

*République Algérienne Démocratique et Populaire.*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Abderrahmane MIRA - BEJAIA*



*Faculté de Technologie*  
*Département de Génie des Procédés*

# Mémoire de Fin de Cycle

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master II  
En Génie des Procédés  
*Option : Génie chimique*

## Thème

**Elimination du chrome en milieu  
aqueux par adsorption sur des  
matériaux naturels.**

*Présenté par :*

*M<sup>elle</sup> KHALDI Chafia*

*M<sup>elle</sup> BOUDJELIL Souad*

*Encadré par :*

**M<sup>me</sup> T. BALAID**

*Année universitaire : 2019/2020*

## *Remerciements*

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle

Et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Madame Belaid. T qui a encadré et  
Orienté, nous la remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser  
dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la  
réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner

Notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci à leurs encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé  
de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## **Dédicace**

J'ai le plaisir et l'honneur de dédier ce modeste travail à tout  
Ceux qui me chers.

A ma très chère mère, ta prière et ta bénédiction m'été d 'un grand secours pour mener à bien  
mes études.

A mon père pour ses sacrifices et ses encouragements.

A mon fiancé NABIL pour que je souhaite une longue vie pleine de santé et de bonheur et de  
réussite.

A mes deux frères : FATAH et ABD RAOUF auxquels je souhaite la réussite dans leurs vies.

A mes très chères sœurs : NACIRA SALIMA FIROUZ KNZA et SABIHA.

A mes tantes, mes oncles, mes cousins, cousines ainsi que tous leurs familles.

A mes chères amies avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables :  
SOUAD NATACHA MERIEM ZINA SARA et AMEL

*CHAFIA*





## **Dédicace**

J'ai le plaisir et l'honneur de dédier ce modeste travail à tout

Ceux qui me chers.

A ma très chère mère, ta prière et ta bénédiction m'été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

A mon père pour ses sacrifices et ses encouragements.

A mon fiancer FAOUZI pour que je souhaite une longue vie pleine de santé et de bonheur et de réussite.

A mon frère MOURAD auxquels je souhaite la réussite dans leurs vies.

A mes très chères sœurs : SAMIRA RAHIMA SAMRA ZINAB SABRINA FIROUZ SAFIA et SARAH.

A mes tantes, mes oncles, mes cousins, cousines ainsi que tous leurs familles.

A mes chères amies avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables :

CHAFIA RABEA KARIMA SOURIA SABIN NASSIMA SOUNIA FATIHA HALIMA

*Souad*



## Sommaire

<b>Introduction général</b> .....	1
-----------------------------------	---

### **Etude Bibliographique**

#### **Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds**

I. 1. Introduction.....	4
I.2. Définition des métaux lourds.....	4
I.3. Classification des métaux lourds.....	5
I.3.1. Les métaux essentiels.....	6
I.3.2. Les métaux non essentiels ou toxiques.....	6
I.4. Les sources de métaux lourds.....	6
I.4.1. Les sources naturelles.....	7
I.4.2. Les sources anthropiques.....	7
• Le Zinc (Zn).....	8
• Le Plomb (Pb).....	9
• Le Cadmium (Cd).....	9
• Le Cuivre (Cu).....	10
• Le Chrome (Cr).....	10
• Le mercure (Hg).....	10
I.5. Bioaccumulation et toxicité des métaux lourds.....	11
I.5.1. La bioconcentration.....	11
I.5.2. La bioamplification.....	11
I.6. Effets des métaux lourds sur la santé humaine.....	11
I.7. Effets des métaux lourds sur la vie aquatique.....	13
I.8. Normes des métaux lourds.....	13

#### **Chapitre II : Généralités sur le Chrome**

II.1. Histoire de l'utilisation du chrome.....	15
II.2. Propriétés physiques et chimiques du chrome.....	15
II.2.1. Propriétés chimiques.....	15
a) Chrome trivalent Cr (III).....	16

b) Chrome hexavalent Cr(VI).....	16
II.2.2. Propriétés physiques.....	17
II.3. Abondance du chrome dans la nature.....	18
II.4. Sources de contamination par le chrome.....	19
II.5. Devenir de chrome.....	19
a) Dans le sol.....	19
b) Dans les eaux.....	20
c) Dans l'atmosphère.....	20
II.6. Toxicité de chrome.....	20
II.7. Sources d'émission du chrome.....	21
II.7.1. Sources naturelles.....	21
II.7.2. Sources anthropiques.....	22
II.8. Procédés d'élimination de chrome (VI).....	22
II.8.1. Procédés membranaires.....	23
II.8.2. Extraction par solvant.....	24
a. Extraction liquide-liquide.....	24
b. Membrane liquide.....	25
II.8.3. Procédés d'échange d'ions.....	26
II.8.4. Electrocoagulation.....	26
II.8.5. Précipitation chimique.....	27
II.8.6. Précipitation électrochimique.....	28
II.8.7. Adsorption.....	28
II.8.8. Procédés biotechnologiques.....	28

### **Chapitre III : Adsorption**

III.1. Introduction.....	30
III.2. Définition de l'adsorption.....	30
III.3. Principe de l'adsorption.....	31
III.4. Types d'adsorption.....	32

a) Adsorption physique (physisorption).....	33
b) Adsorption chimique (chimisorption).....	33
III.5. Isothermes d'adsorption.....	33
III.5.1 Classifications des isothermes d'adsorption.....	33
III.6. Mécanisme d'adsorption.....	35
III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	36
III.7.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	36
III.7.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	38
III.8. Cinétique d'adsorption.....	39
III.9. Facteurs influents sur l'adsorption.....	40
III.9.1. La température.....	40
III.9.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	40
III.9.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	40
III.10. Adsorbants.....	41
a) Gels de silice.....	41
b) Zéolithes.....	42
c) Alumines activées.....	42
d) Les charbons actifs.....	42
e) Tamis moléculaires carbonés.....	43
f) Adsorbants à base polymères.....	43
g) Bioadsorbants.....	43

## **Chapitre IV : Les biosorbants**

IV.1. Introduction.....	45
IV.2. Définition de la biosorption.....	46
IV.3. Définition et origines des biosorbants.....	46
IV.4. Classification des biosorbants.....	46
a. Biosorbants d'origine aquatique.....	47
b. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	47
IV.5. Propriétés des biosorbants.....	47
IV.5.1. Propriétés physiques.....	47

IV.5.2. Propriétés chimiques.....	48
IV.5.2.1. Chimie de surface.....	48
IV.5.2.2. Le point de charge nulle (pHpznpc).....	49
IV.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants.....	49
IV.6. Biosorbants non modifiés.....	52
IV.7. Biosorbants modifiés (ou traités) .....	53
IV.7.1. Les procédés physico-chimiques.....	53
IV.7.2. Les procédés biologiques.....	53
IV.7.3. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques.....	54
IV.7.3.1. La carbonisation.....	54
IV.7.3.2. L'activation.....	54
IV.8. Le mécanisme de la biosorption.....	55

## **Chapitre V : Synthèse bibliographique sur la biosorption des métaux**

### **Lourds**

V.1. Etude et analyse d'un article intitulé «Une étude comparative de l'élimination de Cr (VI) à partir d'une solution synthétique utilisant des biosorbants naturels»	
V.1.1. Introduction.....	56
V.1.2. Préparation des biosorbants.....	56
V.1.3. La biosorption du chrome (VI).....	57
V.1.4. Résultats et discussion.....	58
V.1.4.1. Caractérisations des biosorbants.....	58
V.1.4.2. Etude cinétique d'adsorption du chrome (VI) par les biosorbants.....	60
V.1.4.2.1. Effet du pH initial de la solution.....	60
V.1.4.2.2. Effet du temps de contact.....	61
V.1.4.2.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	62
V.2. Adsorption des métaux lourds par les biosorbants.....	62
V.2.1. Travaux réalisés par Francesca Pagnanelli et al.....	62

V.2.2. Travaux réalisés par Nuria Fiol et al.....	63
V.2.3. Travaux réalisés par Xiaomin Li et al.....	64
V.2.4. Travaux réalisés par Sabriye Doyurum et Ali çelik.....	64
V.2.5. Travaux réalisés par Ibrahim Kula et al.....	64
V.2.6. Travaux réalisés par N. Rajesh et al.....	65
V.2.7. Travaux réalisés par Yasar Nuhoglu et al.....	65
V.2.8. Travaux réalisés par AbdurRaufIftikhar et al.....	66
V.2.9. Travaux réalisés par A. TeutliSequeira et al.....	66
V.2.10. Travaux réalisés par Xue Song Wang et al.....	67
V.2.11. Travaux réalisés par Rifaqat Ali Khan Rao et al.....	67
V.2.12. Travaux réalisés par Qingzhu Li et al.....	67
V.2.13. Travaux réalisés par I. Ayhan Sengil et al.....	67
V.2.14. Travaux réalisés par Zubeyde Baysal et al.....	68
Conclusion générale.....	69

## Liste des abréviations

Amberlite IR 120 : résine cationique acide fort

Amberlite IRA 420 : résine anionique base forte

Amberlite IR 67RF : résine anionique base faible

Cr (VI) : Hexavalence

ETM : Eléments traces métalliques

FBC : Le facteur de concentration

MLV : Membranes liquides volumiques

MLE : Membranes liquides à émulsion

MLS : Membranes liquides supportées

pH : Potentiel d'hydrogène

TBP : tri-n-butylphosphate

TPP : triphénylphosphine

U.S.EPA : U.S. Environmental Protection Agency



## **Liste des figure**

### **Chapitre I : Les métaux lourds**

**Figure (I-1) :** La répartition des métaux dans le corps humain.

### **Chapitre II : Le chrome**

**Figure (II-1) :** Aspect du Chrome.

**Figure (II-2) :** Diagramme de spéciation du chrome hexavalent.

### **Chapitre III : Adsorption**

**Figure III.1 :** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

**Figure III.2 :** Présentation schématique de l'adsorption.

**Figure III.3 :** Arrangement des couches d'adsorbat :(a) en monocouche, (b) en Multicouches.

**Figure III.4 :** Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.

**Figure III.5 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

### **Chapitre IV : Les biosorbants**

**Figure IV.1 :** Exemple de structure de tanins catéchiques (a) et de gallotanins.

**Figure IV.2 :** Structures des monolignols.

**Figure IV.3 :** Structure du cellobiose.

**Figure IV.4 :** Structure de la chitine/chitosane .

**Figure IV.5 :** Structure de la pectine.

**Figure IV.6 :** Schématisation de la biosorption.

## **Chapitre V : Synthèse bibliographique sur la biosorption des métaux lourds**

**Figure V.1 :** Elimination de Cr (VI) à partir d'une solution synthétique utilisant des biosorbants naturels.

**Figure V.2 :** Photo MEB des biosorbants (a) P. Shell frais, (b) P. Shell utilisé, (c) S. Dust frais, (d) S. Dust utilisé, (e) feuilles de CF fraîches et (f) feuilles de CF utilisées.

**Figure V.3:** Spectres FTIR des (a) biosorbants avant adsorption et (b) des biosorbants apres adsorption.

**Figure V.4 :** Effet du pH sur l'adsorption de Cr (VI) pour trois biosorbants.

**Figure V. 5 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI) sur les trois biosorbants.

**Figure V. 6:** Effet de la masse du biosorbant sur la biosorption du Cr (VI).

## **Liste des tableaux**

### **Chapitre I : Les métaux lourds**

**Tableau (I-1)** : Classification périodique des éléments.

**Tableau (I-2)** : Classement des métaux.

**Tableau (I-3)** : Origines des métaux lourds.

**Tableau (I-4)** : Quantités de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an.

**Tableau (I-5)** : Normes de rejet d'effluent en Algérie.

### **Chapitre II : Le chrome**

**Tableau (II-1)** : Propriétés physiques du chrome métallique.

### **Chapitre III : Adsorption**

**Tableau (III-1)** : Les isothermes d'adsorption.

### **Chapitre IV : Biosorption**

**Tableau IV.1** : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

### **Chapitre V : Synthèse bibliographique sur la biosorption des**

#### **métaux lourds**

**Tableau V. 1** : Effet du pH sur la capacité d'élimination des ions Cr(VI) par les trois biosorbants.

*Introduction*  
*Générale*

## Introduction générale

Depuis plus de cinquante ans, la pollution est l'un des plus graves problèmes auxquels est confronté notre monde moderne [1]. On entend par pollution, la présence dans l'environnement des grandes quantités de produits chimiques dangereux, généralement créés par l'homme, dont les effets nuisibles peuvent se faire durant de longues périodes sur toute la planète. Cette pollution peut affecter l'eau, l'air et la terre. Elle peut être évidente (nappes d'hydrocarbures flottante sur la mer). Comme elle peut être beaucoup moins visible (pesticides répandus sur les champs ou métaux lourds dissous dans les systèmes aquatiques).

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet de métaux lourds qui a fait l'objet d'une attention toute particulière. En raison de leur persistance, les métaux ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. Certains de ces métaux se transforment en composés très stables, capables d'être bio-accumulés dans la chaîne trophique, entraînant des problématiques de santé publique importantes. L'eau, compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, est trop souvent utilisée comme un vecteur d'évacuation de ces produits; elle devient par la suite polluée [2].

Le chrome est l'un des métaux les plus largement utilisés dans l'industrie car il possède un grand nombre de qualités. Il est utilisé notamment dans l'industrie des aciers inoxydables, dans la tannerie, pour le traitement du bois... Des quantités importantes de chrome ont été rejetées dans l'environnement suite à un non respect ou à l'insuffisance des lois en vigueur, à de la négligence ou à des accidents. Aujourd'hui, beaucoup de sites et d'anciens sites industriels sont pollués par du chrome.

C'est la forme dite hexavalente qui est la plus problématique car sous cette forme, le chrome est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes si bien qu'une pollution au chrome (VI) d'abord très localisée peut concerner ensuite une zone beaucoup plus vaste.

Le chrome a un effet cumulatif dans la flore et la faune, créant un déséquilibre écologique. La concentration minimale admissible pour le Cr(VI) varie selon les instances et les pays, elle est en général de 0,1 mg/l [3]. Pour se trouver dans cette limite de concentration, il est important pour les industries de traiter leurs effluents afin de réduire la concentration de l'espèce chromique polluante à des niveaux acceptables.

Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par le chrome (VI) visent généralement à récupérer ce métal, afin de le réutiliser et ainsi diminuer son impact écotoxicologique. En parallèle, des méthodes physico-chimiques tentent d'éliminer le Cr (VI) et des méthodes électrochimiques tentent de réduire le Cr (VI) en Cr (III). D'où le choix de l'adsorption, qui a prouvé son efficacité pour l'élimination de divers métaux lourds (As, Cd, Cr, Pb, Hg,...) à des taux d'élimination qui avoisinent les 100%.

L'adsorption offre une simplicité de conception et de fonctionnement et, dans de nombreux cas, elle génère des effluents traités de haute qualité. Elle est considérée comme un procédé particulièrement compétitif et efficace pour l'élimination de traces de métaux lourds [4]. La performance et l'efficacité de cette technique dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération. Récemment, une variété de matériaux d'origine naturelle a été utilisée en tant qu'adsorbants pour l'élimination du Cr(VI) des solutions aqueuses. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternatives moins coûteuses aux matériaux adsorbants classiques tels que le charbon actif. Parmi ces matériaux, on peut citer les algues, les champignons, les bactéries, les déchets agricoles, les sous produits agro-industriels, les déchets forestiers..... Ces biomatériaux sont abondants, moins coûteux et permettent une très bonne élimination des métaux lourds.

L'adsorption utilisant le charbon actif est un des procédés les plus efficaces pour la fixation des métaux lourds contenus dans les effluents aqueux industriels, cependant le prix de revient élevé de ce support adsorbant est un inconvénient non négligeable. Depuis quelques années, l'étude de nouveaux matériaux a pris de l'ampleur. La recherche de produits de substitution a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels pour un environnement durable. Beaucoup de matériaux ont été testés pour l'élimination des métaux lourds.

Ce mémoire s'organise ainsi en cinq chapitres, décrits comme suit:

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les métaux lourds (classification, les sources de métaux lourds impact sur l'environnement...etc.)
- ✓ Le deuxième chapitre présente des généralités sur le chrome et les procédés de leur élimination.
- ✓ L'adsorption, mécanisme d'adsorption, les isothermes et les adsorbants sont cités dans le troisième chapitre.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des biosorbants.

## *Introduction générale*

- ✓ Le cinquième chapitre présente une synthèse bibliographique de quelques travaux effectués sur l'adsorption des métaux par les biosorbants

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale.

***Chapitre I***  
*Généralités sur les*  
*métaux lourds*

## **I. Les métaux lourds**

### **I. 1. Introduction**

Les métaux lourds sont parmi les polluants chimiques les plus nuisibles. Les sources de la contamination sont diverses. Ainsi les métaux des effluents urbains auraient principalement pour origine les produits consommés par la population (aliments, lessives produits pharmaceutiques ou cosmétiques) et le tissu industriel (conserverie, teinturerie...). Ainsi les véhicules automobiles peuvent contaminer les eaux superficielles par la combustion de carburants contenant les additifs au Plomb. Le terme « métaux à l'état de trace » identifie un grand groupe d'éléments métalliques qui sont présents chez les organismes vivants en quantités limitées. Ces métaux qui existent à l'état de traces sont d'habitude divisés en deux groupes. Le premier comprend les éléments essentiels pour un fonctionnement biochimique normal (Fe, Mn, Zn et Cu). Par contre le deuxième est constitué des métaux sans fonction biologique établie. Ils sont d'ailleurs classés parmi les contaminants les plus importants de l'environnement. C'est le cas par exemple du Cd, Hg, Cr et du Pb. De plus, la toxicité d'un métal peut être exaltée par la présence d'autres métaux. Par exemple, il a été démontré que le cadmium est 5 fois plus toxique lorsqu'il est en présence de cuivre. La forte toxicité de ces métaux peut engendrer des dégâts écologiques considérables rendant nécessaire le recours à un procédé d'élimination susceptible de réduire les teneurs des eaux usées en ces éléments avant rejet. La plupart des techniques usuelles d'élimination sont coûteuses et par conséquent difficile à mettre en œuvre dans les petites et moyennes entreprises, d'où la nécessité de développer des techniques d'éliminations simples et économiques pouvant être utilisées sans grands frais d'investissement et de fonctionnement

### **I.2. Définition des métaux lourds**

Les métaux lourds sont définis comme étant tout élément métallique ou semi-métallique ayant une masse volumique relativement élevée (supérieure à  $5\text{g}/\text{cm}^3$ ) (Tableau I.1) et caractérisé par sa haute toxicité même à de faibles concentrations [5-6]. D'une manière générale, les métaux lourds existent en traces dans la nature, sous différents états d'oxydation (Dans les roches, les sols, dans l'atmosphère, en milieux aquatiques ...) [7]. Ils sont distribués dans l'environnement d'une manière inégale [8]. Cependant, avec la pollution accrue, générée principalement par les activités industrielles notamment les industries des pesticides, des mines, textiles, recyclage des batteries et des pâtes et papiers [9], la concentration de ces espèces métalliques a augmenté de façon exponentielle et leur distribution dans la nature n'est

plus la même. À cause de leur grande solubilité en milieux aqueux, ces entités chimiques peuvent facilement être consommées et absorbées par les organismes vivants (par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, l'eau potable ou l'absorption par la peau.). En raison de leur nature non biodégradable, ces métaux lourds vont s'accumuler et persister dans l'environnement et deviennent amplement toxiques [10].

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) [11-12].

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.

