



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

Présenté par

Amer Dehya et Boucherguine Basma

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

Thème

**Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur
la bentonite activée**

Soutenue le : 04/07/ 2017

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme H.Belkacemi	MCA	à l'Université A.MIRA- Bejaia	Promotrice
Mme A. HATOU	MAA	à l'Université A. MIRA-Bejaia	Présidente
Mr M. BEHLOUL	MCB	à l'Université A.MIRA- Bejaia	Examineur

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce Modeste travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur *M^{me} BELKACEMI* pour l'intérêt qu'elle a portée à ce travail et pour ses orientations, ses conseils et de ses riches connaissances.

Nous adressons également nos remerciements à toute l'équipe du Laboratoire de Méthodes Physiques d'Analyse, du Laboratoire de l'environnement et au personnel technique du bloc 11, du département de génie des procédés, faculté de technologie de l'université de Bejaia.

Nous n'oublierons pas les membres du jury que nous remercions d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos *familles* pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail d'abord à mes très chers parents, pour leurs soutiens, leurs encouragements, leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant toutes mes années d'études vers le chemin de la réussite.

A mes chères frères **Khlifa** et **Mayas**

A mes chères sœurs: **Amel - Nassima - Nabila- Tinhinane**

A mon cher neveux : **Daylanne**

A ma très chère grande mère **Zahwa**

A ma très chère amie **dalila** qui ma toujours soutenue ainsi que toute sa famille.

Et sans oublier la doctorante **Siham** et **Basma**

A toutes mes chères amies : **Cilya - Tassadidit - Luiza – Samia-sabrina-hanane** , en témoignage de leurs sincères amitiés qui nous ont liées

A mon cher **Zahir**

Tous mes amies et tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite et à toute la promotion 2017 de Génie de l'Environnement, à qui je souhaite une bonne réussite.

Dehya

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail d'abord à mes très chers parents, pour leurs soutiens, leurs encouragements, leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant toutes mes années d'études vers le chemin de la réussite.

A mon cher mari **Fahem**

A mes chers frères : **Amazigh - Dada Smail - Boubou - Syfaxe - Massilasse**

A mes chers sœurs : **Ahlem - Ounissa - Nadjma - Hadka - Nachida -Abla- Thirly**

A mes chers neveux : **Aris - Faize**

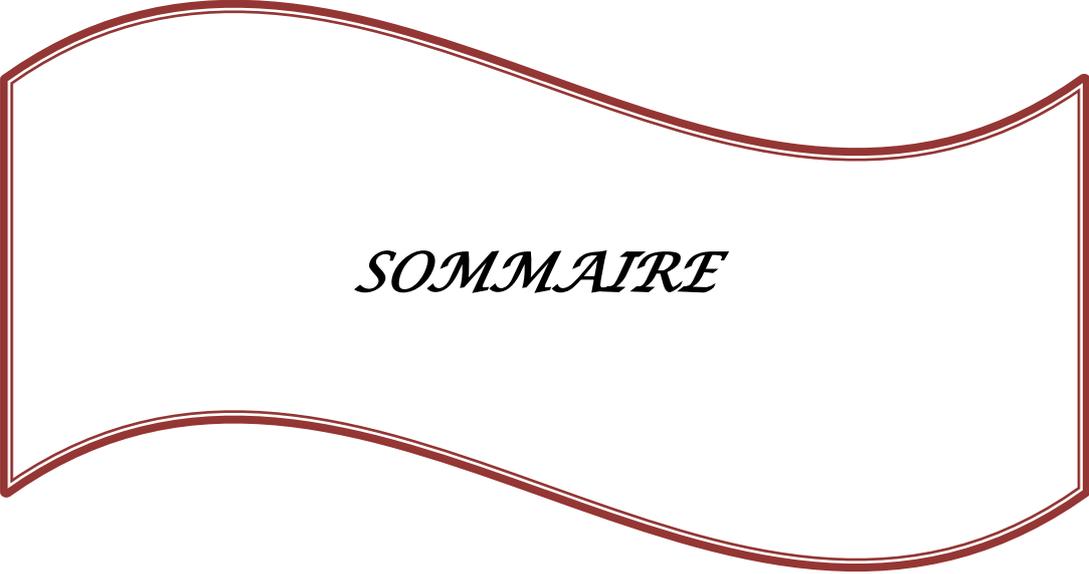
A mes chères nièces : **farah – aya – anais - haddad dihia**

A mon amie **Dehya** qui ma toujours soutenue ainsi que toute sa famille.

A toutes mes chères amies : **Hakima - Dhriha – Hada - Hyame** , en témoignage de leurs sincères amitiés qui nous ont liées.

et à toute la promotion 2017 de Génie de l'Environnement, à qui je souhaite une bonne réussite.

Basma



SOMMAIRE

Recherche bibliographique

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des équations	
Liste des symboles et abréviation	
Introduction générale	

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Première partie

I-1 les généralités	1
I-1-1 Généralité sur les eaux	1
I-1-2 Pollution des eaux par les métaux lourds	1
I-1-3 Pollution des eaux par le chrome hexa valent	4

La deuxième partie

I-2 Les adsorbants	8
I-2-1 Charbon actif	8
I-2-2 sciures de bois	8
I-2-3 la Bentonite (Argile)	9

La troisième partie

I-3 Les méthodes de traitement des eaux chargées en chrome hexa valent	13
I-3-1 La filtration	13
I-3-2 L'échange ionique.....	14
I-3-3 Adsorption	14
I-3-3-1Généralité	14
I-3-3 -2 Description du Phénomène d'adsorption	14
I-3-3-3 Types de l'adsorption	15
I-3-3-4 Les isothermes d'adsorption	16
I-3-3-5 Modélisation de l'adsorption	20
I-3-3-5-1 Modèle de Langmuir	20

Recherche bibliographique

I-3-3-5-2 Modélisation de Freundlich.....	22
I -3-3-5-3 d autres modèles d'adsorption	23
I- 3-3-6 Mécanismes d'adsorption	23
I-3-3-7 Cinétique d'adsorption	23
I.3.3.8 Principaux facteurs influençant l'adsorption	26
CHAPITRE II : méthodes et matériels	
II.1 Introduction.....	27
II .2 Composition chimique de la bentonite	27
II.3 Préparation et activation de l'adsorbant	27
II.3.1. Broyage et tamisage.....	27
II.4. Méthodes et caractérisations physico-chimiques	28
II.4.1. Détermination de la teneur en eau	28
II.4.2 Détermination de l'indice de gonflement (Essai de gonflement libre)	28
II.4.3 Détermination de pH de l'argile brute.....	29
II.5 Préparation de la solution de chrome.....	29
II.6 Etude de la cinétique d'adsorption pour l'argile brute	31
II.6.1 Influence de la masse de l'argile activée.....	31
II.7 Activation chimique de l'argile	31
II.7 .1.Pour la fraction ($d < 100\mu\text{m}$)	31
II.8.Etude de la cinétique d'adsorption de chrome hexavalent.....	32
II.8.1 le Protocol expérimental.....	32
II.8.2. Etude de la cinétique d'adsorption de chrome hexavalent	33
II.8.2.1 Influence de la masse de la bentonite activée	33
II.8.2.2. Influence de la concentration	34
II.8.2.3 Influence du pH.....	34
II.8.2.4 Influence de la température	34
II.9 Optimisation du procédé d'adsorption du chrome hexavalent	34
II.9.1 Spectroscopie UV-Visible.....	34
II.10. Caractérisation par infrarouge	35

Recherche bibliographique

CHAPIRE III : discussion des résultats

III.1 L'application de l'argile (la bentonite) dans l'élimination d'un métal lourd	36
III-1-1 Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption du chrome hexavalent ...	36
III-1-2 Les isothermes d'adsorption	42
Conclusion Générale	



