

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire Génie des procédés

Mémoire
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des matériaux

Présenté par

M^{elle} Hammoum Yasmine

M^{elle} Hamdi Aida

Thème

**Étude du phénomène d'adsorption du chrome hexavalent Cr (VI) par le
charbon actif**

Soutenue le 30 /06 /2025

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
M ^{me} IKHLEF Tassadit	MCA	Université de Béjaia	Présidente
M ^{me} HAROUNE Salima	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
M ^r BEY Said	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
M ^{me} OUKHEMAMOU Salma	Doctorante	Université de Bejaia	Co-Encadrante

Année Universitaire : 2024/2025

REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier avant tout Allah le Tout-Puissant qui nous a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Ce mémoire n'aurait pas pu être réalisé sans la contribution de nombreuses personnes que nous tenons à remercier par ces quelques lignes.

Nos remerciements spéciaux vont à notre encadreur de mémoire, Mr. BEY SAID et M^{me}. belaid taous, pour ses conseils et son orientation étape par étape dans notre travail.

Un grand merci à notre co-encadrant Mlle S. OUKHEMAMOU, doctorante au LPMTSR, pour sa gentillesse et son aide.

Grand merci à l'ingénieur du laboratoire pédagogique Mme Fouzia MOKHTARI. Pour les informations utiles et un suivi approprié au laboratoire pédagogique.

Nous adressons nos remerciements aux membres du jury, M^{me} HAROUNE Salima et M^{me} IKHLEF Tassadit, d'avoir accepté de juger ce travail.

Dédicace

À celui qui m'a dit un jour que je suis la prune de ses yeux, et qui voyait dans mon plus simple succès la plus grande réalisation, à l'homme qui a fait de moi ce que je suis aujourd'hui car il est mon Père, celui dans les yeux duquel je vois la fierté de moi, mon modèle de respect et d'amour d'un père, de la compréhension et de la générosité. Grâce à toi j'ai appris à être la fille qui ne cesse pas de faire tout pour te rendre heureux et fier.

À celle dont ses paroles m'accompagnent depuis que j'étais petite, la première Femme Forte, courageuse qui a souffert sans nous laisser souffrir, celle qui m'a appris à être une fille forte et qui cherche toujours à achever ses objectifs à tout prix; celle qui m'a encouragé à poursuivre mes rêves même les obstacles semblaient insurmontables. Mon ange gardien ton amour et ta présence dans ma vie et le fait d'être ma Mère continueront d'éclairer mon chemin.

À mon premier ami d'enfance, mon épaule solide, celui qui m'a apporté le véritable sens de fraternité et les moments de bonheur, mes pensées les plus profondes s'adressent aussi à toi Mon frère Abdellah.

À mon chère petite frère Daoud

À mes très chères amis avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables : Hafida et baya

À mes cousins : Manel, Mely, Saloua, Yasmine, Sisa ,Cylia et Nina

À ma binôme et copine Yasmine

A mon port d'attache, avec amour

A mes nouvelles amitiés du master, qui ont trouver une place dans mon cœur : Rima, Asma,

Yousra ,Wissam, Céline,Lydia , Maria

Enfin, je dédie ce travail à tous mes collègues et mes amis de la promotion 2025 Génie des matériaux

ADA

Dédicace

Avant tous, j'oriente toutes mes remerciements à mon «Dieu » pour toutes les voire qu'il me donne dans
ma vie.

Ce mémoire est dédié ;

À celui qui m'a montré la voie, en m'enseignant que la volonté forge les grands hommes et les grandes
femmes. **«À Mon Père »** que la miséricorde de Dieu soit sur lui et qu'il l'accueille dans Son vaste
paradis. Ton absence laisse un vide immense, mais ton amour continue de m'accompagner chaque jour. Je
te dédie ce travail avec tout mon cœur et une profonde gratitude.

Celle qui a attendu avec patience le fruit de sa bonne éducation **«Ma Mère »**;

Je te remercie du fond du cœur pour tout ce que tu as fait pour moi.

A mon bras droit «Fatsah » Merci d'avoir été à mes côtés avec ton amour, ta patience et ton soutien sans
faillir. Ton écoute, tes encouragements et ta présence m'ont porté(e) tout au long de ce parcours.

Mon frère : Sidali ; **Mes Sœurs** : Rima ; Nabila.

Ainsi qu'à toute la famille Hammoum, Merci pour votre présence et votre soutien.

A ma meilleure amie : Ibtissam

A mes cousins : Asma , Khadija , Meriem, Romaissa, Imen, Kenza

A ma binôme et copine Aida

A mes nouvelles amitiés du master, qui ont trouvé une place dans mon cœur: Rima, Asma, ;Yousra
Wissam. Céline Lydia, Maria

Enfin, je dédie ce travail à tous mes collègues et mes amis de la promotion **2025** Génie des matériaux

Yasmine

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités sur le phénomène d'adsorption et le charbon actif

I.1.Introduction	3
I.2. Définition de l'adsorption	3
I.3. Type d'adsorption	3
I.4. Comparaison entre les deux types	4
I.5. Mécanismes d'adsorption	5
I.6. Paramètre influençant l'équilibre d'adsorption	6
I.6.1. Nature d'adsorbant	6
I.6.2. La température	6
I.6.3. Potentiel d'hydrogène (pH).....	7
I.6.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	7
I.6.5. Concentration initiale de la solution de l'adsorbat	7
I.6.6. Influence de la masse de l'adsorbant.....	7
I.6.7. Influence de l'agitation.....	7
I.7. Isotherme d'adsorption.....	8
I.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.....	9
I.8.1. Modèle de Freundlich.....	9
I.8.2. Modèle de Langmuir.....	9
I.8.3. Modèle de Temkin.....	10
I.9. Cinétique d'adsorption.....	11
I.10. Thermodynamique D'adsorption	12
I.11. Les Adsorbants	13
I.11.1. Les zéolites	14
I.11.2. Gels de silice.....	14

I.11.3. Les résines commerciales organiques	14
I.11.4. Charbons actifs	14
I.12. Généralité de charbon actif.....	15
I.13. Définition du charbon actif.....	15
I.14. Origine des charbons actifs.....	15
I.15. Différentes formes du charbon actif.....	16
I.15.1. Charbon actif granulaire.....	16
I.15.2. Charbon actif en poudre.....	17
I.15.3. Le charbon actif extrudé.....	17
I.16. Préparation du charbon actif.....	17
I.16.1. Déshydratation.....	17
I.16.2. La carbonisation.....	18
I.16.3. L'activation.....	18
I.17. Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des charbons actifs.....	18
I.17.1. Structure.....	18
I.17.2. Texture	19
I.17.3. Surface spécifique	19
I.18. Domaines d'utilisation du charbon actif.....	20
I.19. La Régénération des charbons actifs.....	20

Chapitre II : Généralités sur Les métaux lourds et le chrome

II.1 Introduction.....	22
II.1.2. Définition.....	22
II.1.2 Source des métaux lourds	23
II.1.2.1 Source naturelle	23
II.1.2.2 Source anthropique	24
II.1.3. Classification des métaux lourds	24
II.1.3.1 Les métaux essentiels	24
II.1.3.2 Les métaux non essentiels ou toxiques	24
II.1.4. Effets des métaux lourds.....	25
II.1.4.1. Effet sur l'environnement.....	26
II.1.4.2. Effet sur l'homme	26
II.1.4.3. Effet sur le milieu aquatique	26

II.1.5. Toxicité des métaux lourds et choix des métaux à étudier.....	26
II.2 Généralité sur Le chrome	27
II.2.1. Définition.....	27
II.2.2. Origine du chrome.....	28
II.2.3. Types de chrome	28
II.2.3.1. Chrome trivalent Cr (III)	28
II.2.3.2. Chrome hexavalent Cr (VI)	28
II.2.4. Existence du chrome dans la nature.....	29
II.2.4.1. Dans le sol.....	29
II.2.4.2. Dans les eaux.....	29
II.2.4.3. Dans l'atmosphère.....	29
II.2.5. Impact du chrome sur la santé.....	30
II.2.6. Impact sur l'environnement.....	30
II.2.7. Toxicité Du chrome.....	30
II.2.8. Les procédés d'élimination du chrome (VI)	31

Chapitre III :Matériels et méthode

III.1. Introduction	32
III.2. Produits utilisés	32
III.3. Matériel utilisé	33
III.4. Charbon actif utilisé	33
III.5. Préparation des solutions.....	34
III.5.1. Préparation de la solution mère de Cr(VI).....	34
III.5.2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage.....	34
III.6. Méthode de dosage du Cr(VI).....	36
III.7. Procédure expérimentale du processus d'adsorption.....	36
III.8. Technique d'analyses	37
III.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible	37
III.9. Technique de caractérisation.....	39
III.9.1. La spectroscopie Infrarouge	39
III.9.2. Détermination du pH au point de charge nulle (pH _{pzc})	40

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	41
IV.2. Caractérisation du charbon actif (CA)	42
IV.2.1. pH du point de charge zéro (pH _{pzc})	42
IV.2.2. Spectre IR - TF du charbon actif.....	44

IV.3. Étude de l'effet des différents paramètres d'adsorption.....	44
IV.3.1. Effet du pH	45
IV.3.2. Effet de Temps de contact	47
IV.3.3. Effet de la masse.....	48
IV.3.4. Effet de la Température	49
IV.3.5. Effet de concentration du chrome (VI)	51
IV.4. Estimations des paramètres thermodynamiques.....	53
IV.5. Isotherme d'adsorption	54
IV.5.1. Type d'isotherme adsorption.....	54
IV.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	55
IV.5.2.1. Modèle de Langmuir.....	55
IV.5.2.2. Modèle de Freundlich	55
IV.6. Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption.....	57
IV.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)	57
IV.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO).....	57
Conclusion Générale	59

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation du phénomène d'adsorption sur la surface d'un adsorbant	3
Figure I.2 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.....	4
Figure I.3: Le mécanisme d'adsorption	5
Figure I.4 : Classification des types d'isothermes d'adsorption selon Gilles et al 1960	8
Figure I.5 : La forme de charbon actif granulaire.....	16
Figure I.6 : Structure de charbon actif en poudre.....	17
Figure I.7 : Structure de charbon actif extrudé.....	17
Figure I.8: Structure chimique du charbon actif (a) et représentation de sa structure poreuse (b).....	18
Figure I.9 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif	19
Figure II.1: Classification périodique des métaux lourds.....	23
Figure II.2: Sources des pollutions par les métaux lourds dans l'environnement.....	23
Figure II.3: Les différentes structures du chrome hexavalent.....	23
Figure III.1: Charbon actif commercial utilisé.....	33
Figure III.2: Préparation de la solution mère de Cr (VI).....	34
Figure III.3: Les échantillons de la courbe d'étalonnage	35
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage.....	35
Figure III.5 : Montage d'adsorption en mode batch.....	37
Figure III.6 : La loi Beer –Lambert.....	38
Figure III.7 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer l'absorbance.....	38
Figure III.8: Spectrophotomètre a transformée de Fourier (IR TF) de modèle (SHIMADZU IRAFFINITY)	39
Figure IV.1: Spectre IR-TF de charbon actif.....	44
FigureIV.2: Variation du rendement d'adsorption du chrome en fonction du temps à différents pHi. [Cr(VI)=10ppm ; w=200tr/min ; m=0,1g et t=180min.....	45
Figure IV.3: Variation du rendement d'adsorption en fonction de pHi.....	46

Liste des figures

Figure IV.4: Effet de temps de contact de l'adsorption du chrome (VI).....	47
FigureIV.5: Variation du rendement d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. $pH_i=2$; $[Cr(VI)]=50ppm$; $w=250tr/min$ et $t=300min$	48
Figure IV.6: Effet de la masse de charbon actif commercial sur le rendement d'élimination du chrome (VI) en solution aqueuse.....	49
FigureIV.7: Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes températures.....	50
Figure IV.8: Effet de la température sur le taux d'élimination du Cr(VI) par le charbon actif commercial.....	50
Figure IV.9: Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes concentrations.....	52
Figure IV.10: Influence de la concentration initiale du chrome hexavalent sur le pourcentage d'adsorption	52
Figure IV.11 : Evolution du logarithme du coefficient de distribution en fonction de l'inverse de la température.....	53
Figure IV.12: Isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif.....	54
Figure IV.13: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	55
Figure IV.14 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich	56
Figure IV.15 : Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre.....	57
Figure IV.16 : Représentation graphique d'une cinétique du pseudo second ordre.....	58

Liste des tableau

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principale différence entre les deux types d'adsorption.....	5
Tableau II.1 : flux des métaux lourds sur l'environnementt.....	24
Tableau II.2: présente les diverses catégories de métaux	25
Tableau II.3 : Principaux effets des métaux lourds	27
Tableau II.4: Propriétés physiques et chimiques du chrome	27
Tableau III.1 : Propriétés des produits utilisés.....	32
Tableau IV.1: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du Cr(VI) par le CA.....	54
Tableau IV.2: Paramètre caractérisant les modèles d'isotherme d'adsorption étudiés	56
Tableau IV.3: Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre.....	58

Liste des abréviations

Liste des abréviations

CA : Charbon actif.

Cr (III) : Chrome trivalent.

Cr (VI) : Chrome hexavalent.

Ppm : parties par million mg/L.

PZC : point zéro charge.

UV: Ultraviolet- visible.

Introduction

Générale

Introduction générale

La protection et la préservation de l'environnement sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'être humain sur la planète. Actuellement, l'humanité se trouve devant une croissance alarmante de la pollution du milieu naturel par des matières organiques ou inorganiques diverses : des pesticides, des détergents, des métaux lourds et autres substances toxiques...Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées des industries sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur.

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet des métaux lourds suscite une attention particulière en raison de leur persistance dans l'environnement. Contrairement à d'autres polluants, les métaux lourds ne peuvent être ni réduits ni éliminés, mais uniquement transformés. Certains d'entre eux forment des composés extrêmement stables, capables de s'accumuler dans la chaîne trophique, ce qui entraîne des risques majeurs pour la santé publique [1].

Face aux conséquences graves de la contamination des eaux par les métaux lourds, il devient crucial de développer des stratégies de traitement des eaux usées à la fois simples, économiques et adaptées aux pays en développement. En raison de l'urbanisation croissante et de l'industrialisation rapide, il est impératif de mettre en œuvre des méthodes efficaces d'élimination de ces polluants afin de protéger les ressources hydriques existantes.

En tant que l'un des contaminants les plus courants, les ions de chrome occupent une place particulière en raison de leurs divers états d'oxydation, lesquels influencent fortement leur toxicité. Sous sa forme trivalente, le chrome (Cr(III)) est considéré comme un oligoélément essentiel à l'organisme [2]. Il est naturellement présent dans l'environnement et se retrouve dans l'alimentation. En revanche, le chrome hexavalent (Cr(VI)) constitue la forme la plus toxique du chrome. En raison de sa grande solubilité dans l'eau, il présente une mobilité élevée dans les écosystèmes, ce qui accentue son potentiel de contamination.

Compte tenu de sa toxicité aiguë et de ses effets cancérogènes, le Cr(VI) représente une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine. Une exposition répétée ou prolongée à ce composé peut entraîner de graves effets sanitaires, notamment des lésions hépatiques, des

Introduction

troubles gastro-intestinaux (tels que diarrhées et ulcères), ainsi que des irritations cutanées et oculaires [3, 4].

Face à cette problématique, plusieurs techniques de traitement ont été développées afin d'éliminer les ions métalliques des eaux usées. Parmi celles-ci, l'adsorption s'est imposée comme une méthode simple, efficace et peu coûteuse, offrant de bonnes performances, notamment lorsqu'elle est mise en œuvre avec des adsorbants à haut pouvoir de rétention comme le charbon actif. Ce dernier, largement utilisé pour ses propriétés physico-chimiques remarquables (grande surface spécifique, porosité élevée, stabilité chimique), constitue une solution prometteuse pour l'élimination du Cr(VI) en solution aqueuse [5].

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail est d'étudier l'élimination du chrome hexavalent [Cr(VI)] en utilisant un charbon actif commercial comme adsorbant. Afin d'optimiser le processus d'adsorption, plusieurs paramètres influents ont été examinés, notamment la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale en Cr(VI) ainsi que la température.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les métaux lourds, en mettant l'accent sur le chrome, ses propriétés, ses sources de pollution et ses effets toxicologiques. Le deuxième chapitre traite des principes fondamentaux de l'adsorption, des différents types d'adsorbants, ainsi que des modèles utilisés pour décrire ce phénomène. Le troisième chapitre présente le matériel utilisé, les techniques de préparation et les méthodes expérimentales adoptées. Enfin, le quatrième chapitre expose et discute les résultats expérimentaux obtenus, en analysant l'influence des paramètres étudiés et en interprétant les données à l'aide des modèles cinétiques, isothermes et thermodynamiques.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude et propose des perspectives pour de futures recherches dans le domaine de l'adsorption du chrome.

Chapitre I

Généralités Sur Le Phénomène D'adsorption Et le Charbon Active

I. Généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction

L'adsorption constitue un phénomène physico-chimique essentiel pour le traitement des eaux, particulièrement adapté à l'élimination d'une vaste gamme de composés toxiques présents dans notre environnement [6]. Il s'agit d'un processus de surface, qu'il convient de différencier de l'absorption, qui se déroule en profondeur [7].

Le terme "adsorption" a été introduit par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour décrire un phénomène d'absorption qui se limite à la surface du solide, sans pénétration en profondeur. Ce phénomène est parfois désigné sous le terme de sorption [6]. L'adsorption joue un rôle fondamental dans le déroulement de nombreuses réactions chimiques et revêt une grande importance dans l'industrie. Parmi ses diverses applications, la purification des liquides mérite une mention particulière. Par exemple, le traitement de l'eau potable fait souvent appel à des lits de charbon actif granulaire pour éliminer les goûts et les odeurs résiduels. De plus, l'adsorption est utilisée pour éliminer les polluants présents dans les eaux industrielles et alimentaires [8].

