereux pour les nourrissons et les enfants, car leurs organismes les assimile beaucoup plus facilement, une synthèse des effets majeurs sur la santé des principaux métaux est présentée dans le tableau (II.3).

**Tableau (II.3) :** Principaux effets sur la santé des métaux sélectionnés.

Aluminium	Neurotoxicité
Arsenic	Cancer possible (cancer de la peau), neurotoxicité
Cadmium	Hypertension, dommages sur le foie
Chrome	Cancer (cancer des poumons), lésions inflammatoires de la peau et des muqueuses, eczéma de contact
Mercure	Neurotoxicité
Nickel	Allergie de contact, maladies respiratoires, cancer des poumons
Plomb	Néphropathie, neurotoxicité

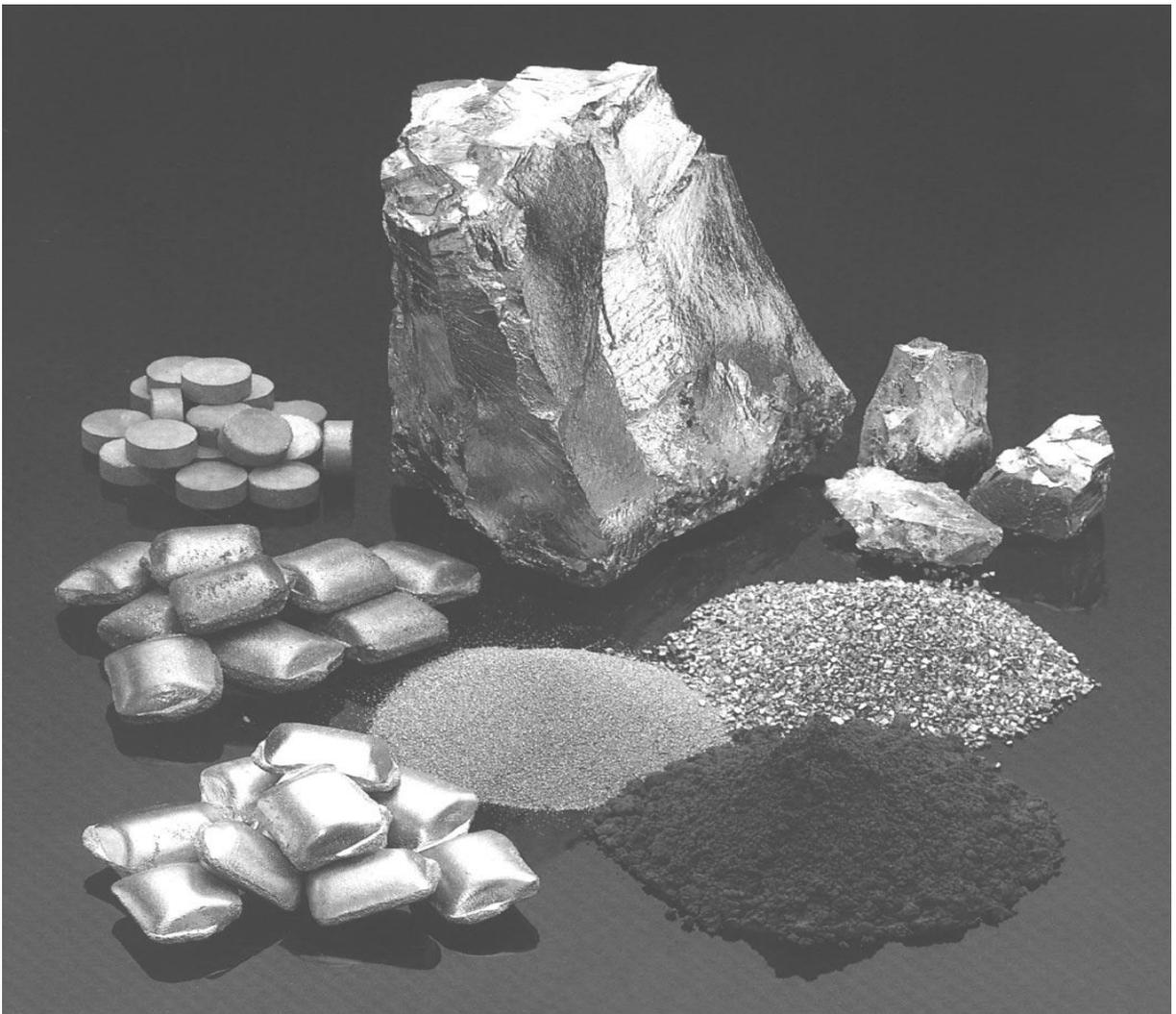
Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome(Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils

forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine et la part naturelle, et dans ce chapitre on va s'intéresser au chrome (VI).

## II.2. Le chrome :

Le chrome a été découvert par LOUIS NICOLAS VAUQUELIN en 1797 à (plomb rouge de Sibérie), ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre.

Dans les vingt- cinq années qui suivaient, les composés du chrome furent employés dans des procédés de coloration du textile et le tonnage du cuivre. Depuis, la consommation n'a cessé de croître [8].



**Figure (II.1) :** Image représentant une photographie du chrome métallique.

### II.2.1. Propriétés physiques et chimiques du chrome :

Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI B). 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) et Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement. Le chrome est excrément résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO<sub>3</sub> concentré ou dilué.

### II.2.2. Comportement du chrome dans le sol (spéciation et mobilité) :

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation : Cr<sup>3+</sup> ; Cr<sub>2</sub>O<sup>7-</sup> ; CrO<sup>4-</sup> ; CrOH<sup>++</sup> ; Cr(OH)<sub>3</sub> ; CrO<sup>2-</sup> ; Cr<sup>0</sup>, etc. D'après Fendorf (1995), le Cr se trouve dans le sol sous deux formes : Cr(III) et Cr(VI). Le Cr(VI) est largement transformé en Cr(III) dans les sols et les sédiments (favorisé en conditions anaérobies et pH bas). Le Cr(III) est relativement immobile tandis que Cr(VI) serait mobile. Dans le milieu naturel, seuls les oxydes de manganèse seraient capables d'oxyder le Cr(III) en Cr(VI). D'après Juste et al, (1995), le Cr est réputé comme présentant une très faible mobilité, qu'il ait une origine naturelle ou anthropique [9].

### II.2.3. Réduction photochimique du chrome :

Des études récentes sur la photo réduction du chrome (VI) dans les milieux naturels ont montré que le mécanisme était indirect. Le couple fer (III)/fer (II) transfère les électrons des ligands organiques vers le chrome (VI). Le complexe fer (III)-ligands organiques absorbent la lumière ce qui produit du fer (II) et des radicaux super oxyde/hydro peroxyde (O<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub>.). Le fer réduit le chrome (VI) en chrome (V) et finalement en chrome (III). De plus la transformation du ligand organique conduit à la formation de radicaux réducteurs comme CO<sub>2</sub> et O<sup>2-</sup>. Ces radicaux conduisent ensuite à la réduction de chrome (VI) en chrome (III). D'autre part, le fer (II) est oxydé en fer (III) qui peut aller ensuite de nouveau se complexer avec des ligands organiques et reprendre ainsi le cycle [10].

#### **II.2.4. Réduction du chrome (VI) en chrome (III) en solution aqueuse :**

Le chrome VI, sous sa forme de  $\text{HCrO}_4^-$ , peut oxyder la forme réduite de tous les couples dont le potentiel standard est inférieur à 1,35 V. Par conséquent la réduction du chrome VI peut avoir lieu aux conditions standard en présence de fer (II) puisque le potentiel standard du couple fer (III)/fer (II) est de 0,77 V. La présence de composés soufrés réducteur ou de la matière organique tels que les acides fulviques et humiques augmente la réduction du chrome (VI) surtout si le taux d'oxygène est faible. La réduction de chrome (VI) peut être aussi photochimique ou biologique [11].

#### **II.2.5. La toxicité du chrome :**

Le chrome hexavalent, du fait de sa solubilité, s'est retrouvé en interaction avec beaucoup d'organismes aquatiques et terrestres sans oublier l'homme.

##### **II.2.5.1. Chez les micro-organismes :**

La présence du métal chrome peut être tolérée par certains micro-organismes. Par contre, à de fortes concentrations le chrome (VI) a des effets toxiques et mutagènes, 10 à 12 mg de chrome (VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol alors que les mêmes concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement (Ross et Al, 1981). Le chrome a un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton.

##### **II.2.5.2. Chez les végétaux :**

Comme pour les micro-organismes, le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes (Nieber et Al, 1988). Sa toxicité vis à vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome par les végétaux mais seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante (Losi et Al, 1994). Cependant, une étude récente a montré que la jacinthe d'eau cultivée en milieu riche en chrome hexavalent était capable de se reproduire au niveau de ses racines. Le chrome (III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres parties de la plante comme les feuilles et le pétiole, sous forme libre ou complexée avec l'oxalate (Lytle et Al, 1998). La capacité détoxifiante de cette plante permet d'envisager

son utilisation pour la phytoremédiation des rivières, marécages ou lagunes pollués en chrome (VI).

### **II.2.5.3. Chez les hommes et les animaux :**

À l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux, il est associé au métabolisme du glucose par son action sur l'insuline et serait aussi impliqué dans le métabolisme des graisses (Losi et Al, 1994). Le chrome métallique est biologiquement inerte (Mertz, 1993). Il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle. La déficience en chrome se traduit par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de l'Apo lipoprotéine B et par la diminution de la tolérance au glucose (Nieber et Al, 1988). Les recommandations journalières sont de 25 µg par jour pour les femmes et de 33 µg par jour pour les hommes. Pour les enfants, l'apport journalier doit être compris entre 10 et 40 µg par jour. Les sources alimentaires sont les fruits, les légumes, la levure de bière, le foie, les champignons et les céréales. La viande rouge, la volaille, le poisson et les laitages en contiennent peu.

La forme hexavalente n'est pas la source nutritionnelle car elle est très toxique et mutagène. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu le chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable. Les complexes organiques sont absorbés à raison de 20-25% et le chrome inorganique à raison de 0,5% environ. La résorption dans le tube intestinal dépend beaucoup de la structure, les concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement (Ross et Al, 1981). Le chrome a un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton.

### **II.3. Généralités sur le phénomène d'adsorption :**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [12].

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène [13]. L'adsorption est utilisée aussi dans l'industrie dans des procédés

de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physiques des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [14]. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes que sur les propriétés des particules en suspension.

### II.3.1. Définition

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. IL résulte de forces d'interaction agissant entre les molécules d'adsorbant et les molécules d'adsorbat [12]. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus au moins réversible. Au Cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

### II.3.2. Adsorption physique :

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de  $10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  ou plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface absorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

### II.3.3. Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- (b) soit une liaison covalente.
- La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide [16].

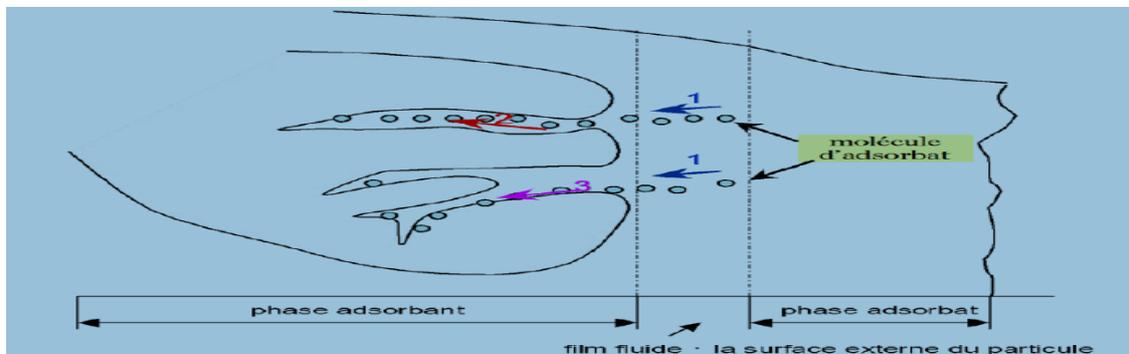
**Tableau (II.4) :** distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
chaleur d'adsorption	10Kcal/mol environ	200Kcal/mol environ
Liaisons	Physique : Wan der Walls	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

### II.3.4. Cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes :

- 1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [14].