LISTES DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau. I.1: Divers propriétés physiques du chrome	6
Tableau. I.2: principale différence entre les deux types d'adsorption	16
Tableau. I.3: Effet de facteur de séparation sur le type d'adsorption.....	22
Tableau. II.1: Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)	27
Tableau. II.2: préparation des étalons	30
Tableau. III.1: Equation des différents modèles testés.....	43
Tableau. III.2: valeurs des constantes de Freundlich.....	44
Tableau. III.3: constante de la vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) du chrome sur l'adsorbant	47
Tableau. III.4: les valeurs des paramètres de thermodynamique	49



Liste des figures

Liste des figures

- Figure. I.1:** Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C
- Figure. I.2:** Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH
- Figure. I.3:** Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC d'après Gille et Al.
- Figure. II.1:** Courbe d'étalonnage du chrome (+6) par UV-Visible
- Figure. II.2:** Dispositif expérimental.
- Figure. III.1:** Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée.
- Figure. III.2:** Variation du chrome adsorbée en fonction de différentes masses de la bentonite.
- Figure. III.3:** Influence de la concentration de la solution sur l'adsorption de la bentonite.
- Figure. III.4:** Evolution de la quantité adsorbée du chrome sur la variation de la concentration dans la solution.
- Figure. III.5:** Influence de pH sur l'adsorption.
- Figure. III.6:** Evolution de la quantité adsorbée du chrome sur la variation de pH.
- Figure. III.7:** Influence de la température sur l'adsorption du chrome.
- Figure. III.8:** Evolution de la quantité adsorbée du chrome sur la variation de la température.
- Figure. III.9:** Isotherme d'adsorption du chrome.
- Figure. III.10:** Isotherme de Langmuir de l'adsorption du chrome (Cr^{6+}).
- Figure. III.11:** Modèle Freundlich sur l'adsorption du chrome hexa valent.
- Figure. III.12:** Représentation graphique selon le modèle du pseudo premier ordre pour la bentonite.
- Figure. III.13:** Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour la différente concentration.
- Figure. III.14:** Représentation graphiques selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations pour l'adsorbant (bentonite).
- Figure. III.15:** Détermination des paramètres thermodynamique.
- Figure. III.16:** Les Spectre UV Visible de la variation de la masse de bentonite.
- Figure. III.17 :** Comparaison des spectres IR de la fraction < 100µm de bentonite non activée et activée.
- Figure. III.18:** Spectres IR des résidus de bentonite après adsorption de 60mg/L de Cr^{6+}



LISTES DES ÉQUATIONS

L'équation I.1 : Langmuir.....

L'équation I.2 : la linéarisation.....

L'équation I.3 : facteur de séparation.....

L'équation I.4 : Freundlich.....

L'équation I.5 : la linéarisation.....

L'équation I.6 : la différentielle de Lagergren (pseudo premier ordre).....

L'équation I.7 : l'intégration de Lagergren.....

L'équation I.9 : Pseudo second ordre.....

L'équation I.10 : la résolution du modèle pseudo second ordre.....

L'équation I.11 : la linéarisation de pseudo second ordre

L'équation I.12 : la diffusion externe.....

L'équation I.13 : la diffusion interne.....



Liste Abréviation

Liste des abréviations

- A** : activée.
- C_{ads}** : concentration adsorbée (mg/l).
- C₀** : concentration initiale (mg/l).
- C_e** : concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).
- C_t** : concentration résiduelle à l'instant t (mg/l).
- Cr(VI)** : chrome hexavalent.
- Cr(III)** : chrome trivalent.
- D** : diamètre de l'adsorbant (μm).
- I_g** : indice de gonflement
- IRTF** : spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier.
- k₁** : est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).
- K₂** : est la constante de vitesse de pseudo-seconde-ordre
- K_c** : la constante d'équilibre.
- K_d** : Coefficient de diffusion interne ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
- K_f** : Coefficient de diffusion externe ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).
- K_l** : constante de Langmuir ($1/\text{mg}$).
- OH** : hydroxyles.
- P** : pression de l'adsorbat en phase fluide.
- PAF** : perte au feu
- pK** : colog de K
- pH** : potentiel hydrogène
- P_s** : pression de l'adsorbat à la saturation.
- Q_t** : quantité de soluté adsorbée par unité de masse à l'instant t (mg/g).
- Q_e** : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- Q_{max}** : quantité maximale de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- M_{Ads}** : la masse de l'adsorbant activée.
- m_e** : masse d'eau (mg).
- M_i** : masse initiale (mg).
- m_s** : masse sèche (mg).
- NA** : non activée
- R** : coefficient de corrélation.
- RL** : paramètre d'équilibre ou facteur de séparation.
- t** : temps .
- T** : température.
- T_{amb}** : la température ambiante
- UV-Visible** : spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible.
- V** : volume de la solution (ml).
- W** : la teneur en eau.

-Lettres latines et symboles physiques:

T (%) : taux d'adsorption.

ΔG° : énergie libre de Gibbs.

ΔH° : enthalpie.

ΔS° : entropie.



Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une Pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur la technique de séparation telle que l'adsorption. Cette technologie a déjà montré son potentiel dans le traitement des métaux lourds (Cr, Pb ; Fe,.....etc.). Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux.

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui Exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement a leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

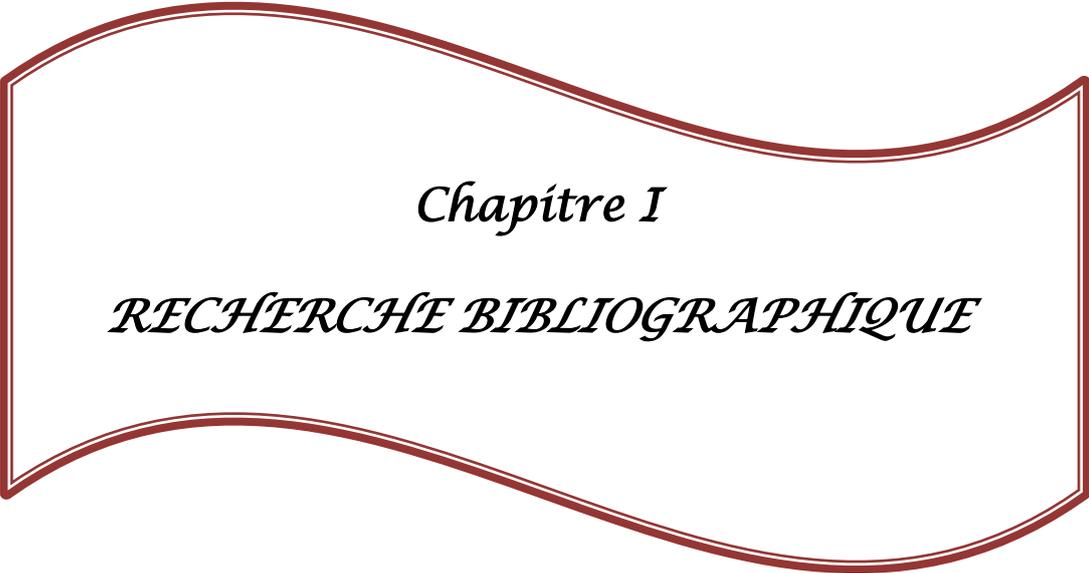
Ce présent mémoire commence par une introduction générale ou la problématique qui est objectifs sont déterminés, et est scindé en trois chapitres :

Introduction Générale

Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique qui sera portée essentiellement : des généralités sur les eaux, sur la pollution des eaux par les métaux lourds et par le chrome hexa valent, sur les adsorbants, et généralité sur les méthodes de traitements

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du site de travail, aux points de prélèvement de nos échantillons et aux méthodes d'analyses et de mises en œuvre expérimentaux.