I.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé physico-chimique par lequel des molécules d'un fluide, qu'il soit gazeux ou liquide (appelées adsorbats), se fixent à la surface d'un solide, nommé adsorbant. Cette surface englobe non seulement les zones externes du matériau, mais également les surfaces internes générées par la présence de pores et de cavités dans sa structure. Cette particularité confère à l'adsorbant une grande surface spécifique, essentielle à l'efficacité du processus d'adsorption [9].

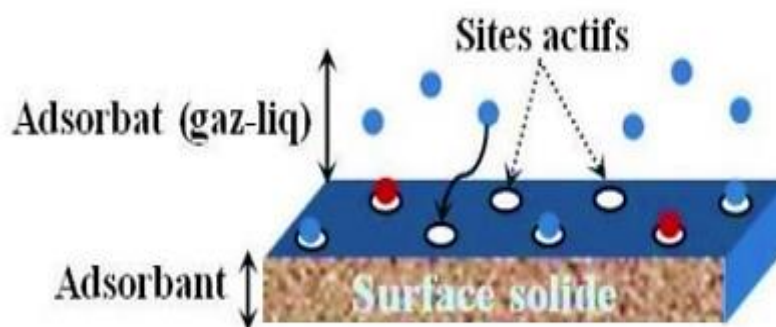


Figure I.1 : Représentation du phénomène d'adsorption sur la surface d'un adsorbant [10]

I.3. Type d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.3.1. Adsorption chimique (chimisorption) : Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une mono-couche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [11]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [12, 13]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.

I.3.2. Adsorption physique (physisorption): Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 10Kcal/mole [12, 13]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Vander-Waals [14,15]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

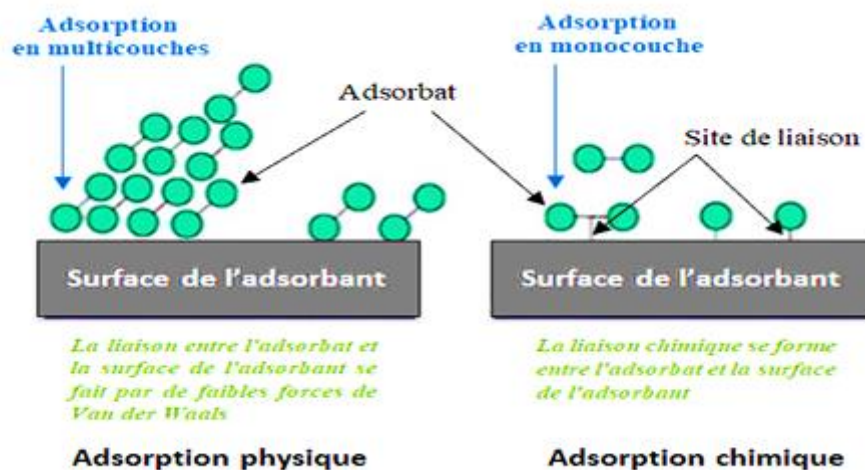


Figure I.2 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique

I.4. Comparaison entre les deux types d'adsorption

Le tableau I.1 présente les principaux critères permettant de distinguer l'adsorption physique (physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption). Ces deux types d'adsorption diffèrent notamment par la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, l'énergie mise en jeu, la réversibilité du processus ainsi que les conditions opératoires requises.

Tableau I.1: principale différence entre les deux types d'adsorption [16]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal/mole	Supérieure à 20Kcal/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.5. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. La figure I.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Le mécanisme d'adsorption compte quatre étapes [17].

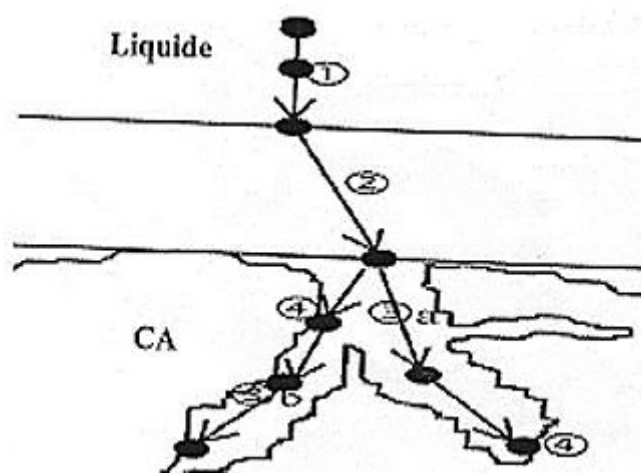


Figure I.3: Le mécanisme d'adsorption [18]

- **Première étape (1):** le transport de la molécule présente dans la phase gazeuse ou liquide jusqu'à l'interface adsorbant/solution (la couche limite), c'est la diffusion extragranulaire.
- **Deuxième étape (2) :** le transport de l'espèce dans la couche limite située à proximité du substrat, c'est la diffusion externe.
- **Troisième étape (3) :** la diffusion de la molécule à l'intérieur des pores, c'est la diffusion interne ou poreuse.
- **Quatrième étape (4) :** l'adsorption de la molécule à la surface interne de l'adsorbant par l'intermédiaire d'interactions physicochimiques.

I .6. Paramètres influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont voici les principaux :

I.6.1. Nature d'adsorbant : Les matériaux adsorbants sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques. La capacité d'adsorption dépend largement des propriétés de l'adsorbant. Les principales caractéristiques de l'adsorbant sont les suivantes [19- 20] :

- ✓ **Surface spécifique :** constitue la surface disponible pour les espèces adsorbées. Les adsorbants courants ont de grandes surfaces spécifiques, supérieures à 500 m²/g, et se caractérisent par une très forte microporosité ;
- ✓ **Propriétés physicochimiques de la surface** (présence de groupements ionisables, de groupements fonctionnels réactifs, etc..) vont moduler la nature de la liaison adsorbant/adsorbat ;
- ✓ **La taille et la forme des particules :** des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant ;
- ✓ **La densité des particules :** qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption ;
- ✓ **La dureté et la résistance des particules :** elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

I.6.2. La température : L'adsorption dépend de la nature des substances (adsorbants et adsorbats), elle peut dégager ou absorber de la chaleur, la physisorption est souvent exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à basse température. Alors que La chimisorption demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [21].

I.6.3. Potentiel d'hydrogène (pH) : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements, donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Chaque adsorbat à un pH spécifique [22].

I.6.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption : Le temps de contact est un paramètre majeur sur le rendement d'adsorption et l'équilibre d'adsorption (adsorbat-adsorbant). Ce facteur nous renseigne sur la vitesse d'adsorption et le temps de saturation (adsorption maximal), c'est à dire l'occupation de tous les sites actifs au sein de l'adsorbant par les molécules de l'adsorbat.

I.6.5. Concentration initiale de la solution de l'adsorbat : La concentration initiale de la solution peut fournir une force motrice importante pour monter la résistance de transfert de masse entre les phases aqueuse et solide [23].

I.6.6. Influence de la masse de l'adsorbant : Dans le processus d'adsorption, la quantité d'adsorbant constitue un élément essentiel pour l'optimisation de la quantité de charbon actif employée [24].

I.6.7. Influence de l'agitation : La vitesse d'agitation joue un rôle très important pendant l'adsorption. Les expériences montrent que l'intensité de l'agitation a une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [25].

I.7. Isotherme 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. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures.

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs ont permis à Gilles et al. (1960) de présenter quatre classes (figure I.4) nommées par convention S, L, H et C [26].

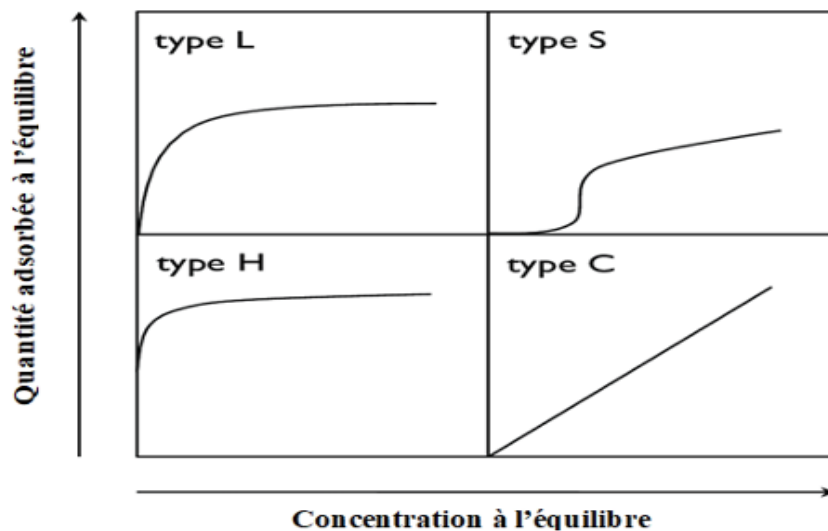


Figure I.4 : Classification des types d'isothermes d'adsorption selon Gilles et al 1960 [26]

- **Isotherme de type S :** Les courbes de type S sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement [27].
- **Isotherme de type L :** Les isothermes de type L, également connues sous le nom d'isothermes de Langmuir, sont les plus couramment observées. Elles se distinguent par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. À mesure que le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente, l'élimination du soluté devient de plus en plus complexe. Cette isotherme indique que l'adsorption des molécules de soluté se produit principalement à la surface de l'adsorbant, et que la compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour occuper les sites d'adsorption est relativement faible [27, 28].
- **Isotherme de type H :** Les isothermes de type H (high affinity) sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L [29, 30].
- **Isotherme de type C :** La répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon très égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant [31].

I.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Plusieurs approches ont été développées pour modéliser les isothermes d'adsorption en phase aqueuse. On peut citer, les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin qui sont les plus utilisés.

I.8.1. Modèle de Freundlich

L'approche de Freundlich est utilisée dans le cas d'une adsorption multicouche sur des sites hétérogènes caractérisés par une énergie d'interaction variable. Ce modèle explique que les molécules s'adsorbent d'abord sur les sites de liaison les plus forts et ensuite une baisse exponentielle de l'énergie se produit à la fin du processus.

Ce modèle établit une relation entre la quantité de l'espèce adsorbée et la quantité de celle-ci présente à l'équilibre dans le milieu concerné. Son équation repose sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption et s'exprime par la relation [32] :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.1)$$

Sa forme linéaire est :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.2)$$

Avec

q_e : Quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

C_e : Concentration dans la solution en équilibre (mg.L⁻¹).

K_F : La constante relative à la capacité d'adsorption de l'adsorbant ((mg/g)/(mg/L)^{1/n})

1/n : Paramètre lié à l'intensité d'adsorption indiquant aussi la variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

Selon la théorie de Freundlich, l'isotherme d'adsorption devient linéaire lorsque $n = 1$, favorable lorsque $1/n < 1$, et défavorable lorsque $1/n > 1$.

I. 8.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle développé en 1918, est à l'origine d'une approche cinétique qui suppose que la vitesse de désorption est égale à celle d'adsorption et que l'adsorption s'est effectuée sur des sites de surface en formant une monocouche. Les hypothèses de ce modèle sont :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes du point de vue énergétique ;
- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule et une seule couche de molécules peut se former ;

- Les sites ont la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant la formation de la monocouche.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante [33] :

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

Avec

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹).

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m \times C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.4)$$

q_m et K_L sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un terme sans dimension appelé paramètre d'équilibre R_L (dit aussi facteur de séparation), défini par :

Le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_e} \quad (I.5)$$

L'équilibre est dit :

- Favorable : $0 < R_L < 1$
- Défavorable : $R_L > 1$
- Linéaire : $R_L = 1$
- Irréversible : $R_L = 0$

I.8.3. Modèle de Temkin

Slyng et Frumkin ont avancé l'idée que la diminution de la chaleur d'adsorption en fonction de l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas de nature logarithmique, comme le suggère l'équation de Freundlich, mais plutôt linéaire. Cette hypothèse apparaît pertinente pour de nombreux systèmes, en particulier à des taux de recouvrement faibles à moyens. Cette linéarité peut être attribuée à plusieurs facteurs :

- ✓ La répulsion entre les molécules adsorbées sur une surface uniforme.

✓ L'hétérogénéité de la surface [34].

Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant Q_e en fonction de $\ln C_e$ selon l'expression suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta H} \right) \times \ln(K_T \times C_e) \quad (I.6)$$

Ou sous la forme linéaire:

$$q_e = \left(\frac{RT \times q_m}{\Delta H} \right) \ln K_T + \left(\frac{RT \times q_m}{\Delta H} \right) \ln C_e \quad (I.7)$$

Avec

$R = 8,314 \text{ J/mole. K}$;

T : Température absolue (en K) ;

ΔH : Variation d'énergie d'adsorption (en J/mole);

K_T : Constante de Temkin (en L/mg).

Ce tracé permet de déterminer la pente $\frac{RT \times q_m}{\Delta H}$, puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔH [35, 36].

I.9. Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques permettent de déterminer la quantité adsorbée et le temps à la saturation. Ils révèlent le type de processus d'adsorption et les étapes de contrôle de celui-ci. Les approches cinétiques couramment utilisés sont les cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire. [37, 38].

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante [39, 40] :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (I.8)$$

Où :

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g ;

C_0 : la concentration initiale du polluant en mg/L ;

C_e : la concentration du polluant à l'équilibre en mg/L ;

V : le volume de la solution du polluant en L ;

m : la masse d'adsorbant utilisée en gramme.

I.9.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Ce modèle postule que la vitesse d'adsorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité d'adsorbant à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant, exprimée en mg d'adsorbat /g d'adsorbant. Cette relation est décrite par l'équation de Sven Lagergren [41] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (I. 9)$$

Où K_1 est la constante de vitesse de pseudo premier ordre en min^{-1} .

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction :

$$\ln(q_e - q_t) = -K_1 \times t + \ln q_e \quad (I. 10)$$

Où $(-K_1)$ et $\ln(q_e)$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

I.9.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle décrit le processus de sorption comme étant contrôlé par la chimisorption impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le soluté et l'absorbant. Il suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbat sur deux sites actifs sur la surface de l'adsorbant. La vitesse de réaction de pseudo-seconde-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre [37].

Le modèle pseudo-second ordre est représenté par l'équation de Ho et McKay [43, 44] :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (I. 11)$$

Où K_2 est la constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre (g/mg.min) et t est le temps (min).

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenus grâce à la représentation graphique de t/q_t en fonction de t où $1/q_e$ et $1/(K_2 \cdot q_e^2)$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

I.10. Thermodynamique D'adsorption

La thermodynamique de l'adsorption permet de quantifier les variations de l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), de l'enthalpie standard (ΔH°) et de l'entropie standard (ΔS°) tout au long du processus d'adsorption. Grâce à ces paramètres, il est possible d'évaluer si l'adsorption est

favorable, spontanée, endothermique ou exothermique. Ces mesures fournissent également des informations sur le désordre à l'interface solide-liquide pendant l'adsorption, ainsi que sur la réversibilité de ce processus [45]. De plus, elles permettent de déterminer la nature de l'adsorption, qu'il s'agisse de physisorption ou de chimisorption [46]. Ainsi, l'évaluation des paramètres thermodynamiques de l'adsorption est essentielle.

L'énergie libre de Gibbs est calculée à partir de l'équation de Gibbs [47], comme indiqué dans l'équation (1).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (I.12)$$

Par ailleurs, l'énergie libre de Gibbs est généralement constituée de deux grandeurs thermodynamiques, à savoir l'enthalpie et l'entropie, comme le montre l'équation (I.13).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I.13)$$

Il est possible de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'adsorption à partir de l'équation (I.14), qui illustre la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (I.14)$$

Les notations sont les suivantes :

ΔG° : Variation de l'énergie libre de Gibbs standard (kJ/mole)

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard (kJ/mole)

ΔS° : Variation de l'entropie standard (kJ/mole.K)

K_d : Coefficient de partage de l'adsorbat entre la solution et l'adsorbant

T : Température absolue (K)

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

I.11. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2nm et 50nm (selon la classification de l'IUPAC). 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 aluminés activés.

I.11.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux cristallins d'aluminosilicate avec une structure tridimensionnelle infinie et des cations échangeables (alcalins ou alcalino-terreux). Leur surface spécifique est inférieure à celle des charbons actifs (environ 900m²/g). Disponibles sous forme de poudre, granulés ou extrudés, elles sont appelées tamis moléculaires en raison de la taille de leurs pores, adaptée à celle des molécules.

Grâce à un chauffage doux, elles peuvent perdre progressivement leur eau de cristallisation sans altérer leur structure, devenant ainsi spongieuses et hautement adsorbants. Il existe aussi des zéolithes synthétiques avec d'excellentes capacités d'adsorption [48].

I.11.2. Gels de silice

Les gels de silice sont des adsorbants synthétiques hautement hydrophiles, présentant une porosité contrôlée et une surface spécifique de 300 à 800m²/g. Ils sont obtenus par précipitation de la silice via la réaction entre une solution de silicate de sodium et un acide minéral (ex. acide sulfurique ou chlorhydrique), suivie d'un rinçage, d'une déshydratation et d'une activation. Leur structure poreuse résulte de l'agglomération de microparticules sphériques de 2 à 20nm. Grâce à leurs groupements hydroxyles, ils possèdent une surface polaire, favorisant l'adsorption des molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les gels de silice sont principalement utilisés pour le séchage, l'extraction des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [49].

I.11.3. Les résines commerciales organiques

Les résines sont des substances capables d'interagir efficacement tant avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules aromatiques polycycliques, tout en présentant une excellente sélectivité [50].

I.11.4. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur.

I.12. Généralités sur les charbons actifs

C'est en allumant son premier feu que l'homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus-Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable. L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au début du XXème siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre [51].

L'identification et la suppression des polluants environnementaux suscitent l'intérêt de nombreux chercheurs issus de diverses disciplines. Pour ces raisons, l'adsorption sur charbon actif est fréquemment employée, en particulier pour l'élimination de substances toxiques, de micropolluants ou d'inorganiques de l'eau, la décoloration des huiles végétales et la purification de divers produits [52].