1	2											13	14	15	16	17	18		
1 H												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
2	3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
* Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
** Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		
			Métaux			Métalloïdes			Non-métaux										

### I.3. Classification des métaux lourds

La théorie de Pearson [13], permet de classer les métaux en fonction de leurs affinités et donc de leur faculté de liaison soit avec l'oxygène (Classe A) soit avec les ligands porteurs d'azote ou de soufre (Classe B). Entre les deux, on trouvera les métaux de classe intermédiaire (borderline) qui présentent des caractéristiques propres aux deux classes. Cette distinction reflète d'avantage la facilité des métaux à traverser les membranes cellulaires, à être stockés

au sein de granules de détoxification ou à être complexés à des protéines fixatrices de métaux. Les différentes classes de métaux sont présentées dans le **Tableau I.2**.

**Tableau I.2** : Classement des métaux [14]

Classe A	Classe intermédiaire	Classe B
Calcium	Zinc	Cadmium
Manganèse	Plomb	Cuivre
Potassium	Fer	Mercure
Strontium	Chrome	Argent
Sodium	Cobalt	
Nickel		
Arsenic		

La plupart des métaux considérés comme polluants dans l'environnement sont ceux des groupes B ou " intermédiaires " qui forment des complexes inorganiques dans les solutions salines, sont extrêmement solubles dans les lipides et traversent alors très facilement les membranes cellulaires.

**I.3.1. Les métaux essentiels:** sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [15]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [13].

**I.3.2. Les métaux non essentiels ou toxiques :** ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) [16].

#### **I.4. Les sources de métaux lourds**

Les métaux lourds présents dans les sols peuvent être classés dans deux groupes : les fonds géochimiques et les apports anthropiques

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 (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [17].

**I.4.1. Les sources naturelles**

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique [18]. La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge [19].

**I.4.2. Les sources anthropiques**

Les métaux sont énormément utilisés dans l'économie mondiale. Ainsi, l'extraction et l'utilisation de matières premières, comme les combustibles fossiles par exemple, sont des sources de contamination communes. De nos jours, plusieurs activités humaines ont conduit à une augmentation de la pollution par les métaux lourds. Ainsi les domaines les plus polluants sont :

- L'agriculture et de l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage de boues d'épuration, des lisiers [20]. L'industrie et ses rejets de poussières contenues dans les fumées émises, ou ses rejets d'effluents gazeux ou liquides, ...
- L'urbanisation et ses décharges de déchets urbains, l'augmentation de la circulation automobile [21] et de la combustion de sources d'énergie fossile, ...

Dans le tableau I.3, nous avons récapitulé l'origine de certains métaux lourds

Tableau I.3 : Origines des métaux lourds.

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues Urbaines et industrielles	(1)	(2)
Cadmium (Cd)	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.		★
Cuivre (Cu)	Canalisations d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, industrie de galvanoplastique.	★	★
Zinc (Zn)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).	★	★
Nickel (Ni)	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication de peintures.		★
Mercure (Hg)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.		★
Chrome (Cr)	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.	★	★
Plomb (Pb)	Canalisations d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC)		★

(1) : oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil.

(2) : élément toxique et/ ou phytotoxique au-delà d'une certaine limite.

- **Le Zinc (Zn)**

Les sels de zinc sont utilisés par les usines de fabrication de pigments, de peinture, de caoutchouc, de piles, des produits pharmaceutiques, d'insecticide, etc.....

Le zinc est un oligo-élément, à la fois nécessaire en faible quantité (4 à 10 mg/jour) et toxique à forte concentration ce qui rend complexe l'étude de son impact écotoxicologique. Les effets gênants du zinc sont essentiellement d'ordre organoleptique. Il donne, en effet, un goût déplaisant à l'eau potable à partir de 5mg/l [11]. Chez l'homme, une intoxication aigue

se traduit par des troubles digestifs, mais cette toxicité n'est généralement préoccupante que pour les dialysés rénaux. Pour les animaux, les végétaux et les micro-organismes, la toxicité du zinc se fait ressentir à des doses inférieures à 1mg/l; elle se manifeste par une diminution de la photosynthèse des végétaux, une altération des branchies chez les poissons et un retard de la ponte des œufs chez les oiseaux.

Les normes internationales indiquent une limite maximum en zinc de 5mg/l pour l'alimentation en eau potable [22].

- **Le Plomb (Pb)**

Le plomb est un élément chimique toxique, cumulatif pour l'homme, la faune et la flore. Sa présence dans les eaux ou dans les sols ne peut être que néfaste. De plus, il est particulièrement connu pour ses capacités de bioaccumulation et de bioamplification tout au long de la chaîne alimentaire, ainsi que pour sa très forte rémanence. Le Plomb se trouve dans les sédiments principalement sous forme de carbonates  $PbCO_3$  (40 à 80 %) ou de chlorures  $PbCl_2$  (1 à 40 %) et  $PbCl^+$  (2 à 19 %).

La présence de plomb dans l'organisme peut provoquer des troubles tels que les crises d'épilepsie, voire même les troubles nerveux et psychiques. Pour les personnes les plus exposées, il existe un risque d'avortement spontané et d'accroissement du nombre de cancers du poumon ou du tractus gastro-intestinal.

Le plomb présente une toxicité aiguë pour l'ensemble des organismes, notamment pour les organismes aquatiques à partir de 0,1 mg/l [23].

- **Le Cadmium (Cd)**

Le cadmium est un élément assez rare dans la croûte terrestre (0,15g/tonne de terre en moyenne), il se rencontre à l'état de trace et presque toujours associé à des minerais de zinc et de plomb. La présence de cadmium dans l'atmosphère ou dans les eaux superficielles est essentiellement due à l'activité humaine.

Le cadmium est un élément non essentiel, toxique pour l'homme à très faible dose (100µg/jour) [24]. Sa toxicité est aggravée par ses capacités de bioaccumulation, c'est à dire qu'il ne peut pas être éliminé après avoir été absorbé.

Le cadmium se fixe sur les globules rouges et les protéines du plasma, dans le foie et les reins. Il peut provoquer des troubles digestifs, des atteintes rénales, de l'hypertension

artérielle et des altérations osseuses. D'un point de vue écologique la toxicité du cadmium est très forte pour les organismes supérieurs et les algues à partir de 0,1mg/l. Par contre, les bactéries y sont beaucoup moins sensibles. Elles peuvent donc contenir de fortes doses de cadmium et comme elles constituent un des premiers maillons de la chaîne alimentaire, elles peuvent devenir elles-mêmes toxiques pour la faune supérieure qui les consommerait.

- **Le Cuivre (Cu)**

Le cuivre contenu dans les eaux usées provient de la corrosion des toitures et des gouttières. L'industrie céramique, textile, photographique ou les tanneries sont aussi de gros producteurs de cuivre, de même que l'agriculture lorsqu'elle utilise des insecticides contenant des sels de cuivre. Dans les eaux de distribution publique la présence de ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries.

Le cuivre est un oligo-élément, essentiel à faible dose (3 mg/jour pour les adultes, 2 mg/jour pour les enfants). Il donne un goût très prononcé à l'eau potable (elle a un mauvais goût à partir de 1 à 2 mg/l et est imbuvable à partir de 5 mg/l). Il est généralement plus toxique sous forme de carbonate. La toxicité du cuivre varie en fonction des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau. Le cuivre est gênant pour certaines industries alimentaires (cas des laiteries) et indésirable dans l'industrie de la laine. Des concentrations en cuivre comprises entre 0,015 et 3 mg/l ont montré des effets toxiques sur des espèces de poissons, d'insectes.....

- **Le Chrome (Cr)**

A l'état de trace, le chrome (III) est un élément essentiel pour les humains et les animaux. Par contre la forme hexavalence (Cr (VI)), que l'on retrouve dans les rejets industriels, est très toxique et très soluble dans l'eau [25]. Cette solubilité lui confère une mobilité dans les écosystèmes. Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constituent d'autres sources d'émission atmosphérique.

- **Le mercure (Hg)**

Le mercure présente un risque majeur pour l'écosystème et pour le consommateur humain, en raison de sa toxicité et de ses capacités de biomagnification par la chaîne

alimentaire. Le mercure peut prendre les degrés d'oxydation zéro, 1 ou 2 et former des liaisons covalentes stables en donnant des dérivés alkyles très toxiques [26].

### **I.5. Bioaccumulation et toxicité des métaux lourds**

Les métaux lourds sont les polluants les plus connus pour leur accumulation dans l'organisme. Cependant, la bioaccumulation est un phénomène par lequel: une substance présente dans un biotope pénètre dans un organisme même si elle n'a aucun rôle métabolique ou même si elle est toxique pour ce dernier [27]. Le rapport de la teneur de l'organisme en une certaine substance à la teneur du milieu est généralement appelé facteur de bioconcentration. L'étude de la bioaccumulation permet donc d'indiquer le niveau de contamination d'un milieu. Les métaux toxiques sont des polluants bien connus pour leur accumulation dans les organismes, notamment dans les organismes terrestres.

La bioaccumulation des métaux lourds est définie comme étant un processus par lequel l'organisme assimile et concentre les métaux lourds à des concentrations supérieures à celles existantes dans le milieu [28].

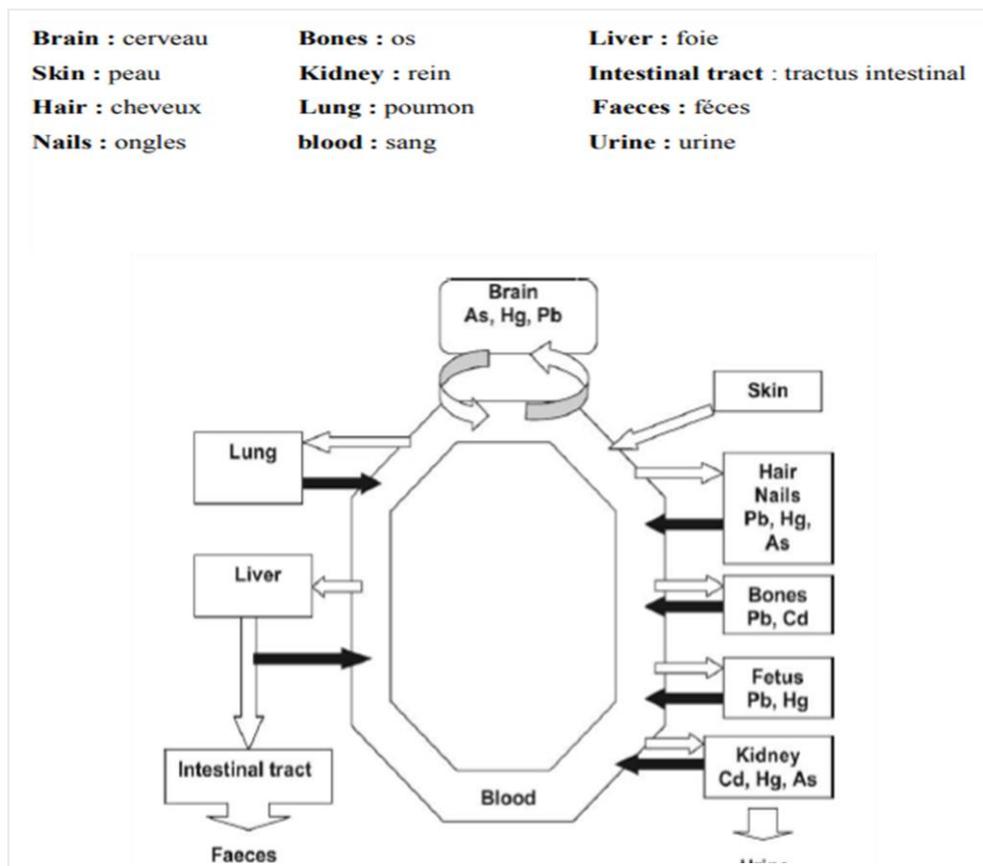
**I.5.1. La bioconcentration :** est un cas particulier de la bioaccumulation. Elle est définie comme le processus par lequel une substance est présente dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant. C'est une augmentation de la concentration d'un contaminant lorsqu'il passe de l'eau à un organisme vivant. Le facteur de concentration (FBC) peut être défini comme une constante issue du rapport de la concentration d'une substance dans un organisme en état d'équilibre à sa concentration dans le biotope [29].

**I.5.2. La bioamplification :** est le processus par lequel le prédateur concentre une substance à un niveau supérieur à celui où il se trouve dans la proie. Ainsi, le concept de la bioaccumulation résulte de la balance nette des processus de capture, de stockage et d'excrétion d'une substance dans un organisme due à l'exposition dans l'eau, la nourriture, le sédiment et l'air. Pénétration, stockage dans les organes ciblés et contamination sont sous la dépendance des facteurs abiotiques du milieu, de la nature du contaminant et des caractéristiques physiologiques et biochimiques de l'organisme ou de l'espèce considérée.

**I.6. Effets des métaux lourds sur la santé humaine :** La toxicité d'un métal peut être influencée par un certain nombre de facteurs. La figure 3 illustre la répartition des métaux dans le corps humain. Parmi ces facteurs, on a ceux qui sont liés au contaminant (ou facteurs extrinsèques) tel que la nature du métal, spéciation chimique, organotropisme, biodisponibilité, etc., ces métaux peuvent agir en se liant à divers ligands contenant des

groupements thiols ce qui peut conduire au blocage des groupes fonctionnels des molécules importantes tel que les enzymes, les polynucléotides, ils peuvent entraîner en outre la substitution des métaux essentiels. A ces facteurs, s'ajoutent des facteurs intrinsèques liés à l'âge, le sexe, l'état nutritionnel, les conditions d'expositions et la variabilité génétique, etc. [30]. L'ensemble de ces facteurs peut influencés sur la charge corporelle d'un métal, sa distribution tissulaire et ses effets nocifs.

La toxicité des métaux varie aussi selon la dose et la durée d'exposition. Une exposition de courte durée à des concentrations élevées cause des syndromes aigus, alors que l'exposition de longues durées à de faibles concentrations provoque des troubles chroniques. La gastroentérite, la pneumonie et l'insuffisance rénale et hépatique sont les troubles les plus fréquemment observés en cas d'exposition de longue durée à un certain nombre de métaux (cadmium, cuivre, plomb, zinc). L'exposition à des métaux pourrait également causer le cancer.



**Figure I.1** : La répartition des métaux dans le corps humain [31]

### I.7. Effets des métaux lourds sur la vie aquatique

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants, y compris de l'homme. Mais des effets toxiques peuvent survenir lorsque ces organismes sont exposés à des niveaux de concentrations supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques. La contamination de l'environnement aquatique par des métaux peut avoir des effets toxiques aigus ou chroniques, sur la vie aquatique. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la <sup>2</sup> & <sup>22</sup>photosynthèse et la croissance du phytoplancton.

Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés [32].

### I.8. Normes des métaux lourds

Les métaux émis dans l'environnement se présentent sous différentes formes (ions, complexes et composés variés de sels). Les rejets industriels et urbains de métaux lourds ont fait l'objet de plusieurs recensements. Le tableau I.4 suivant résume les quantités de métaux émis dans les trois compartiments de l'environnement (eau, sol, air).

**Tableau I.4 :** Quantités de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an

	<i>Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement en milliers de tonnes/an</i>							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
<b>Eau</b>	41	9,4	142	112	4,6	113	138	226
<b>Sol</b>	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
<b>air</b>	18	7,6	35	35	3,6	56	332	132

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Dans le tableau I.5 ci-dessous nous avons mentionné les normes de certains métaux en Algérie.

Tableau I.5 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [33].

<i>Elément</i>	<i>Valeur limite (mg/l)</i>	<i>Elément</i>	<i>Valeur limite (mg/l)</i>
Cr (VI)	0,1	Hg	0,01
Cr (III)	3,0	Fe	3,0
Cd	0,2	Pb	0,5
Ni	0,5	Sn	2,0
Cu	0,5	Al	3,0
Zn	3,0	Mg	1,0

***Chapitre II***  
***Généralités sur le Chrome***

## **II. Généralités sur le chrome**

### **II.1. Histoire de l'utilisation du chrome**

Le chrome fait partie des métaux lourds associés aux notions de pollutions et de toxicité [34].

Le chrome a été découvert par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin en 1797 dans un minerai du plomb rouge. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés. Ces premières utilisations pour l'élaboration de pigments apparurent vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [35]. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi 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.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome améliore la dureté des métaux et leur résistance dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle [36]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques [37], dans l'industrie des peintures et colorants [38], dans l'industrie du bois, du pétrole [39], les industries agroalimentaires [40]. Et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [41]. Une autre utilisation importante du chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement comme agent de tannage pour les peaux.

### **II.2. Propriétés physiques et chimiques du chrome**

#### **II.2.1. Propriétés chimiques**

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 uma, il appartient au groupe 6 (ou VI<sub>B</sub>) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution de fer (rayons ioniques très proches Fe (III)=0,067 nm, Cr(III)=0,061 nm, Cr(VI)=0,044 nm. Les traces de chrome

présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge de rubis [42-43].

Il forme uniquement des liaisons de covalence, C'est un élément de la famille des métaux de transition.

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI). La figure I.1 illustre l'aspect du chrome.



**Figure II.1** : Aspect du Chrome

### **a) Chrome trivalent Cr (III)**

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Il forme notamment de nombreux complexes de coordination souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ , seul  $\text{OH}^-$  se complexe de façon significative avec le chrome (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions [44].

## b) Chrome hexavalent Cr(VI)

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxo-anions qui sont très solubles dans l'eau. En solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  et les différentes formes acides. Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) en milieu acide sont décrits par les équations suivantes [45]:

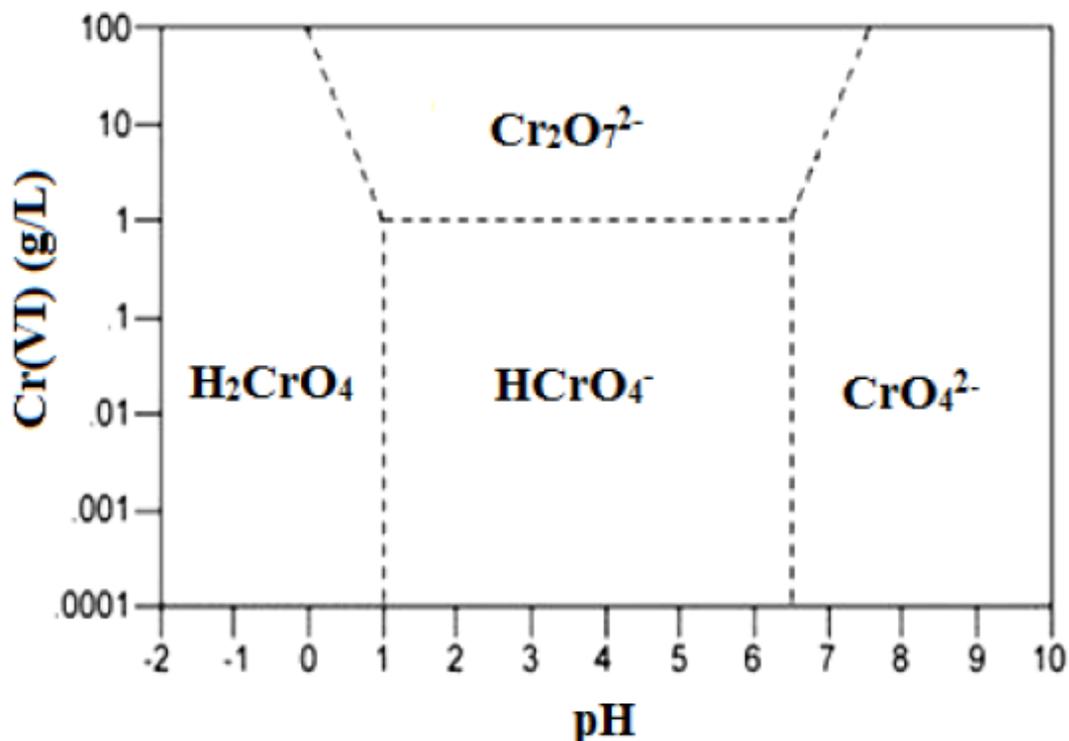
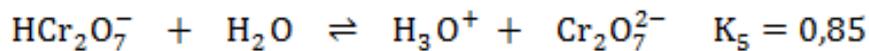
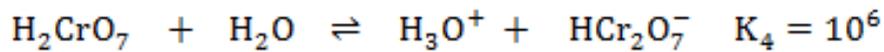
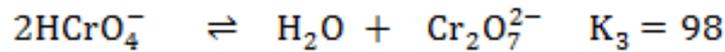
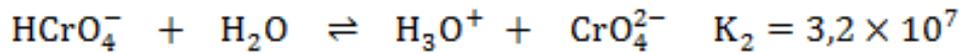
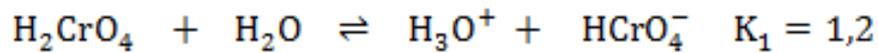


Figure II.1 : Diagramme de spéciation du chrome hexavalent [45].