Le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus et leurs interprétations et discussions.



Chapitre I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Etude bibliographique

Première partie

I.1 les généralités

I.1.1 Généralité sur les eaux

L'eau, aliment indispensable dans la vie, elle est le constituant essentiel de notre organisme en représentant environ 60% de la masse corporelle d'un adulte. En plus de ce rôle constitutif, elle joue également un rôle important au niveau biochimique (équilibre, ionique, fonction, rénale, etc.). Catalyseur de nombreuse réaction chimique, c'est également le principal agent d'érosion et de sédimentation et donc un facteur détermination de la formation des paysages. [1]

L'eau compte tenu de ces propriétés physico-chimique, est trop souvent utilisée comme un vecteur d'évacuation de déchets ; ainsi pollué, elle devient alors un vecteur de pollution, cette situation fréquemment rencontrée est d'autant plus regrettable que l'eau est le principal élément constitutif des êtres vivants et des végétaux. [2]

La pollution des eaux est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physique, chimique, et biologique de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et la flore terrestre et aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux.

I.1.2 Pollution des eaux par les métaux lourds

a. Définition des métaux lourds

Un métal une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de durée et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autre éléments pour former des alliages utilisable dans l'industrie. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur du sodium ($z=11$). Les métaux lourds sont présentés dans tous les compartiments environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces.

Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée, y compris les lanthanides et les actinides à l'exception du scandium, du titane et du l'yttrium. [3]

a.1 Caractéristiques des métaux lourds

a.1.1 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables.

a.1.2 Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences.

Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocive pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc.... ne sont pas essentielles pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques.

a.1.3 Toxicité des métaux lourds

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. Les métaux lourds sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement de processus biologique (oligo-élément), c'est le cas de plomb (Pb), Arsenic (As), le chrome (Cr), fer (Fe), cuivre (Cu), Zinc (Zn), manganèse (Mn) ET du Titane (Titane).

- **Le plomb**

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Les émissions du plomb de la poussière volcanique véhiculée par le vent sont évoquées d'une importance mineure. Il est présent naturellement dans l'environnement. Cependant la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Généralement les carburants ainsi les procédés industriels et la combustion des déchets solides qui représentent la source principale d'émission de plomb dans l'environnement.

- **Le cadmium**

Le cadmium est l'un des métaux lourds les plus dangereux. Même à faible concentration, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur des très longues périodes (50 ans) ou il entraîne une perte anormale de protéine par les urines est provoqué des dysfonctionnements urinaire chez des personnes âgées.

- **Le fer**

Le métal un essentiel, entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Sa présence dans l'eau peut avoir divers origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol ; rejets industriels.

Le mécanisme toxique principal du fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec pour conséquence, une peroxydation lipidique.

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et pour les possibilités de rejets des effluents industriels. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production. Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifiques, l'essentiel des rejets sont des rejets directs parfois appelés « rejets naturels ». En effet, l'eau -des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer- a longtemps été « l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets. Les éléments traces, présents sous une forme particulière dans les sols apparaissent sous l'effet de l'érosion. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources

anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation... Les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de bio magnification : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau plancton poisson herbivore poisson carnivore homme...)

Les métaux lourds sont des micros polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation).

D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau.

L'industrie est responsable de la quasi totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée. Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux lourds dans l'environnement car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction...etc.). Cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres : La forme chimique initiale du métal la perméabilité du sol et du sous-sol, et la teneur en matières organiques du sol.

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation...etc.

I.1.3 Pollution des eaux par le chrome hexa valent

a. Définition du chrome

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent.

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexa valent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en

verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défailtantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux C_r (VI), le contrôle de la corrosion C_r (III), le tannage C_r (III) et la finition du cuir, le traitement du bois C_r (VI) et la production dépigmentes C_r (VI) et C_r (III). [4]

a.1 Propriétés

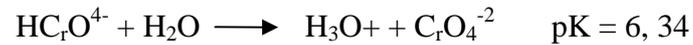
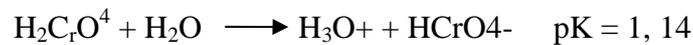
Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches F_e (III) = 0,067nm, C_r (III) = 0,061nm, C_r (VI) = 0,044nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis.

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875°C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau suivant :

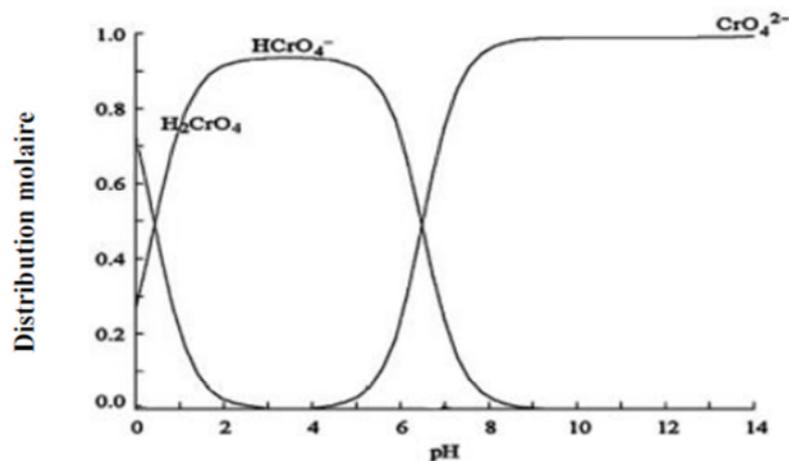
Tableau. I.1 : Divers propriétés physiques du chrome

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	$1,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$
Configuration électronique	$[Ar] 3d5 4s1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	Acide
Point de fusion	$1\ 875^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$2\ 671^\circ\text{C}$
Énergie de fusion	$16,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$344,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Pression de vapeur	$990 \text{ Pa à } 1\ 856,85^\circ\text{C}$
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie sous forme ionique (HCrO_4^- et CrO_4^{2-}) selon les équations suivantes :



Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25°C , est donné par la figure

**Figure I.1:** Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C .

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donné par la figure suivante :

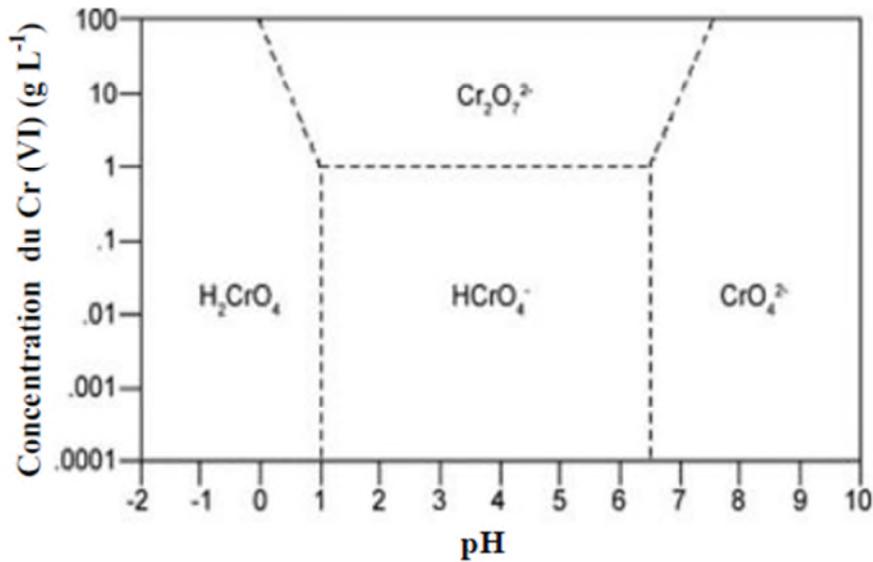


Figure I.2 Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH

b. Pollution par le chrome

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique, le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogènes sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversés dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg L⁻¹ selon U.S.EPA. [4]

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline. [5]

Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète.