On peut produire du charbon actif à partir de tout matériau riche en carbone et pauvre en matières inorganiques [53]. Le charbon actif est produit à partir de matières premières d'origine organique, végétale ou minérale telles que : le bois, la tourbe, la noix de coco, les noyaux de dattes..., On utilise les résidus agricoles comme matériaux de base pour la fabrication du charbon actif [52]. L'idée est de construire une structure à la fois rigide et poreuse [54].

I.12.1. Définition de charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Le charbon actif est un matériau principalement constitué de substance carbonée dotée d'une structure poreuse. Il est constitué d'une structure non cristalline dominée par des atomes de carbone, généralement produite suite à une phase de carbonisation à haute température. Cette composition lui permet de posséder une surface spécifique très étendue, lui conférant ainsi un pouvoir d'adsorption important [55, 56].

On peut le produire à partir d'une multitude de matériaux riches en carbone organique, qu'ils soient d'origine animale, végétale, minérale, du bois ou encore du cacao. L'idée est de concevoir une structure à la fois rigide et poreuse.

I.12. 2. Origine des charbons actifs

La production de charbon actif implique la détermination et le choix du matériau initial. On peut obtenir ce dernier à partir de plusieurs matériaux qui contiennent du carbone :

- **Origine végétale** : On trouve une diversité de produits végétaux dans le processus de synthèse de principes actifs sous diverses formes [52] : les bois; noyaux de jujubes;

coquilles d'arachide, bagasse, le bambou, les tiges de coton; les écorces d'orange; le grignons d'olives et marc de café.

- **Origine animale** : Obtenu à partir des animaux, mais également de leur sang et de leur chair.
- **Origine minérale** : Les charbons activés sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, les résidus de pétrole, coke) ou la tourbe.

I.12.3. Différentes formes du charbon actif

Il existe trois formes principales de charbon actif : charbon actif granulaire, charbon actif en poudre et charbon actif extrudé.

I.12.3.1. Charbon actif granulaire

Les charbons actifs en grains sont constitués de particules dont la taille est généralement supérieure à 1mm. De ce fait, leur surface externe est relativement réduite par rapport à celle des charbons actifs en poudre. Cette particularité rend les phénomènes de diffusion intraporeuse particulièrement déterminants dans le processus d'adsorption. Par conséquent, la cinétique d'adsorption est notablement plus lente que celle observée avec les charbons actifs en poudre, dont la finesse favorise une interaction plus rapide avec les adsorbats. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Figure I.5 : La forme de charbon actif granulaire

I.12.3.2. Charbon actif en poudre

Les charbons actifs, sous forme de poudre, sont les premiers types dont la granulométrie est inférieure à 100µm et sert souvent à traiter les effluents liquides. En revanche, il est difficile de traiter et de récupérer ce qui pose des problèmes de régénération. Beaucoup de domaines utilisent le CAP comme l'industrie agroalimentaire pour la décoloration des huiles, les sucres.



Figure I.6 : Structure de charbon actif en poudre.

I.12.3.3. Le charbon actif extrudé

Les charbons actifs extrudés présentent des formes cylindriques avec des diamètres allant de 0,8 à 5mm. Les charbons actifs extrudés sont principalement utilisés pour des applications en phase gazeuse à cause de ses faibles pertes de charge. Ils peuvent également se présenter sous forme de fibres (précurseurs à base de fibres végétales ou synthétiques) ou sous forme de tissu (dans ce cas, les précurseurs sont des matériaux textiles).



Figure I.7 : Structure de charbon actif extrudé.

I.12.4. Préparation du charbon actif

I.12.4.1. Déshydratation

La déshydratation correspond à l'étape où l'on cherche à éliminer l'humidité présente dans les matières carbonatées. Cette opération est essentielle pour garantir une bonne conservation des matériaux avant de les soumettre au traitement thermique ultérieurs. En pratique, cette étape se déroule généralement à des températures comprises entre 100 et 170°C [57].

I.12.4.2. Carbonisation

Le but de ce processus est la décomposition thermique du matériau pour obtenir un solide amorphe riche en carbone ou un matériau en carbone avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât en éliminant les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) et en perdant les substances chimiques volatiles. A ce stade, le matériau présente une surface spécifique relativement faible, de l'ordre de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [57].

I.12.4.3. Activation

L'activation, telle que décrite, est l'étape qui développe le système de pores et augmente par conséquent la surface spécifique de la substance carbonatée et l'activité du charbon, donc du produit, en fonction de la nature de la substance carbonatée initiale, des conditions d'activation et de la nature de l'agent activateur utilisé [57].

I.12.5. Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des charbons actifs

En raison de ses sources et de ses méthodes de production variées, le charbon actif est reconnu comme un matériau ayant une structure et une composition hétérogènes. Différentes méthodes d'analyse ont été élaborées pour préciser ses caractéristiques.

I.12.5.1. Structure

Depuis longtemps, la structure atomique du charbon actif est un sujet de recherche [58,59]. C'est précisément ce que cette structure illustre dans la (figure I.7) Effectivement, grâce à des études de microscopie électronique en haute résolution, nous avons pu obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial [60]. Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés.

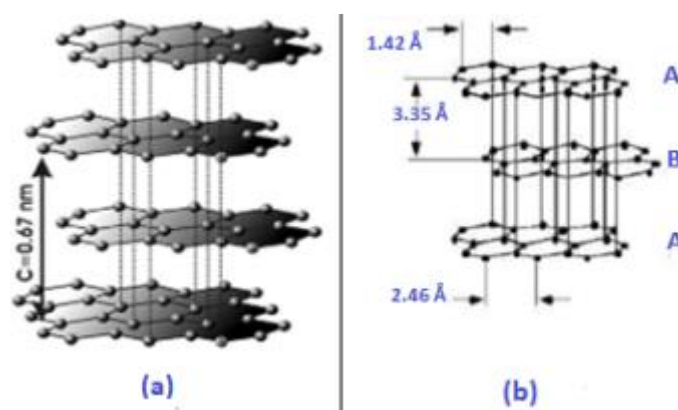


Figure I.8: Structure chimique du charbon actif (a) et représentation de sa structure poreuse (b) [61].

Ainsi, la structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des polycycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux, comparable à du papier chiffonné [60].

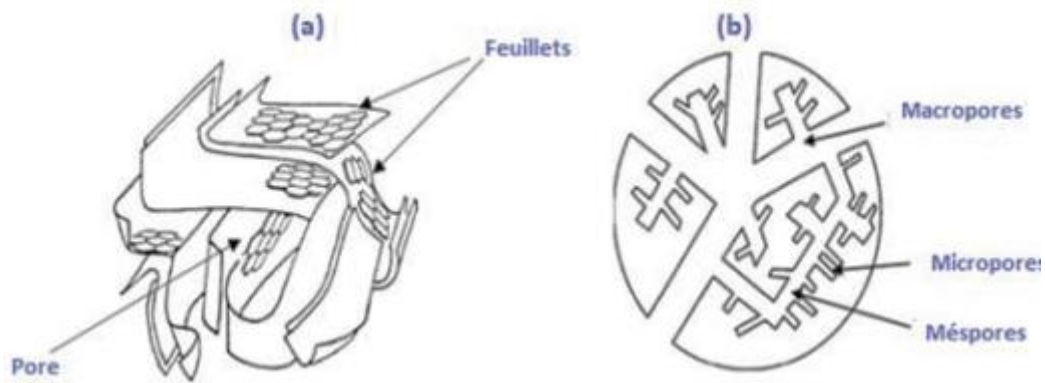


Figure I.9 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [62].

I.12.5.2. Texture

La structure poreuse ainsi que la surface spécifique constituent des paramètres essentiels pour caractériser la texture d'un solide [63]. On distingue généralement trois catégories de pores selon leur taille : les macropores (> 50 nm), les mésopores (entre 2 et 50 nm) et les micropores (< 2 nm). Les charbons actifs produits par activation chimique présentent le plus souvent une structure poreuse hiérarchisée : les micropores, qui jouent le rôle principal dans l'adsorption, sont connectés aux mésopores, eux-mêmes reliés aux macropores jouant un rôle de pores de transport vers l'extérieur. En revanche, les charbons actifs issus d'une activation physique sont généralement caractérisés par une microporosité dominante, étroitement associée à leur surface externe.

I.12.5.3. Surface spécifique

La surface spécifique, également appelée aire massique, désigne la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse du matériau solide. Cette propriété est essentielle pour évaluer la capacité d'un solide à interagir avec des substances présentes dans un fluide. Dans le cas des charbons actifs, la détermination de la surface spécifique constitue une étape cruciale de leur caractérisation. Elle est généralement réalisée à l'aide de la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) [64], qui repose sur l'adsorption d'un gaz inerte à basse température, souvent l'azote.

I.12.6. Domaines d'utilisations du charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

- En catalyse ; il est utilisé pour la décoloration des eaux potables et autres liquides et aussi en tant que support catalytique ;
- En chimie ; le charbon actif est utilisé pour le traitement des effluents liquides, la décoloration du sucre et la décaféination du café ;

- En purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimique et alimentaires ;
- En purification des eaux ; celui-ci est utilisé pour le traitement des eaux potables ou industrielles ;
- En filtration ; il est utilisé dans les systèmes de filtration de l'air contaminé ainsi que les systèmes de filtrations des aquariums, filtration des eaux potables, filtres à cigarette et masques à gaz ;
- En industrie ; le charbon actif est utilisé pour l'extraction de l'or des minerais par fixation de celui-ci, le stockage de l'hydrogène ainsi que le traitement des eaux usées [65].

I.12.7. La régénération du charbon actif

Au cours de l'utilisation du charbon actif (CA), sa porosité tend à diminuer progressivement en raison de l'accumulation des molécules adsorbées. Une fois saturé, il peut toutefois être réutilisé après avoir subi une phase de régénération.

Bien que le charbon actif soit un adsorbant relativement coûteux, sa capacité à être régénéré représente un avantage économique et environnemental non négligeable. Plusieurs méthodes de régénération existent, parmi lesquelles les plus couramment utilisées sont :

- **Régénération chimique**

La régénération chimique est un procédé basé sur l'élimination des molécules adsorbées à l'aide d'un solvant approprié. Ce solvant, introduit sous forme de solution, interagit avec les particules fixées sur le charbon actif, modifiant ainsi l'équilibre d'adsorption et favorisant la désorption des polluants [66].

- **Régénération thermique**

La régénération thermique repose sur un processus de pyrolyse, au cours duquel les substances organiques adsorbées sont incinérées à haute température. Ce traitement permet de détruire les polluants fixés sur le charbon actif et de restaurer partiellement ou totalement sa capacité d'adsorption [67]. Il s'agit d'une méthode largement utilisée en raison de son efficacité, bien qu'elle nécessite des conditions énergétiques élevées et puisse entraîner une perte partielle de la masse adsorbante.

- **Régénération à vapeur**

La régénération à la vapeur est une méthode principalement utilisée pour les charbons actifs ayant adsorbé des composés organiques volatils. Elle consiste à exposer le charbon saturé à de

la vapeur d'eau à haute température, ce qui permet de désorber les polluants volatils sans altérer significativement la structure du matériau [68]. Cette technique est relativement simple et efficace, mais reste limitée aux substances facilement volatilisables.

Chapitre II
Généralités Sur Les Métaux
Lourds
Et Le Chrome

II.1. Généralités sur les métaux lourds**II.1.1. Introduction**

Les métaux lourds sont libérés dans l'environnement à partir de différentes sources naturelles et anthropiques, notamment de l'exploitation minière, des eaux usées industrielles, des eaux de ruissellement agricoles, des eaux pluviales et des eaux d'égout. Ils sont persistants dans l'environnement et peuvent s'accumuler chez l'homme, les plantes et les animaux, y compris à des cours d'eau. Même si l'homme a besoin de quantités infimes de certains métaux lourds, tels que le cuivre et le zinc, les métaux lourds sont dangereux lorsqu'ils sont présents en grandes quantités. Les réglementations et les normes environnementales jouent un rôle primordial dans le contrôle de la pollution par les métaux lourds.

II.1.2. Définition

On définit les métaux lourds comme tout élément, qu'il soit métallique ou semi-métallique, présentant une densité relativement élevée (supérieure à 5g/cm³) (tableau II.1) et caractérisé par sa grande toxicité, même à de faibles concentrations [69, 70]. De façon générale, les métaux lourds se retrouvent en faibles concentrations dans la nature, sous diverses formes d'oxydation (dans les roches, le sol, l'air, l'eau...) [71]. Ils sont répartis de façon inégale dans l'environnement [72]. Toutefois, en raison de l'augmentation de la pollution majoritairement due aux activités industrielles telles que les industries du pesticide, des mines, du textile, du recyclage des batteries et de la pâte à papier [73], la concentration de ces métaux a connu une croissance exponentielle et leur répartition dans l'environnement a changé. En raison de leur haute solubilité dans les milieux aqueux, ces composés chimiques ont la capacité d'être aisément ingérés et assimilés par les êtres vivants (soit via la chaîne alimentaire, l'eau potable ou absorption cutanée). Ces métaux lourds, du fait de leur non-biodégradabilité, s'accumuleront et persisteront dans l'environnement, devenant extrêmement toxiques [74]. Dans le domaine des sciences environnementales, les métaux lourds souvent liés aux concepts de pollution et de toxicité incluent : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn)[75, 76].

Bloc s												Bloc p					
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure II.1: Classification périodique des métaux lourds.

II.1.2. Sources des métaux lourds

Les métaux lourds sont les premiers contaminants de l'environnement et les plus importants. Plusieurs métaux lourds peuvent être libérés dans l'environnement à travers des sources naturelles ou anthropiques (Figure II.2). Ils sont très solubles et persistants et leur accumulation est une préoccupation mondiale majeure.



Figure II.2: Sources des pollutions par les métaux lourds dans l'environnement.

II.1.2.1. Sources naturelles

On peut noter des teneurs moyennes très basses dans la croûte, généralement inférieures aux niveaux observés dans certaines formations géochimiques. Les gisements majeurs sont localisés dans les roches et/ou les sédiments marins. Les dépôts naturels peuvent contaminer les eaux dans les circonstances suivantes :

- L'exploitation des mines.

- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surfaces et les sédiments.
- Des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines.

Ainsi, une fois en circulation, des sources de contamination naturelles existent. Les métaux se répartissent dans tous les éléments de notre environnement : l'air, l'eau et les sols [77].

II.1.2.2. Sources anthropiques

L'action humaine affecte la répartition, l'état chimique (ou spéciation) et la teneur en métaux, tout en introduisant de nouvelles formes de dispersion (fumée, égouts, véhicules, etc.). Quelques-uns des métaux lourds se dirigent directement vers le sol et l'eau, néanmoins la majorité sont émis dans l'atmosphère avant d'arriver à ces deux autres compartiments [78]. Le (tableau II.1) nous donne une idée sur les flux anthropiques des métaux lourds.

Tableau II.1 : flux des métaux lourds sur l'environnement [79]

Eléments	Flux anthropogéniques (t/an)	Flux naturels (t/an)	Rapport (Anthropogénique/Naturel)
As	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0,9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13

II.1.3. Classification des métaux lourds

La théorie de Pearson [80] permet de classer les métaux en fonction de leurs affinités chimiques, ce qui influence leur capacité à interagir avec différents types de ligands. Ainsi, les métaux de classe A présentent une affinité marquée pour les ligands riches en oxygène (comme les groupes carboxyles ou hydroxyles), tandis que les métaux de classe B se lient préférentiellement aux ligands contenant de l'azote ou du soufre (comme les thiols ou les amines). Entre ces deux extrêmes, les métaux dits « borderline » (ou intermédiaires) possèdent des caractéristiques communes aux deux classes, ce qui leur confère une certaine polyvalence dans leurs interactions

biologiques.

Cette classification permet notamment d'expliquer le comportement des métaux dans les organismes vivants, notamment leur capacité à traverser les membranes cellulaires, à être stockés sous forme de granules de détoxification, ou encore à se fixer à des protéines métallophiles impliquées dans les mécanismes de transport ou de détoxification.

Tableau II.2: présente les diverses catégories de métaux [81]

Classe A (métaux durs)	Classe intermédiaire (borderline)	Classe B (métaux mous)
Calcium (Ca)	Zinc (Zn)	Cadmium (Cd)
Manganèse (Mn)	Plomb (Pb)	Cuivre (Cu)
Potassium (K)	Fer (Fe)	Mercure (Hg)
Strontium (Sr)	Chrome (Cr)	Argent (Ag)
Sodium (Na)	Cobalt (Co)	
	Nickel (Ni)	
	Arsenic (As)	

Les métaux généralement perçus comme des polluants environnementaux appartiennent aux groupes B ou « intermédiaires ». Ils créent des complexes inorganiques dans les solutions salines, présentent une solubilité élevée dans les lipides et passent donc aisément à travers les membranes cellulaires.

II.1.3.1. Les métaux essentiels

Parmi les éléments essentiels pour les êtres vivants, on retrouve onze éléments : le fer, le cuivre, le zinc, le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, le sélénium, le nickel et l'étain [82].

II.1.3.2. Les métaux non essentiels ou toxiques

Ils sont polluants et ont des effets néfastes sur les êtres vivants, même à des concentrations faibles. Aucun effet positif sur la cellule n'est connu pour eux. Cela concerne le plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd) [83].

II.1.4. Effets des métaux lourds

II.1.4.1. Effet sur l'environnement

L'impact environnemental est principalement dû aux métaux. L'infection de la faune entraîne des problèmes de santé et risque de provoquer une bioaccumulation de métaux nocifs dans diverses espèces aquatiques, incluant le poisson.

Sur les terrains cultivables, un taux élevé de métaux est souvent lié à la présence d'une eau souterraine chargée en métaux ainsi qu'à l'usage de certains fertilisants et produits phytosanitaires. Dans des conditions extrêmes, les terres arables pourraient devenir inadéquates pour les cultures destinées à l'alimentation humaine, étant donné que ces dernières accumuleraient des métaux à des concentrations dépassant celles jugées acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [84].

II.1.4.2. Effet sur l'homme

Les métaux lourds peuvent provoquer chez l'individu des affections affectant sa santé physique et psychologique. Il n'est donc plus en mesure de répondre et de s'ajuster aux différentes circonstances.