### II.2.2. Propriétés physiques

Quelques propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1** : Propriétés physiques du chrome métallique [44]

Symbole chimique	Cr
Etat physique	Métal gris, brillant et dur
Masse atomique	51,996 g/mol
Numéro atomique	24
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Densité à 20°C	7,2
Oxyde	Acide
Point de fusion	1907°C
Point d'ébullition	2671°C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol <sup>-1</sup>
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol <sup>-1</sup>
Volume molaire	7,23×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Pression de vapeur	990 Pa à 1856,85 °C

### II.3. Abondance du chrome dans la nature

Le chrome se retrouve dans les trois compartiments de l'environnement, l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Le chrome peut être présent en forte quantité de manière naturelle suite à l'altération des massifs riches en ETM (Éléments Traces Métalliques), mais également suite aux activités anthropiques comme la prospection minière, le traitement du bois, la métallurgie, la chimie (catalyseur) et l'industrie (tannerie, chromage) [46]. La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg.kg<sup>-1</sup> avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.kg<sup>-1</sup> (mg de chrome/kg de sol) [47]. Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (+VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en

milieu naturel. Le chrome trivalent Cr(III) est présent dans la nature sous plusieurs formes ioniques peu mobiles :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  [43]. En revanche, le Cr(VI) est peu présent dans l'environnement (air, sol et eau), la plupart des composés du chrome(VI) sont produits soit intentionnellement, soit de manière non intentionnelle comme sous-produits par les activités humaines. Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , chromate de calcium  $(\text{CaCrO}_4)$ , le trioxyde de bichromate de potassium  $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ , le chromate de sodium  $(\text{NaCrO}_4)$ , le chromate de strontium  $(\text{SrCrO}_4)$  et de chromate de zinc  $(\text{ZnCrO}_4)$ .

On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ . Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique de sud, le Zimbabwe, la Turquie, les philippines et l'Inde. Les principaux consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines [48].

#### **II.4. Sources de contamination par le chrome**

Le chrome est un élément présent dans l'environnement surtout à l'état trivalent ou hexavalent. Ces formes possèdent chacune des propriétés particulières (solubilité, toxicité, etc.). Son rejet est dû essentiellement à ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles, parmi lesquelles on peut citer, la métallurgie, la pharmacie, production d'aciers inoxydables et réfractaires, les pigments, la préservation du bois, le tannage des cuirs [49].

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde ; il est au 4<sup>ème</sup> rang en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes. En 1994, au CANADA, on a estimé que les déchets contenant plus de 500 tonnes de chrome sous diverses formes sont contenant 830 tonnes de chrome rejetés en partie dans le sol [50].

#### **II.5. Devenir de chrome**

##### **a- Dans le sol**

La migration du chrome dans l'environnement est difficile à prévoir, elle est en fonction de plusieurs paramètres, tels que la forme chimique initiale du chrome, la perméabilité du sol, sa porosité, son pH, sa composition minéralogique, sa teneur en matières organiques, ainsi que la température et l'activité biologique [33].

Le chrome trivalent, moins mobile, forme des oxydes, des hydroxydes chromiques et peut persister dans le sol. Sa biodisponibilité par les organismes vivants est limitée. Dans les conditions anaérobies, le chrome hexavalent, est réduit en chrome trivalent [50].

**b- Dans les eaux**

Le chrome dans les eaux de surface, est soluble et peut persister sous forme d'oxyacides ou d'anions, tels que chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ , l'hydroxychromate  $\text{HCrO}_4^-$ , dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , polychromate  $[\text{Cr O}]^{2-}$ , il est biodisponible par les organismes vivants.

Il a été montré que le Cr(III), peut être oxydé en Cr(VI) toxique par l'intermédiaire d'oxydants comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui se forme photochimiquement dans les eaux de surface [50]

**c- Dans l'atmosphère**

Le chrome rejeté dans l'atmosphère à partir de diverses sources telles que l'incinération des déchets solides, est sous forme hexavalent.

La taille des particules de chrome dans l'air étant un paramètre plus effectif de ses effets biologiques sur l'environnement. Il peut atteindre les alvéoles pulmonaires véritables échangeurs air/sang. Ainsi que tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace [33].

**II.6. Toxicité de chrome**

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. Le chrome hexavalent est très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III) même à très faibles doses. Ce dernier est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [51].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [52].

Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg.

Des inhalations prolongées induisent des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement dans les industries de production de dichromate et pigments [53].

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaiblis, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [54].

La valeur maximale du chrome destiné à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg L<sup>-1</sup> selon U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency) [55].

Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [56]. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées << pigeonneau >> ou << rossignol >>. Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné [57]. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [55]. Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

## II.7. Sources d'émission du chrome

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles et d'autres parts des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique.

### II.7.1. Sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance:

- ✓ **Altération et érosions des roches:** environ 50.10<sup>3</sup> tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches.
- ✓ **Emission volcanique:** environ 4.10<sup>3</sup> tonnes de chrome/an sont rejetées lors des émissions volcaniques.

### **II.7.2. Sources anthropiques**

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (la chromite). Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales

Les principales sources d'émission du chrome dans l'atmosphère sont :

- L'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, de l'huile et du charbon.
- Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome(VI).
- Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et des pigments peuvent également libérer du chrome (III) et du chrome (VI).

La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines.

- Les stockages inadaptés ou les infrastructures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles.

Les rejets anthropiques estimés, dans les différents compartiments de biosphère [58].

- $3 \cdot 10^4$  tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère,
- $14 \cdot 10^4$  tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface,
- $90 \cdot 10^4$  tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

### **II.8. Procédés d'élimination de chrome (VI)**

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémediation).
- Procédés physico-chimiques (échange d'ions, résine spécifique).
- Procédés biotechnologiques

### **II.8.1. 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. Il utilise comme matériau séparant une membrane poreuse qui est une couche mince de matière d'épaisseur qui peut varier entre 100 nm et 1 cm. Le principe consiste à faire circuler une solution contenant les constituants à séparer à travers la membrane sous l'effet d'une force motrice (pression, concentration, champ électrique). Il existe plusieurs sortes de membranes (organiques et minérales) et le choix est dicté selon les critères relatifs aux conditions de fonctionnement et en fonction des fluides traités. 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, plus couramment utilisé est l'électrodialyse.

Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Quelques procédés membranaires ont été testés par Mousavi Rad et al [59] pour l'élimination du chrome. Il a été montré que les membranes d'osmose inverse, elles rejettent facilement les formes ioniques du chrome à pH=4 atteignant 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. Ces pourcentages d'élimination peuvent être améliorés à des pH plus élevés [60].

L'électrodialyse est un autre procédé membranaire qui a été utilisé pour l'élimination de chrome (VI) dans des rejets [61]. Il permet d'atteindre des pourcentages d'élimination du chrome de l'ordre de 45% à un pH acide avec une densité de courant fixée à 30 mA /cm<sup>2</sup> et un débit de 10 ml s<sup>-1</sup> et une surface membranaire de 400 cm<sup>2</sup> [62].

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<sup>-1</sup>), ce qui implique des pompes de grand taille et une consommation d'énergie élevée [63].

### **II.8.2. Extraction par solvant**

L'extraction par solvant du chrome (VI) comporte trois types : la première extraction liquide-liquide par solvant et extraction à membrane liquide.

#### **a. Extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide est une méthode physico-chimique permettant la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Elle est basée sur le transfert sélectif d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique composée d'un diluant non miscible à l'eau et d'un composé organique appelé extractant. Les deux phases sont ensuite séparées, et la réextraction est faite dans une solution aqueuse. Le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre aboutit, si le temps de contact est suffisant, à un état d'équilibre, pour lequel les compositions des phases sont constantes.

Un certain nombre d'extractants ont été utilisés pour l'extraction et l'élimination du chrome (VI) tels que le diéthyléther, l'isobutyl cétone, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butylphosphate (TBP), l'amine tertiaire Alamine, l'amine quaternaire (Aliquat) et l'oxyde de phosphine (Cyanex).

### b. Membrane liquide

La membrane liquide est un système dans lequel une phase organique (non miscible à l'eau) composée d'un transporteur dissout dans un diluant organique, sépare les deux phases liquides aqueuses et homogènes appelées phase source et phase réceptrice.

Depuis quelques années, l'utilisation des membranes liquides pour la séparation et la récupération de chrome (VI) a suscité un l'intérêt grâce à ses caractéristiques très avantageuses comme le fait qu'elle permet de récupérer des métaux, la disponibilité commerciale des extracteurs sélectifs, etc. [64].

Au cours de ces dernières années, un progrès remarquable a été observé concernant l'application des membranes liquides au niveau industriel. Les systèmes de transport des membranes inclus [65] :

Membranes liquides volumiques (MLV).

Membranes liquides à émulsion (MLE).

Membranes liquides supportées (MLS).

Concernant les membranes liquides volumiques (MLV), ce type de membrane est généralement utilisé au laboratoire car il est facile de mettre en œuvre. Le principe de MLV consiste à mettre en contact une phase organique et deux phases aqueuses (source et réceptrice). L'application de cette membrane a été étudiée par Sahmoune et al [66] pour extraire et transporter le chrome (VI) par le chloroforme, le dichlorométhane, le dichloroéthane et le triphénylphosphine (TPP). Ils ont pu montrer que triphénylphosphine (TPP) est un extracteur performant et efficace pour transporter le chrome sous la forme anionique  $\text{H}_2\text{CrO}_7^-$  en milieu fortement acide.

Pour les membranes liquides à émulsion (MLE), la phase réceptrice est mise en contact avec la phase membranaire contenant un tensio-actif et l'extractant. L'agent tensio-actif a pour rôle d'assurer l'encapsulation de la phase liquide réceptrice dans la phase organique. Par la suite l'émulsion formée est mise en contact avec la phase aqueuse source à l'aide d'une agitation.

Une membrane liquide supportée (MLS) est constituée d'un solide poreux ou des polymères contenant la phase organique, elle est obtenue en imprégnant le support

macroporeux par la phase organique. La membrane liquide supportée est donc constituée d'un support, un solvant et un transporteur.

L'extraction du chrome (VI) par MLS a été étudiée par Kozlowski et al [67] et il a indiqué que le transport du chrome (VI) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par des membranes par la phase organique 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.

### **II.8.3. Procédés d'échange 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 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 jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse [67]. L'échange se réalise sans modification substantielle de la structure du solide. L'échange d'ions a reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium et du nickel [68].

Pour l'élimination du chrome, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont on peut citer l'Amberlite IRA-96 et Dowex 1×8. Pour l'Amberlite IRA-96, l'adsorption diminue quand on augmente le pH alors que pour la Dowex 1×8, l'efficacité de la sorption du Cr(VI) augmente avec le pH du milieu jusqu'à atteindre une valeur optimale [69].

Les résines type Amberlite IR 120 (résine cationique acide forte), Amberlite IRA 420 (résine anionique base forte), Amberlite IR 67RF (résine anionique base faible), ont été utilisées pour éliminer le Cr(VI) à partir d'un effluent industriel de platinage. On peut affirmer que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné, composé de résine cationique << forte >> et de 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 [70].

#### II.8.4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en aluminium ou en fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyde à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $\text{Fe}(\text{OH})_2$  favorisent de floccs. Ces groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ( $\text{M}(\text{OH})_n$ ) avec les ions métalliques ( $\text{M}^{n+}$ ) contenus dans une solution à traitement des surfaces. Cette technique peut être utilisée dans le traitement des eaux usées provenant des unités de fabrication de peinture, des eaux de barrages, des eaux naturelles, la défluoration des eaux potables, des eaux de l'industrie des colorants et textiles, des eaux de lavage, de l'eau potable contenant une faible concentration d'arsenic, défluoration de l'eau du Sahara, les effluents industriels, les eaux souterraines, des lixiviats des décharges et des usées de l'industrie laitière. L'un des avantages de cette technique est un coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs.

Dans le cas du  $\text{Cr}(\text{VI})$  l'électrocoagulation permet d'atteindre des pourcentages d'élimination de l'ordre de 100% à un  $\text{pH}=11$  avec une intensité de courant fixée à 7,4 A, la concentration de l'électrolyte  $\text{NaCl}$  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 [71].

#### II.8.5. Précipitation chimique

La précipitation chimique est le procédé le plus communément utilisé pour réduire la teneur en métaux lourds des effluents. Elle correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Bien que la plupart des métaux lourds précipitent complètement après ajustement du  $\text{pH}$  autour de la neutralité, le chrome(VI) reste soluble sur toute la gamme de  $\text{pH}$ .

La précipitation du chrome s'effectue en deux étapes [72] :

- 1- La première consiste à réduire le  $\text{Cr}(\text{VI})$  en  $\text{Cr}(\text{III})$ , qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le  $\text{Cr}(\text{VI})$ . La réduction du  $\text{Cr}(\text{VI})$  se déroule habituellement dans des conditions acides ( $\text{pH}= 2-3$ ).

- 2- La deuxième correspond à la précipitation du Cr(III) dans un domaine de pH basique 8-10 pour former l'hydroxyde de chrome Cr(OH)<sub>3</sub>.

Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux. Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à fort concentration en chrome.

Les réactions de précipitation ou de co-précipitation ont montré leurs limites de performance à cause des quantités importantes de produits chimiques ayant une incidence sur le coût du traitement sans compter la production de boues engendrées.

### **II.8.6. Précipitation électrochimique**

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. 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<sup>-1</sup>. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [73]. 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.

### **II.8.7. Adsorption**

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) à fixer sur leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Le chitosane, a été également utilisé pour l'élimination du chrome(VI) à partir des eaux usées, il est montré que le chrome(VI) est adsorbé sur la surface du chitosane à 92,9% à un pH= 3 avec 13 g l<sup>-1</sup> flocons chitosane à partir d'une solution de concentration initiale de 30 mg.l<sup>-1</sup> en chrome (VI). D'autre part, des chercheurs ont utilisé la bauxite traitée pour retirer le chrome (VI) des solutions aqueuses, ils ont trouvé que pour (1 g / 25 ml) de bauxite traitée, la capacité d'élimination peut atteindre jusqu'à 98% à partir d'une solution ayant une concentration initiale en chrome (VI) de 10 mg/l [70].

**II.8.8. Procédés biotechnologiques**

Ces procédés sont connus pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de bio-sorption. Bien qu'il soit difficile d'effectuer un classement de ces différentes méthodes nous distinguerons :

**a)** Celles qui utilisent des microorganismes (bioaccumulation des métaux lourds par des bactéries [75-76], des champignons ou des algues [77-78]). La biodépollution consiste à activer la capacité naturelle que possèdent de nombreux organismes à dégrader les polluants en composés inerte. Ces organismes peuvent être indigènes (déjà présent dans la zone polluée), ou exogène (ajoutée au milieu), ou encore être prélevés sur le site pollué, cultivé au laboratoire pour être ensuite réintroduit dans le site pollué.

**b)** Celles qui mettent en œuvre des matériaux d'origine naturelle, la cellulose et ses dérivés [79-80], les polysaccharides notamment l'alginate, le chitosane, l'agarose, des carbohydrates [81-82].

Les procédés de biosorption ont des avantages comparés aux méthodes conventionnelles.

- ✓ 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.

# *Chapitre III*

## *Adsorption*

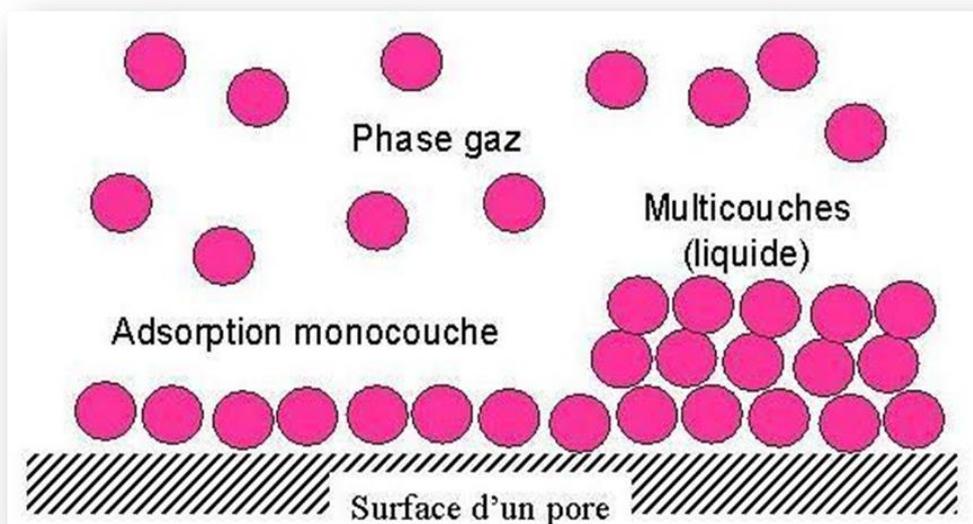
### III. Adsorption

#### III.1. Introduction

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide /solide, à savoir donc l'adsorption des liquide, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures [83].

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [84].

L'application de l'adsorption à des fins de séparation doit tenir compte des divers aspects tels que le mécanisme selon lequel, la molécule de liquide s'adsorbe à la surface du solide, les propriétés structurales de l'interface, le mode de mise en contact entre les deux phases ainsi que les conditions opératoires [85].



**Figure III.1 :** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [86].

#### III.2. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

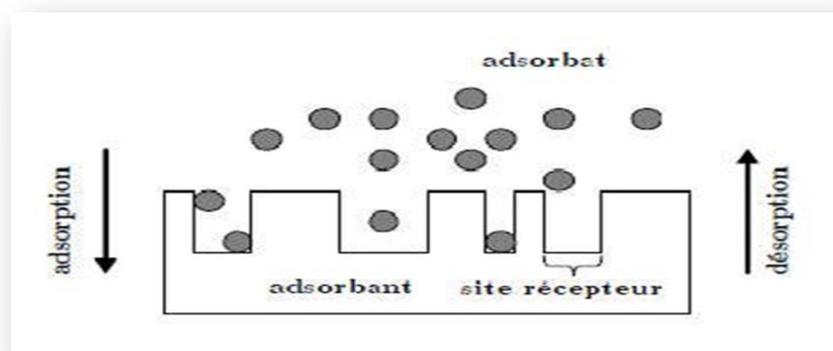
- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide [87].

- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [88].
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [89].
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [90].