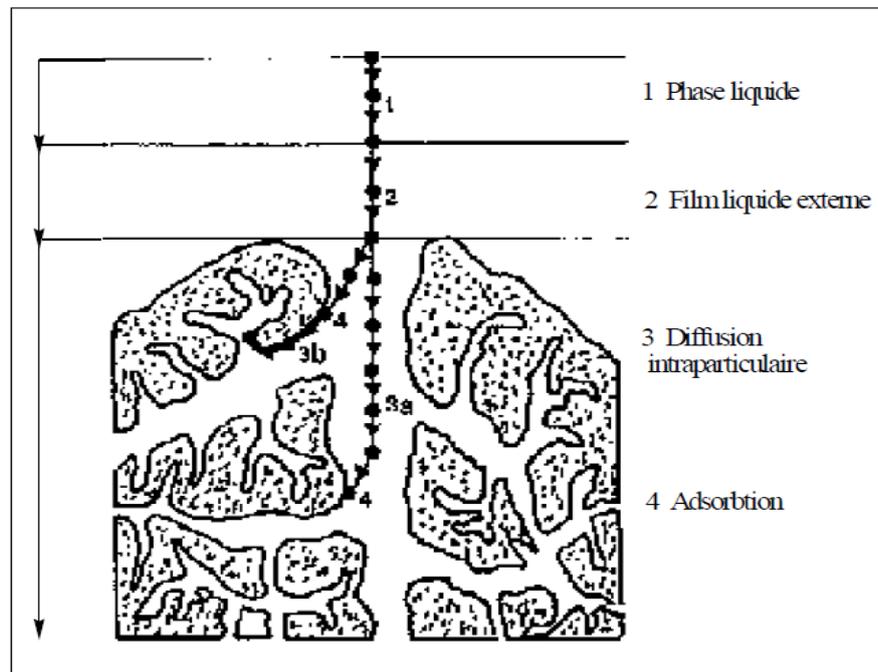


**Figure (II.2) :** Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant : 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

### II.3.5. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.3) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [18] :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure (II.3) :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

### II.3.6. Différents types d'isothermes d'adsorption :

#### II.3.6.1. Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbât (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc....).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à t = 0.

C<sub>t</sub> : Concentration du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

### II.3.6.2. Concept d'isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, Les quelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

### II.3.6.3. Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

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

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ;

$C_e$ : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ;

$a$  : Capacité d'adsorption à la saturation et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

$b$  : coefficient d'adsorption, c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

$a \cdot b = KL$  : constante d'équilibre de Langmuir ;

La linéarisation de l'équation conduit à l'équation suivante

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a}$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure II-2). Les valeurs des constantes  $a$  et  $b$  peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur de  $a$  peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par  $Q_e = f(C_e)$  qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

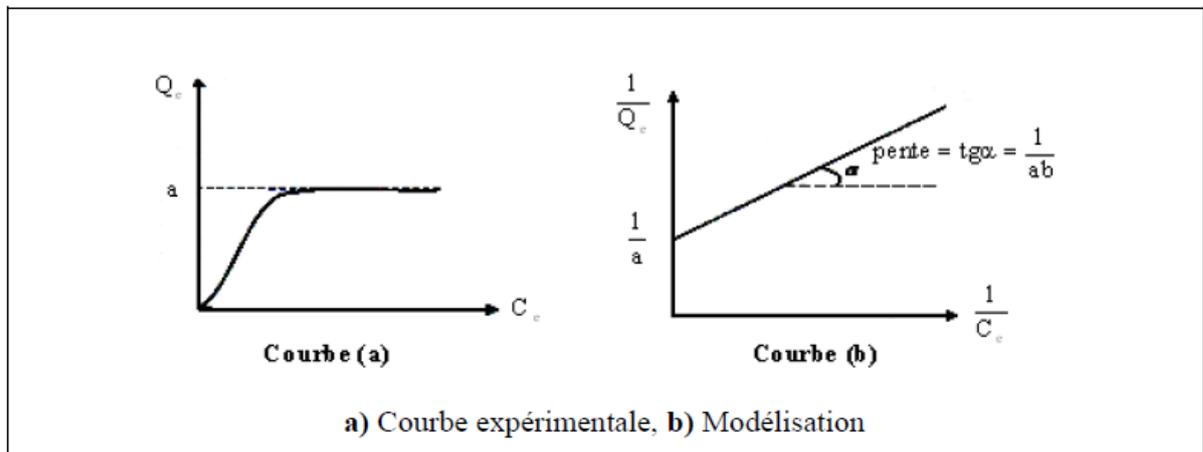


Figure (II.4) : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

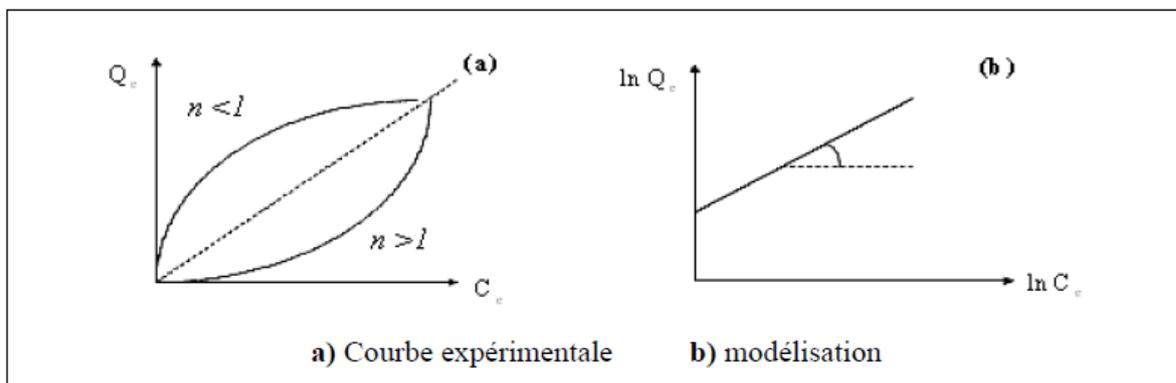
### II.3.6.4. Isotherme de Freundlich :

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure A.2). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n$$

$Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en mg. g<sup>-1</sup> et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (L<sup>-1</sup>.mg) respectivement.  $k_f$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (A-4) pour donner :

$$\ln Q_e = \ln k_f + n \ln C_e$$

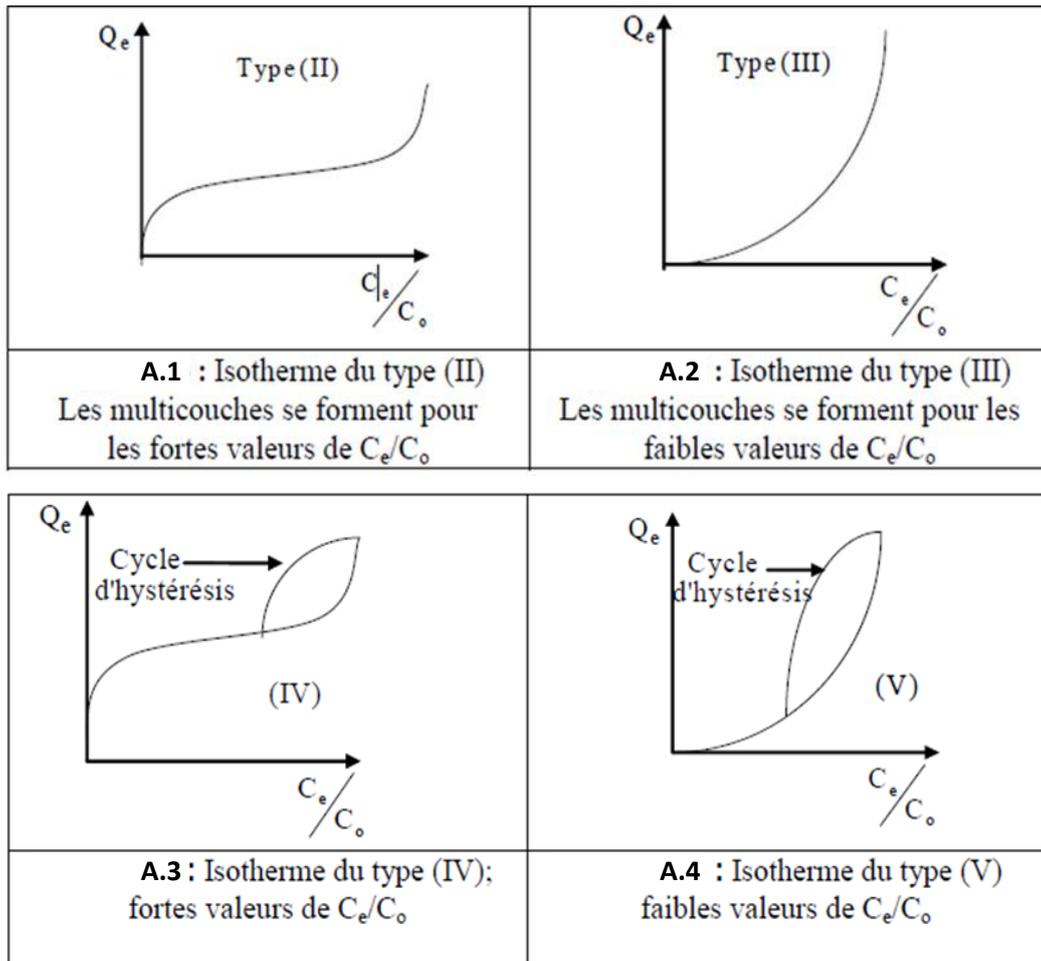


**Figure (II.5):** Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant

- L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de ( $C_e/C_0$ ) respectivement (Figures A.1 et A.2).

- Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport  $C_e/C_0$  mais en tenant compte de la porosité.

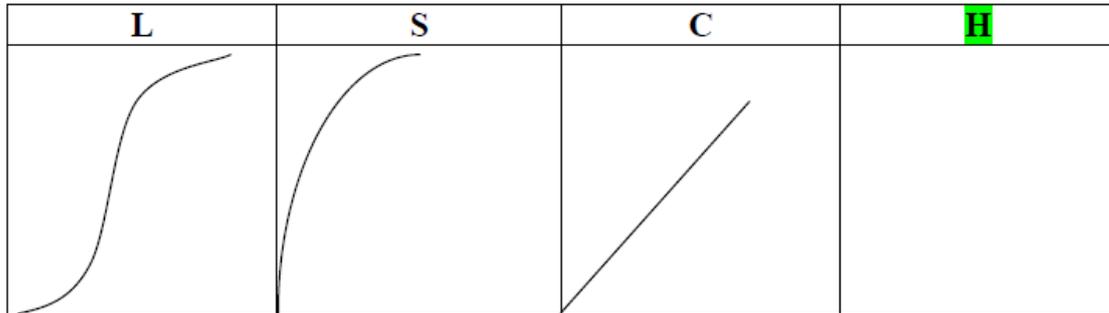


**Figure (II.6)** : Types d'isotherme d'adsorption (formation de multicouches).

Par ailleurs, en tenant compte de la compétitivité du solvant ( $H_2O$  par exemple) lors du processus d'adsorption, d'autres isothermes ont été suggérées pour décrire ce phénomène. Il s'agit d'isothermes du type **L**, **S**, **C** et **H** (figure A.7) :

- type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbé et l'adsorbant,
- type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbé,
- type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbé et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

- type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support [18].