L'organisme peut être perturbé par l'accumulation de métaux lourds à l'intérieur de celui-ci. Quelques-uns ont des conséquences tératogènes, tandis que d'autres peuvent provoquer des problèmes de fertilité. On constate donc que la présence de métaux lourds menace chaque fonction essentielle et vitale de l'être humain. Dans son cadre environnant [85].

II.1.4.3. Effet sur le milieu aquatique

À de faibles niveaux, une multitude de métaux lourds tels que l'Hg, Cd, Pb, As et Cu freinent la photosynthèse ainsi que la prolifération du phytoplancton. On constate des effets à des niveaux trophiques plus élevés qui se traduisent par un développement embryonnaire retardé, des anomalies et une croissance réduite chez les poissons, les mollusques et les crustacés. De plus, certains éléments se concentrent dans les êtres vivants tout au long de la chaîne alimentaire. Par conséquent, certaines espèces que l'homme consomme, comme les poissons, peuvent atteindre des niveaux très élevés. Cette accumulation biologique justifie leur toxicité extrêmement élevée.

II.1.5. Toxicité des métaux lourds et choix des métaux à étudier

La toxicité d'un métal est étroitement liée à sa réactivité chimique avec les composants biologiques des organismes vivants. Certains métaux, bien qu'essentiels en oligo-éléments, deviennent toxiques lorsqu'ils dépassent un certain seuil de concentration. À l'inverse, d'autres sont toxiques même à très faibles doses.

Selon les données disponibles [86], la nécessité biologique et la toxicité potentielle de plusieurs métaux lourds peuvent être résumées comme suit :

Tableau II.3 : Principaux effets des métaux lourds [87].

Eléments	Effets
Arsenic (As)	Toxique, possible cancérigène
Cadmium (Cd)	Hypertension, dommage sur le foie
Chrome (Cr)	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Mercuré (Hg)	Toxicité chronique
Nickel (Ni)	Allergies de peau, maladies respiratoires, Possibles cancérigène
Plomb (Pb)	Toxique
Zinc (Zn)	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

II.2. Généralité sur le chrome

II.2.1. Définition du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr avec un numéro atomique de 24 et une masse atomique de 51,996 unités de masse atomique. Il se situe dans le groupe 6 (ou VI_b) du tableau périodique des éléments.

Cet élément est un métal de transition, robuste et d'une teinte argentée proche de l'acier [88]. À l'instar de tous les éléments de transition, on le retrouve sous divers états d'oxydation, allant de Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Toutefois, Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) ne présentent pas de valences stables et sont donc rarement observés dans la nature. Le chrome se dissout dans les acides minéraux non oxydants, mais il n'est pas soluble à froid dans l'eau ou l'acide nitrique (HNO₃), qu'il soit concentré ou dilué. Le (tableau II.4) suivant met en relief certaines de ses propriétés physico-chimiques [89].

Tableau II.4: Propriétés physiques et chimiques du chrome [89].

Symbole chimique	Cr
Aspect	Métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique	51,996
Numéro atomique	24
Point de fusion	1857°C
Point d'ébullition	2672°C
Densité (20°C)	7,2

Isotopes stables	50	4,3 %
	52	83,76 %
	53	9,55 %
	54	2,38 %
Minerai d'origine		La chromite : minerai de fer et de chrome

II.2.2. Origine du chrome

Le chrome est un métal lourd largement utilisé dans l'industrie, mais également reconnu pour ses effets toxiques sur la santé et l'environnement. Il fut découvert à la fin du XVIII^e siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin, qui isola l'élément à partir du minerai de PbCrO_4 . Le nom « chrome » provient du grec *chrôma*, signifiant couleur, en référence aux teintes éclatantes de nombreux composés chromés. Dès le début du XIX^e siècle, le chrome a trouvé des applications en photographie, avant de devenir un matériau clé dans divers secteurs grâce à sa dureté, sa brillance et sa résistance à la corrosion. Il est notamment utilisé dans la fabrication d'aciers inoxydables, dans le traitement de surface (chromage), les pigments, ainsi que dans certaines industries chimiques.

Cependant, cette utilisation massive génère d'importantes quantités de déchets contenant du chrome, en particulier sous forme hexavalente (Cr(VI)), hautement toxique et cancérogène. Même à faibles concentrations, ces rejets peuvent contaminer les eaux, les sols et menacer les écosystèmes ainsi que la santé humaine [89].

II.2.3. Types du chrome

II.2.3.1. Chrome trivalent Cr (III)

La forme la plus stable est le chrome trivalent, bien qu'il présente des caractéristiques chimiques plus complexes comparativement au chrome hexavalent. Le chrome trivalent a une faible affinité pour l'oxygène, c'est pourquoi il est enclin à créer de nombreux complexes avec des ligands, qu'ils soient organiques ou non. Dans l'environnement, seul l'anion hydroxyde OH^- forme un complexe notable avec le Cr(III) parmi les ligands suivants : OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- [90].

II.2.3.2. Chrome hexavalent Cr (VI)

Le chrome(VI), dans son état naturel, est hautement mobile. C'est un oxydant puissant et sa grande solubilité lui confère une mobilité importante dans l'eau. Il existe principalement sous forme d'oxo-anions, comme l'indique la (figure II.3) [91].

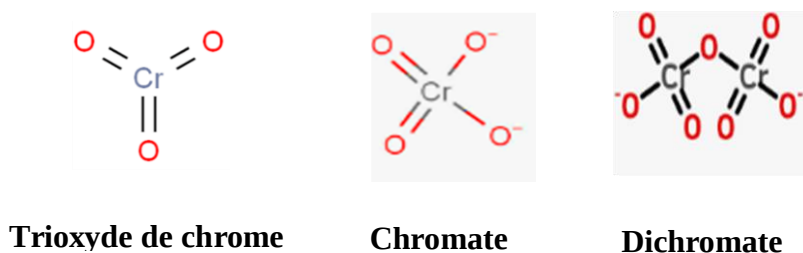


Figure II.3: Les différentes structures du chrome hexavalent

II.2.4. Existence du chrome dans la nature

II.2.4.1. Dans le sol

Dans le terreau l'évaluation de la mobilité du chrome ne peut être effectuée sans considérer la capacité d'absorption et de réduction des sols et des sédiments. Les hydroxydes chromiques (III) présents dans les sédiments aquatiques ont une capacité très limitée de remobilisation, puisque l'oxydation requise pour les convertir en chromates ne se réalise quasiment jamais dans un environnement naturel. Même à de faibles concentrations, les chromates sont toxiques et le pH joue un rôle crucial dans leur toxicité. L'augmentation de la présence de chrome dans les sols est liée, en proportion croissante, à l'usage d'engrais phosphatés [92].

II.2.4.2. Dans les eaux

Des sources significatives de libération du chrome dans l'environnement et de sa distribution vers les eaux de surface et souterraines incluent l'altération et l'érosion des roches, ainsi que les précipitations pluviales.

La concentration du chrome dans l'eau varie significativement en fonction du type d'eau et de sa localisation géographique. Dans les eaux douces, elle se situe généralement entre 0,1 et 6 µg/L, tandis que dans les eaux marines, les teneurs peuvent varier de 0,2 jusqu'à 50 µg/L [93]. Ces valeurs témoignent de la mobilité du chrome dans le cycle de l'eau et de son potentiel impact sur les milieux aquatiques, en particulier lorsque des formes toxiques comme le Cr(VI) sont présentes.

II.2.4.3. Dans l'atmosphère

Le chrome est libéré dans l'air à partir de sources naturelles, sous forme de particules aérosols d'origine terrestre. Du fait du point d'ébullition extrêmement élevé de cet élément, la vapeur de chrome se condense rapidement sur les particules présentes dans l'atmosphère, qui finissent par se déposer sur le sol et les eaux [94].

II.2.5 Impact du chrome sur la santé

Le chrome hexavalent (Cr VI) est reconnu pour sa grande toxicité et ses effets nocifs graves sur la santé. Une exposition prolongée ou à fortes doses peut entraîner les conséquences suivantes [95] :

- **Troubles respiratoires** : Irritation des voies respiratoires, asthme, bronchites chroniques ;
- **Affaiblissement du système immunitaire**, rendant l'organisme plus vulnérable aux infections ;
- **Atteintes hépatiques et rénales**, dues à l'accumulation du chrome dans ces organes ;
- **Cancers pulmonaires**, liés à l'inhalation prolongée de poussières contenant du Cr (VI) ;
- **Altération du matériel génétique** (génotoxicité), pouvant entraîner des mutations cellulaires ;
- **Risque de décès**, notamment en cas d'exposition aiguë à des doses élevées.

II.2.6. Impact sur l'environnement

Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers.

Les cultures disposent d'un mécanisme régulant l'absorption de chrome. Toutefois, si la teneur en chrome du sol s'accroît, cela peut engendrer des concentrations supérieures dans les plantations. De manière générale, les plantes n'absorbent que le chrome (III). Il s'agit peut-être de la forme essentielle du chrome, mais lorsque les concentrations excèdent un certain seuil, des effets indésirables peuvent toujours survenir. Le chrome n'est pas réputé pour s'accumuler dans l'organisme des poissons. Cependant, des niveaux élevés de chrome, résultant du déversement de métaux dans les eaux superficielles, peuvent nuire aux branchies des poissons qui évoluent dans les eaux à proximité du site de décharge [95].

II.2.7. Toxicité de chrome

Le chrome trivalent Cr (III), à l'état de trace, est un oligo-élément essentiel intervenant dans plusieurs réactions biochimiques, notamment dans le métabolisme des glucides et des lipides. Il joue un rôle dans la régulation de la glycémie et dans le fonctionnement de certaines enzymes. Cependant, une ingestion excessive de chrome (III) peut entraîner des troubles métaboliques,

en particulier des dysfonctionnements du métabolisme du glucose, pouvant favoriser l'apparition ou l'aggravation du diabète.

Les effets toxiques les plus préoccupants sont principalement dus à la forme hexavalente du chrome Cr (VI). Cette forme est hautement toxique, génotoxique et cancérigène, même à de faibles concentrations. Elle peut provoquer :

- Des réactions allergiques ;
- Des dermatites (inflammations de la peau) ;
- Des ulcérations gastriques en cas d'ingestion ;
- Des effets cancérigènes, notamment au niveau des poumons.

Ces effets font du chrome (VI) un polluant prioritaire, dont l'usage et le rejet sont strictement encadrés dans de nombreux pays [96].

II.2.8. Les procédés d'élimination du chrome (VI)

De nombreuses études ont proposé diverses techniques pour l'extraction et la récupération du chrome, notamment sous sa forme hexavalente Cr (VI), à partir des eaux contaminées ou des effluents industriels. Les principales méthodes identifiées dans la littérature comprennent :

- **Les procédés membranaires**, tels que **l'osmose inverse**, qui permettent une séparation efficace du chrome en utilisant des membranes semi-perméables, bien adaptées aux faibles concentrations ;
- **Les procédés chimiques**, incluant :
 - ✓ **La coagulation-floculation**, utilisée pour précipiter le chrome sous forme insoluble,
 - ✓ **Extraction par solvant**, qui permet d'isoler le chrome via des solvants organiques sélectifs ;
- **Les procédés d'adsorption**, qui font appel à des matériaux naturels ou synthétiques (charbon actif, alginates, hydroxydes doubles lamellaires, etc.) capables de fixer sélectivement les ions chromates présents dans les solutions aqueuses [97].

Chapitre III

Matériels et méthode

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière détaillée la méthodologie expérimentale adoptée dans le cadre de notre étude. Il décrit les différentes approches expérimentales et analytiques mises en œuvre pour la conduite des essais. Plus précisément, nous y exposerons les protocoles de préparation des solutions, les techniques employées pour la caractérisation des adsorbants, ainsi que les étapes expérimentales relatives à l'adsorption du chrome hexavalent [Cr(VI)] à partir de solutions aqueuses. Cette section vise également à expliciter les matériaux utilisés et à justifier les choix méthodologiques retenus, dans un souci de rigueur scientifique et de reproductibilité des résultats obtenus.

III.2. Produits utilisés

Le tableau III.1 présente les principaux réactifs employés au cours de cette étude accompagnée de leurs caractéristiques chimiques essentielles. Ils sont tous de qualité analytique et ont été utilisés tels quels, sans aucune purification préalable.

Tableau III.1 : Propriétés des produits utilisés

Produits	Propriétés	Fournisseur
L'acide chlorhydrique (HCl)	Densité: 1,18 Pureté: 37% Masse molaire: 36,46 g/mol	
La soude (NaOH)	Densité: 2,1 Pureté: 100% Masse molaire : 40 g/mol	
L'acide phosphorique (H₃PO₄)	Densité : 1,685 Pureté : 85% Masse molaire : 98 g/mol	
Le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇)	Densité: 2,68 Pureté: 99% Masse molaire: 294,184 g/mol	
Acétone (C₃H₆O)	Densité: 0,790 Pureté: 99% Masse molaire: 58,079 g/mol	
L'acide sulfurique (H₂SO₄)	Densité: 1,84 Pureté: 95% Masse molaire: 98,079 g/mol	
Le carbonate de diphenyle (DPC) (C₆H₅O)₂CO	Pureté: 99% Masse molaire: 214,216 g/mol	

Chlorure de sodium (NaCl)	Densité: 1,85 Pureté: 100% Masse molaire: 58,44 g/mol	
----------------------------------	---	--

III.3. Matériel utilisé

- **Plaque chauffante** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été réalisés à l'aide de plaques chauffantes équipées d'un agitateur magnétique i, permettant un contrôle précis de la température et une homogénéisation efficace des mélanges réactionnels.
- **Agitateur multiposte** : cet appareil permet d'agiter simultanément plusieurs échantillons sans recourir à des barreaux magnétiques, grâce à un système d'agitation mécanique indépendant intégré à chaque poste.
- **pH-mètre** : Le contrôle du pH des solutions, a été effectué à l'aide d'un pH-mètre numérique de marque STARTER3100, équipé d'une électrode combinée en verre assurant une mesure précise. L'ajustement du pH des solutions a été réalisé par l'ajout progressif d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 N ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 N.
- **Balance** : Les pesées nécessaires aux différentes étapes expérimentales ont été effectuées à l'aide d'une balance analytique de marque OHAUS, de précision de $\pm 0,0001$ g.

III.4. Charbon actif utilisé

Le charbon actif utilisé dans cette étude est un produit commercial de qualité analytique, fourni par la société BIOCHEM Chemopharma. Ce matériau est réputé pour sa forte capacité d'adsorption, principalement due à sa grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 1500 m²/g, et à sa structure microporeuse. Il présente une granulométrie fine, adaptée aux applications en solution aqueuse, ce qui favorise le contact entre les polluants et les sites actifs d'adsorption. Ces propriétés physico-chimiques en font un matériau idéal pour les procédés de traitement des eaux contaminées, notamment dans le cadre de l'adsorption des métaux lourds comme le chrome hexavalent Cr(VI).



Figure III.1: Charbon actif commercial utilisé

III.5. Préparation des solutions

III.5.1. Préparation de la solution mère de Cr(VI)

La solution mère de chrome hexavalent Cr(VI) a été préparée par dissolution de 2,876 g de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans de l'eau distillée, sous agitation constante, jusqu'à dissolution complète du solide. Cette quantité correspond à la masse nécessaire pour obtenir une solution mère de concentration 1000 mg/L (1000 ppm) en ions Cr(VI). Les solutions filles destinées aux essais d'adsorption ont été préparées par dilution appropriée de la solution mère par l'eau distillée, de manière à obtenir les concentrations souhaitées pour les différentes expériences.

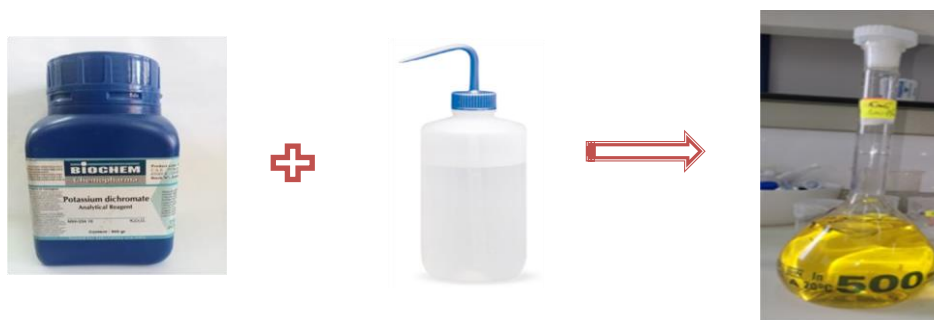


Figure III. 2: Préparation de la solution mère de Cr (VI).

III.5.2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage

Dans le cadre de préparation de la courbe d'étalonnage du Cr(VI), des solutions étalons ont été préparées par dilution successive à partir d'une solution mère de concentration 50 ppm (C_1). Les dilutions ont été effectuées dans des fioles jaugées de 25 mL (V_2), afin d'obtenir des solutions filles aux concentrations souhaitées (C_2), nécessaires pour le tracé de la courbe d'absorbance en fonction de la concentration.

Le volume de solution mère à prélever (V_1) pour chaque dilution a été déterminé à l'aide de la relation de dilution suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (\text{III. 1})$$

Avec

C_1 : La concentration de la solution mère (ppm).

V_1 : Le volume prélevé de la solution mère (ml).

C_2 : La concentration de la solution étalon (ppm).

V_2 : Le volume de la solution étalon (ml).



Figure III.3: Les échantillons de la courbe d'étalonnage

Les absorbances des solutions étalons ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque THERMO SCIENTIFIC (modèle EVOLUTION 220). La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), fixée à 542 nm, a été déterminée préalablement par un balayage spectral réalisé dans la plage de 400 à 800 nm, à partir d'une solution fille représentative. Cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption du complexe formé, garantissant une sensibilité optimale pour les mesures.