### III.3. Principe de l'adsorption

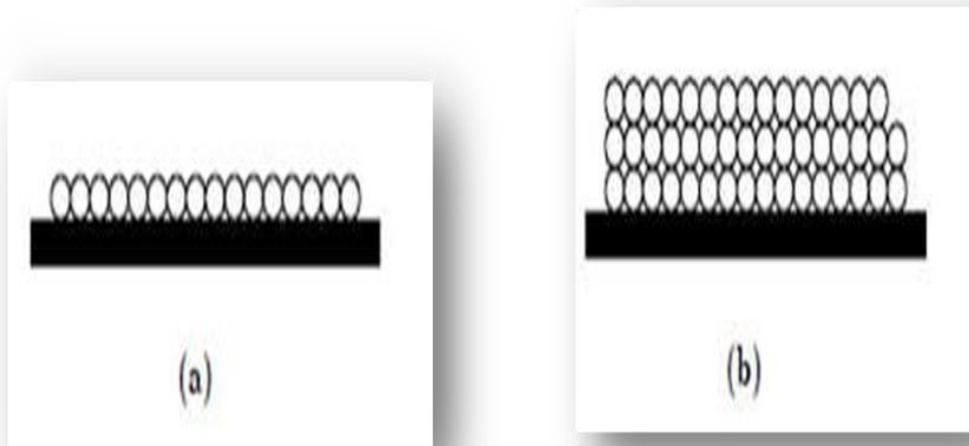
L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique et même spécifique [91].

D'une manière générale, cette opération est un processus de transfert de matière de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface d'un adsorbant solide, qui met en jeu des forces, de faible intensité, appelées forces de Van der Waals et de Coulomb [91]. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle [92]. Le processus inverse est la désorption (Figure III.2) où les molécules initialement adsorbées migrent vers la phase gazeuse ou liquide. Ce processus n'est possible que dans des conditions thermodynamiques bien précises [91].



**Figure III.2 :** Présentation schématique de l'adsorption [91].

Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent généralement, soit sous la forme d'une couche en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées (Figure III.3). Dans le premier cas les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du substrat. Dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules [93].



**Figure III.3 :** Arrangement des couches d'adsorbat : (a) en monocouche, (b) en Multicouches [93].

#### III.4. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- a) **Adsorption physique (physisorption) :** Se produit lorsque l'adsorbat est retenu à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals ou de forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation ayant lieu lorsque l'adsorbant possède une structure ionique. L'énergie des liaisons créées entre l'adsorbat et l'adsorbant est comprise entre 1 et 10 kcal.mol<sup>-1</sup>, ce qui est considéré comme faible. En raison de leur faible niveau d'énergie, les interactions qui lient l'adsorbat à l'adsorbant sont réversibles et la désorption des molécules peut être totale. L'adsorption physique est rapide. Elle peut s'effectuer en monocouche ou multicouches, et n'est généralement limitée que par les phénomènes de diffusion [94].

- b) **Adsorption chimique (chimisorption) :** Elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [95]. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [96; 97].

### III.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être également définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée. Lorsque l'adsorption a lieu, il s'établit un équilibre entre les molécules adsorbées sur le solide et les molécules en solution c'est-à-dire un équilibre adsorbat-adsorbant. L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  ( $\text{mol. g}^{-1}$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) [98]. L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou pas [99].

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [100], car elle fournit des informations sur l'affinité ainsi que sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et sur capacité d'adsorption [101].

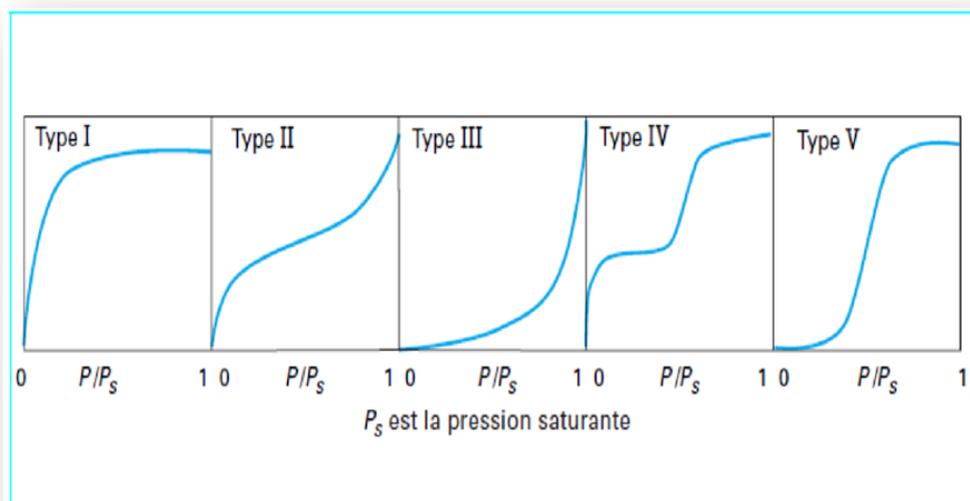
#### III.5.1. Classifications des isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [102]. La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (Figure III.4) [103] :

- **Les isothermes de type I :** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement

équivalents. Ces isothermes se caractérisent par un plateau indiquant l'absence de formation de multicouches et sont souvent représentées par le modèle de Langmuir.

- **Les isothermes de types II et III:** sont observées pour des adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions adsorbat/adsorbat plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant.
- **L'isotherme de type IV :** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- **L'isotherme de type V :** les interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faibles [103]. Ils correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type I, à la différence près que les phénomènes d'attraction entre adsorbats sont alors plus importants [104].



**Figure III.4 :** Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.

### III.6. Mécanisme d'adsorption

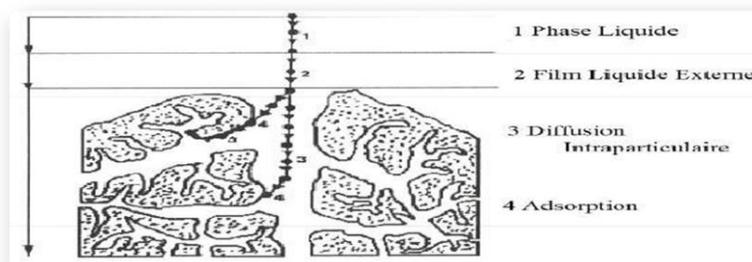
L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à retenir à leur surface des molécules (gaz, ions métallique, molécules organiques et inorganiques) d'une manière plus ou moins réversible. Elle concerne des espèces organiques et inorganiques aux interfaces solide-solution et air-solution. Il y a un transfert de matière de la phase fluide vers la surface solide. Ce phénomène est utilisé pour le traitement des fluides : épuration de liquide et de gaz [105].

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- ❖ Adsorption par échange d'ions,
- ❖ Adsorption mettant en jeu une paire d'électrons,
- ❖ Adsorption par polarisation des pontes d'hydrogène,
- ❖ Adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique [106].

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées [107]:

1. Diffusion de l'adsorbat 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 du soluté 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 [108].



**Figure III.5 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux[108].

### III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration [109, 110]. Ces modèles sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume [91].

Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [91].

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre  $q_e$  est donnée par l'équation suivante [111] :

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L),

$C_e$  : Concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

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

$m$  : Masse d'adsorbant (g).

#### III.7.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible (désorption) [112]. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- ✓ Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ou une molécule ;
- ✓ L'adsorption est limitée à une seule couche ;

- ✓ Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent ;
- ✓ Tous les sites sont identiques.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

Cette isotherme est représentée par la relation suivante [113, 114] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III. 2})$$

Avec :

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$q_e$  : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$q_m$ : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

$K_L$  : Constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant –adsorbé.

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme  $K_L C_e$  tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :  $q_e = q_m K_L C_e$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée,  $K_L C_e$  devient largement supérieur à 1 ce qui implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée ( $q_m$ ) et la constante  $K_L$ .

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

On obtient l'équation d'une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{K_L q_m}$ , ce qui nous permet de déduire la constante de Langmuir  $K_L$  et la capacité d'adsorption  $q_m$ .

### III.7.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante [112, 114, 115], qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou méso poreux important. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l),

$q_e$  : Quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g),

$K_f$  : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

$1/n$  : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

L'isotherme de Freundlich est linéaire en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_f \quad (\text{III.5})$$

Graphiquement la relation  $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$  nous permet de déduire les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$  [116].

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide.

Une valeur de  $K_f$  élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est important. Tandis qu'une valeur de  $1/n$  inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable [116].

R.E Treybal [117] rapporte que si :

- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

En conclusion, Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. Freundlich est fort proche de Langmuir aux concentrations moyennes et il est commode pour étudier les adsorbants naturels. Les deux principaux modèles sont linéaires en construisant un graphique aux dimensions appropriées [117].

Tableau III.1 : Les isothermes d'adsorption [91].

Isotherme	Ordonnée	Abscisse
Langmuir	$C_e/q_e$	$C_e$
Freundlich	$\text{Log } q_e$	$\text{Log } C_e$

C'est en construisant un tel graphique qu'on découvrira lequel des isothermes convient le mieux au phénomène étudié : la démarche est donc purement empirique [91].

### III.8. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature parmi lequel nous présentons les suivants : le modèle de pseudo-premier ordre [118], le modèle de Pseudo- second ordre [119], le modèle d'Elovich [120] et le modèle de diffusion intra particulaire [121].

**a-** L'équation du pseudo-premier ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{III. 6})$$

Où  $K_1$  est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) sont les quantités de l'adsorbat adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  (min) respectivement.

**b-** L'équation du pseudo second ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III. 7})$$

Où  $K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) sont les quantités du soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  (min) respectivement.

c- Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (\text{III. 8})$$

Où  $\alpha$  est le taux d'adsorption initial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ,  $t_0 = 1 / (\alpha \times \beta)$ ) et  $\beta$  est une constante ( $\text{g mg}^{-1}$ ) liée à la surface externe et l'énergie d'activation de l'adsorption (chimisorption).

d- Le modèle de diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Il est formulé par :

$$q_t \approx K_p t^{0.5} \quad (\text{III. 9})$$

Où  $K_p$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) est la constante de diffusion intra particule. Elle est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

### III.9. Facteurs influents sur l'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

#### III.9.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

#### III.9.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

#### III.9.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

**- La surface spécifique**

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

**- La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

**- La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [122, 123].

**III.10. Adsorbants**

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux, naturels ou synthétiques, se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solide filés. Ces matériaux sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique qui détermine la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. La majorité des solides sont des adsorbants, mais seulement ceux qui possèdent une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. Parmi ces matériaux, on distingue les adsorbants inorganiques (gel de silice, zéolites, alumines et ces argiles activées), les charbons actifs et les biosorbants [124].

**a) Gels de silice**

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) sont des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ils peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les

groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel [125].

### b) Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$ , contenant des actions échangeables alcalins ou alcalino-terreux et ayant des structures tridimensionnelles infinies [126; 127]. Leur surface spécifique est plus faible que celle des charbons actifs ( $\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ils se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Leur appellation tamis moléculaires est due au diamètre des pores qui est de l'ordre des dimensions des molécules. Il y a plus de 30 zéolithes connues, seulement sept se produisent en quantité et en pureté suffisantes pour être considérés comme exploitables [40].

### c) Alumines activées

Les alumines activées de surface spécifique très élevée (jusqu'à plus de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), sont obtenues par déshydratation thermique du trihydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ . Les alumines actives sont des adsorbants amorphes moyennement polaires et hydrophiles. Grace aux groupements  $Al-OH$  qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs [124].

### d) Les charbons actifs

Les charbons actifs sont les matériaux adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux polluées. Leur grande efficacité est due à leur porosité très développée, à leur grande surface spécifique (pouvant atteindre  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), leur chimie de surface et à leur grande réactivité [128; 129].

Les charbons actifs ont un cout relativement important. Ils posent également des problèmes d'élimination après usage comme la saturation rapide. La régénération des charbons actifs par voie thermique, chimique, ou à la vapeur est très couteuse en énergie, induisant à de réels problèmes économiques [124].

Le charbon actif est utilisé pour :

- La décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,

- La production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par décoloration et détoxification de l'eau ozonée),

La récupération des solvants,

- Le conditionnement de l'air

#### e) **Tamis moléculaires carbonés**

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de zéolithes. Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et de  $\text{AlO}_4$ , reliés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les filtres moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11 Å pour ceux de type X. Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaîne linéaire et des hydrocarbures à chaînes ramifiés ou des hydrocarbures cycliques [130].

#### f) **Adsorbants à base de polymères**

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux [125].

#### g) **Bioadsorbants**

La recherche d'adsorbants à faible coût et facilement disponibles pour le traitement des eaux est devenue un objectif principal de plusieurs recherches. À ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation de ces biomatériaux ont été publiées. Parmi les biosorbants utilisés dans le traitement des eaux usées, on peut citer : les déchets agricoles, les sous-produits industriels, les coquilles, les bactéries, les cyanobactéries, les algues (microalgues et macroalgues), les levures, les champignons, etc.

##### ✓ **Biosorbants non modifiés**

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les polluants organiques ou inorganiques sans aucune transformation préalable. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en

Raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO<sub>2</sub> liés à l'activation de la surface du charbon. La capacité d'adsorption élevée de certains biomatériaux a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

✓ **Biosorbants modifiés (ou traités)**

Bien que les biosorbants ont montré des résultats prometteurs pour l'élimination de plusieurs polluants, leur utilisation présente encore des limites, notamment leur faible capacité d'adsorption lorsqu'ils sont utilisés sous forme brute et la libération de composants organiques entraînant une forte demande chimique et biologique en oxygène et du carbone organique total. Pour surmonter ces limitations, les matériaux sont généralement activés chimiquement pour améliorer leurs propriétés et leurs performances.

## **IV. Les biosorbants**

### **IV.1. Introduction**

Depuis la mise en évidence des matériaux adsorbant vers la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, la préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique.

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [131].

Il existe un grand nombre de biosorbant différents afin d'extraire les métaux lourds présents dans les eaux résiduelles. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : déchets de thé vert [132], la balle de riz [133], sciure de bois [134], noix de coco, charbon, bois, épis de palmier, noyaux d'olives, etc. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO<sub>2</sub> liés à l'activation de la surface du charbon [135].

De nombreuses études concernent l'usage du chitosan. Il s'agit d'un polysaccharide obtenu par N-déacétylation d'un polymère naturel abondant, la chitine, extrait des carapaces de crustacés tels que les crevettes et les crabes. Les chaînes de chitosan ont été utilisées comme un support pour éliminer différents anions inorganiques et des colorants organiques [136-137].

## **IV.2. Définition de la biosorption**

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenu dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [138].

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [139].

## **IV.3. Définition et origines des biosorbants**

La plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et le chitosane [140].

De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché [140].

Un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [141].

## **IV.4. Classification des biosorbants**

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

**a- Biosorbants d'origine aquatique**

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [142]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture car sont alors éliminés [143].

**b- Biosorbants d'origine agro-industrielle**

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants [141]. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. De fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [144].

**IV.5. Propriétés des biosorbants****IV.5.1. Propriétés physiques :**

- **La structure poreuse :**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  respectivement [145]. Le tableau IV.1 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents [146].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N<sub>2</sub>) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K [145].

**Tableau IV.1** : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Les biosorbants	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )
Ecorces de mandarine	119,3	0,38	/ [26]
Noyaux d'olive	0,187	/	1,25 [27]
Déchet de maïs	37-43	0,31-0,65	/ [28]
Coquilles de graine	614,01	0,4722	/ [29]

## IV.5.2. Propriétés chimiques

### IV.5.2.1. Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [147]. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pHPCZ), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente.

#### IV.5.2.2. Le point de charge nulle ( $pH_{pznpc}$ )

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle  $pH_{pznpc}$  (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le  $pH_{pznpc}$  caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au  $pH_{pznpc}$ , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au  $pH_{pznpc}$ , elle est négative (alcalinité).

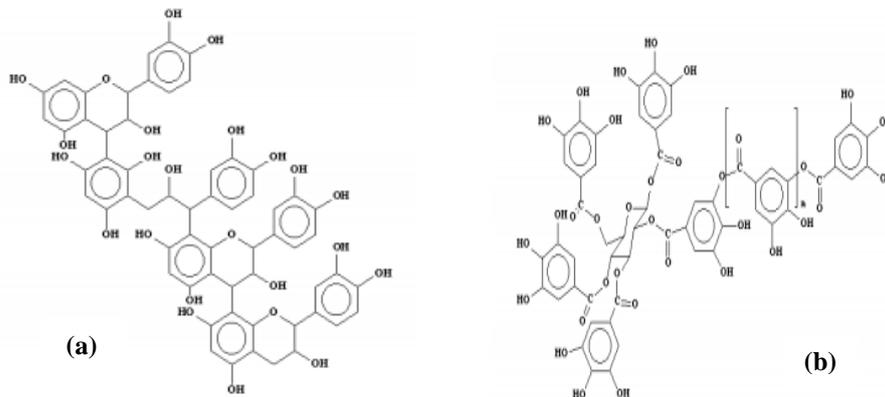
#### IV.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe ligno-cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes [146]. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse acide, soit par mesure de la perte de masse de l'échantillon, soit par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie liquide.

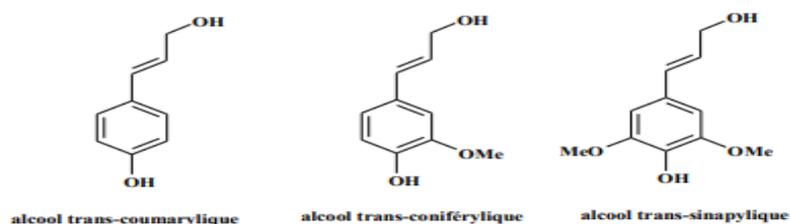
**a-Les tanins :** Les tanins sont par définition, des substances polyphénoliques d'origine végétale dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 Da. Contrairement aux lignines, ces composés sont solubles. On peut les classer en deux catégories : les tanins hydrolysables (ou gallotanins) et les tannins condensés (ou tanins catéchiqes) (Figure IV.1). Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds. Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire

pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques. [146].



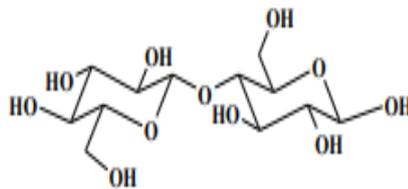
**Figure IV.1 :** Exemple de structure de tanins catéchiques (a) et de gallotanins (b).

**b-La lignine :** La lignine est un composant majeur des végétaux, sa proportion varie en fonction de l'espèce variétale. Dans son état naturel, la lignine est une macromolécule amorphe issue de la polymérisation aléatoire oxydative de trois monolignols (alcool phénylpropénoïques) : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. En termes de quantité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale totale. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants [146].



**Figure IV.2 :** Structures des monolignols

**c-Cellulose :** La cellulose est la molécule la plus abondamment synthétisée sur terre en représentant au moins la moitié de la biomasse. C'est aussi le polymère naturel le plus valorisé, que ce soit sous forme de fibres textiles, de papier ou à l'état modifié d'esters (acétates ou nitrates de cellulose) ou encore d'éthers. C'est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [148], ils ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques.

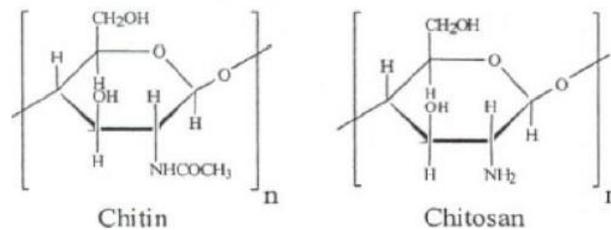


**Figure IV.3 :** Structure du cellobiose

**d-Hémicelluloses :** Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire [146].

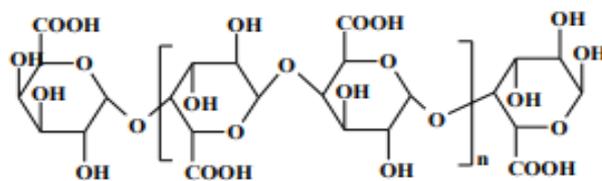
**e-La chitine/ chitosane :** est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le principal constituant du squelette des arthropodes, (crustacés, insectes, etc.) et se retrouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons. Le dérivé dé-acétylé de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenu soit chimiquement, par une N-dé-

acétylation partielle de la chitine, ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons.