**Figure (II.7) :** Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles

### II.3.7. Principaux types d'adsorbants :

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées [19] :

#### II.3.7.1. Le charbon actif :

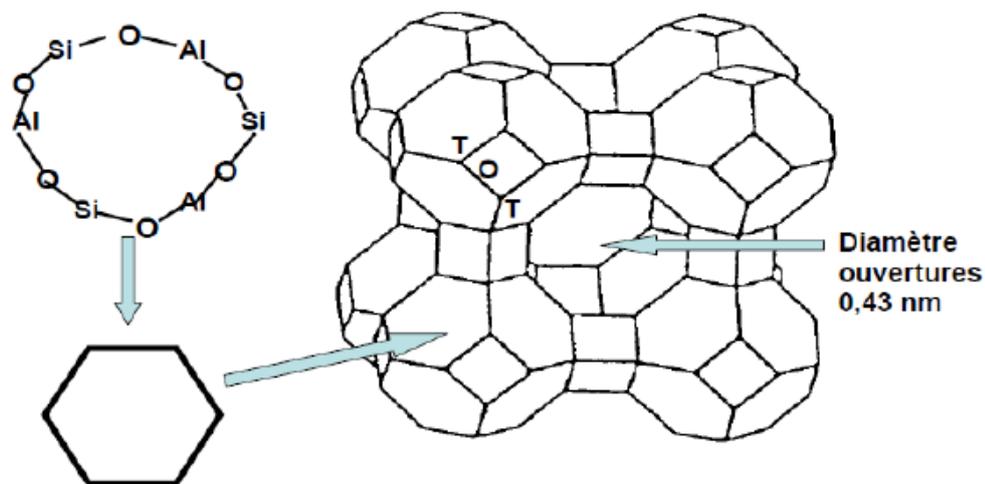
Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu\text{m}$  de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique,

Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des méso-pores de différents diamètres.

La surface spécifique des charbons actifs est bien développée, elle est en générale supérieure à  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité.

#### II.3.7.2. Les zéolithes :

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux [8].



**Figure (II.8) :** Structure des zéolithes.

### II.3.7.3. Les gels de silice :

Il s'agit d'une forme synthétique de l'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques sr silice colloïdale, ces gels ont des structures poreuses très riches en  $\text{SiO}_2$ . Leurs distributions de taille de pore dépendent de leurs méthodes de séparation. La présence de groupement hydroxyles confère une polarité a la surface ce qui fait que les molécules polaire telle que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbés préférentiellement par rapport aux molécules non polaire. Les gels de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif.

### II.3.7.4. Les alumines activées :

Les alumines activées sont obtenues par la thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative de  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes. Moyennement polaires et hydrophiles [20].

**Tableau (II.5) :** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

### II.3.8. Les facteurs influençant l'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

#### II.3.8.1. La température :

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

#### II.3.8.2. La nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

**II.3.8.3. Nature de l'adsorbat :**

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

**II.3.8.4. Orientation des molécules :**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat  $114 \text{ \AA}^2$ , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

**II.3.8.5. Surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

**II.3.9. L'utilisation de l'adsorption :**

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- séparation gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'air ou d'autre gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides : cette opérations conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.

- Traitement des eaux usées des différents industries (agroalimentaires, textiles, etc...).

Ce chapitre est consacré à la description des différents produits chimiques et d'installations utilisés au cours du travail expérimental. Il décrit aussi l'ensemble des protocoles et procédures expérimentales. Le travail concerne l'adsorption du chrome hexavalent sur des microsphères à base de polysulfone comme matrice et de d'Aliquat-336 comme extractant.

### III.1. Produits chimiques utilisés :

L'adsorbant utilisé est des microsphères à base de polysulfone (PSF) comme support et d'Alquat-336 comme extractant. Les solvants organiques utilisés pour le nettoyage et lavage sont l'acétone et l'éthanol. L'acide chlorhydrique a été utilisé pour l'ajustement du pH. Les solutions de chrome hexavalent ont été préparées par la dilution d'une solution mère préparée par la dissolution de 0,4 g de chromate de potassium dans un litre d'eau. La solution de diphényl-1,5-carbazide (DPC) a été préparée par la dissolution de 0,5 g de DPC dans 100 ml d'acétone contenant 0,5 ml d'acide sulfurique à 5 M. Le tableau (III.1) résume les propriétés des différents produits utilisés.

**Tableau (III.1) :** Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits	Propriétés
<b>Acétone</b>	Formule chimique : $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ Masse molaire : 58,08 g/mol Point de fusion : $-94,6^\circ\text{C}$ Point d'ébullition : $56,05^\circ\text{C}$ Densité : $791,00\text{ kg/m}^3$
<b>Éthanol</b>	Formule chimique : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ Masse molaire : 46,0684 g/mol Point de fusion : $-114^\circ\text{C}$ Point d'ébullition : $79^\circ\text{C}$ Densité : $789\text{ kg/m}^3$
<b>L'acide chlorhydrique</b>	Formule chimique : $\text{HCl}$ Masse molaire : 36,46094 g/mol Point de fusion : $-30^\circ\text{C}$ , 37 % $\text{HCl}$ Point d'ébullition : $48^\circ\text{C}$ , 38 % $\text{HCl}$ Densité : $1,18\text{ kg/m}^3$
<b>Diméthylformamide (DMF)</b>	Formule chimique : $\text{COHN}(\text{CH}_3)_2$ Masse molaire : 58,08 g/mol

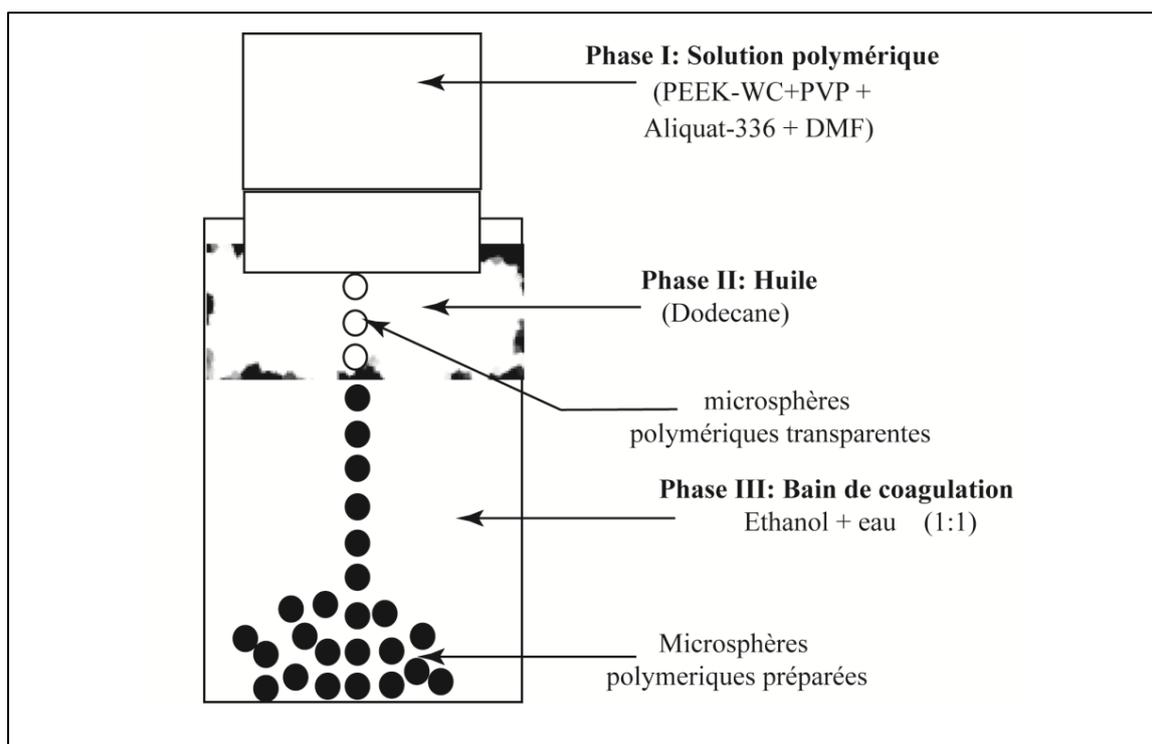
	Point de fusion : -61 °C Point d'ébullition : 153 °C Densité : 0,944 kg/m <sup>3</sup>
<b>Aliquat-336</b>	Formule chimique : C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> ClN Mass molaire : 404,16 g/mol Densité : 0.884 g/cm <sup>3</sup> Point d'ébullition : 225 °C Point de fusion : -20 °C Point d'éclair : 113 °C
<b>Diphényl-1,5-carbazide</b>	Formule chimique : C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O Masse molaire : 242,28 g/mol

### III.2. Préparation des microsphères :

Les microsphères ont été préparées par la méthode d'inversion de phase. Premièrement des solutions polymériques homogènes de 10 % de polysulfone (PSF) dans le DMF ont été préparées. Après dissolution complète du polymère, l'Aliquat-336 a été ajouté à des rapports différents par rapport au poids du polymère (0/1, 1/1 et 2/1). Le tableau (III.2) résume les conditions de préparation des microsphères. Chaque solution a été utilisée en tant que phase (I) pour la préparation des microsphères. Le dodécane a été choisie en tant que phase organique (phase (II)), tandis que le bain de coagulation (phase (III)) contenait un mélange d'éthanol et d'eau à 1: 1 (en volume). La solution polymère est égoutter par effet gravitationnelle à travers la phase (II) et au contact du non solvant (phase (III)) les gouttelettes de solution polymère se solidifier pour former les microsphères. En fin, les microsphères sont récupérées et lavées abondamment avec de l'eau distillée puis séché dans une étuve à 40 °C pendant 24 h. Les détails de l'installation utilisée pour préparer les microsphères sont représentés sur la figure (III.1).

**Tableau (III.2) :** Conditions de la préparation des microsphères.

Polymère	Extractant	Bain de coagulation
PSF/DMF (en masse)	Aliquat-336/PSF (en masse)	Éthanol/Eau (en volume)
10/90	0/1	50/50
	1/1	
	2/1	



**Figure (III.1) :** Schéma de l'installation utilisée pour la préparation des microsphères.

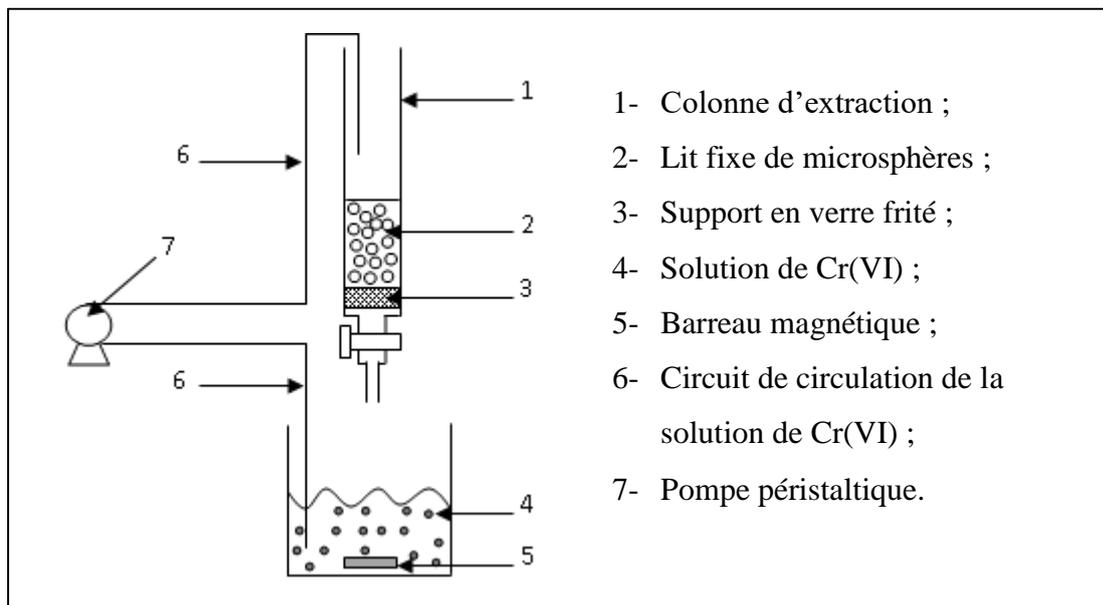
### III.3. Extraction du chrome (VI) :

Pour l'extraction du chrome(VI), une installation comportant une colonne est utilisée. Des quantités de 0,2 g de microsphères ont été introduites dans cette colonne, en verre de diamètre interne d'un centimètre, formant ainsi un lit fixe. Un réservoir contenant 100 ml d'une solution aqueuse de chrome(VI), avec une concentration, un pH et un temps de contact bien connu, alimente en circuit fermé la colonne d'extraction. Cette alimentation est assurée par une pompe péristaltique avec débit réglable de type ISMATEC. La figure (III-2) représente l'installation utilisée pour l'extraction du Cr(VI). Les différents paramètres étudiés sont :

- Le pH de la solution aqueuse à traiter.
- Le débit de la solution du chrome.
- La composition des microsphères.
- La stabilité des microsphères.