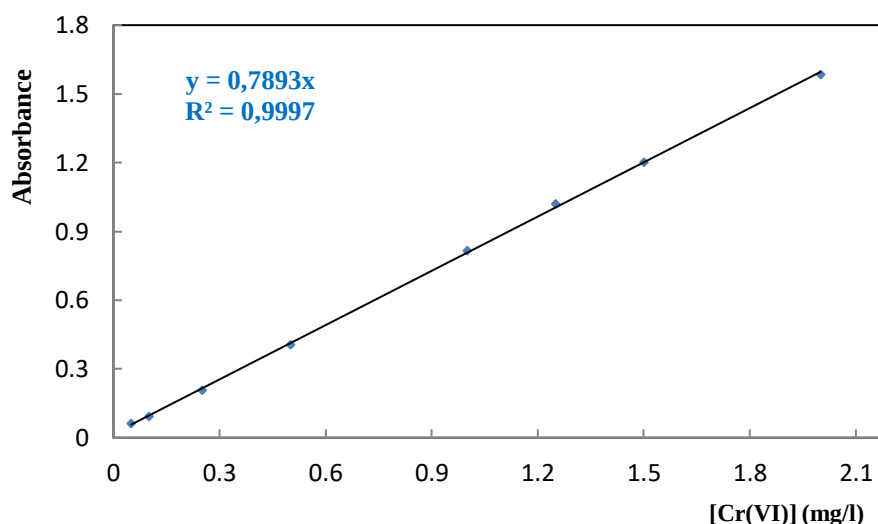


Figure III.4: Courbe d'étalonnage

Nous avons donc par la suite établi la courbe d'absorbance A en relation avec la concentration des solutions dérivées de Cr(VI) (C_2). Cette courbe représente la courbe d'étalonnage du chrome hexavalent, utilisée pour déterminer les concentrations résiduelles de Cr(VI) dans les

échantillons prélevés à différents temps lors des tests d'adsorption effectués avec le charbon actif commercial.

III.6. Méthode de dosage du Cr(VI)

En milieu fortement acide, le chrome hexavalent Cr(VI) réagit quantitativement avec la diphénylcarbazide (DPC) pour former un complexe fortement coloré en violet coloré. Ce complexe résulte de la formation d'un dérivé de carbazone associé à un ion chromeux Cr(III), produit de la réduction du Cr(VI) au cours de la réaction.

La concentration de ce complexe coloré peut être déterminée par spectrophotométrie dans le visible. Le maximum d'absorbance ($\lambda_{\max}$) du complexe est situé à 542 nm, ce qui permet une détection fiable même à de très faibles concentrations de Cr(VI).

III.7. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Le charbon actif commercial a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination du chrome hexavalent Cr(VI) présent dans des solutions aqueuses. Afin d'optimiser les conditions expérimentales, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée, notamment la masse d'adsorbant, la température, la concentration initiale en Cr(VI) et le pH du milieu.

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu (batch) dans des erlenmeyers de 250 mL, contenant 50 mL de solution aqueuse de Cr(VI) à un pH prédéterminé. Une masse de charbon actif a été ajoutée à chaque solution. Le mélange a été soumis à une agitation magnétique, assurant une bonne homogénéité, et des prélèvements d'échantillons de la phase aqueuse ont été réalisés en fonction du temps. L'évaluation des concentrations résiduelles a été effectuée par mesure spectrophotométrique dans la gamme visible, à l'aide d'un spectrophotomètre "THERMO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220)" à une longueur d'onde $\lambda_{\max}$ = 542 nm.

La quantité de Cr(VI) adsorbée par le charbon actif commercial est exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant (poids sec), par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{III. 2})$$

Où

q_t : Quantité de Cr(VI) adsorbée (mg/g) à l'instant t ;

C_0 : Concentration initiale du Cr(VI) dans la phase aqueuse (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution de chrome à l'instant t (mg/L) ;

V : Volume de la solution traitée (L) ;

m : Masse de l'adsorbant(g).

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

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{III. 3})$$

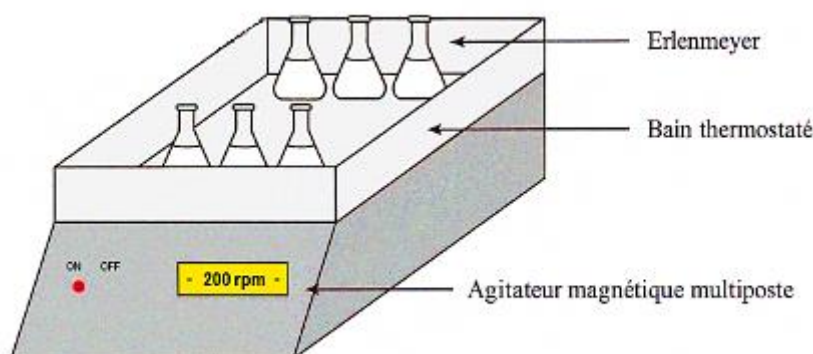


Figure III.5 : Montage d'adsorption en mode batch.

III.8. Technique d'analyses

III.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

L'absorbance des solutions après adsorption du polluant en solution aqueuse a été déterminée par un spectrophotomètre UV-visible (modèle : THERMO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220 UV-Visible Spectrophotometer) pour trouver la concentration du chrome (VI) en solution aqueuse à l'équilibre. Ce polluant est capable d'absorber des photons dans la zone de longueurs d'onde s'étend de 200 nm à 800 nm. Le principe de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur l'étude de la variation d'absorption de la lumière dans un milieu, en fonction de la concentration de la solution.

Lorsqu'un champ lumineux monochromatique traverse une cuve de longueur l , contenant une solution homogène organique de concentration C . Nous observons que l'absorbance de la lumière varie en fonction de la concentration comme indique loi de Beer-Lambert [98] :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{III. 2})$$

Avec:

A : Absorbance de la solution pour une intensité longueur d'onde donnée;

I_0 : Intensité du rayon incident (A) ;

I : Intensité du rayon transmis (A) ;

ϵ : Coefficient d'absorbance ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$);

C: Coefficient massique du composé à doser (en mg/L) ;

l : Epaisseur de la cuve (en cm) ;

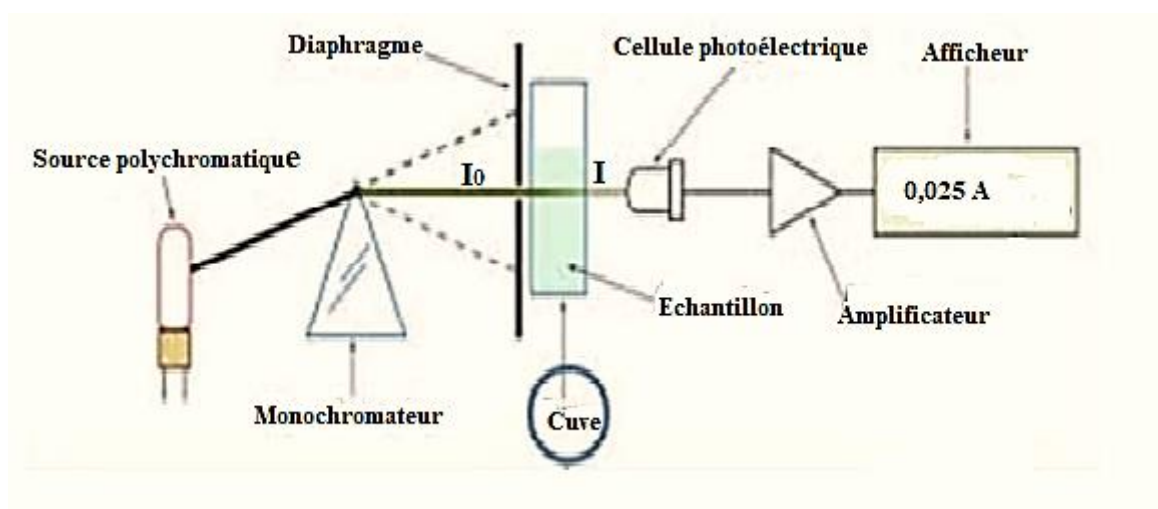


Figure III.6 : La loi Beer –Lambert



Figure III. 7: Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer l'absorbance.

III.9. Technique de caractérisation

III.9.1. La spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Le spectre obtenu indique les longueurs d'onde auxquelles des vibrations ont lieu. Chaque vibration caractérise une liaison chimique présente à la surface du matériau (essentiellement les liaisons C – O, C = O et O –H) [99].

Cette caractérisation a été réalisée en utilisant un spectromètre de type « SHIMADZU IRAFFINITY-1 » guidé par un micro-ordinateur présenté sur la Figure III.7. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les mesures sont effectuées sur des pastilles de mélange (KBr – poudres à analyser). Pour la confection des pastilles, nous avons mélangé de manière homogène 0,08 g de KBr à une masse de 0,002 g de l'adsorbant que nous avons auparavant réduit en poudre dans un mortier en agate. Ce mélange est comprimé pour former la pastille. Un faisceau infrarouge illumine l'échantillon à examiner, le traversant tout en excitant la structure moléculaire qui le compose. Le détecteur, qui reçoit le faisceau émis, enregistre un ensemble de lignes formant ce qu'on appelle un spectre.



Figure III.8 : Spectrophotomètre a transformée de Fourier (IR TF) de modèle (SHIMADZU IRAFFINITY).

III.9.2. Détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc)

Cette caractéristique est importante pour les charbons actifs utilisés dans le traitement de l'eau. Le pH au point de charge nulle (pHpzc) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

Le pHPzc d'un adsorbant peut être déterminé par la méthode de la dérive du pH, qui consiste à mesurer le pH final d'une série de solutions contenant l'adsorbant et différentes valeurs initiales de pH. Pour mesurer le pHPzc de la surface d'un adsorbant, une série de solutions avec différentes valeurs de pH est préparée à l'aide d'une solution saline, 50 ml de NaCl à 0,01 M. Le pH de la solution saline est ajusté en fonction du pH de la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution est ajusté à l'aide de HCl ou de NaOH, pour obtenir des valeurs de pH allant de 2 à 12 avant d'ajouter 0,1 g de l'adsorbant. Les solutions ont été mises en agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après la stabilisation de la lecture du pH-mètre, le pH final de chaque solution a été mesuré. Le pHPzc est le point où la courbe ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction du pH initial intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$. Le pHPzc d'un adsorbant peut être utilisé pour prédire son comportement d'adsorption dans différentes conditions.

ChapitreIV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériau adsorbant utilisé, à savoir le charbon actif, dans le cadre de l'élimination du chrome hexavalent (Cr(VI)) en solution aqueuse. Il met en lumière les principales caractéristiques physico-chimiques de ce matériau, tout en examinant les différents paramètres opératoires susceptibles d'influencer l'efficacité du processus d'adsorption.

Les essais d'adsorption du chrome (VI) ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé de type « batch », qui permet un suivi rigoureux de l'évolution de la concentration du polluant au cours du temps. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés dans le but d'optimiser le rendement d'élimination du Cr(VI), notamment : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en chrome (VI), le pH de la solution et la température de la solution. L'analyse des résultats a été approfondie par l'étude de la cinétique d'adsorption à l'aide des modèles les plus couramment utilisés dans la littérature, à savoir : le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire. Par ailleurs, les isothermes d'adsorption ont été ajustées aux modèles empiriques de Langmuir et de Freundlich afin de déterminer les capacités maximales d'adsorption et la nature de l'interaction adsorbant/ adsorbat.

Enfin, une étude thermodynamique a été effectuée dans le but de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au cours du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques calculés (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ont permis de déterminer le caractère spontané, endothermique ou exothermique du phénomène, ainsi que de distinguer s'il s'agit d'une adsorption de nature physique ou chimique.

IV.2. Caractérisation du charbon actif (CA)

IV.2.1. pH du point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH de la solution pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre joue un rôle crucial dans les processus d'adsorption, surtout lorsqu'il s'agit de mécanismes impliquant des forces électrostatiques. Cet outil permet d'identifier si un matériau adsorbant est acide, neutre ou basique, et de comprendre, en fonction du pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Si le $\text{pH}_{\text{solution}} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, alors la charge nette du charbon actif est positive et si le $\text{pH}_{\text{solution}} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la charge de surface est chargée négativement [100]. Pour ce faire, la méthode du gradient de pH a été utilisée, conformément à la procédure décrite dans la littérature [101].

Cette méthode consiste à introduire 50 mL d'une solution de NaCl à 0,01 M dans une série de flacons hermétiques. Le pH initial de chaque solution est ajusté dans une plage allant de 1 à 10, à l'aide de solutions de NaOH ou de HCl à 0,1 M. Une masse de 0,1 g du matériau adsorbant (charbon actif) est ajoutée à chaque flacon. Ensuite, la suspension a été laissée sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Le pH final à 24h a été enregistré pour calculer le changement de pH. L'évolution entre le pH initial et final a été tracée en fonction du pH initial (axe des x). Dans ce tracé, le pH_i qui correspond à la valeur zéro de la courbe ($pH_i - pH_f$) représente le pH_{zpc} d'un matériau [102].

La variation de pH de la solution a permis de déterminer le pH_{zpc} correspondait à un pH_i de 6,8. Cela signifie que le CA a une charge de surface positive dans une solution dont le pH est inférieur à 6,8 et au-dessus de cette valeur, la charge de surface devient négative, augmentant la négativité avec le pH_i . Dans la région de charge négative ($pH > pH_{zpc}$), la surface du charbon actif peut attirer des charges positives plus fortes telles que les cations de métaux lourds, que dans la région de charge positive. Dans la région de charge positive ($pH < pH_{zpc}$), la surface du charbon actif attire plus efficacement les espèces anioniques. C'est le cas notamment des formes oxydées du chrome hexavalent, telles que le chromate (CrO_4^{2-}), le dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) et le bichromate ($HCrO_4^-$).

IV.2.2. Spectre IR - TF du charbon actif

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface du charbon actif industriel. Le spectre IR enregistré dans la plage $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ révèle plusieurs bandes d'absorption significatives dans le spectre, indiquant la présence de groupes fonctionnels spécifiques dans la structure du charbon actif. Les principales bandes observées et leur interprétation sont détaillées ci-dessous :

- Les pics de vibration 3734 et 3566 correspondent aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée par le charbon actif.
- Les pics situés à 2920cm^{-1} et 2850cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.
- La bande vers 2316 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de la triple liaison de nitriles
- Le pic observé à 1506 cm^{-1} indique la présence des groupes fonctionnels carboxyliques à la surface du charbon.

- Le pic à 1380 cm^{-1} est associé aux vibrations de déformation des groupes C–H ou O–H, présents dans les structures phénoliques ou méthyles.

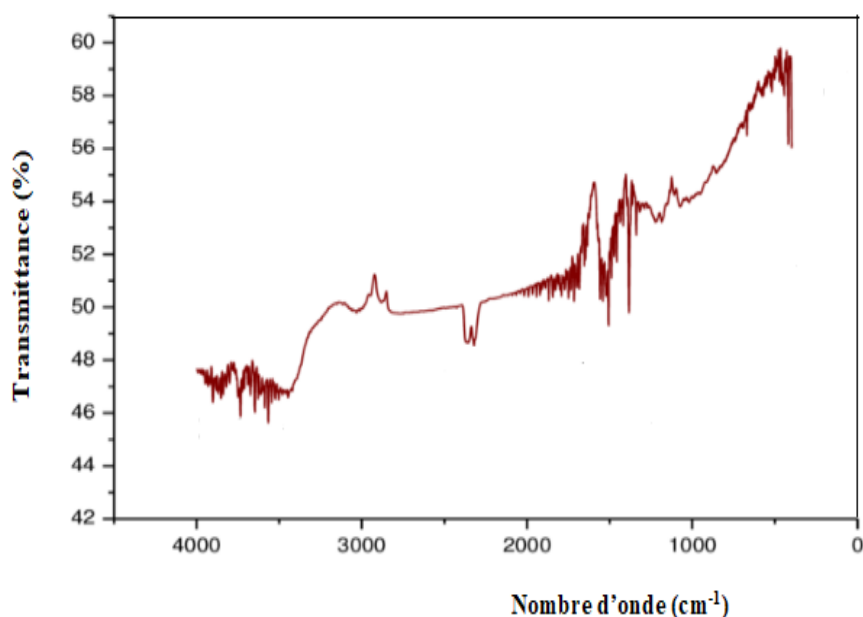


Figure IV.1: Spectre IR-TF de charbon actif

IV.3. Étude de l'effet des différents paramètres d'adsorption

Cette étude a pour but d'étudier la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) en utilisant le charbon actif commercial comme adsorbant. L'adsorption peut être influencée par plusieurs facteurs liés soit à la solution, soit au matériau utilisé. Pour cela, plusieurs expériences ont été menées afin d'évaluer l'efficacité du charbon dans l'élimination du chrome. Les paramètres étudiés sont : la concentration initiale du chrome, la quantité de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, le temps de contact, le pH initial et la température. Ces essais permettent de mieux comprendre comment ces facteurs influencent le processus d'adsorption et d'identifier les meilleures conditions pour obtenir une bonne rétention du métal.