**Figure IV.4 :** Structure de la chitine/chitosane

**f-Les pectines :** Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaînes secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par Reddad [146], lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur la pulpe de betterave. La teneur de la pulpe en substances pectiques représente 40% de la matière sèche et leur rôle dans les mécanismes d'adsorption a été souligné. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse.



**Figure IV.5 :** Structure de la pectine

#### IV.6. Biosorbants non modifiés

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les polluants organiques ou inorganiques sans aucune transformation préalable. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de

l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO<sub>2</sub> liés à l'activation de la surface du charbon.

La capacité d'adsorption élevée de certains biomatériaux a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

#### IV.7. Biosorbants modifiés (ou traités)

Bien que les biosorbants ont montré des résultats prometteurs pour l'élimination de plusieurs polluants, leur utilisation présente encore des limites, notamment leur faible capacité d'adsorption lorsqu'ils sont utilisés sous forme brute et la libération de composants organiques entraînant une forte demande chimique et biologique en oxygène et du carbone organique total [140]. Pour surmonter ces limitations, les matériaux sont généralement activés chimiquement pour améliorer leurs propriétés et leurs performances. Les méthodes de modification les plus utilisées sont :

##### IV.7.1. Les procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont :

- Acides : acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), etc
- Bases: hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH) et hydroxyde de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>), etc
- Sels : chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>) et chlorure de sodium (NaCl),etc
- Aldéhydes : formaldéhyde (HCHO ou CH<sub>2</sub>O), etc
- Alcools : éthanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), etc
- Gaz : la vapeur d'eau, le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), azote (N<sub>2</sub>), etc.

### IV.7.2. Les procédés biologiques

Les propriétés d'adsorption des biosorbants peuvent être modifiées aussi par des procédés biologiques, en vue d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux. La dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. L'un des procédés de modification biologique employé consiste en une dégradation anaérobie du biosorbant durant 60 jours environ. Joseph et al. [147] ont réalisé le seul exemple du genre jusqu'ici répertorié dans la littérature. Le matériau concerné est la bagasse de canne à sucre dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb a été multipliée en moyenne par un facteur de trois, au terme du processus de dégradation. Par leur capacité de dégradation naturelle de la matière organique biodégradable, les bactéries ont pu stabiliser le substrat, en réduisant le relargage de COT jusqu'à 92 %.

### IV.7.3. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques

La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs commerciaux. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface.

Les biosorbants modifiés en vue de la fabrication de charbons actifs passent par deux grandes étapes de modification qui sont la carbonisation et l'activation :

#### IV.7.3.1. La carbonisation

La carbonisation consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800 - 1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final [148].

#### IV.7.3.2. L'activation

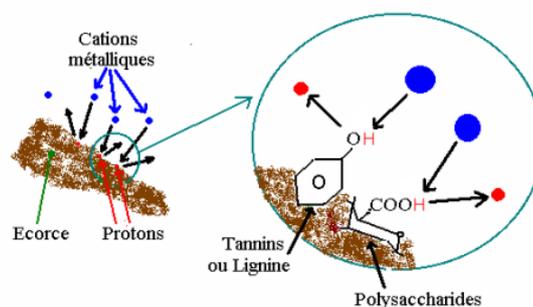
L'activation est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C [149]. Cette gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées pouvant atteindre jusqu'à 2500 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> [150]. Les conditions d'activation, température, durée, agent oxydant, ont

une influence sur la structure du produit final. L'activation peut être réalisée soit chimiquement ou physiquement.

- ✓ **L'activation physique** implique la carbonisation du biosorbant, suivie de l'activation du matériau obtenue par l'ajout des agents activateurs tels que  $\text{CO}_2$ , vapeur d'eau, etc. Dans cette activation, l'élimination d'une grande quantité de masse de carbone est nécessaire pour obtenir une structure poreuse bien développée,
- ✓ **L'activation chimique** implique la carbonisation du biosorbant suivie d'une nouvelle structuration des pores par une modification chimique. Dans ce processus d'activation, les agents chimiques utilisés, font la pyrolyse du biosorbant en inhibant l'élimination du carbone, ce qui augmente la capacité d'adsorption du matériau. L'activation chimique présente beaucoup plus d'avantages, à savoir plus de rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon. Il aide aussi au développement des fonctions oxygénées de surface du charbon activé.

#### IV.8. Le mécanisme de la biosorption

La biosorption est définie comme un état d'équilibre entre un biosorbant et un cation métallique en solution. Le phénomène de biosorption est souvent présenté comme un échange d'ion où les cations métalliques présents en solution sont échangés contre un proton à la surface de l'écorce (Figure IV.6). Un tel mécanisme trouve son origine dans la composition chimique des écorces où les fonctions acides carboxylique des pectines [151-152], les fonctions phénoliques des tanins condensés [153] et des lignines [154] sont désignées comme les principaux sites d'adsorption.



**Figure IV.6 :** Schématisation de la biosorption.

## **IV. Les biosorbants**

### **IV.1. Introduction**

Depuis la mise en évidence des matériaux adsorbant vers la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, la préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique.

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [131].

Il existe un grand nombre de biosorbant différents afin d'extraire les métaux lourds présents dans les eaux résiduelles. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : déchets de thé vert [132], la balle de riz [133], sciure de bois [134], noix de coco, charbon, bois, épis de palmier, noyaux d'olives, etc. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO<sub>2</sub> liés à l'activation de la surface du charbon [135].

De nombreuses études concernent l'usage du chitosan. Il s'agit d'un polysaccharide obtenu par N-déacétylation d'un polymère naturel abondant, la chitine, extrait des carapaces de crustacés tels que les crevettes et les crabes. Les chaînes de chitosan ont été utilisées comme un support pour éliminer différents anions inorganiques et des colorants organiques [136-137].

## **IV.2. Définition de la biosorption**

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenu dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [138].

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [139].

## **IV.3. Définition et origines des biosorbants**

La plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et le chitosane [140].

De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché [140].

Un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [141].

## **IV.4. Classification des biosorbants**

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

### a- Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [142]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture car sont alors éliminés [143].

### b- Biosorbants d'origine agro-industrielle

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants [141]. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. De fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [144].

## IV.5. Propriétés des biosorbants

### IV.5.1. Propriétés physiques :

- **La structure poreuse :**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  respectivement [145]. Le tableau IV.1 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents [146].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N<sub>2</sub>) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K [145].

**Tableau IV.1** : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Les biosorbants	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )
Ecorces de mandarine	119,3	0,38	/ [26]
Noyaux d'olive	0,187	/	1,25 [27]
Déchet de maïs	37-43	0,31-0,65	/ [28]
Coquilles de graine	614,01	0,4722	/ [29]

## IV.5.2. Propriétés chimiques

### IV.5.2.1. Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [147]. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pHPCZ), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente.

#### IV.5.2.2. Le point de charge nulle ( $pH_{pznpc}$ )

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle  $pH_{pznpc}$  (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le  $pH_{pznpc}$  caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au  $pH_{pznpc}$ , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au  $pH_{pznpc}$ , elle est négative (alcalinité).

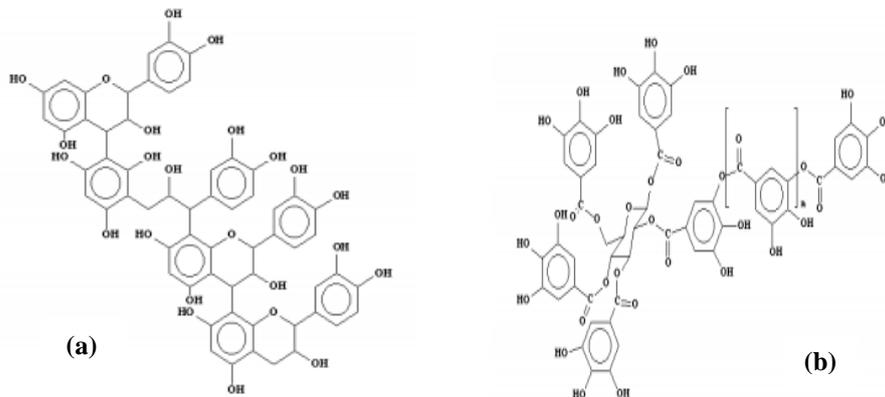
#### IV.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe ligno-cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes [146]. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse acide, soit par mesure de la perte de masse de l'échantillon, soit par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie liquide.

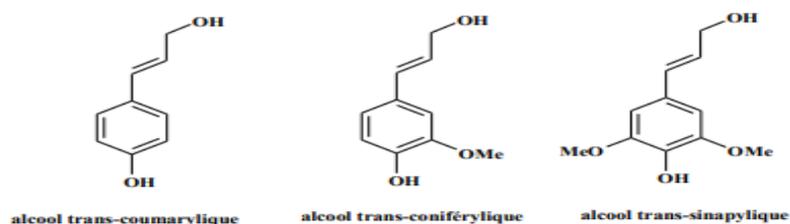
**a-Les tanins :** Les tanins sont par définition, des substances polyphénoliques d'origine végétale dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 Da. Contrairement aux lignines, ces composés sont solubles. On peut les classer en deux catégories : les tanins hydrolysables (ou gallotanins) et les tannins condensés (ou tanins catéchiqes) (Figure IV.1). Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds. Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire

pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques. [146].



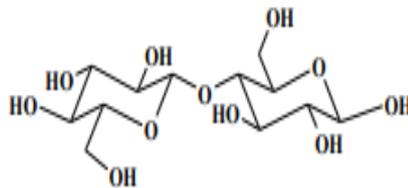
**Figure IV.1 :** Exemple de structure de tanins catéchiques (a) et de gallotanins (b).

**b-La lignine :** La lignine est un composant majeur des végétaux, sa proportion varie en fonction de l'espèce variétale. Dans son état naturel, la lignine est une macromolécule amorphe issue de la polymérisation aléatoire oxydative de trois monolignols (alcool phénylpropénoïques) : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. En termes de quantité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale totale. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants [146].



**Figure IV.2 :** Structures des monolignols

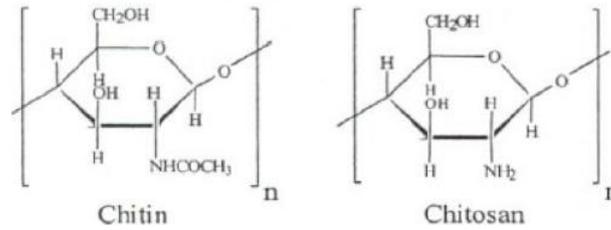
**c-Cellulose :** La cellulose est la molécule la plus abondamment synthétisée sur terre en représentant au moins la moitié de la biomasse. C'est aussi le polymère naturel le plus valorisé, que ce soit sous forme de fibres textiles, de papier ou à l'état modifié d'esters (acétates ou nitrates de cellulose) ou encore d'éthers. C'est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [148], ils ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques.



**Figure IV.3 :** Structure du cellobiose

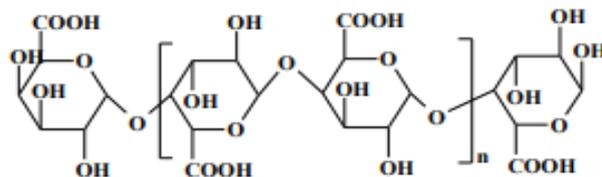
**d-Hémicelluloses :** Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire [146].

**e-La chitine/ chitosane :** est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le principal constituant du squelette des arthropodes, (crustacés, insectes, etc.) et se retrouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons. Le dérivé dé-acétylé de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenu soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine, ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons.



**Figure IV.4 :** Structure de la chitine/chitosane

**f-Les pectines :** Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaînes secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par Reddad [146], lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur la pulpe de betterave. La teneur de la pulpe en substances pectiques représente 40% de la matière sèche et leur rôle dans les mécanismes d'adsorption a été souligné. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse.



**Figure IV.5 :** Structure de la pectine

#### IV.6. Biosorbants non modifiés

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les polluants organiques ou inorganiques sans aucune transformation préalable. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO<sub>2</sub> liés à l'activation de la surface du charbon.

La capacité d'adsorption élevée de certains biomatériaux a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

### IV.7. Biosorbants modifiés (ou traités)

Bien que les biosorbants ont montré des résultats prometteurs pour l'élimination de plusieurs polluants, leur utilisation présente encore des limites, notamment leur faible capacité d'adsorption lorsqu'ils sont utilisés sous forme brute et la libération de composants organiques entraînant une forte demande chimique et biologique en oxygène et du carbone organique total [140]. Pour surmonter ces limitations, les matériaux sont généralement activés chimiquement pour améliorer leurs propriétés et leurs performances. Les méthodes de modification les plus utilisées sont :

#### IV.7.1. Les procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont :

- Acides : acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique ( $HNO_3$ ), acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) et le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), etc
- Bases: hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH) et hydroxyde de calcium ( $Ca(OH)_2$ ), etc
- Sels : chlorure de calcium ( $CaCl_2$ ) et chlorure de sodium (NaCl), etc
- Aldéhydes : formaldéhyde (HCHO ou  $CH_2O$ ), etc
- Alcools : éthanol ( $CH_3CH_2OH$ ), etc
- Gaz : la vapeur d'eau, le gaz carbonique ( $CO_2$ ), azote ( $N_2$ ), etc.

#### IV.7.2. Les procédés biologiques

Les propriétés d'adsorption des biosorbants peuvent être modifiées aussi par des procédés biologiques, en vue d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux. La dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. L'un des procédés de

modification biologique employé consiste en une dégradation anaérobie du biosorbant durant 60 jours environ. Joseph et al. [147] ont réalisé le seul exemple du genre jusqu'ici répertorié dans la littérature. Le matériau concerné est la bagasse de canne à sucre dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb a été multipliée en moyenne par un facteur de trois, au terme du processus de dégradation. Par leur capacité de dégradation naturelle de la matière organique biodégradable, les bactéries ont pu stabiliser le substrat, en réduisant le relargage de COT jusqu'à 92 %.

### IV.7.3. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques

La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs commerciaux. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface.

Les biosorbants modifiés en vue de la fabrication de charbons actifs passent par deux grandes étapes de modification qui sont la carbonisation et l'activation :

#### IV.7.3.1. La carbonisation

La carbonisation consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800 - 1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final [148].

#### IV.7.3.2. L'activation

L'activation est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C [149]. Cette gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées pouvant atteindre jusqu'à 2500 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> [150]. Les conditions d'activation, température, durée, agent oxydant, ont une influence sur la structure du produit final. L'activation peut être réalisée soit chimiquement ou physiquement.

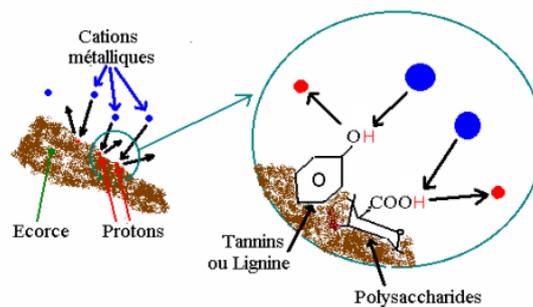
- ✓ **L'activation physique** implique la carbonisation du biosorbant, suivie de l'activation du matériau obtenue par l'ajout des agents activateurs tels que CO<sub>2</sub>, vapeur d'eau, etc.

Dans cette activation, l'élimination d'une grande quantité de masse de carbone est nécessaire pour obtenir une structure poreuse bien développée,

- ✓ **L'activation chimique** implique la carbonisation du biosorbant suivie d'une nouvelle structuration des pores par une modification chimique. Dans ce processus d'activation, les agents chimiques utilisés, font la pyrolyse du biosorbant en inhibant l'élimination du carbone, ce qui augmente la capacité d'adsorption du matériau. L'activation chimique présente beaucoup plus d'avantages, à savoir plus de rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon. Il aide aussi au développement des fonctions oxygénées de surface du charbon activé.

#### IV.8. Le mécanisme de la biosorption

La biosorption est définie comme un état d'équilibre entre un biosorbant et un cation métallique en solution. Le phénomène de biosorption est souvent présenté comme un échange d'ion où les cations métalliques présents en solution sont échangés contre un proton à la surface de l'écorce (Figure IV.6). Un tel mécanisme trouve son origine dans la composition chimique des écorces où les fonctions acides carboxylique des pectines [151-152], les fonctions phénoliques des tanins condensés [153] et des lignines [154] sont désignées comme les principaux sites d'adsorption.



**Figure IV.6 :** Schématisation de la biosorption.

# **Chapitre V**

## *Synthèse Bibliographique sur la biosorption des métaux lourds*

## V. Synthèse bibliographique sur la biosorption des métaux lourds

### V.1. Etude et analyse d'un article intitulé « Une étude comparative de l'élimination de Cr (VI) à partir d'une solution synthétique utilisant des biosorbants naturels »

#### V.1.1. Introduction

Durant ces dernières années, les biosorbants ont été largement utilisées pour l'évaluation de la concentration des ions métalliques à l'état de traces dans les solutions aqueuses.

L'extraction et la récupération des ions métalliques hexavalents Cr(VI) en milieu aqueux, par trois types de biosorbants (Le P. Shell, S. Dust et les feuilles CF) a été étudié par Aziz Ahmad et al. Les opérations d'extraction ont été effectuées en système batch à 30°C Les auteurs ont étudié l'effet de certains paramètres opératoires à savoir : le pH, la température de la solution, le temps de contact, la masse d'adsorbant et la concentration de Cr (VI) sur l'opération d'adsorption. La modélisation des résultats d'adsorption par les deux isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir a été étudiée, la capacité d'adsorption maximale de chacun des biosorbants ( $q_{\max}$ ) qui correspond à la formation de la monocouche était déterminée. Le  $q_{\max}$  pour la coquille d'arachide (P. Shell), la sciure (S. Dust) et Cassia fistula (feuilles CF) étaient de 4,32 ; 3,66 et 4,48 mg g<sup>-1</sup>, respectivement. Deux modèles cinétiques d'adsorption ont été appliqués ; le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre. Ils ont constaté que chaque système suivait l'équation du pseudo-second ordre, qui confirmait la nature chimique du processus de biosorption. Paramètres thermodynamiques tels que  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  ont été calculés pour chaque système biosorbant.

#### V.1.2. Préparation des biosorbants

Le P. Shell utilisé dans cette étude a été obtenu sur le marché local de Qissa Khwani Bazar Peshawar, Indian, S.Dust a été récupéré à partir de ressources communes et frais et les feuilles CF ont été récoltées sur le campus principal de l'université de Peshawar, au Pakistan. Les biosorbants collectés ont été broyés et tamisés (90  $\mu\text{m}$  à 88 mm). Les particules tamisées de tous les biosorbants ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau du robinet pour éliminer les particules de poussière, puis lavées individuellement avec de l'eau désionisée. Ensuite, ils ont été séchés à 383 K dans un four pendant une nuit.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier la morphologie de surface des adsorbants et pour la confirmation des groupes fonctionnels de surface qui étaient responsables de l'absorption des ions métalliques de chrome (VI) à partir de solutions aqueuses à savoir : La microscopie électronique à balayage (SEM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et Les analyses de surface.