Des échantillons de 0,6 ml ont été pris à des intervalles de temps bien déterminés de la solution aqueuse en utilisant une micropipette, dans des fioles de 25 ml, pour suivre l'évolution de la concentration du Cr(VI). Des volumes de 1 ml de la solution de diphényl-1,5-carbazide ont été ajoutés pour chaque fiole puis complétée d'eau distillée. Par la suite

les échantillons ont été analysés par un spectroscope Ultra-violet-visible en fixant la longueur d'onde à 544 nm.



**Figure (III. 2) :** Schéma de l'installation utilisée pour l'extraction du Cr(VI).

### III.4. Régénération des microsphères :

Après optimisation des différents paramètres la stabilité des microsphères a été étudiée. Pour cela chaque étape d'extraction est suivie d'une étape de réextraction formant ainsi un cycle. La solution de régénération était 100 ml de NaOH à 0,1 M du NaCl à 1 M.

### III.5. Méthodes d'analyses et de caractérisation :

#### III.5.1. Diamètres des microsphères :

La distribution des tailles des microsphères, avec et sans Aliquat-336, a été mesurée manuellement en mesurant le diamètre d'un échantillon de 100 particules à l'aide d'un micromètre numérique.

#### III.5.2. La spectroscopie Ultra-violet-visible « UV-Visible » :

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance adsorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie adsorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter

d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350nm pour l'ultra-violet.

- Un milieu homogène traversé par la lumière, adsorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment adsorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde traversant un milieu homogène d'épaisseur  $l$ . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu adsorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log (I_0 / I)$$

Avec:

$I_0$  : intensité initiale de la lumière traversée.

$I$  : intensité de la lumière transmise.

$A$  : absorbance.

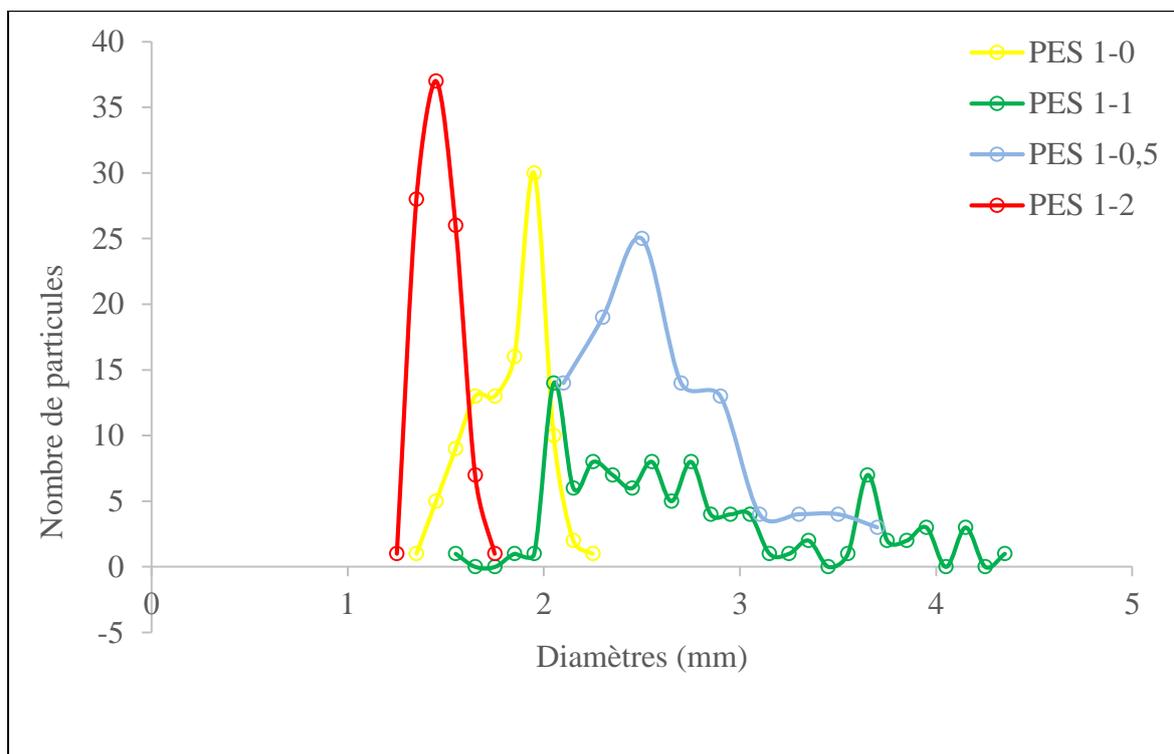
La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages.

Dans ce présent chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus lors des manipulations ainsi que leurs interprétations.

## IV.1. Caractérisation des microsphères :

### IV.1.1. Distribution des tailles des microsphères :

La distribution des tailles des microsphères a été mesurée manuellement à l'aide d'un micromètre numérique en mesurant le diamètre d'un échantillon comprenant 100 particules. Les résultats de la mesure sont représentés dans la figure (IV.1), alors on constate que l'addition du diméthylformamide (DMF) a un effet considérable sur le diamètre des particules en particulier pour les rapports (1-1) et (1-0,5). Cette variation est le résultat de la diminution de la viscosité de la solution responsable de la formation des gouttelettes à la sortie du film monopore.

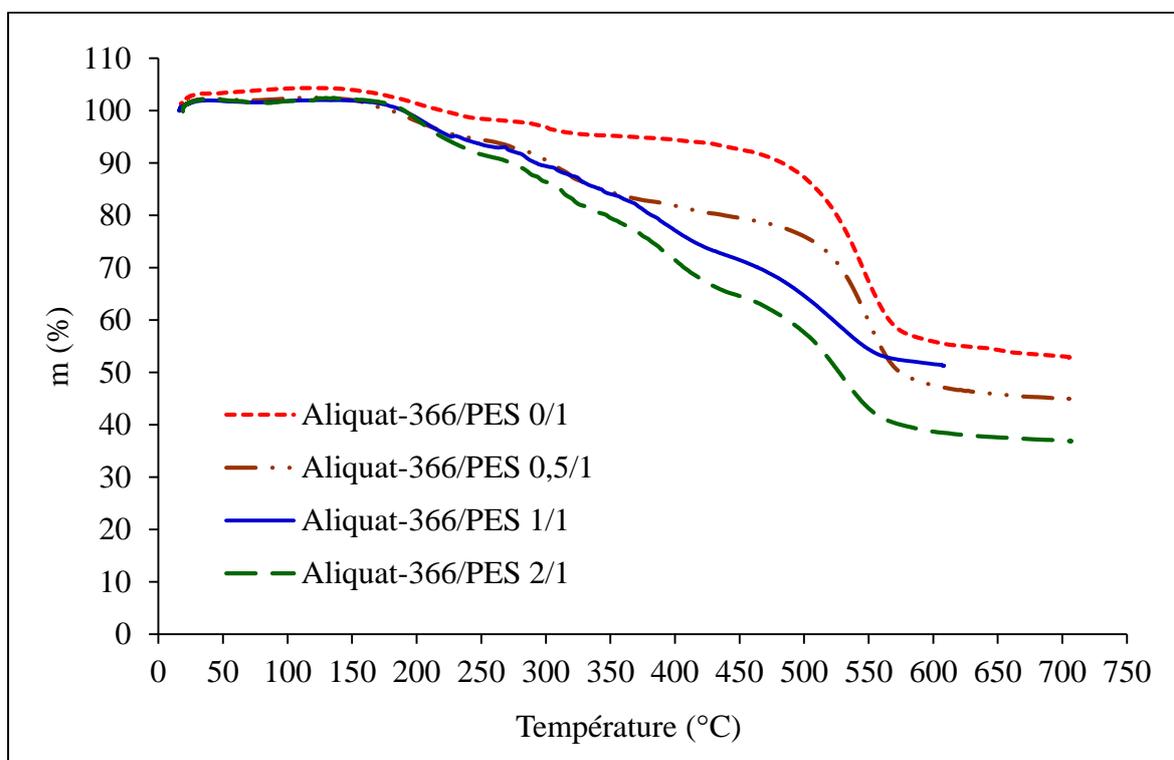


**Figure (IV.1) :** Distribution des tailles des microsphères.

### IV.1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes ATG des microsphères Aliquat-336/PES sont représentées sur la figure (IV.2) représentant le pourcentage de la perte de masse en fonction de l'élévation de température.

Les thermographes de décomposition des microsphères montrent généralement deux pertes de masses distinctes, à l'exception du polymère vierge où une simple étape de dégradation a été observée entre 460 °C et 590 °C, avec une perte de masse de 56 %. Pour les microsphères Aliquat-336/PES 0,5/1, on observe une diminution de 15 % de la masse entre 180 °C et 350 °C et une diminution de 34 % entre 480 °C et 600 °C. Pour les microsphères Aliquat-336/PES 1/1, on observe une diminution de 25 % de la masse entre 180 °C et 420 °C et une diminution de 18 % entre 450 °C et 560 °C. Quant aux microsphères Aliquat-336/PES 2/1, on remarque entre 180 °C et 420 °C, une diminution de 34 % de la masse et une diminution de 25 % entre 450 °C et 600 °C. En fait, la dégradation de la première étape peut être attribuée à la dégradation d'Aliquat-336 (point d'ébullition 200 °C) et la seconde entre 400 °C et 600 °C à la décomposition du squelette polymère (Figure (IV.2)).



**Figure (IV.2) :** Courbe ATG des différentes microsphères à base d'Aliquat-336/PES.

## IV.2. Application à l'adsorption du chrome (VI) :

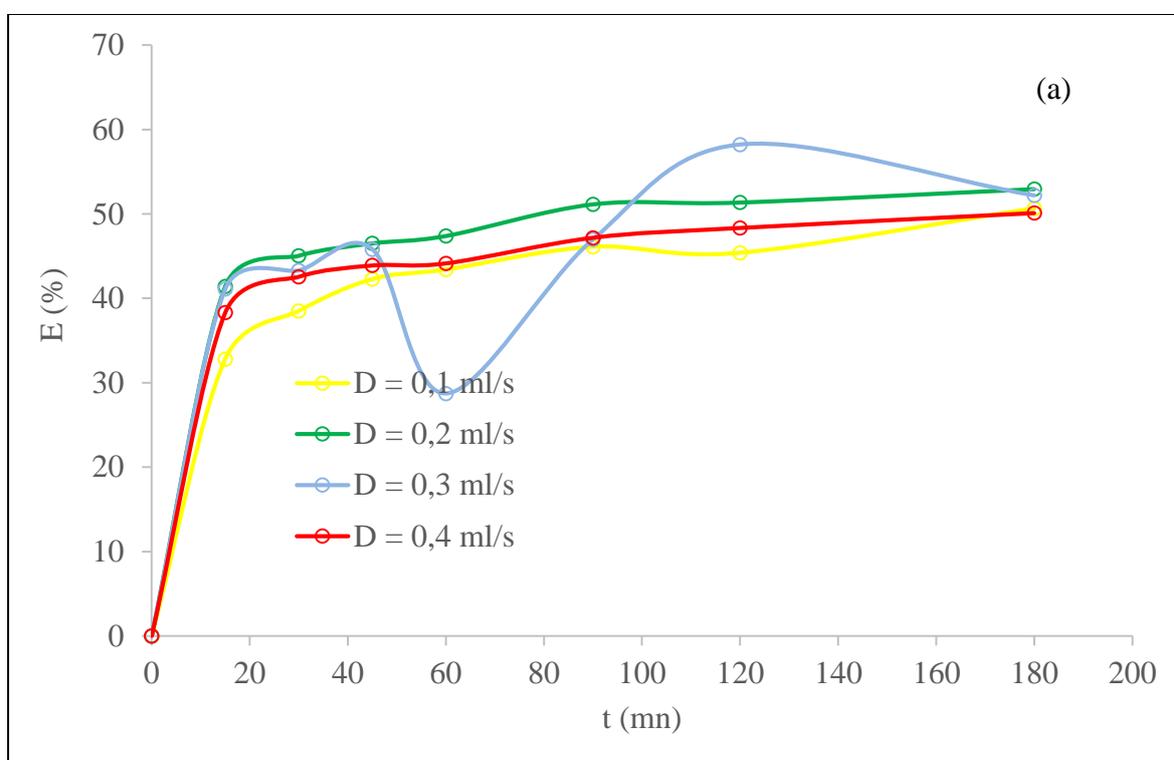
### IV.2.1. Effet du débit de la solution :