IV.3.1. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres les plus influents dans le processus d'adsorption, car il affecte directement la charge de surface de l'adsorbant ainsi que la forme ionique des espèces adsorbées. L'adsorption du chrome hexavalent Cr(VI) a été examinée à l'aide d'un charbon actif commercial, les essais ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes : une concentration initiale en Cr(VI) de 10 mg/L, un volume de solution de 50 mL, une masse d'adsorbant de 0,1 g, et à température ambiante. Le pH a été étudié dans une plage allant de 2 à 6, afin de déterminer son influence sur l'efficacité du processus d'adsorption. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV.2 et IV.3

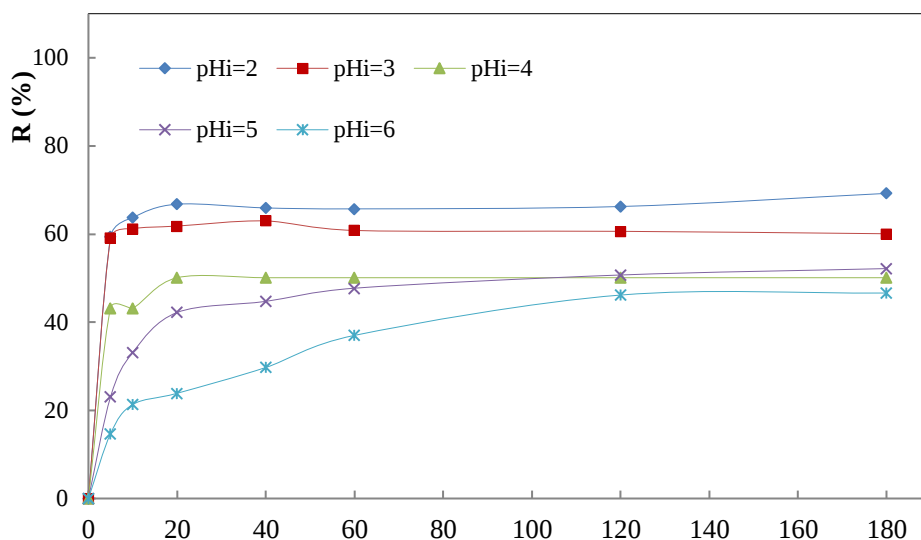


Figure IV.2: Variation du rendement d'adsorption du chrome en fonction du temps à différents pH_i. [Cr(VI)=10ppm ; w=200tr/min ; m=0,1g et t=180min

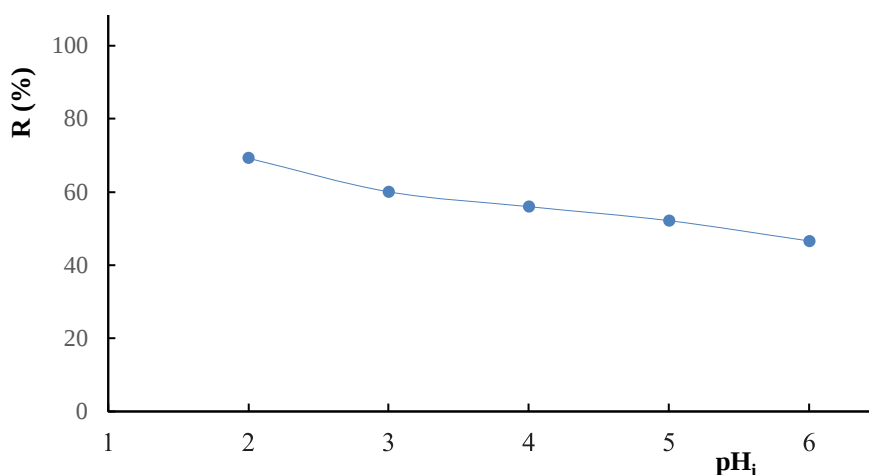


Figure IV.3: Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH_i

L'adsorption du chrome hexavalent (Cr(VI)) par le charbon actif présente une forte dépendance vis-à-vis du pH initial de la solution aqueuse. Ce paramètre influence à la fois la spéciation du Cr(VI) et la charge de surface de l'adsorbant, deux facteurs essentiels dans le mécanisme d'adsorption.

À pH acide, la forme prédominante du Cr(VI) est l'ion HCrO_4^- , et la surface de l'adsorbant est fortement protonée, donc chargée positivement. Ce qui favorise une attraction électrostatique efficace entre les anions chromates et la surface de l'adsorbant. Cette interaction est particulièrement favorable à pH = 2, où un rendement d'adsorption maximal de 69,23 % a été obtenu. Cela confirme que le milieu acide constitue une condition optimale pour l'élimination

du Cr(VI) sous forme anionique. Lorsque le pH augmente, la surface de l'adsorbant devient progressivement déprotonée, adoptant une charge négative. Simultanément, la spéciation du Cr(VI) évolue vers sa forme CrO_4^{2-} , majoritaire en milieu basique. Cette configuration induit une répulsion électrostatique entre les ions chromates et les sites de surface, ce qui entraîne une diminution progressive de la capacité d'adsorption.

En conclusion, l'adsorption du Cr(VI) est maximale à $\text{pH} = 2$, grâce à la forte attraction électrostatique entre l'espèce HCrO_4^- et la surface protonée de l'adsorbant. L'augmentation du pH réduit cette adsorption par un double effet de répulsion électrostatique et de compétition ionique.

IV.3.2.Effet de Temps de contact

La cinétique d'adsorption du chrome (VI) a également été étudiée. La figure IV.4 montre l'influence du temps de contact sur la quantité et le taux de Cr(VI) adsorbé dans la solution aqueuse sur le charbon actif commercial. Le graphe obtenu montre une augmentation rapide de la quantité de chrome adsorbé pendant les cinq premières minutes et l'élimination du chrome (VI) se produit en deux phases distinctes.

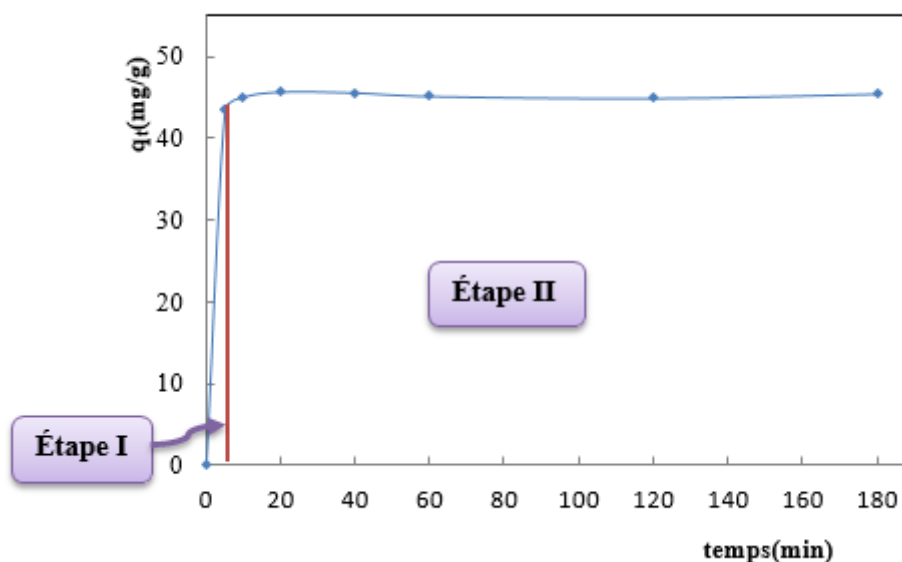


Figure IV.4: Effet de temps de contact de l'adsorption du chrome (VI).

Dans une première phase, une augmentation rapide de q_t est observée au cours des cinq premières minutes, atteignant 43,41 mg/g . Cette phase rapide est caractéristique d'une adsorption de surface, où les sites actifs sont encore largement disponibles. Elle traduit une forte affinité initiale entre les ions Cr(VI) en solution et les sites adsorbants du charbon actif.

La seconde phase, à partir de 10 minutes environ, correspond à un palier d'équilibre : la quantité adsorbée atteint un maximum aux alentours de 45,03mg/g, puis se stabilise progressivement. Cette stabilisation indique que le système atteint un équilibre d'adsorption, au-delà duquel aucune variation significative de q_t n'est observée malgré l'augmentation du temps de contact.

Ce comportement est typique d'un processus en deux étapes :

- Une adsorption rapide liée à des interactions électrostatiques ou à la porosité externe
- Suivie d'une phase plus lente, où l'adsorption est contrôlée par une diffusion intraparticulaire. .

IV.3.3. Effet de la masse

La masse de l'adsorbant constitue un paramètre clé dans le processus d'adsorption, car elle influence directement le nombre de sites actifs disponibles pour la fixation des ions métalliques. Dans le but d'optimiser la quantité de charbon actif commercial à utiliser pour l'élimination du chrome hexavalent (Cr(VI)), des essais ont été réalisés en faisant varier la masse de l'adsorbant de 0,01 g à 0,20 g.

Les expériences ont été menées dans les conditions opératoires suivantes : une concentration initiale en Cr(VI) de 50 mg/L, un volume de solution de 50 mL, une durée d'agitation de 3 heures, à une vitesse de 250 tr/min, et à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV.5et IV.6

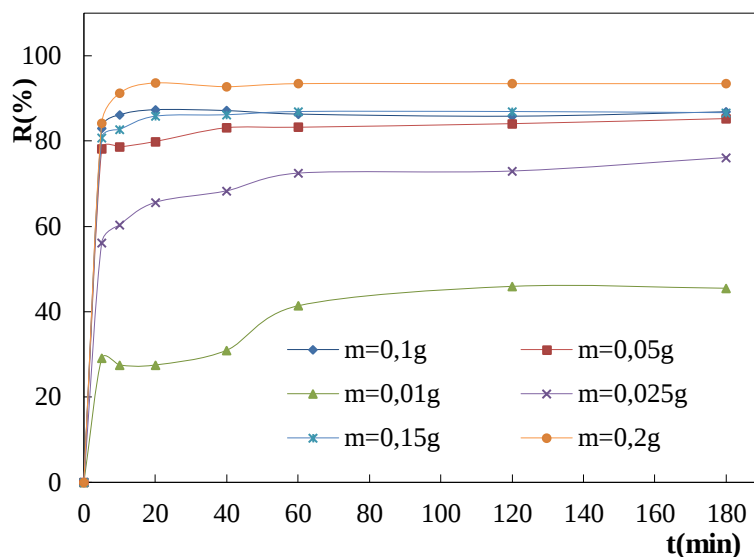


Figure IV.5: Variation du rendement d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. $\text{pH}_i=2$; $[\text{Cr(VI)}]=50\text{ppm}$;

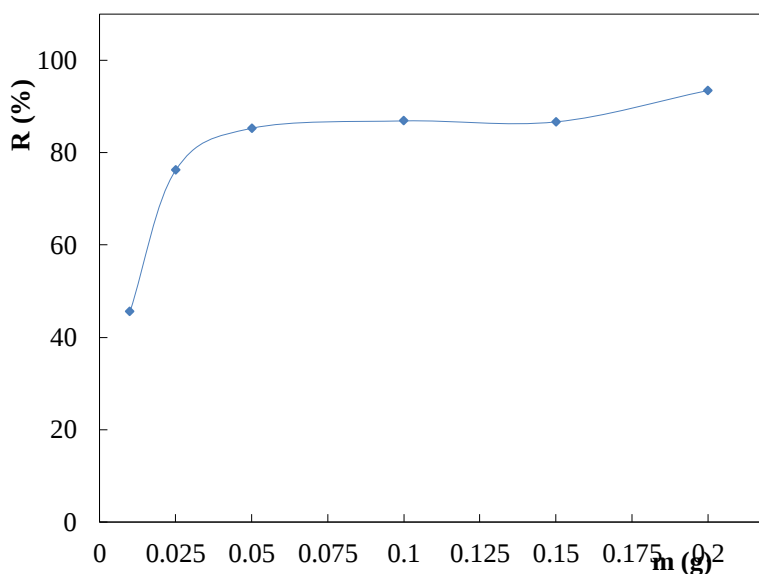


Figure IV.6: Effet de la masse de charbon actif commercial sur le rendement d'élimination du chrome (VI) en solution aqueuse.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'adsorption du chrome hexavalent Cr(VI) augmente proportionnellement avec la masse d'adsorbant. Ce comportement est attribué à la disponibilité des sites actifs d'adsorption à la surface du charbon, favorisant ainsi une meilleure interaction entre les ions Cr(VI) et le matériau adsorbant. Un rendement maximal d'adsorption a été atteint pour une masse de 0,05 g, avec une valeur optimale de 85,26 %. Au-delà de 0,05 g, le rendement n'évolue plus de manière significative, ce qui traduit l'atteinte d'un état d'équilibre du système.

L'augmentation du taux de rétention témoigne de l'efficacité croissante du processus d'adsorption lorsque la quantité de matériau est augmentée, dans la limite où les sites restent disponibles et accessibles.

IV.3.4. Effet de la Température

Dans les processus d'adsorption, la température joue un rôle crucial. Cela influence la capacité de l'adsorbat à se dissoudre et la constante d'équilibre associée à l'adsorption. Selon les fluctuations de ce paramètre, le processus d'adsorption peut être exothermique ou endothermique. Sa hausse peut, d'abord, influencer la rapidité de déplacement des molécules à travers la couche limite extérieure et les pores internes des particules adsorbants, probablement en raison d'une réduction de la viscosité de la solution. D'autre part, elle peut accroître le nombre de points d'adsorption.

On a examiné l'effet de ce paramètre en utilisant des solutions de chrome (VI) d'une concentration de 50 mg/L à un pH de 2 et avec une masse d'adsorbant de 0,05g. Le mélange réactionnel a été agité dans un bain contrôlé thermiquement pour établir la température souhaitée. Les températures examinées étaient de 20, 30, 40 et 50 °C. Les figures ci-après illustrent graphiquement les résultats expérimentaux.

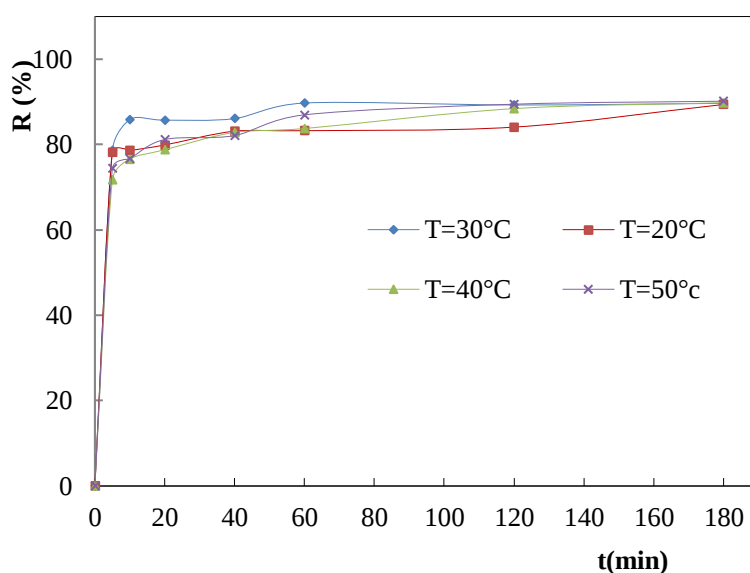


Figure IV.7: Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes températures.

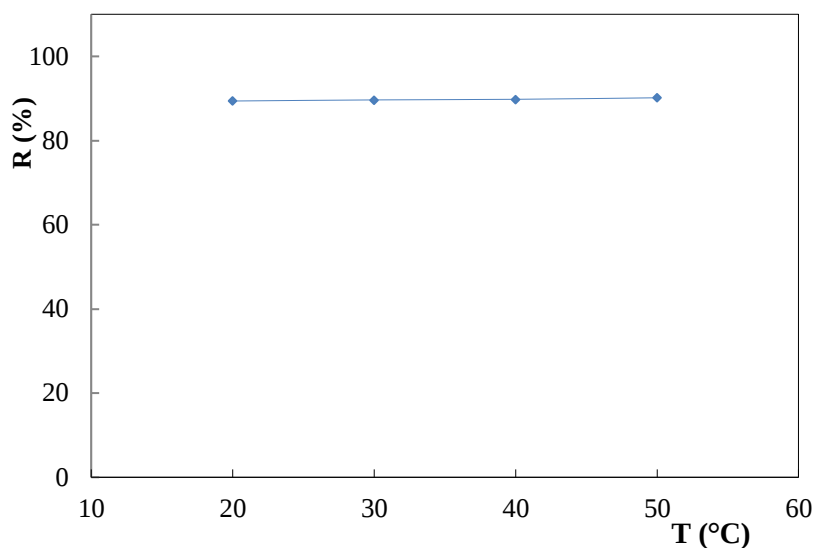


Figure IV.8: Effet de la température sur le taux d'élimination du Cr(VI) par le charbon actif commercial

On constate que la courbe de la figure IV.8 reste pratiquement constante, avec des rendements d'adsorption très proches d'environ 90%, indépendamment de la température appliquée. Cette stabilité du rendement indique que, dans la plage étudiée, la température n'exerce aucune influence significative sur le processus d'adsorption. Cela suggère que :

- Le mécanisme d'adsorption mis en jeu est probablement physique (physisorption) plutôt que chimique (chimisorption).
- Les sites actifs de l'adsorbant sont déjà saturés ou suffisamment accessibles à température ambiante, et l'augmentation de température n'améliore ni la diffusion des ions Cr(VI) ni leur affinité pour les sites actifs.

IV.3.5. Effet de concentration du chrome (VI)

La concentration initiale du contaminant constitue un paramètre clé dans le processus d'adsorption, car elle influence directement la capacité de rétention de l'adsorbant. En effet, elle reflète l'intensité du gradient de concentration entre la phase liquide et la surface solide, ce qui conditionne le transfert des ions métalliques et l'occupation des sites actifs.

Afin de déterminer la capacité maximale d'adsorption du Cr(VI), correspondant à la saturation complète des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, une étude a été réalisée en faisant varier la concentration initiale du Cr(VI) de 10 → 250mg/L dans la solution aqueuse.

Pour chacune de ces concentrations, la cinétique d'adsorption a été suivie sur une période de 0 à 180 minutes, à un pH initial de 2, avec une masse d'adsorbant fixée à 0,05 g et à température ambiante.

Les figures IV.9 et IV.10 montrent que, le rendement d'élimination des ions Cr(VI) en solution par le CA diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en chrome. Cette diminution s'explique par le fait qu'à faible concentration, le rapport entre le nombre de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant et le nombre total d'ions métalliques présents en solution est élevé. Dans ces conditions, la quasi-totalité des ions Cr(VI) peut être adsorbée par les sites actifs de l'adsorbant (CA), assurant ainsi un rendement élevé.

Par contre, à des concentrations élevées, bien que la force motrice due au gradient de concentration soit plus importante, une plus grande quantité d'ions est mise en compétition pour un nombre limité de sites actifs. Cela entraîne une saturation progressive de la surface de l'adsorbant, réduisant ainsi la proportion d'ions retenus par l'adsorbant. Par conséquent, une partie des ions Cr (VI) reste libre en solution, ce qui se traduit par une baisse du rendement d'élimination. Un adsorbant possède un nombre limité de sites d'adsorption, lesquels peuvent rapidement atteindre un état de saturation au-delà d'une certaine concentration initiale, limitant ainsi la capacité globale du système.