### V.1.3. La biosorption du chrome (VI)

Toutes les expériences de la biosorption ont été effectuées dans un système batch, dans un ballon conique, où des échantillons de 0,4g de biosorbant sont mis en contact avec des solutions aqueuses de Cr(VI) de 40 ml de volume, à un pH donné. Le mélange est soumis à une agitation mécanique d'environ 130 tr/mn pendant 360 min. Après filtration et une dilution adéquate de ces échantillons avec de l'eau distillée, ils sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible avec une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 540$  nm. Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH- mètre digital. Les quantités de Cr (VI) adsorbé en pourcentage et par gramme ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ont été calculées en utilisant les équations suivantes :

$$R\% = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100$$

$$Q_{\text{ad}} = \left( \frac{C_i - C_e}{W} \right) \times V$$

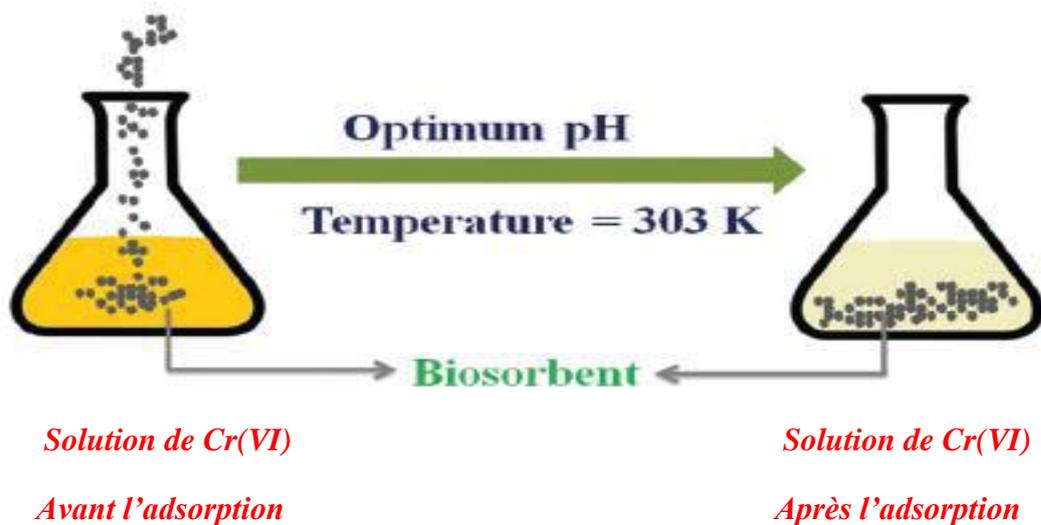
$Q_{\text{ad}}$  : Quantité de Cr(VI) adsorbée par la biomasse (mg/g).

$C_i$  : Concentration initiale de Cr(VI) dans la phase aqueuse (mg/L).

$C_e$  : Concentration de Cr(VI) à l'équilibre (mg/L).

$W$  : Masse de la biomasse (g)

$V$  : Volume initial de solution de Cr(VI) (ml)



**Figure V.1 :** Elimination de Cr (VI) à partir d'une solution synthétique utilisant des biosorbants naturels

#### V.1.4. Résultats et discussion

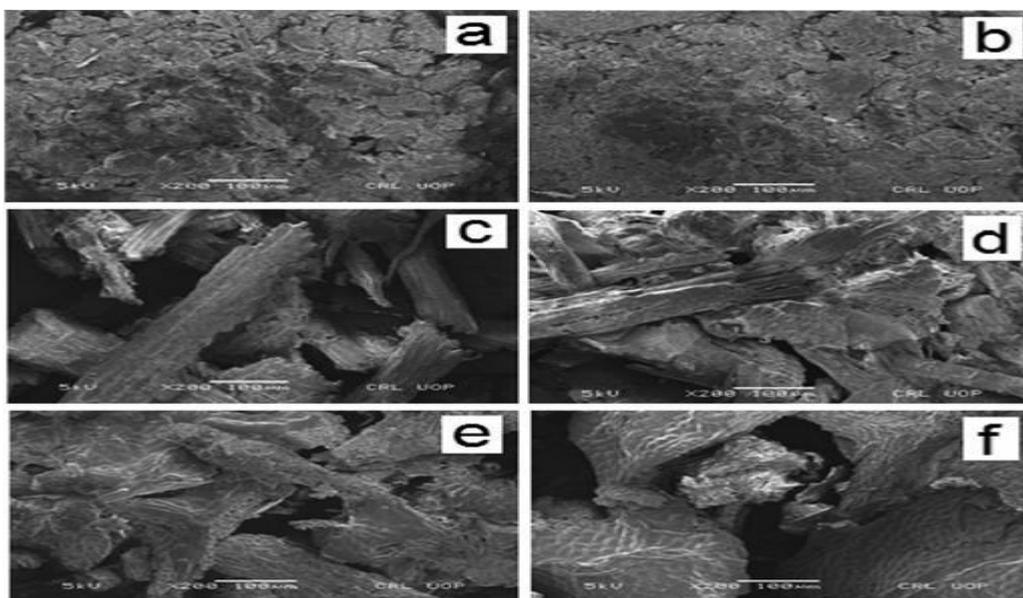
##### V.1.4.1. Caractérisations des biosorbants

La microscopie électronique à balayage (SEM) a été utilisée pour vérifier la morphologie de surface des biosorbants étudiés avant et après le phénomène d'adsorption (Figure V.2).

La microstructure de biosorbant P. Shell a montré une morphologie rugueuse des particules de surface (Figure V.2a). Cela suggère la présence d'une surface considérable pour l'adsorption des ions de Cr (VI). À partir de la micrographie du P. Shell utilisé, une légère uniformité de la surface a été observée, indiquant l'accumulation d'ions chrome à l'intérieur de ses pores disponibles (Figure V.2b).

La microstructure du biosorbant S. Dust a montré une morphologie en forme de bâtonnet des particules de surface du biosorbant avec une couverture poreuse. La microstructure des grains de S. Dust utilisé indiquait une surface biosorbante brillante qui pourrait être due à l'adsorption de Cr(VI).

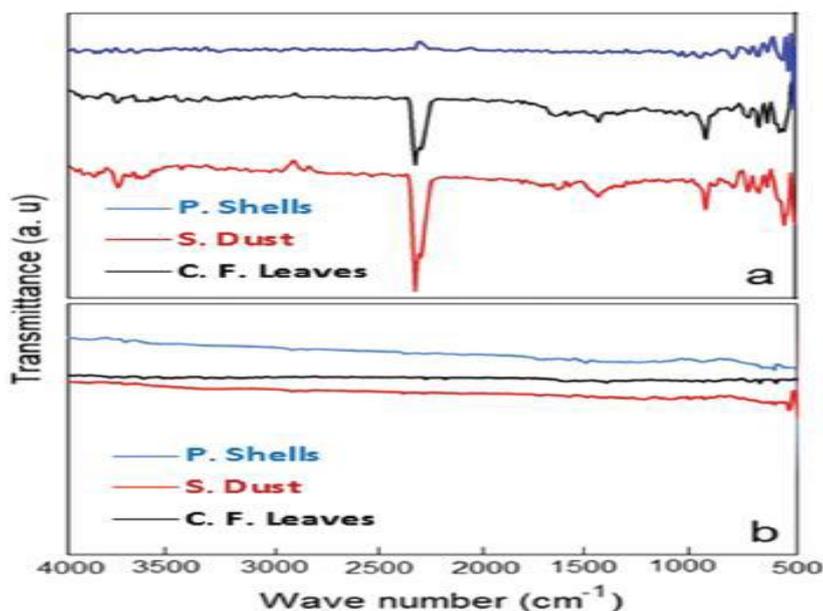
En outre, l'image MEB du biosorbant utilisé de feuilles de CF a illustré la nature poreuse des particules d'adsorbant, tandis que l'image MEB de la même surface prise après adsorption a montré une surface lisse des particules de biosorbant (Figure V.2e et f). Cela peut être dû à la biosorption du Cr (VI) dans les pores des grains du biosorbant.



**Figure V.2 :** Photo MEB des biosorbants (a) P. Shell frais, (b) P. Shell utilisé, (c) S. Dust frais, (d) S. Dust utilisé, (e) feuilles de CF fraîches et (f) feuilles de CF utilisées.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels de surface responsables de l'adsorption du Cr(VI). Les

figures (V. 3a et 3b) montrent les spectres FT-IR des biosorbants ; P.Shell, S. Dust et feuilles de CF. Les pics à environ  $3400\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué aux vibrations élongation de la liaison –OH indiquant la présence de phénols et d'alcools, ce qui confirme la présence de cellulose et de lignine (Figure V. 3a). Les pics à environ  $2900\text{ cm}^{-1}$  sont apparus en raison des vibrations d'allongement de la liaison C – H, qui indiquent la présence de groupes méthyle et méthylène. Un pic similaire dans les spectres des trois biosorbants utilisés à  $2360\text{ cm}^{-1}$  est attribué au groupement fonctionnel  $\text{COO}^-$  car ces plantes contiennent une large gamme d'aldéhydes et d'acides carboxyliques. Un pic à  $1742\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué la vibration de déformation de C=O de l'hémicellulose. Les autres pics significatifs étaient à  $1050\text{ cm}^{-1}$  (C – OH d'hémicellulose et de cellulose),  $1261\text{ cm}^{-1}$  (C – O dans la lignine et le xylane) et  $1377\text{ cm}^{-1}$  (C – H dans le méthyle et les alcools). Dans l'ensemble, les spectres FTIR des biosorbants utilisés montrent un certain nombre de pic qui désignent leur nature complexe (Figure V. 3a). La présence éventuelle liaisons de -OH,  $\text{COO}^-$ , C=O et –C–C– jouent un rôle important dans la biosorption du Cr (VI) à partir de solutions aqueuses sur les surfaces de biosorbants préparés. De plus, les spectres complets des biosorbants utilisés / chargés (Figure V. 3b) n'ont pas montré de différence nette dans les groupements fonctionnels, cependant une partie des spectres des biosorbants chargés (environ  $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ) indiquent la formation de la liaison Cr–O, ce qui indique que ces groupes fonctionnels sont utilisés pour la capture des ions chrome à partir de solutions aqueuses.



**Figure V.3:** Spectres FTIR des (a) biosorbants avant adsorption et (b) des biosorbants après adsorption

### V.1.4.2. Etude cinétique d'adsorption du chrome (VI) par les biosorbants

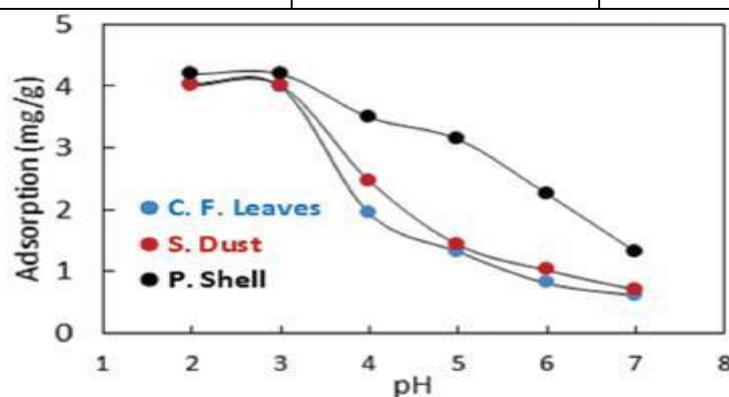
#### V.1.4.2.1. Effet du pH initial de la solution

Aziz Ahmad et al ont suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de  $40,00 \pm 2,00 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr (VI). à différentes valeurs de pH de 2 à 7 avec 0,4g d'adsorbant à  $30^{\circ}\text{C}$  pendant 360 mn. L'ajustement du pH a été réalisé par addition de quelques gouttes d'acide (HCL) ou de la base (NaOH), ensuite les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

Ils ont constaté que la concentration du Cr (VI) diminuait avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse (Figure V. 4). L'adsorption maximale a été observée à  $\text{pH}= 2,0$ . . Quand le pH diminue (milieu acide), la surface des grains est chargée positivement, et les interactions entre la surface positive et les anions bichromates devient plus forte, d'où l'augmentation de la capacité de sorption. À des pH élevés, les espèces bichromate ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  occupent les sites actifs des adsorbants et gênent les espèces entrantes de même nature, se qui conduit à une diminution de l'adsorption de Cr (VI) (tableau V.1).

**Tableau V. 1 :** Effet du pH sur la capacité d'élimination des ions Cr(VI) par les trois biosorbants

<i>pH</i>	<i>Feuilles CF (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>S. Dust (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>P. Shell (mg g<sup>-1</sup>)</i>
2,00	4,04	4,02	4,20
3,00	3,99	4,02	4,20
4,00	1,94	2,47	3,5
5,00	1,32	1,43	3,14
6,00	0,81	1,62	2,26
7,00	0,61	0,7	1,32



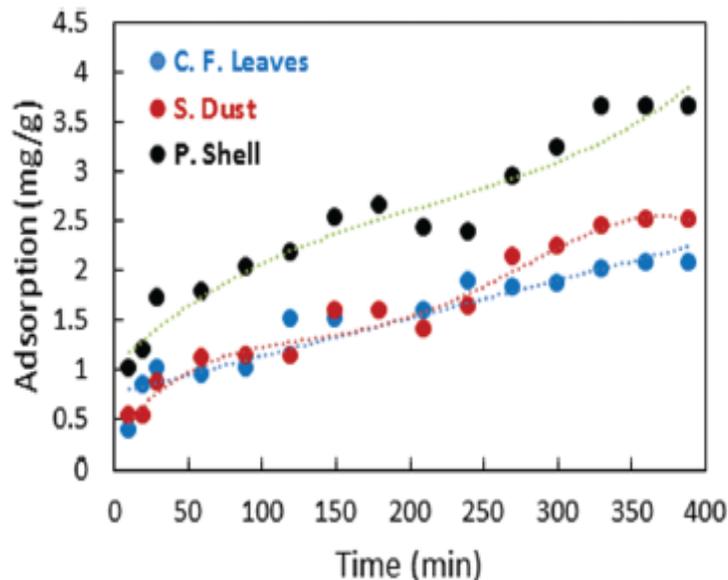
**Figure V.4 :** Effet du pH sur l'adsorption de Cr (VI) pour trois biosorbants.

#### V.1.4.2.2. Effet du temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. En effet une adsorption rapide des solutés avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorbant pour son utilisation dans le traitement des effluents.

Les essais relatifs pour déterminer l'effet du temps de contact ont été réalisés dans les mêmes conditions à température de 303K et à pH = 2 de la solution. La concentration initiale en ions de Cr(VI) est  $C_0 = 40\text{mg/L}$  dans un volume de 40mL et une masse d'adsorbant de 0,4 g. L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 130tr/min.

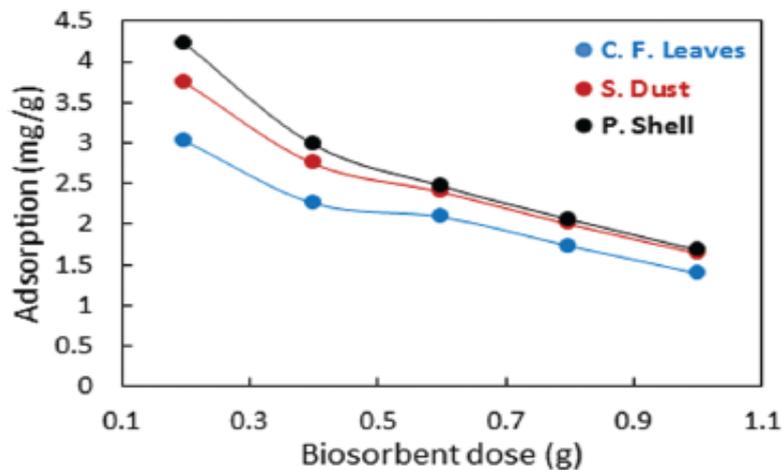
La figure V.5 montre le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre pour l'absorption de Cr (VI) sur les trois biosorbants. Le temps d'équilibre pour les trois adsorbants était de 360 min. Une fois l'équilibre établi, les surfaces sont saturées et, par conséquent, la vitesse d'adsorption est contrôlée par la vitesse de déplacement des ions Cr (VI) des sites extérieurs vers les sites intérieurs des adsorbants. Il a été constaté que l'adsorbant de coquille d'arachide avait une capacité d'adsorption maximale supérieure à celle des deux autres adsorbants.



**Figure V. 5 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI) sur les trois biosorbants.

### V.1.4.2.3. Effet de la masse de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant l'adsorption de Cr(VI). Dans cette étude, ils ont fixé le pH de la solution ainsi que le volume de la solution (40 ml) tous en faisant varier la quantité de l'adsorbant de 0,2 à 1,0 g. La figure V.6 représente l'efficacité d'adsorption des trois adsorbants en fonction de la masse de l'adsorbant. Ils ont observé que l'efficacité d'élimination des adsorbants a diminué g avec une augmentation de la quantité d'adsorbant. Dans de telles conditions, il est utile d'envisager de modifier les paramètres du procédé tels que la température ou le pH de la solution.



**Figure V. 6:** Effet de la masse du biosorbant sur la biosorption du Cr (VI).

## V.2. Adsorption des métaux lourds par les biosorbants

Les charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, ont été utilisés pour enlever les différents types de colorants, les ions métalliques, les phénols, les hydrocarbures chlorés, les substances humiques, les composés organiques qui causent le goût et l'odeur ...etc Il ya plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

### V.2.1. Travaux réalisés par Francesca Pagnanelli et al [155]

Francesca Pagnanelli et al ont étudiés la biosorption des métaux sur un déchet d'agriculture; le grignon d'olive. Des essais expérimentaux de caractérisation de l'adsorbant (titrage potentiométrique, analyse IR, l'extraction sélective) et une modélisation de titrage (compatible pour l'hétérogénéité de l'adsorbant par l'introduction de la fonction de distribution de faibles pics d'affinité de protons) assurent que les groupements carboxyliques

et phénoliques sont les principaux sites actifs participant dans l'élimination des métaux lourds.

Le titrage potentiométrique et les tests d'adsorption des systèmes à métal unique (Pb, Cu, Cd) sur le grignon d'olive à l'état natif et traité sont représentés par un modèle d'équilibre qui décrit la concurrence entre les métaux lourds et les ions d'hydrogène en solution. Les résultats obtenus ont permis de constater que le maximum de rétention des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution (de 3 à 5) à cause de la compétition entre les métaux et les protons pour les mêmes sites actifs. Lors de l'augmentation du pH les sites actifs sur le grignon d'olive se dissocient et deviennent chargés négativement ce qui cause l'attraction des métaux chargés positivement présents dans la solution. A un pH >8 ils ont constaté une précipitation des métaux lourds, ce qui cause une diminution de rétention des métaux.

### V.2.2. Travaux réalisés par Nuria Fiol et al [156]

Nuria Fiol et al, ont utilisés les déchets de grignons d'olives générés lors du processus de production de l'huile d'olive, en tant qu'adsorbant des métaux lourds ; Pb (II), Ni (II), Cu (II) et le Cd (II) des solutions aqueuses vue sa disponibilité en tant qu'un déchet agricole et vue sa matrice cellulosique riche en sites actifs. L'effet du temps de contact, le pH de la solution, la force ionique et la concentration initiale en métaux ont été étudiés en système batch à une température ambiante.

Ils ont déterminés le maximum d'adsorption dans un intervalle de pH allant 5,5 et 6,0. L'étude cinétique indique que la rétention initiale était rapide et l'équilibre était établi en 1h pour tous les métaux étudiés et les résultats suivent la réaction du pseudo-second ordre. Les résultats d'équilibre de sorption pour les systèmes à un seul métal au pH initial 5,5 étaient décrit par les deux modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich et le model de Freundlich était déterminé comme le modèle à produire de meilleures corrélations.

La meilleure valeur de rétention maximale de Langmuir obtenue ( $q_{max}$ ) était pour le Cadmium ( $6,88 \cdot 10^{-5}$  mol/g) suivit par le Plomb ( $4,47 \cdot 10^{-5}$  mol/g), Nickel ( $3,63 \cdot 10^{-5}$  mol/g) et le Cuivre ( $3,19 \cdot 10^{-5}$  mol/g). La constante empirique de Freundlich K était similaire pour tous les métaux étudiés ( $2,4 \cdot 10^{-5}$  à  $2,8 \cdot 10^{-5}$  mol/g).