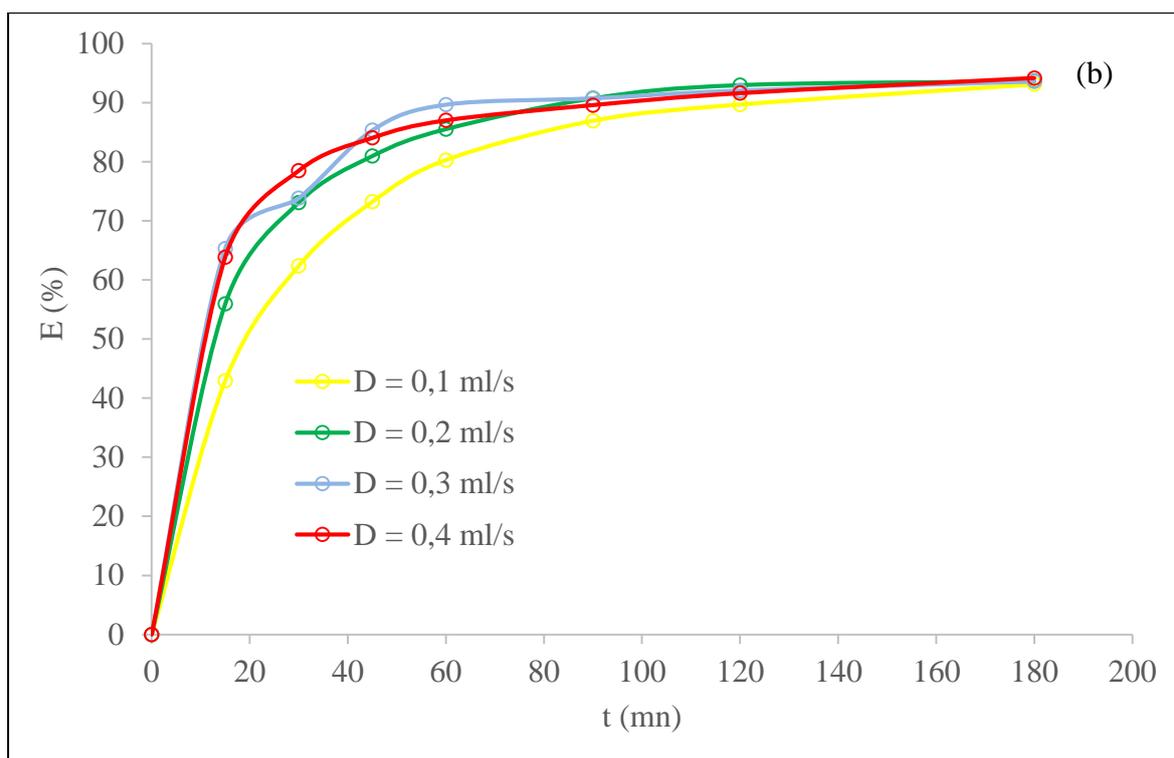
La figure (III.3) représente l'effet du débit de la solution sur l'efficacité d'adsorption de Cr(VI) par les microsphères.

On remarque sur la figure (IV.3.a) que l'efficacité est presque la même pour tous les débits avec une meilleure efficacité pour un débit de 0.2 ml/s à cause de l'augmentation du temps de séjours avec les faibles débits.

À partir de la figure (IV.3.b) le débit de la solution n'a aucun effet sur l'efficacité d'adsorption à cause de l'élimination de la majorité du Cr(VI) en solution. Par contre le débit influence sur la cinétique, en effet l'augmentation du débit diminue le temps de contact.

À cause de la meilleure et bonne efficacité à débit 0.2 ml/s, nous avons choisi de le fixer à cette valeur ainsi de continuer la suite du travail avec cette dernière.





**Figure (IV.3) :** Effet du débit de la solution sur l'efficacité d'extraction du Cr(VI) par les microsphères : (a) PES1-1 et (b) PES 1-2. Masse initiale : 0.2g, volume : 100ml, pH : 1 et diamètre de la colonne : 1cm.

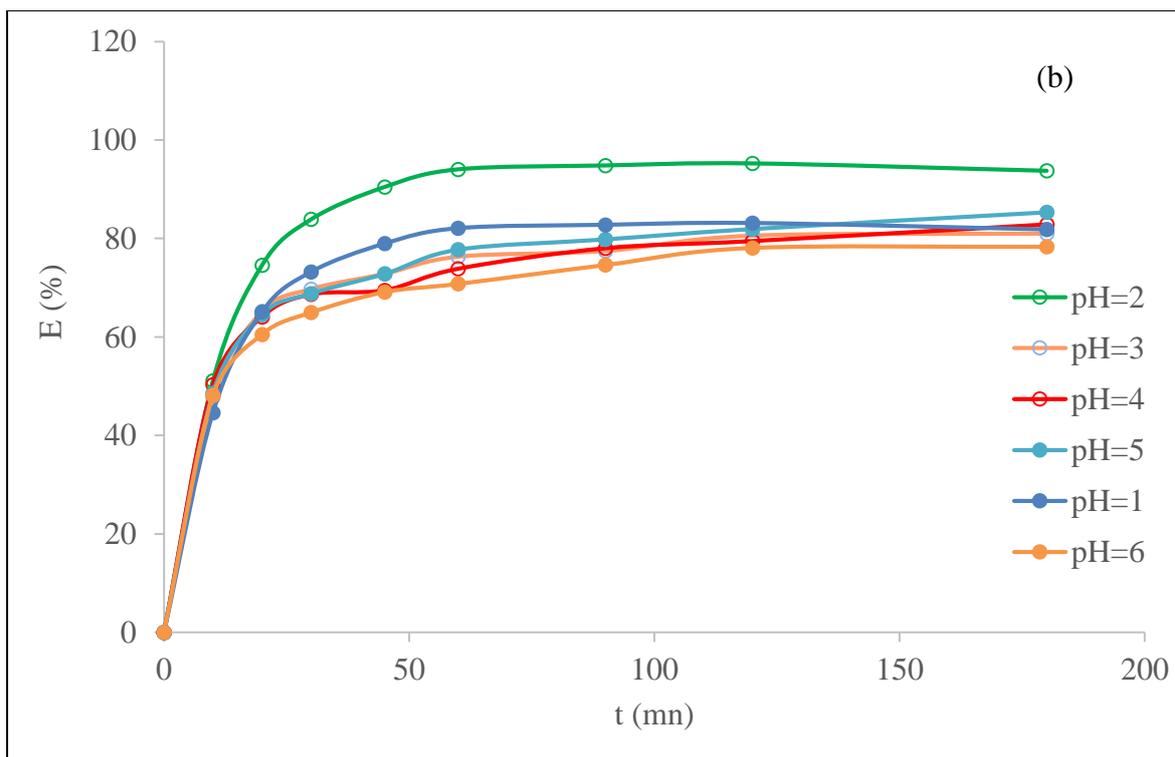
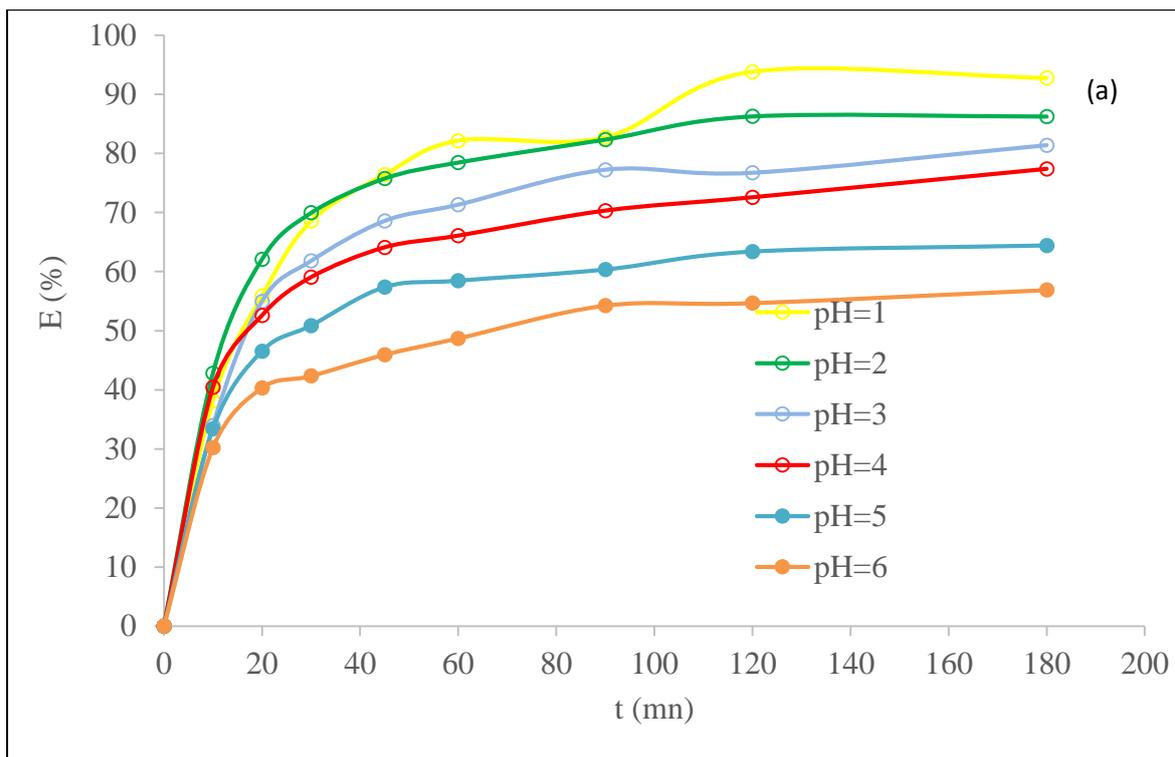
#### IV.2.2. Effet du pH de la solution :

La figure (IV.4) représente l'effet du pH de la solution sur l'efficacité de l'adsorption du chrome(VI) par les microsphères.

Dans la figure (IV.4.a), on constate que tous les pH de la solution ayant une valeur supérieure à 2 ont presque la même efficacité avec une meilleure efficacité pour un pH égale à 2.

Dans la figure (IV.4.b), on remarque que l'efficacité augmente avec la diminue pH, alors nous avons les meilleures efficacités pour des pH faibles.

Enfin, nous avons choisi de fixer la valeur du pH à 1 afin d'avoir une efficacité maximale possible.



**Figure (IV.4) :** Effet du pH de la solution sur l'efficacité d'extraction du Cr(VI) par les microsphères : (a) PES1-1 et (b) PES 1-2. Masse initiale : 0.2g, volume : 100ml, débit : 0.2ml/s, diamètre de la colonne : 1cm.