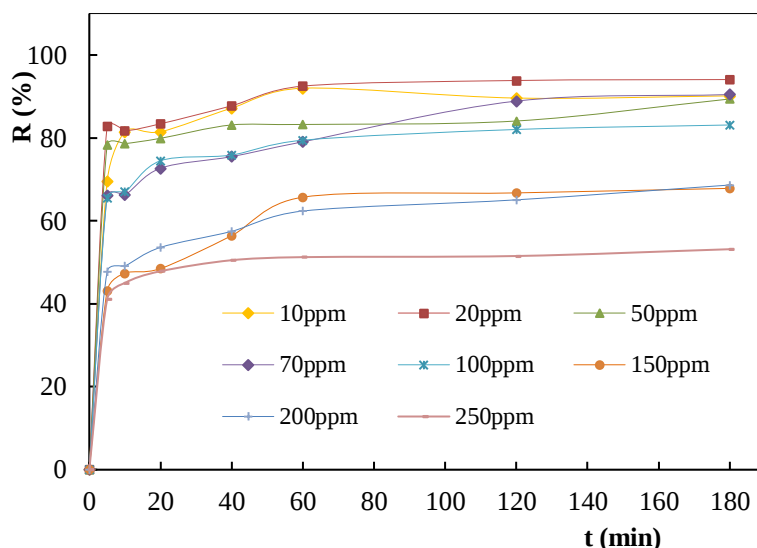


Figure IV.9: Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes concentrations.

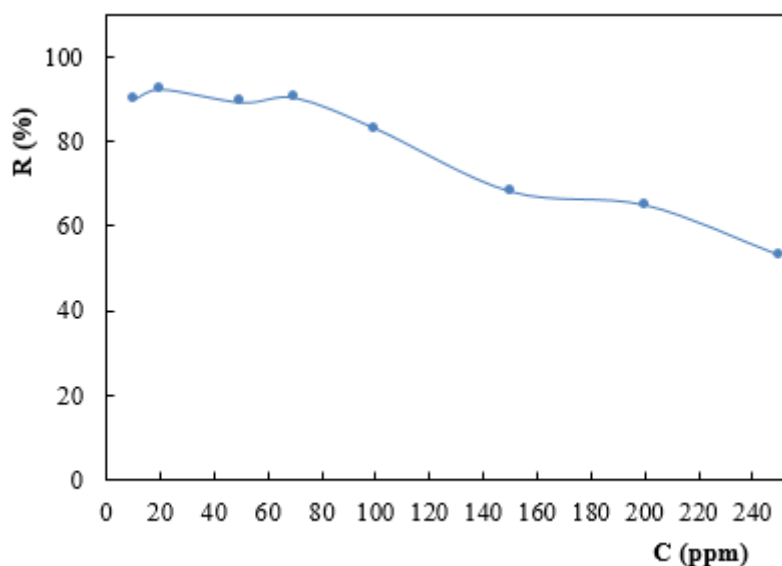


Figure IV.10: Influence de la concentration initiale du chrome hexavalent sur le pourcentage d'adsorption

IV.4. Estimations des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques sont considérés comme des indicateurs réels pour l'application d'un processus d'adsorption, qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour évaluer la viabilité et le caractère du processus d'adsorption. Les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG° , KJ/mol), de l'enthalpie (ΔH° , KJ/mol) et de l'entropie (ΔS° , J/mol K) ont été calculées et estimées à l'aide des équations (I.13) et (I.14) dans le chapitre I, pour les températures (293 K, 303 K, 313K et 323 K). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.2, ces résultats montrent que la variation de l'énergie libre de Gibbs est négative. Cela indique que l'adsorption du chrome (VI) sur le CA a été spontanée et favorable. La valeur de ΔH° est positive, ce qui implique que le processus d'adsorption de Cr(VI) est endothermique. Le processus d'adsorption du chrome est de nature physique, puisque la valeur de $\Delta H^\circ < 40$ KJ/mol. Alors que la valeur de ΔS° elle est positive pour le CA, cela suggère que l'augmentation de la température a augmenté le caractère aléatoire de l'arrangement des molécules du chrome à l'interface solide-solution pendant l'adsorption.

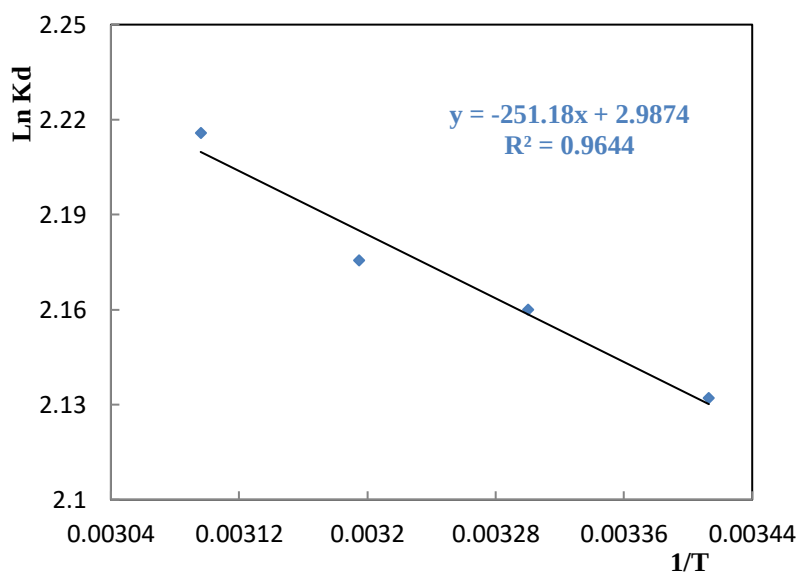


Figure IV.11 : Evolution du logarithme du coefficient de distribution en fonction de l'inverse de la température.

Tableau IV.1: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du Cr(VI) par le CA

Température (K)	293	303	313	323
ΔG° (KJ/mol)	-0,5182	-0,5422	-0,5662	-0,5902
ΔH° (KJ/mol)	2,0883			
ΔS° (J/mol K)	24,8372			
R^2	0,9644			

IV.5. Isotherme d'adsorption

IV.5.1.Type d'isotherme adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mg/L). Les isothermes montrent que la quantité adsorbée par le charbon actif commercial, augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du chrome ce qui donne une idée sur la capacité d'adsorption de ce matériau. L'isotherme d'adsorption de Cr(VI) sur CA présente une allure de type L ; il existe donc une forte affinité entre le matériau adsorbant et les ions du chrome hexavalent en solution [103].

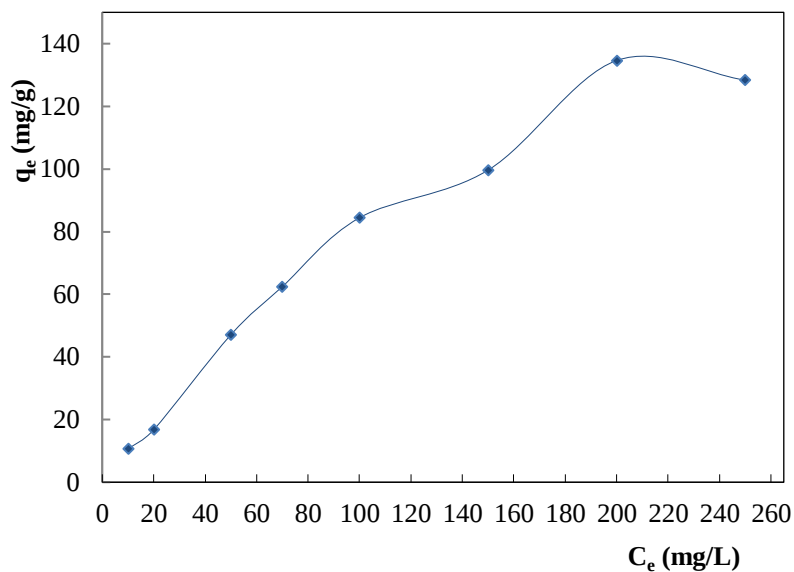


Figure IV.12: Isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif.

IV.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption modélisées par les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les modèles les plus utilisés pour interpréter les résultats obtenus au cours de l'adsorption sur le charbon en solution et qui peuvent nous confirmer le constat précédant par la détermination des paramètres associés au processus d'adsorption.

IV.5.2.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_{eq}/q_e = f(C_e)$) est représentée sur la figure IV.13

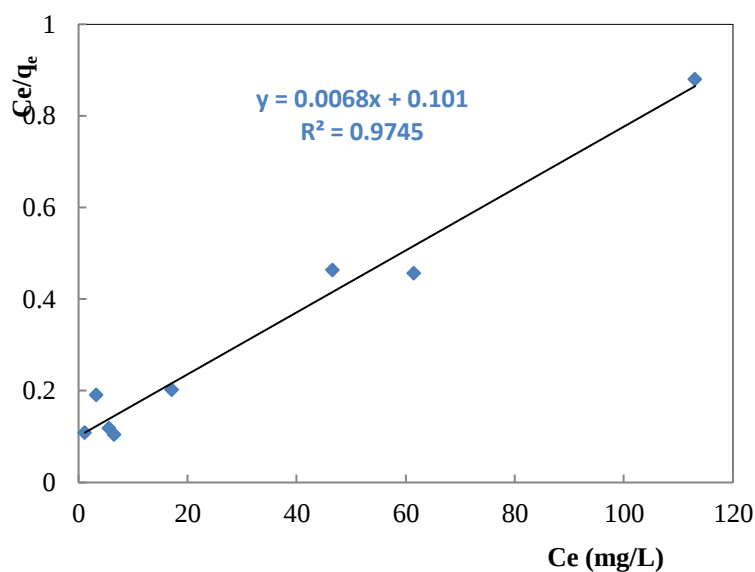


Figure IV.13: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

Le modèle de Langmuir décrit le mieux les données expérimentales avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9745$) élevés. Cela montre que l'adsorption est monocouche et que la surface du charbon actif est énergétiquement homogène. De plus, le facteur de séparation du modèle de Langmuir compris entre $0 < R_L = 0,2520 < 1$ indique un caractère favorable de l'élimination des ions du chrome hexavalent par adsorption.

IV.5.2.2. Modèle de Freundlich

Les résultats expérimentaux obtenus sont données dans la figure IV.14

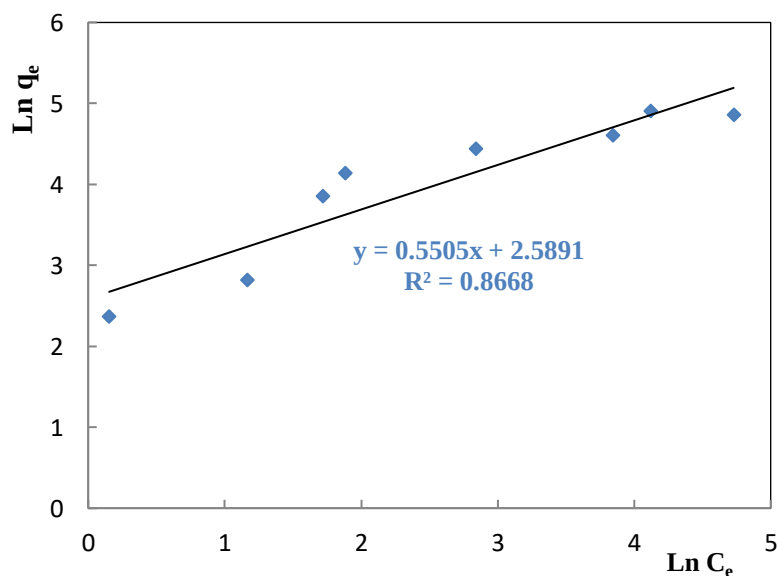


Figure IV.14 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, selon l'équation de l'isotherme de Freundlich, a permis d'obtenir une droite dont les paramètres sont regroupés dans le tableau IV.2. La valeur de $n = 1,8165$, située dans l'intervalle favorable ($1 < n < 10$), indique que l'adsorption est favorable. Elle traduit également une capacité d'adsorption croissante accompagnée de la formation de nouveaux sites actifs à mesure que la concentration augmente, ce qui est caractéristique d'une surface hétérogène.

Cependant, le coefficient de corrélation $R^2 = 0,8668$, relativement faible, suggère que ce modèle ne décrit pas parfaitement le comportement réel du système. En comparaison, le modèle de Langmuir présente un meilleur ajustement avec un R^2 plus élevé (0,9745), indiquant que l'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif commercial suit principalement un mécanisme de type monocouche sur des sites homogènes.

Tableau IV.2 : Paramètre caractérisant les modèles d'isotherme d'adsorption étudiés

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R_L	R^2	n	$K_F(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
166,67	0,059406	0,25207	0,9745	1,8165	13,3177	0,8668

IV.6. Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer l'ordre et les paramètres cinétiques d'adsorption de Cr(VI) par un charbon actif, les données cinétiques sont analysées en utilisant trois modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

IV.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t (figure IV.15). Les constantes de pseudo-premier ordre K_1 et les coefficients de régression R^2 pour les deux concentrations 50 et 100ppm utilisés sont présentés sur le tableau IV.4. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et

comprises entre 0,5 et 0,7. Ces constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre.

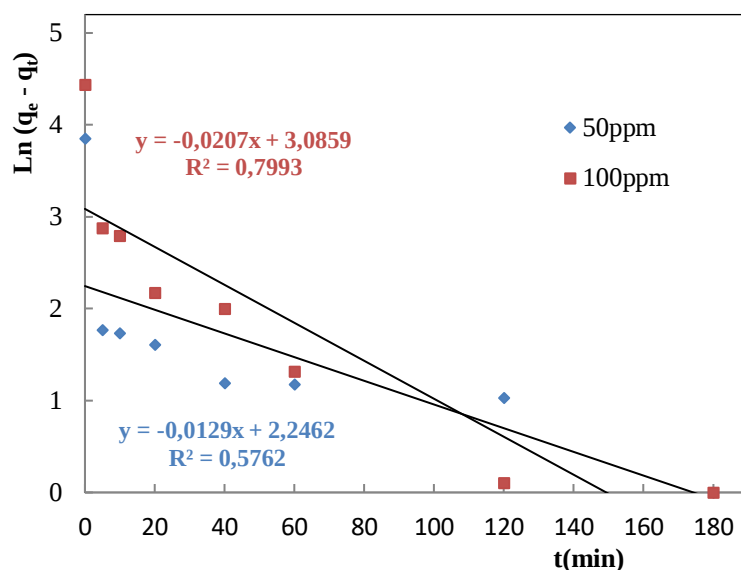


Figure IV.15 : Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre

IV.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO)

La figure (IV.17) montre l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du chrome. Les constantes de pseudo-second ordre K_2 et les coefficients de régression R^2 pour les deux concentrations utilisés sont présentés sur le tableau IV.3. Au vu de ces résultats, il apparaît que la constante K_2 diminue. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,98 (ce qui traduit un excellent ajustement du modèle aux données expérimentales) et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo premier ordre. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

Les régressions linéaires montrent que la rétention de Cr(VI) sur la surface de l'adsorbant utilisé dans cette étude est contrôlée par une cinétique de deuxième ordre, cela est confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque modèle.

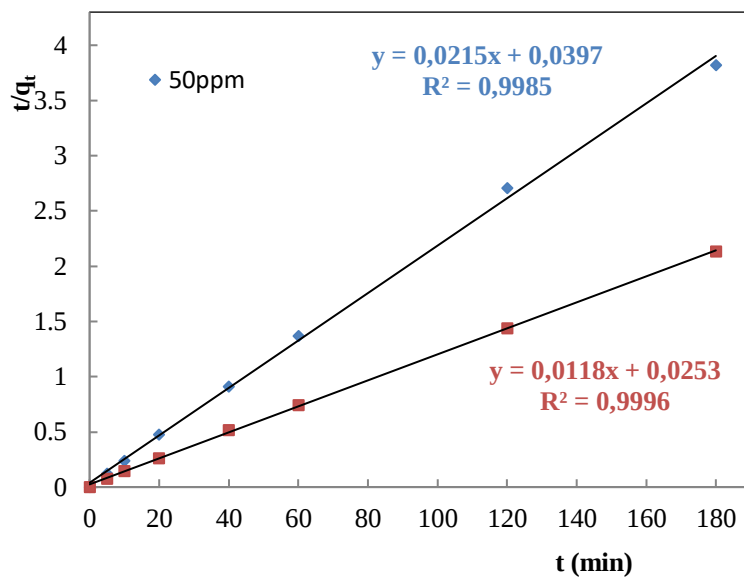


Figure IV. 16 : Représentation graphique d'une cinétique du pseudo second ordre

Tableau IV.3: Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre

	Cinétique du 1 ^{er} ordre		Cinétique du 2 ^{eme} ordre	
	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
[Cr(VI)]=50ppm	0,54261	0,5762	0,03999	0,9985
[Cr(VI)]=100ppm	0,32037	0,7993	0,0081	0,9996

Conclusion générale

Dans cette étude, l'adsorption du chrome hexavalent [Cr(VI)] en solution aqueuse a été examinée à l'aide d'un charbon actif commercial. Plusieurs paramètres influençant le processus d'adsorption ont été évalués, notamment le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la température et la concentration initiale du polluant. Les résultats obtenus ont été analysés à l'aide des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich, afin de mieux comprendre le comportement d'adsorption à l'équilibre. Par ailleurs, une étude cinétique a été menée en appliquant les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, permettant d'identifier le mécanisme prédominant du processus.

L'ensemble des résultats obtenus permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'adsorption est favorisée à pH acide, avec une efficacité maximale obtenue à $\text{pH} = 2$, en raison de la forme anionique du Cr(VI) et de la charge positive de la surface du charbon actif dans ces conditions.
- Le rendement d'élimination du Cr(VI) augmente avec la masse d'adsorbant, indiquant l'importance du nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant.
- La modélisation des isothermes a montré que les données expérimentales s'ajustent le mieux au modèle de Langmuir, suggérant une adsorption monomoléculaire sur une surface homogène.
- L'étude cinétique a révélé que l'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre, traduisant un processus contrôlé par une adsorption chimique.
- La température ambiante s'est révélée suffisante pour garantir une adsorption efficace, et l'étude thermodynamique a montré que le processus est spontané ($\Delta G < 0$) et favorisé par une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide ($\Delta S > 0$).