L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées. [5]

La deuxième partie

I.2 Les adsorbants

I.2.1 Charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du Carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualité de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits << chimique >>, car activés à chaud en présence d'agents chimique déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobe dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500m²/g.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur cout font des charbons actifs les adsorbants les plus réponsus. [6]

I.2.2 sciures de bois

Le bois est un matériau composite d'origine végétale, produit par les arbres vivants. C'est un matériau de construction dont la formation industrielle génère des sous-produits et des sciures, qui peuvent être valorisés pour d'autres usages, tels que la valorisation énergétique comme combustible et comme adsorbant propre, naturel et à faible cout. [7]

Le bois est un matériau composite naturel constitué de fibre de structure complexe.

Ces fibres sont constituées de micro fibrilles de cellulose (40-60%), enrobée de deux types de polymères amorphes : la lignine (25-30%) ET les hémicelluloses (15-25%). [8]

La sciure de bois aussi appelée brin de scie au Québec désigne l'ensemble des résidus et des copeaux produits par le sciage de bois.

I.2.3 la Bentonite (Argile)

a. Les argiles

Le terme argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres.

En tant que matière première brute, est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. [9]

🚧 Classification et structure des minéraux argileux

1. Structure des argiles

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés. Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne : [10]

- ❖ Couches ;
- ❖ Feuille ;
- ❖ Particules élémentaire ;
- ❖ Cristallites ;

2. Les couches d'éléments

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres ou d'octaèdres

- ✓ La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si_4 entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets. [11]

- ✓ La couche octaédrique est constituée d' Al^{+3} , généralement, entourés de six hydroxyles OH.

3. Feuilles élémentaires

On distingue deux types feuilles élémentaires

Les minéraux argileux sont classés en deux familles :

- ❖ les feuilles 1/1 formes d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Kaolinite).
- ❖ Les feuilles 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédrique, Illite, smectites, inter stratifiés, chlorite. [11]

Les liaisons entre les couches composant les feuilles sont très rigides.

Classification des argiles

La classification des argiles repose sur l'utilisation des critères suivants : [11]

- ❖ Types de feuilles ;
- ❖ Charge globale du feuillet ;
- ❖ Nature des cations inter foliaire ;

b-Bentonite

Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation « Benton shale » et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) ou la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890. Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 Km environ au Nord d Rock River. [12]

b.1 Origine de la bentonite

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, une argile dont son nom dérive d'un dépôt chez Montmorillon, en France méridionale.

Selon la nature de leurs genèses, la bentonite contiennent une variété de minerais en plus de la montmorillonite.

Ces minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse. [13]

La présence de ces minerais peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt, réduisant ou augmentant sa valeur selon l'application. La couleur de la bentonite s'étend du blanc au vert olive léger, à la crème, au rouge terreux, au brun. La bentonite se sent et semble graisseux ou cireux. [13]

b.2 Microstructure de la bentonite

Feuillet

Les feuilles est l'unité structure de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimique ainsi que le comportement macroscopique.

Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédrique. [13]

Particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractéristiques par un empilement de feuillets identique parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. [13]

L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaire orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 et 10 microns. [13]

b.3 les différents types de bentonite

Bentonite calcique

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{+2}) en position inter foliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial. [14]

Bentonite sodique

Ce sont des argiles rares. Leur ion inter foliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevés. [14]

Bentonite permutées

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na^+ . [14]

Bentonite activées

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles. [14]

b.4 propriétés et caractéristique des bentonites

La bentonite présente les propriétés colloïdale fortes et son volume augmente plusieurs fois en entrant en contact avec de l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux. [15]

❖ Propriété de gonflement

La bentonite présente un taux de gonflement très élevé. Ce phénomène est dû aux faibles énergies de cohésion inter foliaire, permet la pénétration des molécules d'eau entre les feuilles. [15]

Il existe eux types de gonflements :

-  Gonflement cristallin de la montmorillonite. C'est le cas de la bentonite calcique.
-  Gonflement osmotique ; c'est le cas de la bentonite sodique. Il est dû à la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace inter feuillet) et externe, avec une concentration inférieure en contact avec de l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux. [15]

b.5 Application de la bentonite

Les applications des bentonites sont utilisées dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, cosmétique,...etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

En Algérie, les gisements de bentonites les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest. On relève en particulier de Maghnia (Hammam Boughrara). [16]

La troisième partie

I.3 Les méthodes de traitement des eaux chargées en chrome hexa valent

I.3.1 La filtration

La filtration peut être adoptée dans les systèmes à circuit fermé comme dans ceux à circuit ouvert. Dans les premiers, son utilisation dépend cependant du débit maximal l'eau permis par l'unité filtrante. Les filtres sont utilisés avant le processus désinfection.

Dans les unités à circuit fermé, ils doivent être placés sur la tuyauterie d'amenée d'eau et non dans le système même, sinon, des bactéries et d'autres micro-organismes se développent sur le matériel de filtration et deviennent une source potentielle de contamination dans le système.

On utilise traditionnellement des filtres à sable. Ces filtres sont efficaces pour éliminer des particules relativement petites mais doivent être conçus et entretenus avec soin pour rester efficaces. Leurs capacités sont relativement limitées en ce qui concerne le débit de l'eau. Ces unités filtrantes devraient être obtenues auprès des entreprises qui les commercialisent ou réalisées en respectant les spécifications publiées. Les instructions en matière de nettoyage et d'entretien fournies par le fabricant ou leur concepteur devraient être respectées à la lettre.

D'autres types de filtres peuvent aussi être efficaces, notamment ceux avec des Cartouches remplaçables ou avec des unités faciles à nettoyer. Il est important que ces dernières soient réalisées avec des matériaux qui empêchent le développement des micro-organismes. Une nouvelle fois, il est indispensable de respecter à la lettre les instructions du fabricant en matière de nettoyage et d'entretien (notamment en ce qui concerne le remplacement des cartouches s'il y a lieu).

I.3.2 L'échange ionique

Une résine échangeuse d'ions est un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe provenant de la solution.

- **Echange d'ions**

C'est un échange réversible d'ions entre une phase stationnaire (P_s) et une solution. Il nécessite l'emploi d'un matériau susceptible d'échanger des ions avec une relative facilité : la résine échangeuse d'ions. Si on met en contact un liquide contenant des ions avec une résine de ce type, les ions de la résine sont échangés avec ceux de la solution. Résine échangeuse d'ions

Un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau, constitué :

- d'un squelette de base : matrice ou support.
- de groupes fonctionnels ionisables au niveau desquels se fait l'échange d'ions ; cet échange est réversible et quantitatif avec les ions provenant d'une solution avec lesquels on les met en contact.

I.3.3 Adsorption

I.3.3.1 Généralité

Une des techniques très fréquemment adoptés pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés leurs surfaces certaines polluantes telles que les métaux lourds. La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importants. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. [18]

I.3.3.2 Description du Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluides. Elle est traduite par une

augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formants une véritable phase liquide, surtout dans les micropores. [19]

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

I.3.3.3 Types de l'adsorption

a) Adsorption physique

L'adsorption de molécules sur un substrat se traduit par une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues aux mouvements des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. [20]

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères. [21]

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre 20 KJ/mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

b) L'adsorption chimique

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de types ioniques, qui s'établissent entre le cation (ou anion) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants.