### IV.2.3. Etude de la cinétique d'adsorption :

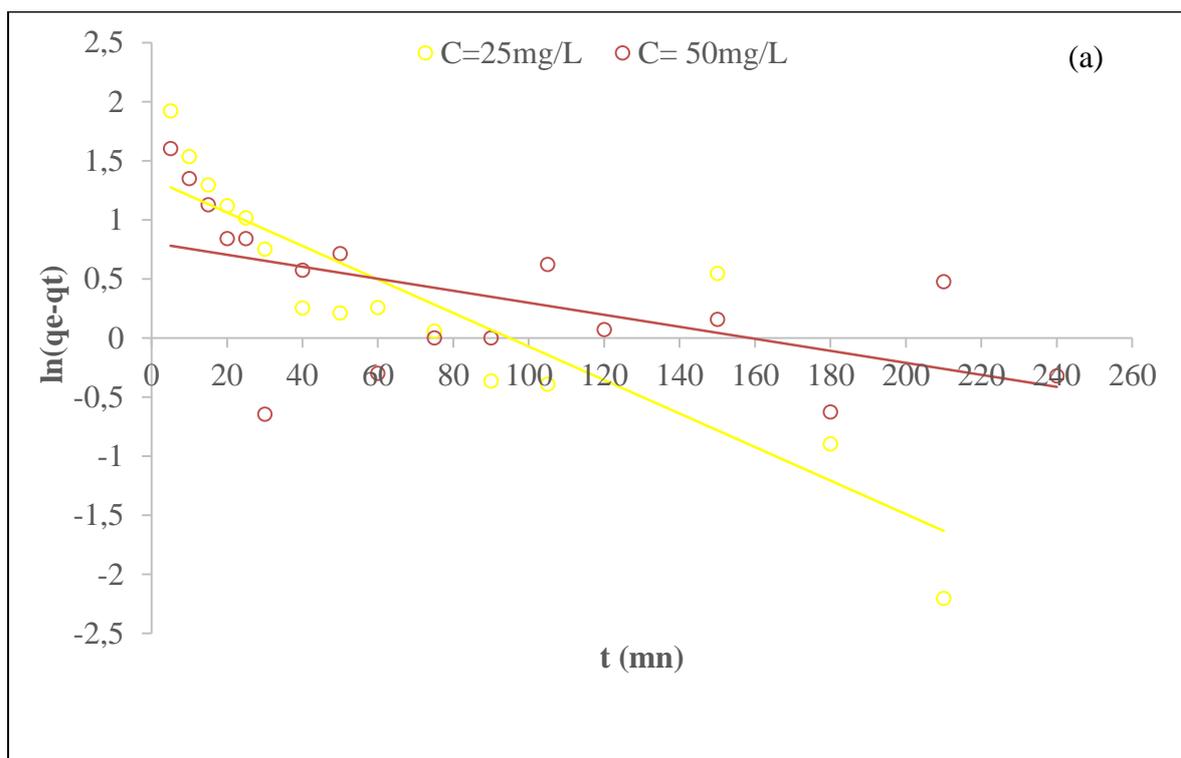
L'étude de la cinétique d'adsorption est très importante pour le choix des conditions optimales pour la conception des procédés.

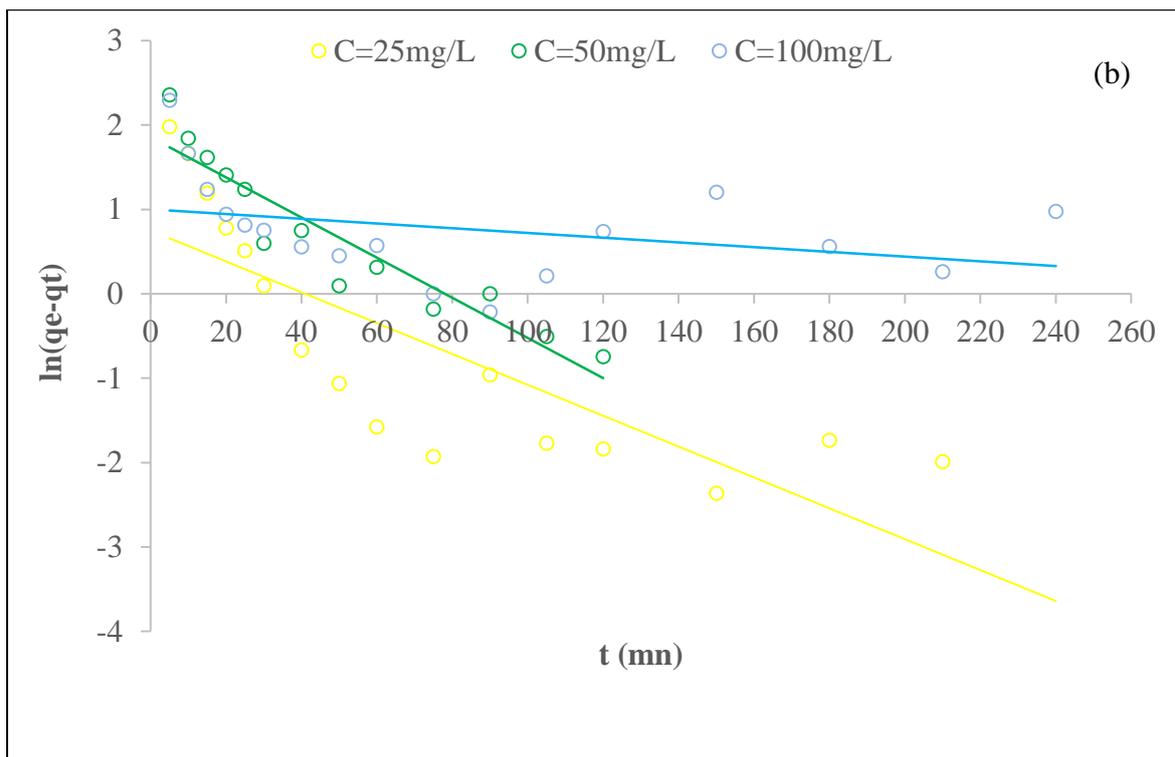
Pour étudier la cinétique d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été utilisés pour vérifier les résultats expérimentaux d'adsorption du chrome(VI) par des microsphères.

Les modèles cinétiques ont été analysés par les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire de Webber et Morris.

#### IV.2.3.1. Modèle pseudo-premier ordre :

Les résultats obtenus par l'application de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre aux résultats expérimentaux d'adsorption du chrome(VI) par des microsphères PES (1 :1) et PES (1 :2) sont représentés sur la figure (IV.5).





**Figure (IV.5) :** Courbe du modèle pseudo-premier ordre pour l'extraction du chrome(VI) par les microsphères : (a) PES (1-1) et (b) PES (1-2).  $m_{MS} = 0,2 \text{ g}$ ,  $D$  (colonne) =  $1 \text{ cm}$ , débit =  $0,2 \text{ ml/s}$ .

Les valeurs de  $K$  et  $q_e$  sont déterminés à partir de la pente et de l'intersection de la droite de chaque courbe avec l'axe des ordonnées et ils sont représentés dans le tableau (IV.1) ainsi que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) correspondant. Il permet de décrire le comportement de l'adsorption.

**Tableau (IV.1) :** Paramètres du modèle du pseudo premier ordre

Concentration (mg/l)	PES (1-1)				PES (1-2)			
	$q_{e\text{-exp}}$	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e\text{-the}}$	$R^2$	$q_{e\text{-exp}}$	$K$	$q_e$	$R^2$
25	9,44	0,0142	3,84	0,7653	10,88	0,0183	2,11	0,6543
50	11,34	0,0065	2,73	0,3509	19,06	0,0238	6,39	0,8788
100					17,03	0,0028	2,71	0,1136

$K$  : Constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

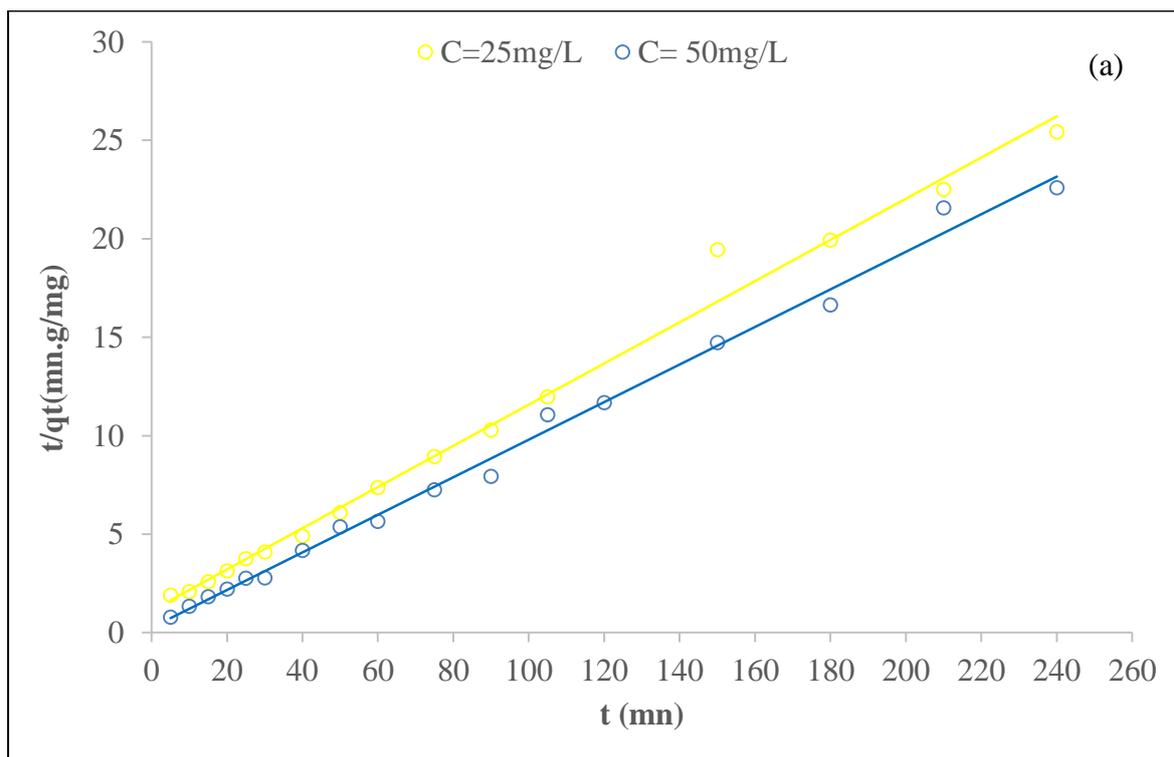
$R^2$  : Coefficient de corrélation.

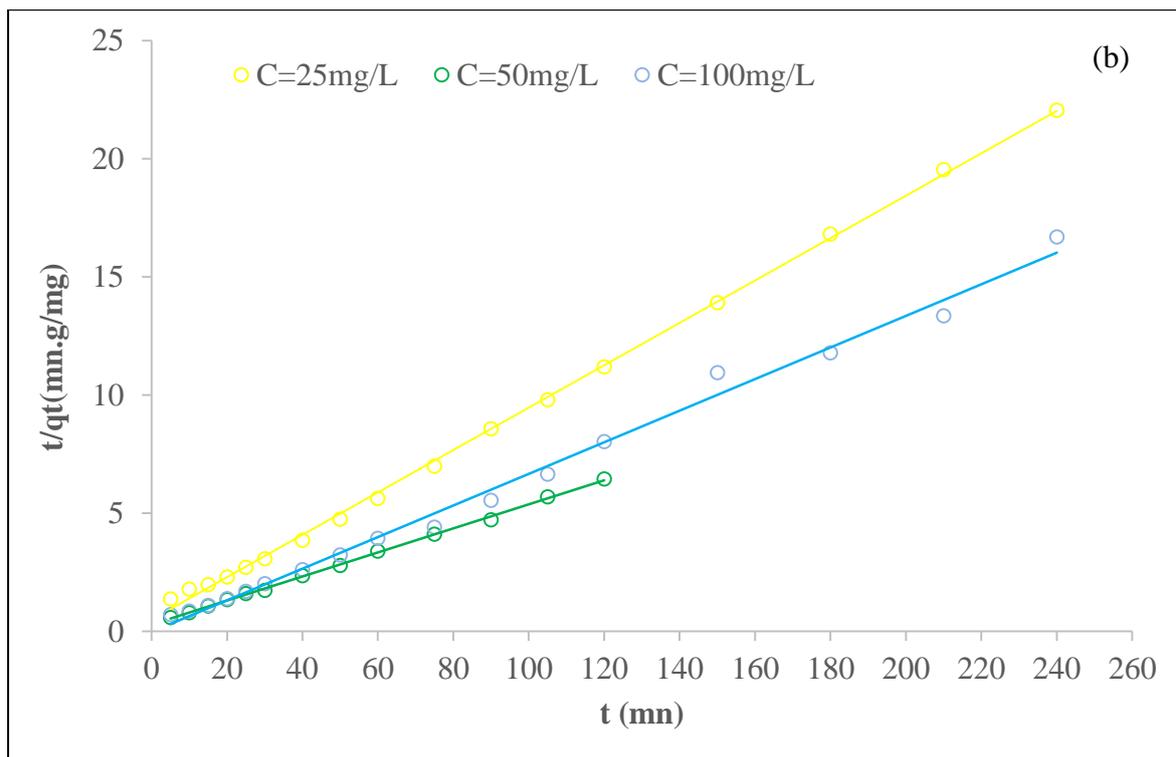
$q_e$  : La quantité du soluté (chrome VI) adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Les coefficients de corrélation du modèle cinétique du pseudo premier ordre sont inférieurs à 0,9 pour toutes les concentrations et les microsphères étudiées. En plus, les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , obtenus théoriquement sont très différentes de celles obtenus expérimentalement. Cela signifie que la cinétique d'adsorption du chrome(VI) par les microsphères PES (1-1) et PES (1-2) n'est pas décrite par le modèle de pseudo-premier ordre.