Une augmentation en concentration initiale en force ionique cause une diminution en rétention des métaux. Pour le mélange binaire, les expériences d'adsorption avec des concentrations équimolaires pour chaque métal étaient aussi performées et le modèle d'isotherme de Langmuir correspondait adéquatement aux résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus indiquent que le déchet de grignon d'olive qui a une très faible valeur économique, peut être utilisé dans le traitement des eaux usées contaminées par les métaux lourds.

### V.2.3. Travaux réalisés par Xiaomin Li et al [157]

Xiaomin Li et al, ont utilisé les écorces d'orange modifiées avec différents agents chimiques en tant qu'adsorbant pour éliminer les ions de cadmium des solutions aqueuses. L'effet de différentes modifications chimiques sur les propriétés de l'adsorbant incluant le lavage, la saponification des alcalis, la température de réticulation et la concentration des agents de réticulation était investi.

En même temps, l'influence du pH de la solution, la concentration initiale en Cadmium, le temps de contact et le rapport solide/liquide sur l'élimination du Cd (II) par différents biosorbants modifiés chimiquement était étudiée. Ils ont pu conclure que les ions de cadmium peuvent être éliminés par l'adsorbant 0,6SCA80 (les écorces d'orange modifiées avec l'acide citrique 0,6mol/l à 80°C après saponification par les alcalis) effectivement et rapidement.

Pour 0,6SCA80, la capacité maximale de rétention du Cadmium était 0,9mol/Kg, la valeur optimale du pH était de 6, le temps d'équilibre était de 120 min et le rapport solide/liquide optimal était 4,3g/l. Le pourcentage de désorption du Cadmium est de 94% avec 0,15mol/l d'une solution d'HCl. La comparaison des différents modèles d'isothermes révèle que le modèle d'isotherme de Langmuir correspond mieux aux résultats expérimentaux. La biosorption suit le modèle cinétique du premier ordre de Lagergren.

### V.2.4. Travaux réalisés par Sabriye Doyurum et Ali çelik [158]

Les auteurs ont étudié l'élimination des métaux lourds des eaux usées en utilisant la patte d'olive comme adsorbant.

L'effet du temps de contact, le pH, la température et la concentration d'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption de la patte d'olive pour les ions de Pb(II) et Cd(II) a été examiné par des essais en système batch. L'adsorption des ions de Pb (II) et Cd (II) a été réalisée pour chaque métal séparément. Après la détermination des conditions optimales, la désorption de ces ions de la surface d'adsorbant a été aussi examinée.

### V.2.5. Travaux réalisés par Ibrahim Kula et al [159]

Ibrahim Kula et al, se sont basés dans leur étude sur l'élimination des ions de Cd(II) d'une solution aqueuse par adsorption sur charbon actif préparé à partir des grignons d'olive.

Différentes quantités d'activant chimique ( $ZnCl_2$ ) ainsi que la taille des particules d'adsorbant ont été étudiés pour optimiser la surface spécifique de l'adsorbant.

Les expériences d'adsorption ont été étudiées à différents paramètres tel que, la masse de l'adsorbant, la température, le temps d'agitation et le pH de la solution.

Selon les résultats expérimentaux, le temps d'équilibre, le pH optimum et la masse d'adsorbant obtenus étaient : 60min,  $pH > 6$  et 1,0g/50ml, respectivement

#### V.2.6. Travaux réalisés par N. Rajesh et al [160]

N. Rajesh et al, ont développé une nouvelle approche pour l'extraction du chrome par phase solide et qui est basée sur l'adsorption de son complexe diphénylcarbazide sur le mélange de montmorillonite activée acide – gel de silice en colonne. L'effet de différents paramètres tel que l'acidité, la stabilité de la colonne, volume d'échantillon, les interactions ioniques...etc. ont été étudiés.

Le complexe adsorbé est facilement désorbé à l'aide du mélange glycol polyéthylène-acide sulfurique et la concentration du chrome était déterminée par le spectrophotomètre visible. Le chrome est parfaitement séparé des autres ions tels que Nickel, Cuivre, Zinc, Chlore, Sulfate, Nitrate... etc. et la méthode était appliquée avec succès dans l'étude de récupération du chrome des eaux usées en électroplatine.

#### V.2.7. Travaux réalisés par Yasar Nuhoglu et al [161]

Le but de l'étude réalisée par Yasar Nuhoglu et al est d'étudier l'adsorption du Ni(II) d'une eau usée synthétique au moyen des déchets de grignon d'olive des huileries. Les études cinétiques en batch étaient performées dans le but d'étudier les concentrations en adsorbant et adsorbat, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la température de la solution.

Le maximum d'adsorption de Ni (II) était obtenu à un pH de 4,0. L'équilibre d'adsorption du Ni(II) à différentes températures était décrit par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats d'équilibre correspondaient bien aux isothermes de Langmuir et Temkin. La capacité d'adsorption du grignon d'olive obtenue selon l'isotherme de Langmuir est de 14,80mg/g. Les résultats de l'étude thermodynamique indiquent que la réaction d'adsorption est spontanée ( $\Delta G < 0$ ), endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et irréversible ( $\Delta S > 0$ ).

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et la diffusion intraparticulaire étaient utilisés pour décrire les résultats cinétiques.

**V.2.8. Travaux réalisés par Abdur Rauf Iftikhar et al [162]**

Abdur Rauf Iftikhar et al, ont utilisé le déchet de distillation des pétales de rose pour l'élimination du Cu (II) et Cr (III) des solutions aqueuses.

Les résultats obtenus ont démontré la dépendance de l'adsorption de ces métaux du pH, de la dose d'adsorbant, de la taille des particules d'adsorbant, de la concentration initiale en métaux, du temps de contact et de la température.

Une dose de 1g/L de la biomasse de déchet de rose a été déterminée à être la dose effective pour le maximum de rétention du Cu (II) et Cr (III). La température optimale d'adsorption et le pH pour Cu (II) et Cr (III) était de  $303 \pm 1$  K et 5 respectivement.

A l'équilibre la quantité maximale adsorbée en mg/g du Cu (II) et Cr (III) était de 55,79 et 67,34 respectivement.

La variation d'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) pour le processus d'adsorption de Cu(II) et Cr(III) était trouvée -0,829KJ/mol et -1,85KJ/mol respectivement, qui indique la nature spontanée du processus d'adsorption.

Autres paramètres thermodynamiques tel que l'entropie libre ( $\Delta S^\circ$ ) et l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'énergie d'activation ( $\Delta E$ ) étaient trouvées 0,604J/mol K, -186,95KJ/mol et 68,53KJ/mol respectivement pour le Cu(II) et 0,397J/mol K, -119,79KJ/mol et 114,45KJ/mol respectivement pour le Cr(III).

Un autre but de ce travail était de déterminer le temps de désorption le plus court possible pour les deux métaux en comparaison avec les études ressenties. Un rendement de désorption de 98% de Cu (II) et Cr (III) a été noté en seulement les premières 20min et à une concentration initiale de 10mg/l.

**V.2.9. Travaux réalisés par A.Teutli Sequeira et al [163] :**

A.Teutli Sequeira et al, ont amélioré l'investigation d'un matériau zéolithe mexicain pour l'élimination du Cadmium d'une solution aqueuse.

L'effet du pH et le temps de contact sur le processus d'adsorption étaient examinés.

L'adsorption était constante à un pH allant de 4 à 6. L'équilibre d'adsorption était atteint dans 48h de contact et la cinétique d'adsorption par la zéolithe était rapide dans les premières 5h du temps de réaction.

Les résultats cinétiques étaient bien décrits par le model du pseudo – second ordre. Les essais d'adsorption en batch réalisés à une température ambiante (25°C) indiquent que le phénomène d'adsorption suit les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich. Ces résultats indiquent une chemisorption du Cadmium sur un matériau hétérogène.

**V.2.10. Travaux réalisés par Xue Song Wang et al [164] :**

Dans le travail de Xue Song Wang et al, ils ont étudié l'adsorption du Cu(II) sur cinq biosorbants naturels locaux (*Laminaria japonica*, *p. Yezoensis* Ueda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix). Certains paramètres tel que le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration d'adsorbant et la température de réaction ont été optimisés. Pour *p. Yezoensis* Ueda, le son de riz, le son de blé et la coque de noix, les essais d'équilibre en système batch étaient corrélés aux isothermes de Langmuir et Freundlich et la capacité d'adsorption de Langmuir était donnée : 5,04, 10,41, 6,85 et 3,52mg/g à une température de 20°C respectivement.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés pour chacun des cinq adsorbants ( $\Delta H_R = 9,25 - 40,41$  KJ/mol,  $\Delta G_R = -17,60$  à  $-24,16$  KJ/mol et  $\Delta S_R = 85,81 - 228$  J/mol K).

Les valeurs numériques obtenues indiquent que l'adsorption du Cu (II) est un processus spontané, irréversible et endothermique.

**V.2.11. Travaux réalisés par Rifaqat Ali Khan Rao et al [165]**

L'habilité du gâteau de l'huile de Neem (GHN) à éliminer les ions de Cu (II) et Cd (II) d'une solution aqueuse a été investis par Rifaqat Ali Khan Rao et al.

L'influence du pH, la dose d'adsorbant, la concentration, la température et le temps de contact sur la sorption du Cu(II) et Cd(II) sur la GHN était étudié dans un système batch.

**V.2.12 Travaux réalisés par Qingzhu Li et al [166]**

Dans cette étude Qingzhu Li et al, ont utilisé les drèches modifiées avec une solution de NaCl à 1M comme adsorbant pour l'adsorption des ions de Pb(II) dans des solutions aqueuses. La cinétique d'adsorption du Pb (II) suit le modèle du pseudo-second ordre. En utilisant la constante cinétique du modèle pseudo-second ordre l'énergie d'activation de l'adsorption ( $E_A$ ) était 1233 KJ/mol selon l'équation d'Arrhenius. Plusieurs paramètres thermodynamiques étaient aussi calculés tel que  $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$  et  $\Delta S_{ads}$ . Les résultats thermodynamiques indiquent que l'adsorption est spontanée et endothermique. Dans ce cas là ils ont pu conclure que le drèche modifié tant qu'un effectif adsorbant a un potentiel d'élimination du Pb (II) des solutions aqueuses.

**V.2.13. Travaux réalisés par I. Ayhan Sengil et al [167]**

Une étude sur la biosorption du Cu (II) d'une solution aqueuse par le volonia tanin de raisin a été réalisée par I. Ayhan Sengil et al en fonction de la taille des particules, le pH initial, le temps de contact et la concentration initiale en ions métalliques.

Le but de cette étude était de comprendre le mécanisme qui régit l'élimination du Cuivre et de trouver les isothermes d'équilibre ainsi que le modèle cinétique adéquat pour

l'élimination du Cuivre en système batch. Les résultats d'isothermes expérimentales ont été exploités par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin et l'isotherme de Langmuir était le plus performant. Les résultats expérimentaux étaient exploités en utilisant quatre modèles cinétiques d'adsorption ; les équations du pseudo-premier et second ordre, Elovich et l'équation du model de diffusion intraparticulaire a fin de déterminer l'équation la plus performante pour la biosorption du Cuivre sur le volonia tanin de raisin. Les résultats indiquent que l'équation du pseudo-second ordre fournit de meilleures corrélations pour le processus de biosorption alors que l'équation d'Elovich correspond bien aux valeurs expérimentales.

#### V.2.14. Travaux réalisés par Zubeyde Baysal et al [168]

Zubeyde Baysal et al, ont étudié la biosorption du Pb (II) des solutions aqueuses en système batch en utilisant *Candida Albicans*. Les conditions optimales de la biosorption étaient déterminées en étudiant la concentration initiale en ions, le temps de contact, la température, la dose du biosorbants et le pH de la solution aqueuse. La quantité des ions métalliques éliminés augmente avec l'augmentation du temps de contact, la concentration initiale des ions métalliques et la température. Le temps d'équilibre d'adsorption était obtenu et égale à 30min.

Les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été utilisé pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et les constantes d'isotherme étaient aussi évaluées. La capacité maximale d'adsorption du Pb(II) sur *C. Albicans* était déterminée,  $828,5 \pm 1,05$ ,  $831,26 \pm 1,3$  et  $833,33 \pm 1,12$  mg/g à différentes températures (25, 35 et 45°C) respectivement. La biosorption suit l'équation cinétique du pseudo-second ordre à différentes concentrations initiales de Pb (II) et à différentes températures. L'énergie d'activation d'adsorption ( $E_A$ ) était estimée à 59,04 KJ/mol à partir de l'équation d'Arrhenius. En utilisant les constantes d'équilibre obtenues à différentes températures, les propriétés thermodynamiques de l'adsorption étaient déterminées ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ). Les résultats indiquent que la biosorption du Pb (II) est endothermique et spontanée. Le pH optimum pour Pb (II) était de 5,0.

# *Conclusion générale*

*Conclusion générale*

Les métaux lourds sont énormément utilisés dans les industries pour des activités diverses telles que la finition des métaux, la galvanisation, la peinture, la photographie, le traitement de surfaces, la fabrication de circuits électroniques, etc.

La plupart des métaux lourds sont reconnus comme étant toxiques et cancérigènes. Les résidus de métaux dans l'environnement posent un réel problème, non seulement pour l'homme mais également pour l'écosystème aquatique. La présence de sources polluantes force les agences internationales de l'environnement à émettre des régulations par rapport aux métaux lourds et à leurs rejets dans l'environnement, principalement pour les industries.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des métaux toxiques. L'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répandues. Mais, la demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur coût devient de plus en plus cher ce qui pousse à faire des recherches pour préparer de nouveaux matériaux adsorbants plus économiques.

Depuis quelques années, l'étude de nouveaux matériaux a pris de l'ampleur. La recherche de produits de substitution a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels pour un environnement durable. Beaucoup de ces matériaux ont été testés à titre d'exemple : la sciure de bois, les coquilles de noix, la peau d'orange, déchets de blé, la cosse de noix de coco, écorce de paume et bagasse de canne à sucre, les noyaux de pêche, les noyaux des dattes, les noyaux d'olives, les coquilles d'amande...etc., ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à bas prix.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets agricoles en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.

*Références*  
*Bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] : Stengel P., et Gelin S., Sol- interface fragile. Ed. INRA- Paris,16(222), (1998).
- [2] : Vaillant J.R., Protection de la qualité des eaux et maîtrise de pollution, contrôle de déversement d'eaux polluées. Ed. Eyrolles, Paris,248(408), (1973).
- [3] : Singh VK., Tiwari PN., Removal and recovery of chromium(VI) from industrial waste water. J. Chem.Tech. Biotec, 69(376), (1997).
- [4] : Hu X. J., Wang J. S., Liu Y. G., Li X., Zeng G. M., Bao Z. L., Zeng X.X., Chen A.W., and Long F., Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. J. of hazardous materials,185(306), (2011).
- [5] : Sangsanoh P., and Supaphol P., Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions. Biomacromolecules, 7(2710), (2006).
- [6] : Montgomery D.C., Design and analysis of experiments 5th ed, John Wiley and Sons: New York,2(6), (2001).
- [7] : Myers R.H., Montgomery D.C., and Anderson-Cook C.M., Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, John Wiley and Sons,329(704), (2009).
- [8] : Srivastava V.C., Mali L.D., and Mishra LM., Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: study of sorption behaviour through characterization and kinetics. Chemical Engineering and Processing: process Intensification, 47(5629), (2008).
- [9] : Zogorski I. S., Faust S.D., and Haas J.H., The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. J. of Colloid and Interface Science, 55(2), (1976).
- [10] : San J., Lehman A., Stephens M.L. and Creighton L., JMP start statistics: a guide to statistics and data analysis using JMP, SAS Institute, 5(644), (2012).
- [11] : Potelon J. L., La lettre du cadre territorial. 47(212), (1993).

- [12] : Lacoue-Labarthe, Thomas. Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique et Environnement Marin, (2007).
- [13] : Pearson R. G., Acids and bases. *Science*,85(3533), (1963).
- [14] : Hopkin S.P., *Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates. Pollution monitoring series. Elsevier Applied sciences. London and New York*.312(366), (1989).
- [15] : Loué A., *Oligo-éléments en agriculture. Nathan ed*,2(321), (1993).
- [16] : Kabata-Pendias A., et Pendias H., *Trace elements in soils and plants. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C*.3(403), (2001).
- [17] : Behanzin G. J., Adjou E.S., Yessoufou A.G., Dahouenon A.E., et Sezan A., Effet des sels de métaux lourds (chlorure de Cobalt et chlorure de Mercure) sur l'activité des hépatocytes, *J. Applied Biosciences*, 83(7493), (2014).
- [18] : Krupka K.M., *Understanding variation in partition coefficient, kd, Values. Enviromental protection Agency*.99(402), (1999).
- [19] : Baize D., *Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). INRA Ed, Paris*, 39(97), (1997).
- [20] : SPOSITO G., *The chemistry of soil, New York : Oxford University Press Inc., Springer*,10(14853), (1989).
- [21] : Matthiessen P., Reed J., Johnson M., *Sources and Potential effects of Cooper and Zinc Concentrations in the Estuarine Waters of Essex and Suffolk, United Kingdom. Marine Pollutin Bukketin*,38(908), (1999).
- [22] : Robert M., et Juste C., *Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In Club crin Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris : CRIN*,302(296), (1999).
- [23] : Afnor, *Recueil des normes Françaises: Qualité de l'eau, Environnement. Paris*,1(18) (1994).
- [24] : Singh D. K., et Lal J., *Pollut. Res*, 20(167), (1992).

- [25] : Cowi, Cadmium Review. Nordic Council of Ministers, Report, 1(834), (2003).
- [26] : Bell R. W., et Hipfner J. C., Air And Waste Manage. Assoc,47(905), (1997).
- [27]: Sanel. H., F., Goodarzi, « Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment : The physical- geochemical aspects”. Applied Geochemistry, 21(1900), (2006).
- [28]: Ramade F., Dictionnaire encyclopedique de l'écologie et des sciences de l'environnement. Ediscience international, Paris,5(12), (1993).
- [29]: Biney A.T., et Amuzou A.T., Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain. F.A.O. Document technique du C.P.C.A., 25(129), (1994).
- [30]: Ramade F., Précis d'écotoxicologie. Collection d'écologie. Ed. Masson, Paris,Milan, Barcelone, Bonn,22(300), (1992).
- [31]: Kakkar P., Jaffery F.N., Environmental. Toxicology and Pharmacology 19 (335), (2005).
- [32]: Biney Ch., Amazu A.T., Calamari D., Kaba N., Mbome I.L., Naeve H., Chumba O., Osibanjo O., Radegonde V., and Massad A.H.S. Etude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique africain. Rapport de la troisième session du groupe de travail sur la pollution et les pêches Accra, Ghana,14(2), (1991).
- [33] : Braz J., Chem. Eng.26 (2) São Paulo Apr,26(2), (2009).
- [34] : Alloway B.J., Heavy metals in soils. London, Blackie, 22(11), (1990).
- [35] : Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial C., Azzi M., Delmas H., Electrocoagulation/electronflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : A case study. Chemical Engineering and Processing : process Intensification,47(8), (2008).
- [36] : Kilonzo P.M., Margaritis A., Bergougnou M.A., Yu J., Qin Y., Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two riser rectangular airlift reactor with inverseinternal loop and expanded gas-liquid separator. Chemical Engineering. J. 121(17), (2006).