L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et on tend à le considérer comme appartenant au solide.

Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée, et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à 50 KJ / mol). [22]

Tableau I.2 : principale différence entre les deux types d'adsorption.

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
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Distribution de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal /mole	Supérieure à 10Kcal/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.3.3.4 Les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbé par le solide en fonction de la pression de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'information thermodynamique pour l'interface gaz-solide. [23]

La mise en contacte d'un adsorbant et d'un adsorbat conduit à un équilibre thermodynamique, qui s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente.

a. Type d'isothermes

a.1. En phase gazeuse

Les isothermes d'adsorption obtenues d'un graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (n) en fonction de la pression relative (P/P_s) du fluide adsorbat. L'allure des isothermes d'adsorption physique, nous renseigne sur les caractéristiques texturales du matériau en question. [24]

Avec :

P : pression de l'adsorbat en phase fluide

P_s : pression de l'adsorbat à la saturation.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. la grande majorité des isothermes d'adsorption peut être classée en cinq catégories selon leur allure. [25]

a.1.1 isotherme de type I

Cette isotherme est caractéristique des solides microporeux dont le diamètre des micropores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz ; les pores se remplissent préférentiellement même à la faible pression. Ce type d'isotherme est relative à une adsorption en monocouche et elle peut être physique ou chimique. [24,26]

a.1.2 isotherme de type II

Ce type II est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500 Å. l'adsorption se fait l'adsorbat en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire. Ce qui traduit l'existence d'interaction entre les molécules et le solide.

a.1.3 Isotherme de type III

Elle indique la formation de couches poly moléculaire, dès le début de l'adsorption et avant que la surface soit recouverte complètement d'une couche mono moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que les l'interaction de l'adsorbat avec la couche formée est plus important que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant

a.1.4 Isotherme de type IV

Les isothermes de types IV sont associées aux adsorbants plutôt méso poreux de diamètre des pores compris entre 20 et 500 (Å). La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

a.1.5 Isotherme de type V

Les isothermes de types V sont caractéristique d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles pressions. Comme pour l'isotherme de types III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbats qu'entre molécules adsorbant-adsorbat.

Après avoir atteint la saturation ($P/P_s = 1$), en déterminant les volumes de vapeurs restant adsorbés sur le solide pour les valeurs de pression relatives (P/P_s) décroissante, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption, ce qui conduit à l'apparition du phénomène d'hystérésis ou d'hystérèse : la quantité de vapeur restante lors de la désorption pour une valeur (P/P_s) donné est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V. [27]

a.2 En phase liquide

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structure des solides. Quatre classes principales appelés S, L, H et C, basées sur la formes de la partie initiale de l'isothermes ont été répertoriées sur la figure. [28]

A. Les isothermes convexes de type S

Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorptions. [29]

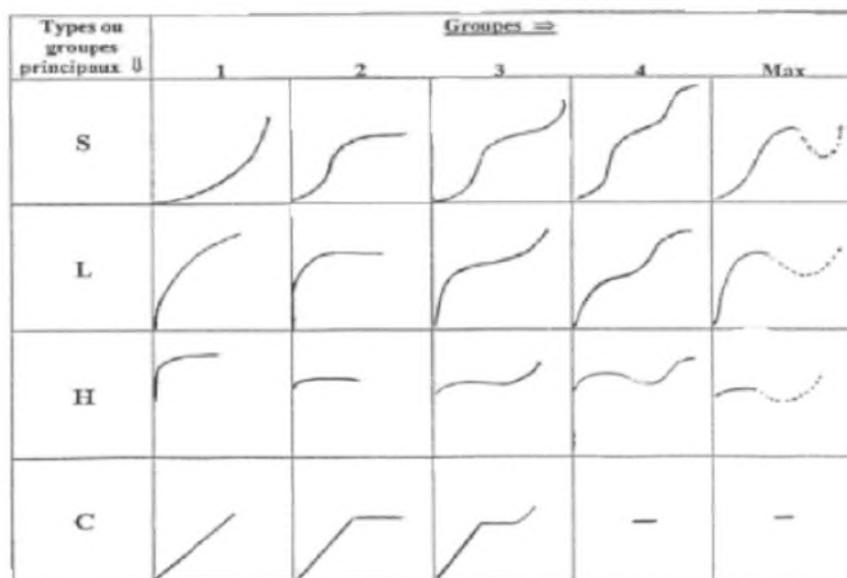


Figure I.3: classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC d'après Gille.

B. Les isothermes concaves de types L

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. L'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

C. Isothermes de type H (haute affinité)

Elles sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il ya une chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ions.

D. Les isothermes de type C

Dans le cas de l'isotherme linéaire de type C, la répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectuent de façon égale. Ces courbes se rencontre 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 du solvant. Avec ce type d'isotherme, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat.

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une formation d'une couche mono moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au –delà de ce palier peut introduire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensé ou bien à une adsorption en multicouche. Pour certaine isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue. [30.31]

I.3.3.5 Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite

I.3.3.5.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses. [27]

- Seul une couche mono moléculaire se forme sur le solide ;
- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$Q_e = q_{\max} \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \dots\dots\dots \text{I.1}$$

Ou ;

Q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg /g)

Q_{\max} : quantité maximale adsorbées (mg/g)

K_1 : constante de Langmuir (l/mg)

C_e : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/g)

La transformée linéaire de ce modèle est donné par l'équation (I.2) :

$$C_e = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_1 q_{\max}} \dots\dots\dots \text{I.2}$$

En portant C_e/q_e en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_{\max}}$ et d'ordonnée à

l'origine $x = \frac{1}{K_1 q_{\max}}$

Cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{\max} par la pente a et K_1 par l'ordonnée à l'origine b (q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par unité de masse de solide, dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire, et K_1 est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide représentant la constante de Langmuir

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (RL), qui est donné par la relation suivante : [32]

$$Kl = \frac{1}{1+KlCi} \dots \dots \dots \text{I.3}$$

Ou ;

C_i : la concentration initiale du colorant en mg/l

La valeur du facteur de séparation (RL) donne une indication sur le type d'adsorption, comme le montre le tableau :

Tableau I.3 : Effet de facteur de séparation sur le type d'adsorption. [32.33]

Valeur de RL	Type d'adsorption
$0 < RL < 1$	Favorable
$RL > 1$	Défavorable
$RL = 1$	Linéaire
$RL = 0$	Irréversible

I.3.3.5.2 Modélisation de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique, permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas d'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide. [34.35]

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation

$$qe = K C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{I.4}$$

Ou ;

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

C_e : concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/l)

K et n sont des constants expérimentaux associés à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système respectivement. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est sous la forme :

$$\ln q_e = \ln K + 1/n * (\ln C_e) \dots \dots \dots \text{I.5}$$

I.3.3.5.3 d autres modèles d'adsorption

D'autres modèles d'adsorption ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats, tels que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich.... Mais la plus part de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate.

I.3.3.6 Mécanismes 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 les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes, qui sont schématisées sur la figure. [36]

- ✓ Transfert de masse externe : correspond au transfert du soluté par diffusion à travers le film fluide autour du grain au sein de la solution à la surface externe des grains.
- ✓ Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- ✓ Diffusion de surface : elle correspond aux sauts des molécules déjà adsorbées le long de la surface du pore. [37]

1.3.3.7 Cinétique d'adsorption

Cinétique d'adsorption dépend de la vitesse de transfert (résistance externe et interne opposée au transfert) et aussi de la vitesse de la réaction d'adsorption. La modélisation de la cinétique d'adsorption nous permet de savoir l'étape limitante. On parle ainsi de modèle basé sur la réaction et modèle basé sur la diffusion.