Au terme de cette étude, il ressort que le charbon actif commercial constitue un adsorbant efficace, capable de réduire significativement la concentration du chrome hexavalent.

Des perspectives futures pourraient inclure :

- Étudier la régénération et la réutilisabilité du charbon actif après adsorption, afin d'évaluer son intérêt économique et environnemental sur le long terme.

Conclusion Générale

- Approfondir l'étude du mécanisme d'adsorption par des techniques de caractérisation (BET, DRX, MEB...), afin de mieux comprendre les interactions entre les ions Cr(VI) et les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant.
- Comparer les performances du charbon actif commercial avec d'autres adsorbants alternatifs, notamment biosourcés ou issus de déchets agricoles.
- Améliorer les performances du charbon actif par des modifications chimiques (fonctionnalisation de surface) ou physiques (activation thermique, modification de la porosité), afin d'augmenter sa capacité d'adsorption et sa sélectivité envers le Cr(VI).

Références bibliographiques

- [1] Abdallah A et Bouguerra M, « Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège », mémoire de master, université de jijel (2019).
- [2] Staniek, Halina, and Zbigniew Krejpcio. "The effects of supplementary Cr³ (chromium (III) propionate complex) on the mineral status in healthy female rats." *Biological trace element research* 180 (2017): 90-99.
- [3] Tewari, Neetu, P. Vasudevan, and B. K. Guha. "Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*." *Biochemical Engineering Journal* 23.2 (2005): 185-192.
- [4] Zhong, Xiali, Rita de Cássia da Silveira E. Sá, and Caigao Zhong. "Mitochondrial biogenesis in response to chromium (VI) toxicity in human liver cells." *International journal of molecular sciences* 18.9 (2017): 1877.
- [5] Rodier, Jean, Bernard Legube, and Nicole Merlet. "L'Analyse de l'eau 9e édition." Entièrement mise à jour, Dunod, Paris (2009).
- [6] Polowczyk I., Urbano B. F., Rivas B. L., Bryjak M., Kabay N., Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine groups, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 395–404.
- [7] Bougdah N., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, mémoire de magister, Université 20 Août 55-Skikda, (2007).
- [8] Farban, A Kinetic Study of Adsorption Rhodamine 6G Dye from Aqueous Solutions Using Bentonite Clay. (2014).
- [9] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre du chrome et de bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée thèse»
- [10] Worch, Eckhard. *Adsorption Technology in Water Treatment*. DEGRUYTER 2012. 345 p. ISBN : 978-3-11-024022-1.
- [11] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31, 385-427. (1980)
- [12] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS « Water treatment principles and designs », Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [13] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron*. 31, 33-62. (1980)

- [14] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5, Elsevier, New York. (1980),
- [15] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37–90.(1989)
- [16] CREANGA, Manole Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France. 2007, p 294. [consulté le 17/04/2022]. Disponible sur : <https://www.theses.fr/2007INPT031G>
- [17] W.J. Weber, B.M. Vanvliet; In « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous
- [18] CREANGA, M.Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) [en ligne]. Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : Institut National Polytechnique 2007 [Consulté le 05/05/2021]. Disponible sur : <https://oatao.univ-toulouse.fr/7642/1/manole.pdf>.
- [19] D.Charik, "Etude de l'adsorption de diclofénac sur différents types d'adsorbants," Thèse de doctorat. Université de Boumerdès, (2018).
- [20] S.Delpeux Ouldrian "Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux," Thèse de doctorat. Université d'Orléans, France, 2010.
- [21] O. Gulnaz, A. Sahmurova, and S. Kama, "Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by Potamogeton crispus," Chemical Engineering Journal, vol.174, no.2–3, pp. 579–585, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.09.061.
- [22] N.Yahaoui, "Etude de l'adsorption des composés phénologiques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite, et charbon actif," Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012).
- [23] S. Bachale M-Tech et al., "Removal of lead (II) from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents: A review," Int J Chem Stud, vol.2, no.7, p.525, 2016, [Online]. Available:
- [24] B. Mouna, A. Aziza. Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur le charbon

actif obtenu à partir de liège, Mémoire de master, (2019).

[25] R. Calvet. Le sol, propriété et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces, tome I, Editions France Agricole, (2003), pp 318.

[26] C.H Giles, T.H Mceman, S.N Nakhwa, D. Smith, « Studies in adsorption XI.A system of classification of solution adsorption isotherme and it suses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids » Journal of chemical society, 14, 3973-3993. 1960.

[27] L. Yang, «The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle», Water Research 37, 1535–1544,(2003).

[28] P.L .Cloirec ,«Systèmes Énergétiques et Environnement»,Techniques de l'Ingénieur, G1 770 – 776, (1996).

[29] G. S. Michel, B. J. François, F. Zahraa, « Cinétique et catalyse, génie des procédés», Ed Lavoisier, (1996).

[30] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review », Chemosphere 58, 1049-1070,(2015).

[31] L. M. SUN et F. meunier, « Adsorption-aspects théoriques », Technique de l'ingénieur, J2 730, 1-20,(2003).

[32] Freundlich H ; ueber die adsorption in loesungen. engelmann, Leipzig.(1906).

[33] Langmuir, J.AM. Chem, édition soc, (1979).

[34] C. E. CHITOUR, (2004). Physico-chimie des surfaces (l'adsorption gaz-solide et liquide-solide), 2ème Edition, Tome 2, p : 344.

[35] G. LIMOUSIN; J.P. GAUDET; L.CHARLET; S. SZENKNECT ; V. BARTHES and M. KRIMISSA, (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry, 22, p : 249-275.

[36] F. GIMBERT; N.M. CRINI; F. RENAUT; P.M. BADOT and G. CRINI, (2008).

Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single

component system: Error analysis, Journal of Hazardous Materials.

[37] C. FAUR-BRASQUET, Z. REDDAD, K. KARDIRVELU and P. LE CLOIREC, (2002). Modeling the adsorption of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCS using surface complexation models, Applied Surface Science. 196, p : 356-365.

[38] J. P. CHEN and M. LIN, (2001). Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon, 39, p : 1491-1504.

[39] F. GODE and E. PEHLIVAN, (2003). A comparative study of two chelating ion exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, J. Hazard. Mater, 100, p : 2313243.

[40] V.K. GUPTA; A. MITTAL; D. JHAREC and J. MITTAL, (2012). Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent, RSC Adv., 2, p : 838138389.

[41] S.LAGERGREN, (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenka Vetenspsakademiens, Handlingar 24, p : 1-39.

[42] T. F. OLIVEIRA, (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/ charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.

[43] F. EBA ; S. GUEU ; A.E. MVONGBOTE ; J.A. ONDO ; B.K. YAO ; J.N. NLO and R.K. BIBOUTOU, (2010). Evaluation of the adsorption capacity of the natural clay from Bikougou (Gabon) to remove Mn (II) from aqueous solution, Int. J. Eng. Sci. Technol., 2, p : 5001-5016.

[44] F. EBA; J. NDONG NLO; Z.H. MOUSSAMBI MEMBESTI; J.A. ONDO; R. KOUYA BIBOUTOU and P. EDOU ENGONGA, (2012). Isothermal and Kinetic studies of simultaneous removal Mn (II) and Pb (II) ions in aqueous solution by adsorption onto clay from Bikougou deposit (Gabon), Int. J. Chem. Technol., 4, p: 1- 16.

[45] SEN, Kamalesh, CHATTORAJ, Soumya. A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics study In Intelligent Data-Centric Systems. Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, 2021, Academic Press, pp.93-125. ISBN:9780128196717.

- [46] DOTTO, Guilherme Luiz, SELLAOUI, Lotfi, LIMA, Eder, BEN LAMINE, Abdelmottaleb. Physicochemical and thermodynamic investigation of Ni(II) biosorption on various materials using the statistical physics modeling, *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol.220, pp.129-135. ISSN : 0167-7322.
- [47] CHEN, Yiyong, ZHANG, Dejin. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from *Vaccinium Bracteatum* Thunb leaves on NKA-2 resin, *Chemical Engineering Journal*. 2014, vol.254, pp. 579-585. ISSN : 1385-8947.
- [48] Munthali, M. W., et al. "Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination." *Journal of Asian ceramic societies* 3.3 (2015): 245-250.
- [49] Coulson, John Metcalfe, et al. *Chemical Engineering: Fluid flow, heat transfer and mass transfer*. Vol. 1. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [50] Lin, Tsair-Fuh, and Jun-Kun Wu. "Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics." *Water research* 35.8 (2001): 2049-2057.
- [51] Mr, Par, and BENZEKRI BENALLOU Mokhtar. "Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé." thèse doctorat université Mostaganem. (2018)
- [52] Rachida, A. G. B. O. U. B. I., and BOUALAME Nour El Houda. "Étude de l'adsorption des composés organiques par le charbon actif magnétique dans les solutions simples et binaires." mémoire master 2 Université Larbi TEBESSI-Tébessa.
- [53] Aouine, Kenza, and Nassim Boudjema. *Maison d'art à Bab El Oued*. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2021.
- [54] Tadjia, D. J. I. D. E. L. Étude de la préparation d'un charbon actif a partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Diss. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2011.
- [55] Lagergren, Svenska. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances." (1898): 1-39.
- [56] CASSAN PH, BAGLIN A. FRIT D. Leshyperoxaluries. *Revue de médecine* 17, p803-808. (cINETIQUEBENDADA) 1976.

- [57] Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, Structures microporeuses des charbons actifs révélées par des techniques d'adsorption, dans Chemistry and Physics of Carbon Thrower PA, éd Marcel Dekker, New York 21, 1998.
- [58] Jurkiewicz, Karolina, et al. "Modelling of glass-like carbon structure and its experimental verification by neutron and X-ray diffraction." Applied Crystallography 50.1 (2017): 36-48.
- [59] Hawelek, L., et al. "Fullerene-like structure of activated carbons." Diamond and related materials 17.7-10 (2008): 1633-1638.
- [60] Harris, Peter JF, Zheng Liu, and Kazu Suenaga. "Imaging the atomic structure of activated carbon." Journal of physics: Condensed matter 20.36 (2008): 362201.
- [61] Fripiat, Joseph G. "Les prix Nobel de Chimie 2014: du microscope optique au nanoscope." Revue des Questions scientifiques, 186.4 (2015): 519-528.
- [62] Cagnon, B., et al. "Pore structure modification of pitch-based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolysis cycles." Microporous and mesoporous materials 80.1-3 (2005): 183-193.
- [63] Rodriguez-Reinoso, F., and M. Molina-Sabio. "Textural and chemical characterization of microporous carbons." Advances in colloid and interface science 76 (1998): 271-294.
- [64] Brunauer, Stephen, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. "Adsorption of gases in multimolecular layers." Journal of the American chemical society 60.2 (1938): 309-319.
- [65] Bouziane, Nouzha, and A. Zertal. "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre." Mémoire magister de l'université Mentouri Constantine (2009).
- [66] Tadjia, D. J. I. D. E. L. Étude de la préparation d'un charbon actif a partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Diss. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2011.
- [67] Berenguer, R., et al. "Comparison among chemical, thermal, and electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon." Energy & fuels 24.6 (2010): 3366-3372.
- [68] Dong, Lihua, et al. "Performance and mechanism of Pb (II) removal from water by the spent biological activated carbon (SBAC) with different using-time." Journal of Water Process Engineering 36 (2020): 101255.

- [69] Sangsanoh, Pakakrong, and Pitt Supaphol. "Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions." *Biomacromolecules* 7.10 (2006): 2710-2714.
- [70] Montgomery, Douglas C. *Design and analysis of experiments*. John Wiley & sons, 2017.
- [71] Myers, Raymond H., Douglas C. Montgomery, and Christine M. Anderson-Cook. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons, 2016.
- [72] Srivastava, Vimal Chandra, Indra Deo Mall et Indra Mani Mishra. « Adsorption d'ions métalliques toxiques sur charbon actif : étude du comportement de sorption par caractérisation et cinétique. » *Chemical Engineering and Process: Process Intensification* 47.8 (2008) : 1269-1280.
- [73] Zogorski, John S., Samuel D. Faust, and John H. Haas Jr. "The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon." *Journal of colloid and Interface Science* 55.2 (1976): 329-341.
- [74] Sall, John, et al. *JMP start statistics: a guide to statistics and data analysis using JMP*. Sas Institute, 2017.
- [75] Beyaitan Bantin, Allaramadji, Hongping Wang, and Xia Jun. "Analysis and control of the physicochemical quality of groundwater in the Chari Baguirmi Region in Chad." *Water* 12.10 (2020): 2826.
- [76] Lacoue-Labarthe, Thomas. *Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune Sepia officinalis et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires*. Diss. Université de La Rochelle, 2007.
- [77] Morel, Robert. "Les sols cultivés." (1996).
- [78] KLINGHARDT, D., and K. PATRICIA. "Les métaux lourds et leurs effets sur la santé." *Conférence à l'école Polytechnique de Zurich*. Vol. 14. 1998.
- [79] Bourrelier, Paul-Henri, Jacques Berthelin, and Georges Pédro. *Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion* : [organisé par l'Académie des sciences, 11 mai 1998]. Tec & Doc, 1998.

- [80] Patra, Shanti Gopal et Dipankar Datta. « Démonstration du principe HSAB ». Revue internationale de modélisation chimique, 9.2/3 (2017) : 163-167.
- [81] Hopkin, Stephen P. Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates. 1989.
- [82] Loué, A. "Oligo-éléments en agriculture, 2e éd." (1993).
- [83] Türkmen, Cafer. Kireçli toprak sisteminde kentsel arıtma çamurunun arpa bitkisinin gelişimi ve bazı ağır metallerin alımı üzerine etkisi. Diss. Ankara Üniversitesi (Turkey), 2004.
- [84] Sedira, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Diss. University of Souk Ahras, 2013.
- [85] Gordon, Terry, et al. "Pulmonary effects of inhaled zinc oxide in human subjects, guinea pigs, rats, and rabbits." American Industrial Hygiene Association Journal 53.8 (1992): 503-509.
- [86] Amer Dehya et Boucherguine Basma, Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée, mémoire de master 2017.
- [87] NORDINE, Narimane. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Diss. 2018.
- [88] Alloway, Brian J. "Sources of heavy metals and metalloids in soils." Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (2013): 11-50.
- [89] Chiffolleau, Jean-François. "Le chrome en milieu marin." Repères océans 8 (1994).
- [90] Rai, D., et al. "Geochemical behavior of chromium species, interim report Electric Power Research Institute (EPRI) EA EA-4544." Palo Alto, CA: EPRI (1986).
- [91] Talidi, Abdellah. "Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée." (2006).
- [92] Spear, P. A., and Ronald C. Pierce. Copper in the aquatic environment: chemistry, distribution, and toxicology. Vol. 16454. NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, 1979.

- [93] Srinivasan, K. "Studies on chromium adsorption by Rice husk carbon." *Indian J. Environ. Health* 30 (1998): 376-387.
- [94] Lopez, A., and J. Servant. "Methodes de mesure de l'intensite des sources de noyaux d'aitken dans l'atmosphere: Application a quelques-unes des principales sources du sud-ouest de la France." *Atmospheric Environment* (1967) 8.7 (1974): 733-754.
- [95] Marie-Danielle, Jeanne. "Thérèse: Le chien, Bioindicateur d'exposition à des contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale." (2009).
- [96] Jean, Liliane. Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants: Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*. Diss. Limoges, 2007.
- [97] Trifi, Ikhlass Marzouk. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Diss. Université Paris-Est, 2012.
- [98] KHOULALENE Lynda, SEMMAR Sabrina. Etude Cinétique et Thermodynamique de l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le Charbon. Mémoire de Master .Université A. MIRA – Bejaia, 2016.
- [99] Zhu, Yinian, et al. "Characterization, dissolution and solubility of cadmium–calcium hydroxyapatite solid solutions at 25 C." *Chemical Geology* 423 (2016): 34-48.
- [100] Sedira, Nora. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Diss. University of Souk Ahras, 2013.
- [101] Jin, Yinzhe, and Kyung Ho Row. "Adsorption isotherm of ibuprofen on molecular imprinted polymer." *Korean Journal of Chemical Engineering* 22 (2005): 264-267.
- [102] Karadag, Dogan. "Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis." *Dyes and Pigments* 74.3 (2007): 659-664.
- [103] Khelifi O. (2018). Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 –Guelma.

Résumé

Pour protéger l'environnement, il est important de trouver des solutions pour éliminer des polluants comme le chrome, rejeté par les industries de la tannerie. Ce travail a pour but d'étudier l'élimination du chrome hexavalent [Cr(VI)] en utilisant du charbon actif.

L'étude s'intéresse aux effets de différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du Cr(VI). Les résultats montrent que l'adsorption augmente avec la concentration en chrome et la quantité de charbon actif utilisée. Les meilleures conditions ont été obtenues à un pH égale à 2.

Deux modèles d'isothermes (Langmuir, Freundlich) ont été appliqués. Le modèle de Langmuir a donné la meilleure précision. Pour les modèles cinétiques, celui du pseudo-second ordre correspond le mieux aux résultats obtenus.

Mots clés : chrome hexavalent [Cr(VI)], adsorption, charbon actif.

Abstract

To protect the environment, it is important to find solutions to eliminate pollutants such as chromium, released by the tanning industry. This work aims to study the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] using activated carbon.

The study focuses on the effects of various physico-chemical parameters on the adsorption of Cr(VI). The results show that adsorption increases with the concentration of chromium and the amount of activated carbon used. The best conditions were obtained at a pH of 2.

Two isotherm models (Langmuir, Freundlich) were applied. The Langmuir model provided the best accuracy. For the kinetic models, the pseudo-second-order one corresponds best to the obtained results.

Keywords : chromium hexavalent, adsorption, activated carbon.