#### IV.2.3.2. Modèle de pseudo second ordre :

Les résultats obtenus de l'application de l'expression d'une adsorption du pseudo second ordre pour l'étude de la cinétique d'adsorption du chrome(VI) par des microsphères PES (1 :1) et PES (1 :2) respectivement sont représentés sur la figure (IV.6).





**Figure (IV.6) :** Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction du chrome(VI) par les microsphères : (a) PES (1-1) et (b) PES (1-2).  $m(MS)=0,2g$ ,  $D(colonne)=1cm$ , débit=0,2ml/s.

Les valeurs de K et  $q_e$  sont déterminés à partir de la pente et de l'intersection de la droite de chaque courbe avec l'axe des ordonnées et ils sont représentés dans le tableau (IV.2) avec le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) correspondant. Il permet de décrire le comportement de l'adsorption.

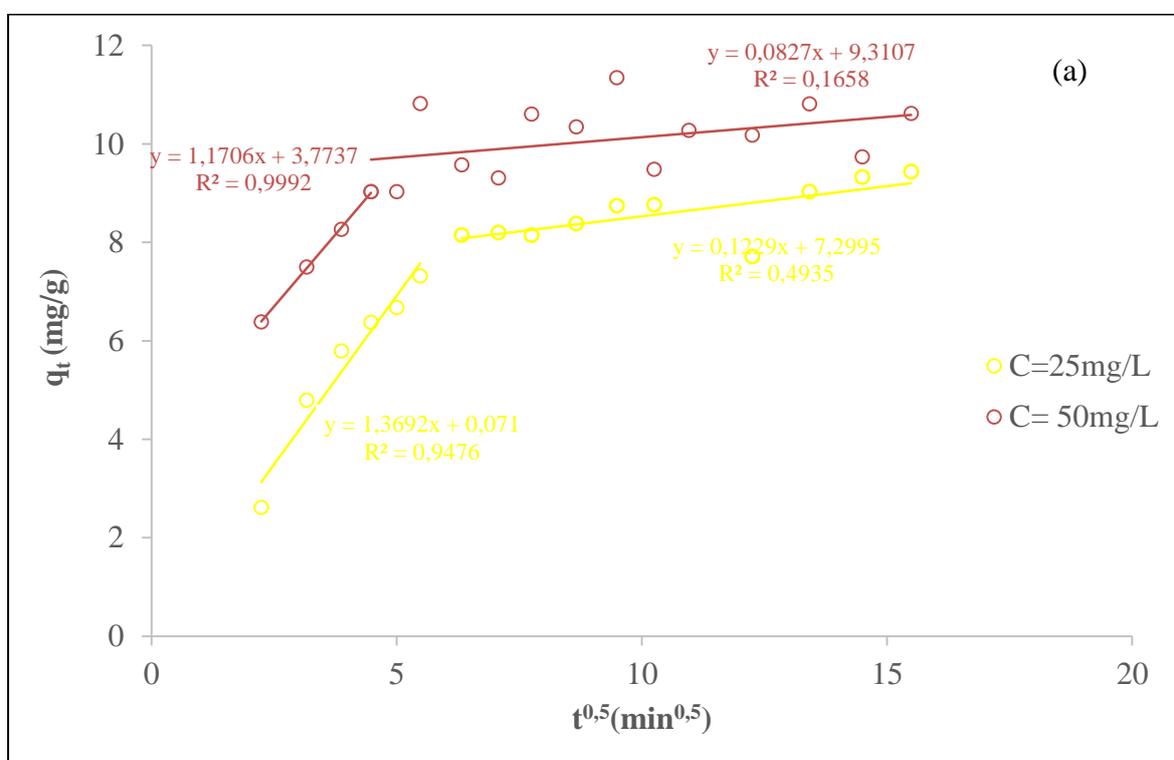
**Tableau (IV.2) :** Valeurs de K,  $R^2$  et  $q_e$  obtenues lors de l'application du modèle du pseudo second ordre.

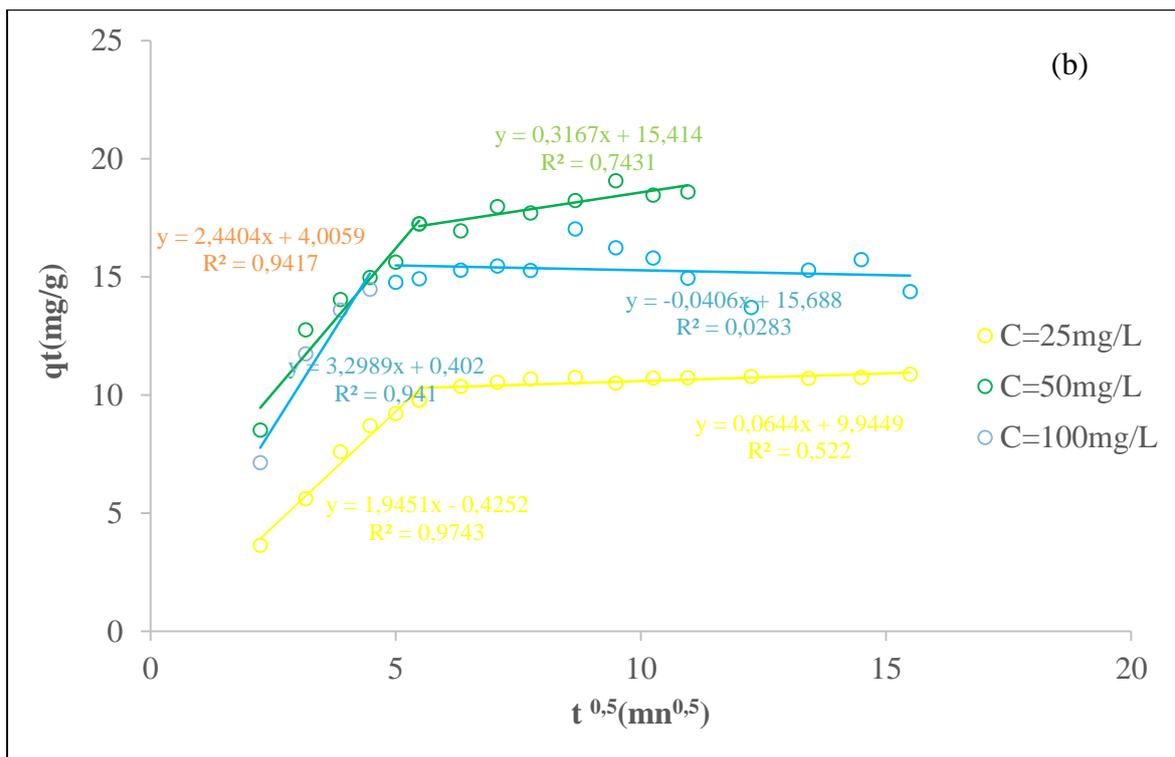
Concentration (mg/l)	PES (1-1)				PES (1-2)			
	$q_{e-exp}$	K	$q_{e-th}$	$R^2$	$q_{e-exp}$	K	$q_{e-th}$	$R^2$
25	9,44	0,00977675	9,56	0,9911	10,88	0,01620562	11,14	0,999
50	11,34	0,03491047	10,48	0,9943	19,06	0,00875684	19,68	0,999
100					17,03	- 0,23001237	14,97	0,993

A partir des résultats obtenus, on remarque que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) du modèle cinétique de pseudo second ordre sont proches de l'unité (0,999) pour l'adsorption du chrome (VI), et les valeurs expérimentales de  $q_e$  sont très proches des valeurs théoriques. Par conséquent, le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption du chrome (VI) par les microsphères.

#### IV.2.3.3. Le modèle de diffusion intra particulaire :

Les résultats obtenus lors de l'application de l'expression du modèle de diffusion intra particulaire pour l'étude du mécanisme de diffusion durant l'extraction du chrome (VI) sont représentés dans la figure (IV.7).





**Figure (IV.7) :** Courbe du modèle de diffusion intra particulaire pour l'extraction du chrome (VI) par les microsphères : (a) PES (1-1) et (b) PES (1-2).  $m(MS)=0,2g$ , débit=0,2ml/s,  $D(colonne)=1cm$ .

**Tableau (IV.3) :** Paramètres du modèle de diffusion intra particulaire.

	Etape	PES 1-1			PES 1-2		
		K	C	$R^2$	K	C	$R^2$
25	1	0,4119	1,2721	0,9543	-0,4252	1,9451	0,9743
	2	7,2995	0,1229	0,4935	10,285	0,0366	0,5913
50	1	3,7737	1,1706	0,9992	4,0059	2,4404	0,9417
	2	9,5964	0,0585	0,085	15,414	0,3167	0,7431
100	1				0,402	3,2989	0,941
	2				15,688	-0,0406	0,0283

Si le tracé de la courbe est une droite linéaire,  $K_{diff}$  est directement évalué de la pente de la droite. Cette linéarité de la courbe confirme que la diffusion intra-particulaire

joue un rôle important dans l'adsorption du chrome (VI). La valeur de la constante C nous renseigne sur l'épaisseur de la couche limite. En effet, la résistance aux transferts de masse est d'autant importante que la constante C est grande.

Dans cette étude, la modélisation par le modèle de diffusion intra particulaire, illustrée dans la figure (IV.7), présente une multi linéarité correspondant à l'existence de deux étapes successives d'adsorption.