A. Modèle basé sur la réaction

A.1 Modèle pseudo-premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétique, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1er ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots \text{I.6}$$

Avec :

q_e et q_t : sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à l'instant t ,

k_1 : est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1})

L'intégration de l'équation I entre 0 et t conduit à l'équation :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \dots \dots \dots \text{I.7}$$

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est calculé à l'aide de la relation :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot v / m \dots \dots \dots \text{I.7}$$

Avec ;

V : volume de la solution (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale (mg/g)

C_t : concentration résiduelle à l'instant t (mg/l).

A.2 Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle développé par Y.S.Ho et G.McKay, il traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Le modèle pseudo-second ordre suit l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots \text{I.8}$$

Elle a pour solution :

$$\frac{1}{q_e - qt} = \frac{1}{q_e} + K_2 \dots \dots \dots \mathbf{I.9}$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots \mathbf{I.10}$$

$1/q_e =$ constante ou taux de recouvrement à l'équilibre de $(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$.

Notons que q_e et k_2 sont déterminés en traçant $\frac{1}{q_e - qt}$ en fonction de t .

B. Modèle basés sur la diffusion

B.1 Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K \frac{A}{v} t \dots \dots \dots \mathbf{I.11}$$

Avec :

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm. s^{-1});

A/v : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

B.2 Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire proposé par Weber et Morris. [38]

$$Q_t = K_d \sqrt{t} \dots \dots \dots \mathbf{I.12}$$

Ou :

K_d : Coefficient de diffusion interne ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

En représentant q_t en fonction de \sqrt{t} , on obtient la constante de vitesse K_d , ce qui nous permet de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.3.3.8 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, pour lesquels nous citons :

a. Adsorbant

- ✓ La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.
- ✓ La nature des groupements fonctionnels de surface. [39]

b. adsorbat

- ✓ Sa taille moléculaire.
- ✓ Sa polarité.
- ✓ Sa solubilité. [40,39]

c. Conditions opératoires

- ✓ pH;
- ✓ la concentration en adsorbat et en adsorbant;
- ✓ force ionique;
- ✓ température de la solution;
- ✓ temps de contact adsorbat-adsorbant;
- ✓ vitesse d'agitation. [41]



Chapitre II

MÉTHODES ET MATÉRIELS

II.1 Introduction

Le but de chapitre est de présenter les méthodes analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés, pour réaliser la purification de la bentonite de Maghni et l'adsorption de chrome hexavalent.

II.2 Composition chimique de la bentonite

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). La composition chimique en principaux oxydes avec quelques impuretés mineures, ainsi que la perte au feu de la bentonite brute sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

Cette matière première nécessite une étape préliminaire de préparation mécanique, qui sera suivie d'un conditionnement chimique, pour améliorer encore plus ses propriétés d'adsorption naturellement préexistantes.

II.3 Préparation mécanique et activation de l'adsorbant

II.3.1. Broyage et tamisage

L'échantillon brut de l'argile à été d'abord broyé à l'aide d'un mortier en céramique propre et sec pour libérer la phase bentonitique plus fines des grains, et aussi pour éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 100 µm. Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés de phases minéralogiques (quartz, carbonates, feldspaths...) en éliminant les grosses particules correspondantes; ce qui facilitera la suite des opérations.

On a obtenu deux fraction des granulométries ($d < 100 \mu\text{m}$ et $d > 100 \mu\text{m}$), et dans cette étude nous nous intéressons le plus à la fraction fine $d < 100 \mu\text{m}$.

Notre travail expérimental consiste à étudier l'adsorption de l'un des métaux lourds, le chrome hexavalent sur la bentonite de Maghnia.

II.3.2 Activation chimique de l'argile

D'après les résultats obtenus sur l'argile brute, il apparaît que la capacité de la bentonite à fixer le Cr^{+6} peut être améliorée, en faisant subir un traitement chimique à l'argile $<100\mu\text{m}$ avec une solution d'acide sulfurique à 5%, afin d'activer les sites fonctionnels d'adsorption

➤ Matériels

- 1) Une fiole de 250ml ;
- 2) Deux éprouvettes de (50ml, 250ml) ;
- 3) Un Erlenmeyer de 250ml ;
- 4) Un agitateur magnétique avec chauffage ;
- 5) Barreau magnétique ;

🔧 Mode opératoire

- Dans un erlenmeyer de **250ml**, on introduit **10 g** de bentonite (**$d < 100\mu\text{m}$**).
- On ajoute **100ml** de la solution acide sulfurique (H_2SO_4 à 4N) préparée avec une éprouvette de **100ml**. On agite avec un barreau magnétique et un agitateur pendant **3h** à température de **25C°**.
- On filtre la solution au-dessus d'un entonnoir et disposé au-dessus d'un erlenmeyer de 250ml.
- On jette la solution, et on lave l'argile avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau du lavage affiche un pH neutre (**pH=7**).
- On laisse sécher l'argile dans l'étuve à **80C°** pendant **24h**.
- On pèse la masse de l'argile séchée
- A la fin, on doit broyer l'argile avant de la conserver et de l'utiliser.

II.4. Méthodes de caractérisation physico-chimiques de l'argile brute

II.4.1. Détermination de la teneur en eau (W%)

Tout produit qu'il soit d'origine végétale, animale ou minérale contient de l'eau. Nous pouvons donc distinguer dans tout produit de masse totale m :

- Une masse m_e d'eau

- La masse restante $m_s = m - m_e$ appelée masse anhydre ou masse sèche.

Comme pour l'air humide, on définit l'humidité ou teneur en eau du produit par :

$$H\% = \frac{m_e}{m_s} \cdot 100$$

Dans une boîte de pétrerie, nous introduisons 100 g de bentonite brute, celle-ci sera séchée dans une étuve pendant 24 h à 105°C. Après séchage, nous déterminons la masse par pesée précise à $\pm 0,1$ mg près ($m_s = 87.353$ g). Le taux d'humidité W est calculé avec la précédente relation et il est estimé à:

$$H\% = 14.478\%$$

II.4.2 Détermination de l'indice de gonflement (I_g): (Essai de gonflement libre)

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée (atmosphérique).

Mode opératoire

On remplit une éprouvette de 50ml d'eau distillée, ensuite on ajoute 2 g d'argile brute. On laisse l'allonge au repos pendant 24h. A la fin, on note le volume du gonflement de l'argile correspondant à la différence entre le volume initial et final de la suspension d'argile après 24 h, mesurées sur l'éprouvette.

L'indice de gonflement I_g est donné par la relation mathématique suivante :

$$\text{Indice de gonflement} = \frac{\text{volume de gonflement (ml)}}{\text{masse d'argile (g)}} \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Volume d'argile gonflée, après 24 heures, est estimé à $V = 20$ ml; ce qui signifie que l'indice de gonflement de notre argile est:

$$I_g = \frac{20\text{ml}}{2\text{g}} = 10\text{ml/g}$$

II.4.3 Détermination du pH de l'argile brute

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution, qui correspondent au sites actifs naturels de l'argile brute.

Mode opératoire

L'acidité de l'argile est mesurée en utilisant un pH-mètre à électrode en verre étalonnée avec une solution tampon pH=7.

Pour ce faire, une masse de 0.2 g d'argile est introduite dans 20ml d'eau distillée, la solution est agitée d'une manière continue pendant 15min, puis on mesure le pH de la solution et on note la valeur après stabilisation qui est de pH=10.19.

II.5 Préparation de la solution de chrome hexavalent et des étalons

➤ Réactifs

1) Solution mère : à 100mg/L

- ✓ 0,0374g de chromate de potassium ; K_2CrO_4 .
- ✓ 100ml de l'eau distillée.