- [37] : Bensadok, K. Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile ; cas particulier d'émulsion d'huile de coupe. Thèses de doctorat, Université d'Alger. (2007).
- [38] : Coreno H. A, Coke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Garcia, C. Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes. ECS Transactions, 99(75), (2007).
- [39] : Cookson J.T., Adsorption mechanisms : the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption Handbook. Ed by Cheremisinoff P.N., and Ellerbush F, Ann Arbor Science-USA, 7(24), (1978).
- [40] : Mohan D., Pittman Jr. C.U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexa valent chromium from water, J. Hazardous Materials, 137(762), (2006).
- [41] : Moreno-Castilla V., Lopez-Ramon C., Rivera-Utrilla J. and Radovic, L.R., "Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons," Carbon 41(2020), (2003).
- [42] : Dubey S.P., et Gopal K., Application of Natural Adsorbent from Silver Impregnated Arachis Hypogaea Based Thereon in the Processes of Hexavalent Chromium for the Purification of Water., J. of Hazardous Materials, 164(399), (2009).
- [43] : Ramos R.L., Martinez A.J., et Guerrero-Coronado R.M., Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon. Water Science and Technology, 30(191), (1994).
- [44] : Tunali S., et Akar T., Zn(II) Biosorption Properties of Botrytis cinerea Biomass. J. Of Hazardous Materials, 131 (137), ( 2006).
- [45] : Palmer C. D., and Patis R. W., Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Ground Water Issue, 27(81), (1994).
- [46] : Shupak S.I., Environ. Health Perspect. 92(17), (1991).
- [47] : Williams J.H., Office of Official Publication for the Commission of the European Communities, Bruxelles, 9(11), (1988).
- [48] : Stellman J.M., Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, 2 (63), (2000).

- [49] : Chiffoleau J.F., Le Chrome en milieu marin, Ifremer, France, 21(44), (1994).
- [50] : Gouvernement de Canada. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation : le Chrome et ses composés, Ed. Beaugard. Canada.5(40), (1994).
- [51] : Prasad A., Role of chromium compounds in diabetes. Indian J.of Pharmacy and Pharmacology, 3(17), (2016).
- [52] : Wedeen R P et Qian L F., Chromium-induced kidney disease. Environ Health Perspect., 92(71), (1991).
- [53] : De Flora S., Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. Carcinogenesis, 21(533), (2000).
- [54] : Balachandar.V., Arun M.S., Devi M., et coll. Evaluation of the genetic alterations indirect and indirect exposures of hexavalent chromium [Cr(VI)] in leather tanning industryworkers North Arcot District, South India. International Archives of Occupational and Environmental Health., 12(35), (2010).
- [55] : Schubert G.E., Sinner E., Otten.G., Virch. Arch. Abt. Path. Anat., 353(207), (1997).
- [56] : Otabbong B.J., Heavy letals in soils. Second edition. Blackis Academic and Prpfessional, London,2(368), (1995).
- [57] : Haguenoer. J. M., Dubois. G., Frimat. P., Cantineau. A, Lefrancois. H., and Furon. D., Colloque International sur la prévention du cancer professionnel.) Helsinki, Finland.49(687), (1981).
- [58] : Alloway B.J., Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway B. (ed) Heavy Metals in Soils. Environmental Pollution, Springer, Dordrecht, 22(211), (2013).
- [59] : Mousavi S. A., Rad, Mirbagheri S. A., and Mohammadi T., Wor. Aca. Sci. Eng. Tech., 57(348), (2009).
- [60] : Yoon J., Amy G., Chung J., Sohn J, Yoon Y., Chemosph., 77(228), (2009).
- [61] : Manpreet S. B., Akepati S. R., Ashwani K.T.J., Hazard. Mater., 172 (839), (2009).
- [62] : Chena. S-S., Lib, C-W., Hsua. H-D, Leeb. P-C, Changa. Y-M, Chia-Hao Yanga, J. Hazard. Mater., 161(1075), (2009).

- [63] : Bouzaiane S., Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, (2005).
- [64] : San Roman M.F., Bringas E., Ibanez R., Ortiz I.J., Chem. Technol. Biotechnol. 85(2), (2010).
- [65] : Lopez-Lopez J.A., Mendiguchia C., Pinto J.J., Moreno C., Trend. Anal. Chem., 29(645), (2010).
- [66] : Sahmoune A., Mitiche L., Ann Chim., 94(929), (2004).
- [67] : Kozłowski CA., Walkowiak W., Wat. Res., 36(81), (2002).
- [68] : Koller. E., 2ème édition, Ed, Dunod, Paris,14(530), (2005).
- [69] : Edebali S., Pehlivan E., Chem Eng.J., 161(1), (2010).
- [70] : Tenorio J.A.S., Espinosa D.C.R., Was., Mana., 21 (2001).
- [71] : Olmez. T., Hazard. J. Mater., 162 (2) (2009).
- [72] : Eary L.E., Davis A., App. Geochem., 22(2926), (2007).
- [73] : Malik R., SRamteke D., Wate S.R., adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, waste management 27(1129), (2007).
- [74] : Hawari A.H., et Mulligan C.N., Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. Bioresource Technology, 97(692), (2006).
- [75] : Pagnanelli F., Trifoni M., Beolchini F., Esposito A., Toro L., et veglio F., Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems, Process Biochemistry, 37(115), (2001).
- [76] : Kaewsarn P., et Yu Q., Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga Padina sp. Environmental Pollution, 112(209), (2001).
- [77] : Hashim. M.A., et Chu K.H., Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. Chemical Engineering. J., 97(249), (2004).
- [78] : Vinodhini. V. et Das N., Relevant approach to assess the performance of sawdust as adsorbent of chromium (VI) ions from aqueous solutions. Int. J. Environ. Sci. Tech.,7 (85), (2010).

- [79] : hang B., Yu Y., Shukla A., Shukla S.S., et Dorris K. L., The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-re-moval of copper. *J. of Hazardous Materials*, 80(33), (2000).
- [80] : Hou X., Wang X., Gao and B., Yang J., Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres. *Carbohydrate Polymers.*,72(197), (2008).
- [81] : Fiol N., Poch J., et Villaescusa I., Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 16(1013), (2004).
- [82] : Ünsal A., Elif K., Sevilay T., et Zümriye A., Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium (VI) and Nickel (II) onto Dried Activated Sludge. *Chem. Eng. Comm*,191(276), (2004).
- [83] : Guesmia S., L'adsorption des colorations (Bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite. Mémoire de Mestre, Université Mohamed khider –Biskra, (2015).
- [84] : Bougdah N., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Aout 55-Skikda, (2007).
- [85] : Cardot C., Les traitements de l'eau : Procédés Physico-chimiques et Biologiques. Ed, Ellipses, Paris,26(320), (1999).
- [86] : Boulkrah H., Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorption, Mémoire de Magister, l'université du 20 aout 1955-Skikda, (2008).
- [87] : Edeline, F., « L'épuration physico - Chimique des eaux ». (Théorie et technologie, Ed. Cebedoc. SPRI). Liège,4(288), (1998).
- [88] : Daoud T., Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique –ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach –Alger, (2007).
- [89] : Chikhi K., Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah –Ouargla, (2013).

- [90] : Khalfaoui A., Etude Expérimentale de l'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri –Constantine, (2012).
- [91] : Nordine N., Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes Faculte des Sciences Exactes Sidi Bel Abbés, (2018).
- [92] : Stoeckli F, Lavanchy A. et Hugi-Cleary D. Dubinin's theory : a versatile tool in adsorption science, in "Fundamentals of Adsorption FOA6". F. Meunier.Ed, Elsevier Oxford, 6(237), (1998).
- [93] : Fripiat J, Chaussidon J et Jelli A. Chimie-Physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates. Ed., Masson et Cie, Paris.1(184), (1971).
- [94] : Lynch J., Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Ed Technip, France.4(489), (2001).
- [95] : Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., Fournet R., Cinétique et catalyse. Ed TEC et DOC, Lavoisier.2(666), (2011).
- [96] : Jardine P.M., Fendorf S.E., Mayes M.A., Larsen I.L., Brooks S.C., Bailey W.B., Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. Environmental Science and Technology,33(2939), (1999).
- [97] : Hlavackava P., Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de Doctorat, Lyon, France, (2005).
- [98] : Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, université de Strasbourg (2011).
- [99] : Benhamed I., Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. Thèse de doctorat, université de Toulouse (2015).
- [100] : Luo P., Zhao Y., Zhang B., Liu J., Yong, Liu J., Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. Water Research, 44(1489), (2010).

- [101] : Jiang M.Q., Wang Q.P., Jin X. Y., and Chen Z.I., Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *J. of Hazardous Materials*, 170(332), (2009).
- [102] : Guendouz S., Elimination du Cr(VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe. Thèse de Doctorat, Université de badji mokhtar-Annaba, (2016).
- [103] : Sun L.M. Meunier F., Adsorption Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur. (2003).
- [104] : Crittenden B. Thomas W.J., Adsorption Technology and Design, Butterworth-Heinemann, 76(931), (1998).
- [105] : Ait Maamar L, Choudar N., Elimination des ions de chrome(VI) par adsorption sur des microsphères préparées à base de PVC et imprégnées avec l'Aliquat-336. Mémoire de Master, Université A/Mira de Bejaia, (2011).
- [106] : Scheitzer P., Technique separation for chemical engineering, Ed. Mc Graw.Hill, New York, 204(153), (1979).
- [107] : Desjardins R., Le traitement des eaux. Ecole Polytechniques, Montréal, (1997).
- [108] : Weber Jr W.J. et Van Vliet In B. M., Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Punlishers, Inc., 2(417), (1980).
- [109] : limousin G., Charlet J.P. L., Szenknet S., Barthèse V et Krimissa M., Sorption isotherme : a reviews on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(294), (2007).
- [110] : Rorrer G, Huang F et Hussein M. A. Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from waste water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(2170), (1993).
- [111] : Zer O. ., Removal A. of Pb(II) ions from aqueous by sulphuric acid-treated wheat bran. *J. of Hazardous Materials.*, 141, (753), (2007).
- [112] : Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shyam S., Kenneth L et Dorris M., The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption-removal of copper. *J. of Hazardous Material*, 80(33), (2000).

- [113] : Attia A. A., Khedr S. A et Elkholy S. A. Adsorption of chromium ion (VI) By acid activated carbon. Brazilian. J. of Chemical Engineering.,27(183), (2010).
- [114] : Weber W. J., Mc Ginley P. M et Katz L. E. Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. Water Reseach, 25(499), (1991).
- [115] : Slejko E.L et Dekker M., Adsorption Technology : a step by step approach to process evaluation and application. Edited M. Dekker, New York, 32(875), (1985).
- [116] : Zhou M.L., Martin G., Taha S et Santanna F., Adsorption isotherm comparison and Modeling in liquid phase onto activated carbon. Wat. Res.,32 (1109), (1998).
- [117] : Langmuir. I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. of the American Chemical society, 40(1361), (1918).
- [118] : Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar ,24(1), (1898).
- [119] : McKay, G.Y-S. Ho, Pseudo-second order model for sorption processe. Process Biochem, 34(451), (1999).
- [120] : Chein, S.H. Clayton, W.R. Application of Elovich equation to the Kinetics of phosphate release and sorption in soils. J. Soil Science Society of America. 44(265), (1980).
- [121] : Weber, W.J. Morris, J.C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J Sanit Eng Div, Amer Soc Civ Eng. 89(31), (1963).
- [122] : Barceló, D. Petrovic, M. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment-Editorial, Anal Bioanal Chem,387(1379), (2007).
- [123] : Mersiowsky, I. Long-term fate of PVC products and their additives in landfills, Prog. Polym. Sci.,27(2227), (2002).
- [124] : Aziri S., Utilisation des déchets agro-industriels pour L'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (2018).
- [125] : Coulson. J.M, Richardson. J.F. Chemical Engineering, 2<sup>nd</sup>Ed,2(66), (1979).

- [126] : Townsend, R. P. Ion Exchange in Zeolites “, Introduction to Zeolite Science and Practice, van Bekkum, H., Flenigen, EM, Jansen, JC,58(359), (1991).
- [127] : Mampton, F. A. Mineralogy and geology of natural zeolities. Southern Printing Company, Blacksburg, VA,14(99), (1997).
- [128] : Bansal, R. C., Donnet, J. B., and Stoeckli, N. Active carbon Marcel Dekker Inc. New York.,11(482), (1988).
- [129] : Rodrigues-Reinoso, F. Introduction to Carbon Technologies. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Spain (Chapter2), (1997).
- [130] : Lienekugel-le-coq, D. Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), Thèse doctorat. Université Claude Bernard – Lyon, (2004).
- [131] : Rocher, V. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Phd thesis. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, (2008).
- [132] : Park, D., S.-R., Yun, Y.-S., and Park, J.M. Development of a new Cr(VI)- biosorbent from agricultural biowaste. Bioresour. Technol,99(8810), (2008).
- [133] : Chuah, T.G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., and Thomas Choong, S.Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal : an overview. Desalination, 175(305), (2005).
- [134] : Keränen, A.M.E., Eljamal, O., Jribi, S., and Matsunaga, N. Promoting nitrate reduction Kinetics by nanoscale zero valent iron in water via copper salt addition. Chem. Eng. J. 287(367), (2016).
- [135] : Lulu Z., 2016. Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Thèse de docteur, Université de Limoges, (2016).
- [136] : Hu, Q., Chen, N., Feng, C., Hu, W., Zhang, J., Liu, H., and He, Q. Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)-Al(III) complex : Kinetic, isotherme and regeneration studies. J. Taiwan Inst. Chem. Eng,69(2836), (2016).

- [137] : Iqbal, J., Wattoo, F.H., Wattoo, M.H.S., Malik, R., Tirmizi, S.A., Imran, M., and Ghangro, A.B. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. *Arab. J. Chem*, 4(389), (2011).
- [138] : Kahu, S.S., Shekhawat, A., Saravanan, D., and Jugade, R.M. Two fold modified chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents. *Carbohydr. Poly*,146(264), (2016).
- [139] : Liu, X., and Zhang, L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads : Adsorption Kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technol*, 277(112), (2015).
- [140] : Belaid DJ, Kasmi S., Préparation des matériaux biosorbants , caroube cultivée et sauvage. Application dans le traitement d'une solution aqueuse d'un colorant textile BC. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2017).
- [141] : Susan E. bailey, Trudy J. Olin, R., and Mark Bricka, D. Dean Adrian. A review of potentially low – cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 33(2469), (1999).
- [142] : Gregorio Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : A review. *Biores. Technol.*, 97(1061), (2005).
- [143] : Chandra Sekhar K., Subramania S., Modak J.M., Natarajan K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Int. J. Miner. Process.*, 53(107), (1998).
- [144] : Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores. Technolog.*, 97(104), (2006).
- [145] : Mortland M.M., Shaobai S., Boyd S., *Clays and Clay Minerals*, 34(581), (1986).
- [146] : Benbrahim F, Bellil H., Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution Aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchet agricole. Mémoire de fin d'étude, Université D<sup>r</sup>. Tahar Moulay Saida, (2019).
- [147] : Joseph O. Pignon M. H. Emmanuel E. Gourdon R. Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, (2007).

- [148] : Pignon-Metivier H. Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active couplage ultrafiltration - Adsorption, Nantes, Université de Nantes, (2001).
- [149] : Di Vittorio S.L., Dresselhaus M.S., Endo M., Issi J.-P., and Piraux L., Bayot V. The transport properties of activated carbon fibers. *J. Mater. Res.*, 64(778), (1991).
- [150] : Ryu S. K. Porosity of activated carbon fiber. *High Temperatures-High Pressures*, 22(345), (1990).
- [151] : Khotimchenko M., Kovalev V., Khotimchenko Y., Equilibrium studies of sorption of lead(II) ions by different pectin compounds. *J. of Hazardous Materials*.149(693), (2007).
- [152] : Kartel M. T., Kupchik L. A., Veisov B. K. Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions, *Chemosphere*, 38(2591), (1999).
- [153] : Tondi G., C.W. Oo, A. Pizzi, A., and Trosa, M. F. Thevenon, Metal adsorption of tannin based rigid foams. *Industrial Crops and Products*,29(336), (2009).
- [154] : Guo X., Zhang S., Shan X., Adsorption of metal ions on lignin, *J. of Hazardous Materials*,151(134), (2008).
- [155] : Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F.,and Toro, L., « Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling ». *Chemical Engineering Science*,58(4709), (2003).
- [156] : Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by olive stone waste. *Separation and Purification Technol*, 50(132), (2006).
- [157] : Yanru, X. Li., Zhaxian xuan, T., Liu, Y., Luo, F., « Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution ». *Separation and purification Technology*,317(512), (2006).
- [158] : Doyurum, S., Celik, A., « Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake ». *J. of Hazardous Materials*, 138(22), (2006).
- [159] : kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H., et Celik. A., Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource Technol*, 99(492), (2008).

[160] : Rajesh, N., Mishra, B. G., Pareek, P. K., « Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complexes on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite – silica gel) column ». *Spectrochimica Acta Part A*, 69(612), (2008).

[161] : Nuhoglu, Y., Malkoc, E., « The thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory ». *Bioresource Technology*, 100(2375), (2008).

[162] : Rauf Iftikhar, A., Nawaz Bhatti, H., Asif Hanif, M., Nadeem, R., « Kinetic and thermodynamic aspects of Cu (II) and Cr (III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass ». *J. of Hazardous Materials*, 161(941), (2008).

[163] : Teutli-Sequeira, A., Solache-Rios, M., Olguin, M.T., « Influence of Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> on the sorption behaviour of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material ». *Hydrometallurgy*, (2008).

[164] : Wang, X. S., Li, Z. Z., Sun, C., « A comparative study of removal of Cu (II) from aqueous solutions by locally low-cost materials : marine macroalgae and agricultural by-products ». *Desalination*, 235, (2009).

[165] : Rifaqat Ali Khan Rao, Moonis Ali Khan, « Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetic, thermodynamics and environmental effects ». *Physicochemical and Engineering Aspects*, 332(121), (2009).

[166] : Li, Q., Chai, L., Yang, Z., Wang, Q., « Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions ». *Applied surface science*, 255(3913), (2009).

[167] : Sengil, I. A., Ozacar, M., Turkmenler, H., « Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto volonia tannin resin ». *J. of Hazardous Materials*, 162(1046), (2009).

[168] : Baysal, Z., Cinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., Dogru, M., « Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass ». *J. of Hazardous Materials*, 161(829), (2009).



## **Résumé**

Le rejet de métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les solutions proposées pour la dépollution, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses. L'adsorption a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Car, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels. Cependant la performance et l'efficacité de cette technique dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité et sa régénération.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants économiques comme par exemple des matériaux naturels en quantité abondante ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature on trouve un certain nombre d'application de matériaux dans le traitement des eaux comme la sciure de bois, les céréales, les épis de maïs modifiés, pelures de fruits...etc. Ces matériaux sont constitués principalement de cellulose et de lignine.

**Mots clés :** Adsorption, Métaux lourds, Biosorbants, Cr(VI).

## **Summary**

The release of heavy metals into the environment poses major problems for ecosystems and human health. Among the solutions proposed for depollution, adsorption techniques seem particularly promising. The adsorption has shown great decontamination capabilities of wastewater, especially industrial. Because, it has proven to be very simple and effective for the elimination of certain heavy metals carried by certain industrial effluents. However, the performance and efficiency of this technique depend in a major way on the nature of the support used as adsorbent, particularly its cost, its availability and its regeneration.

In recent years, a great deal of research has been undertaken to develop new alternatives for the manufacture and use of economical adsorbents such as, for example, natural materials in abundant quantity or by-products or waste from industry which require little use. Transformation. In the literature we find a number of applications of materials in water treatment such as sawdust, cereals, modified corn cobs, fruit peels ... etc. These materials consist mainly of cellulose and lignin.

**Keywords:** Adsorption, Heavy metals, Biosorbents, Cr (VI).