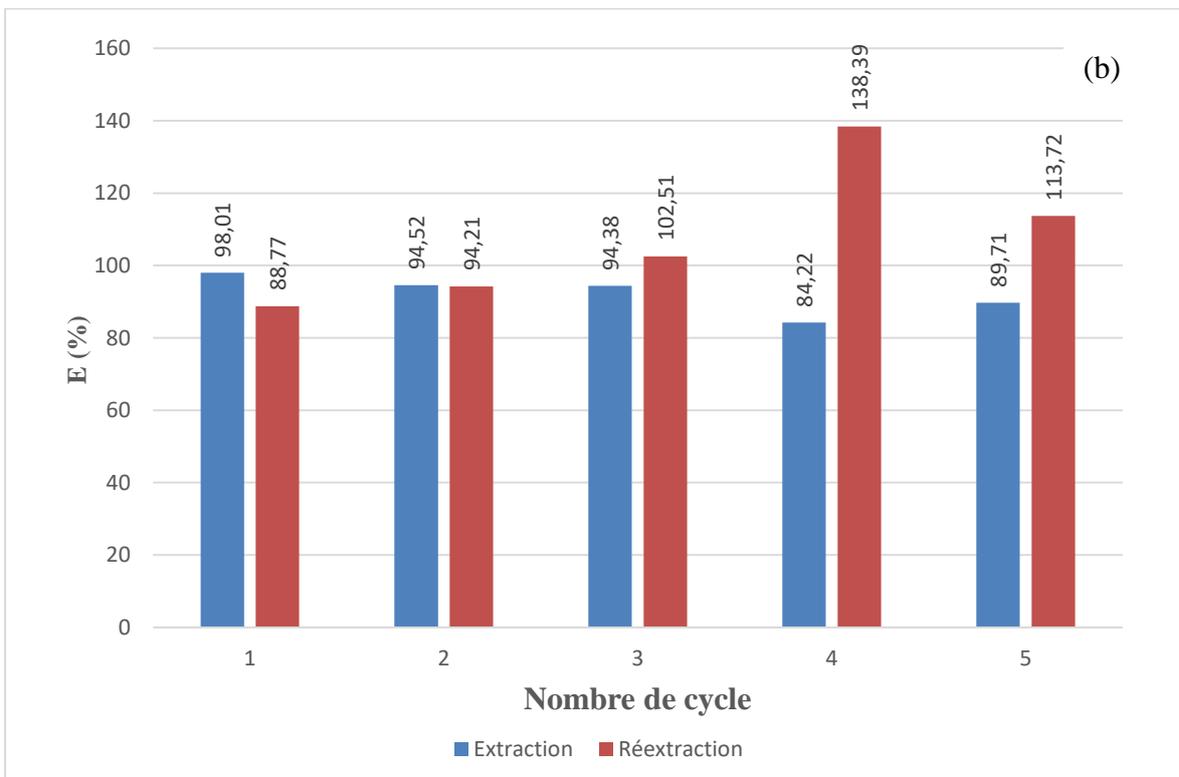
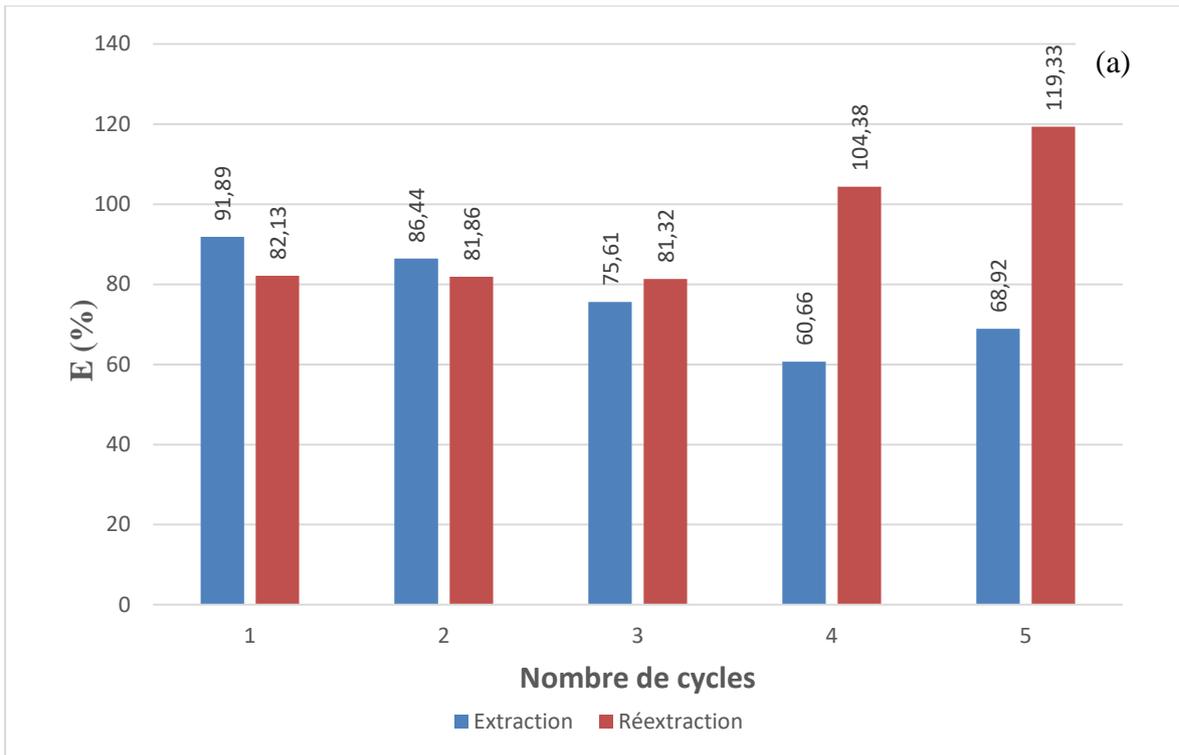
- **La première étape, relativement courte :** La valeur du coefficient de corrélation est très proche de l'unité, indiquant que l'adsorption est régit par la diffusion intra-particulaire. Les constantes C sont différentes de 0 indiquant l'influence de la diffusion externe.
- **La seconde étape :** Correspond à l'obtention d'un état d'équilibre, la concentration en soluté (chrome VI) devient très faible ralentissant le phénomène de diffusion.

#### IV.2.4. Etude de la régénération :

La régénération est une opération qui permet le recyclage de l'adsorbant et du coup un traitement économique d'effluents. La variation de l'efficacité de l'extraction et de la réextraction du chrome (VI) en fonction du nombre de cycles a été représentée sur la figure (IV.8).

Pour les microsphères de type PES 1-1 représenté sur la figure (IV.8.a), on constate que l'efficacité d'extraction pour les trois premiers cycles est très bonne avec une meilleure efficacité pour le premier cycle de 91.89 %, mais à partir du quatrième cycle nous avons remarqué une diminution de l'efficacité d'extraction en fonction du nombre de cycles. Pour ce qui concerne la réextraction, l'efficacité est de presque 80% pour les trois premiers cycles, par contre à partir du quatrième, on remarque que l'efficacité dépasse la valeur de 100% et ça est dû à la saturation des microsphères.

Pour les microsphères de type PES 1-2 représenté sur la figure (IV.8.b), il est remarquable que nous avons une bonne efficacité d'extraction pour tous les cycles à cause de l'élévation du taux d'Aléquat-336 se trouvant à la surface des microsphères. Pour la réextraction, nous avons une bonne efficacité pour les deux premiers cycles mais à partir du quatrième cycle, la valeur de l'efficacité est supérieure à 100% à cause de la saturation des microsphères.



**Figure (IV.8) :** Variation de l'efficacité de l'extraction et de la réextraction du chrome (VI) par les microsphères en fonction du nombre de cycles.

## Conclusion générale

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés.

L'extraction liquide solide permet le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase aqueuse vers une phase solide, sachant que nous avons utilisés des microsphères.

A terme de ce travail, nous avons étudié le mécanisme d'adsorption du chrome (VI) par des microsphères et nous avons déduit que :

- Les pH faibles c'est-à-dire les milieux acides donnent de meilleurs résultats d'adsorption.
- Le débit donnant la meilleure efficacité est fixé à 0,2ml /s.
- La régénération des microsphères a permis leur réutilisation pour un minimum de 05 cycles, ce qui explique la durabilité des microsphères.

## Références bibliographiques

---

- [1] : Damien Leinekugel-Le-Cocq, Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), Université Claude Bernard – Lyon 1 (arrêtée du 25 avril 2002).
- [2] : Francis Meunier, Directeur de l'Institut français du froid industriel (IFFI Adsorption Aspects théoriques par Lian-Ming SUN), Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie.
- [3] : Djebbari Nassima, Benkerrou Aissa, Préparation et caractérisation des microsphères à base de PEEK-WC/2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de bleu de méthylène, université de Bejaia, 2015/2016.
- [4] : Jean-Baptiste Sirven, Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Thèse pour obtenir le grade de docteur à l'université BORDEAUX 1, le 18 septembre 2006.
- [5] : Fourest.E, Définition et caractéristique des métaux lourds, Article, Institut numérique des recherches scientifiques, 1993.
- [6] : Aksas Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de doctorat, Université MHAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2012/2013.
- [7] : AIT Khaldoun Brahim, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II), et cd(II) par le TRL-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinités, Mémoire de Magister, Université MOULOUD Mamri de TIZI- OUZOU, le 28/12/2011.
- [8] : Article sur les métaux lourds.
- [9] : Juste.C, Valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines, 1979, Trib. Cebedeau, 432, pp 461-467.
- [10] : Kadem Dhaou -El- Djabine, Evaluation et comportement des métaux lourds (cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique, El- Hadjar Annaba Est Algérien. Influence de la dynamique de ces métaux, Thèse doctorat, Université MENTOURI DE CONSTANTINE, le 2/07/2005.
- [11] : Drissa Samake, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse docteur de l'université JOSEPH FOURIER DE RENOBLE et de l'université de BAMAKO.

## Références bibliographiques

---

[12] : Nouzha Bouziane, du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire Magister, l'université Mentouri de Constantine, le 30 mai 2007.

[13] : Madani Med amine, adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master, l'université Mohamed Khaider –Biskra, juin 2014.

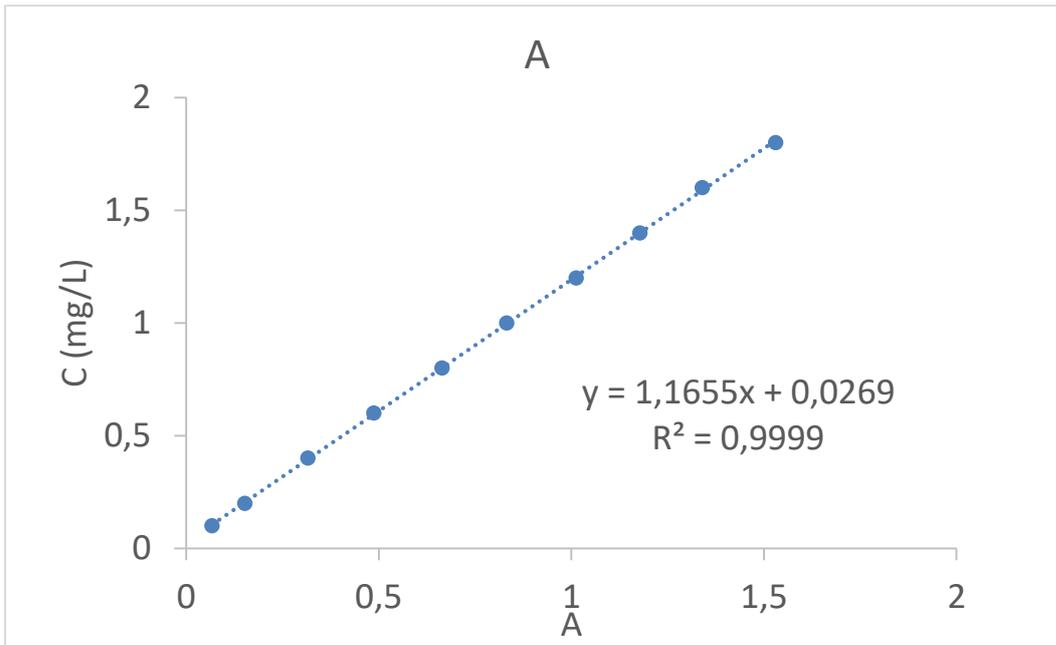
[14] : Yahiaoui Noura, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Université Mouloud Mammeri TIZI-OUZOU, mémoire magister, le 2/7/2012.

[16] : M.HEMATI, INP, ENSIACET A7, l'adsorption industrielle.

[18] : DERAFA Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonit modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Université FARHAT ABBAS Setif 1, mémoire Magister, 2014.

[19] : Gaétan COUDERC, contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux, université de LYON I, thèse doctorat, 20 décembre 2002.

[20] : Nabil ETTLIL, procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion, Thèse doctorat, l'institut national polytechnique de LORRAINE, 4/11/2008.



**Courbe détalonnage**

A	C (mg/L)
0,06709	0,1
0,15175	0,2
0,31577	0,4
0,48681	0,6
0,66445	0,8
0,83195	1
1,01218	1,2
1,17791	1,4
1,33947	1,6
1,52999	1,8

# **Introduction générale**

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur les**

# **microsphères**

# **Chapitre II : Généralités sur les métaux lourds et l'adsorption**

**Chapitre III :**  
**Procédures**  
**expérimentales et**  
**méthodes d'analyses**

# **Chapitre IV :**

## **Résultats et**

### **discussions**

# **Conclusion générale**

# **Références bibliographiques**

# **Annexe**

## **Résumé**

Le chrome est toxique et a la réputation d'être cancérigène. Cette réputation est bien ancrée dans les esprits, à tel point que c'est elle qui motive en grande partie les décisions concernant les limitations éventuelles de l'utilisation du chrome. Malheureusement un certain nombre d'accidents et de maladies sont là pour démontrer les risques d'une utilisation sans précaution. A partir des microsphères qui ont été préparées à base de polymères, nous avons étudié le mécanisme d'adsorption du chrome (VI) et nous avons illustré les paramètres suivants : effet du pH, effet du débit, le diamètre des particules, et enfin une étude cinétique a été effectuée. Les pH faibles c'est-à-dire les milieux acides donnent de meilleurs résultats d'adsorption. Le débit donnant la meilleure efficacité est fixé à 0,2 ml/s. La régénération des microsphères a permis leur réutilisation pour un minimum de 05 cycles, ce qui explique la durabilité des microsphères.