2) Solution fille : 10mg/L

- ✓ 10ml de la solution mère à 100mg/L ;
- ✓ 90ml de l'eau distillée.

3) Solution de diphenylcarbazine :

- ✓ 0,1g de diphenylcarbazine ;
- ✓ 120ml d'alcool éthylique ;
- ✓ 170ml d'acide sulfurique à 10% , préparée mélangeant 17ml d'acide sulfurique. à 98% et $d=1.84$, avec 153 ml eau distillée dans un erlenmeyer de 250ml. Reboucher et conserver.

➤ Préparation des étalons

Dans une série de tubes à essai de 25 ml, on fait les ajouts des réactifs comme suit (Tab. II.2):

Tableau II.2 : solutions des étalons de chrome hexavalent

C(mg/l)	0.001	0.005	0.01	0.1	0.2	0.5	1
V(ml)(solution fille à10mg/l)	0.001	0,005	0,01	0,1	0,2	0,5	1
Diphenylcarbazine (ml)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Eau distillée (ml)	9,999	9,995	9,99	9,9	9,8	9,5	9,0

➤ Courbe d'étalonnage

Avec une pipette et une micropipette on prélève les volumes indiqués dans le précédents tableau, et on les introduit dans des tubes à essai de 25ml, puis on complète avec de l'eau distillée à (10ml). On ajoute (0,6ml) de diphenylcarbazine.

On laisse les échantillons au repos pendant (10minutes) pour obtenir la couleur pourpre caractéristique du complexe stable entre le (Cr^{+6}) et la diphenylcarbazine. Les étalons sont analysés par spectrophotométrie UV- Visible à la longueur d'onde 540nm de l'absorption du complexe, par rapport au blanc (l'eau distillée+0.6ml diphenylcarbazine). Les résultats obtenus sont donnés dans la figure (II.1)

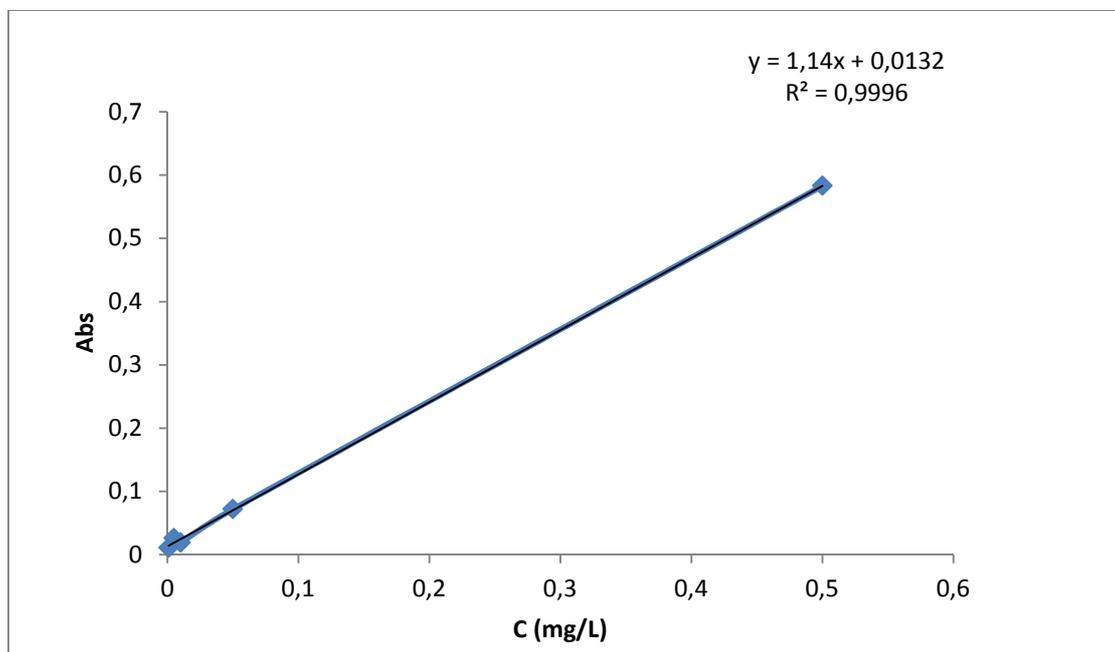


Figure II.1 : courbe d'étalonnage du chrome (+6) par UV-Visible.

II.6 Etude de la cinétique d'adsorption

II.6.1 Protocole expérimental

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité, figure II.3, en mettant en contact une masse de l'adsorbant (la bentonite brute ou fraction <100µm activée) avec une solution de concentration C_0 (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température et de pH désirées. Ce mélange hétérogène est soumis à une agitation mécanique à l'air libre pendant un temps qui doit être également optimisé.

Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés, puis filtrés et des prélèvements sont dilués, afin de mesurer l'absorbance de la concentration résiduelle en chrome hexavalent, et de la comparer aux étalons dans les limites de leurs concentrations, et sous les mêmes conditions de préparation des étalons.

Les résultats obtenus par analyse spectrophotométrique UV-visible, seront traités pour déterminer les taux en fonction du temps, les quantités à l'équilibre, et de voir l'influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du chrome hexavalent sur l'argile.

II.6.2 Paramètres d'influence

II.6.2.1 Influence de la masse de l'adsorbant

A-Pour l'argile brute

L'expérience est réalisée à la température ambiante (21°C) et à pH=7 avec la concentration initiale =10mg/l et un volume de solution de 100ml, sur 10mg d'argile brute (adsorbant).

Mode opératoire :

- 1) On introduit 10 ml de la solution à 100mg/L de Cr^{6+} dans une fiole de 100 ml, puis on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- 2) On transvase la solution dans un bécher puis celle-ci est placée sur une plaque d'agitation magnétique munie d'un barreau magnétique. On ajoute après une minute d'agitation 10mg de l'argile brute.
- 3) Des prélèvements de 0.5ml du mélange seront effectués à chaque temps avec un pas jusqu'à de 2h, dans une série de tubes à essai.
- 4) Les prélèvements seront dilués en ajoutant 9.5ml d'eau distillée, puis centrifugés pendant 30mn à 6000trs/mn, à la fin les surnageants seront filtrés.
- 5) Par la suite, on ajoute aux précédents filtrats, 0.6ml de diphénylcarbazide. On agite et on laisse développer la coloration pendant au moins 10mn.
- 6) On dose les solutions obtenues par UV-visible à 540nm par rapport au blanc (0.6ml diphénylcarbazide + 9.4ml eau distillée). Les concentrations en Cr^{6+} seront ainsi déterminées avec la courbe d'étalonnage.

B- Pour l'argile activée : fraction ($d < 100\mu\text{m}$)

L'expérience est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment suivante ; température ambiante (21°C) et au $\text{pH}=7$, mais avec la concentration initiale $C_0=100\text{mg/l}$.

❖ Mode opératoire

- 1) On introduit 100ml de la solution mère à 100mg/L , dans un bécher avec un barreau magnétique, après on fait varier la masse de la fraction $< 100\mu\text{m}$ d'argile activée comme suit : 2, 10, 25, 50, 75, 100 mg.
- 2) On fait des prélèvements de 0.5 ml pour des temps : 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 30, et 60min.
- 3) On dilue avec 4,5ml d'eau distillée.
- 4) On fait passer les solutions finales dans une centrifugeuse pendant 30min à 6000trs/mn. Par suite les solutions seront filtrées.
- 5) Après filtration, on ajoute 0.6 de diphenylcarbazine aux différentes solutions. On laisse au repos pendant 10mn
- 6) On procède à l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 540nm, par rapport au blanc. Les concentrations en Cr^{6+} seront ainsi déterminées avec la courbe d'étalonnage.

II.6.2.2 Influence de la concentration du Cr^{+6}

L'expérience est réalisée à la température ambiante $T=21^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$, et à une masse d'absorbant $m=50\text{mg}$ (fraction $< 100\mu\text{m}$ argile activée), considérée comme valeur optimale relativement aux précédents résultats obtenus.

II.6.2.3 Influence du pH :

On suit le même protocole que précédemment, sauf qu'ici on varie le pH de la solution et en fixant la masse de l'adsorbant à $m=50\text{mg}$ et la concentration initiale du chrome à $C=60\text{mg/l}$, en maintenant fixes les autres paramètres.

II.6.2.4 Influence de la température

On varie la température ($T=30^\circ\text{C}$, 40°C , 50°C et 60°C) de la solution par chauffage. L'expérience est réalisée la masse de l'adsorbant fixée à $m=50\text{mg}$ et la concentration initiales de chrome $C_0= 60\text{mg/L}$ à un $\text{pH}=8$ considérés comme paramètres optimales selon les précédents résultats.

II.7. Optimisation du procédé de l'adsorption du chrome hexavalent

Cette partie a été réalisée dans le but d'optimiser le procédé de l'adsorption en augmentant la masse de l'argile activée et non activée à plus de 100mg (1g, 2g, 3g, 5g, 10g), jusqu'à l'élimination complète de la couleur jaune de la solution, qui est due à la présence de traces de chromes hexavalent. Les conditions fixes sont : $C_0 = 50\text{mg/L}$ de Cr^{+6} ; $\text{pH} = 7$; $T_{\text{amb}} = 21\text{-}22^\circ\text{C}$; $V = 100\text{ml}$; temps d'agitation = 30 mn.

Le procédé est suivi par UV-visible, en traçant les spectres par balayage entre 300 et 500nm des solutions du chrome hexavalent à la fin de chaque agitation (1/2h), par prélèvement de 10 ml de celles-ci, suivi de la centrifugation (30mn, 6000trs/mn) et de la filtration. Les mesures des absorbances en fonction de la longueur d'onde (de 300 à 500nm) sont faites par rapport au blanc (eau distillée).

II.8 Caractérisation par infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) moyen occupe la portion du spectre électromagnétique compris entre celle du visible et celle des micro-ondes, à savoir la région comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

Des informations utiles sur la structure d'un échantillon peuvent être obtenues par simple examen du spectre, en se référant à des tables infrarouges regroupant les fréquences des groupes fonctionnels et des liaisons chimiques caractéristiques des molécules organiques, des oxydes et de certains sels minéraux (carbonates, chlorures, nitrates, chromates, hématite, ...).

-Mode de préparation des échantillons :

Les échantillons solides ont été préparés par la méthode des pastilles de KBr, après leurs séchage à 105°C pendant 24h, des prises d'essai de 2mg pour les matières premières (adsorbants argiles et chromates) et de 10mg pour les résidus d'argile à la fin de l'adsorption du chromate (filtrés et séchés à 105°C pendant 24h) sont mélangés avec 80mg de KBr anhydre finement broyés dans mortier en agate. Le mélange est comprimé sous 9 tonnes pendant 5mn. Les pastilles obtenues sont analysés dans un spectrophotomètre infrarouge FTIR de marque Shimadzu affinity100. Leurs spectres IR sont tracés entre 4000 et 400 cm^{-1} et enregistrés.

Les différents échantillons qui ont été analysés sont :

- 1) Echantillon de chromate de potassium CrO_4K_2
- 2) Argile brute
- 3) Echantillon de l'argile brute $<100 \mu\text{m}$
- 4) Echantillon de l'argile brute $>100 \mu\text{m}$
- 5) Echantillon de l'argile activée $< 100 \mu\text{m}$
- 6) Echantillon du résidu après adsorption sur 100mg la fraction $<100\mu\text{m}$ d'argile activée à avec une concentration initiale de Cr^{6+} de 60mg/l.

Les spectres obtenus permettent d'identifier les composants par leurs bandes IR caractéristiques, avant et après adsorption, et d'examiner d'éventuels changements opérés sur ces bandes, ce qui met en évidence soit la présence du Chromate dans le résidu d'argile, soit d'examiner l'effet de l'activation par H_2SO_4 sur l'argile brute, et enfin de confirmer la structure de l'argile en fonction de la tranche granulométrique ($<100\mu\text{m}$ et $> 100\mu\text{m}$) qui montre l'enrichissement de la bentonite dans la fraction plus fine ($<100\mu\text{m}$).



Chapitre III

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Première partie

III.1. L'application de l'argile (la bentonite) dans l'élimination du chrome hexavalent

III.1.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du chrome

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons varié successivement, la masse de l'adsorbant, la concentration du contact le pH de la solution, et la température de la solution.

a. Influence de la masse de l'adsorbant

L'influence de la dose d'adsorbant sur la quantité de chrome adsorbé a été étudiée par la mise en contact d'un volume de 100 ml d'eau à une concentration initiale de 100mg/l en chrome avec la masse d'adsorbant qui varie entre 2mg et 100mg.

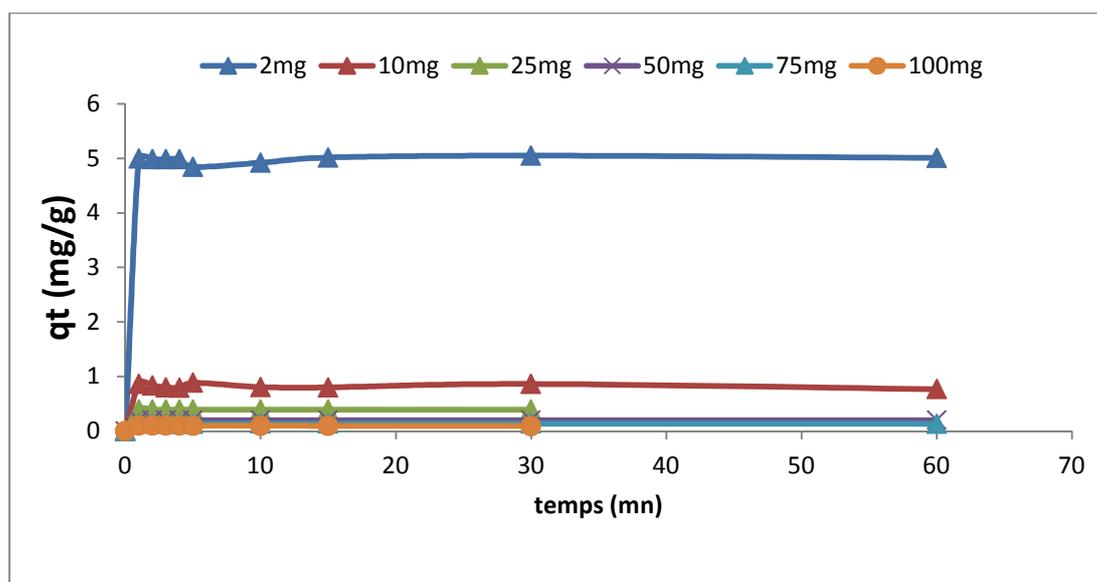


Figure III.1 : Capacité d'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée.

Discussion

La capacité d'adsorption varie inversement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant (figure III.1), qui peut être expliquée par l'existence des interactions d'une part entre les particules d'adsorbant au cours de l'agitation de la solution, et d'autre part avec les ions de Cr^{6+} dans la solution, en provoquant une déstabilisation de l'équilibre de l'adsorption aux masses plus élevées.

C'est ce que montre les résultats présentés sur la figure III.2, nous pouvons constater que la quantité de chrome à l'équilibre adsorbée sur l'argile diminue avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant jusqu'à 100mg.

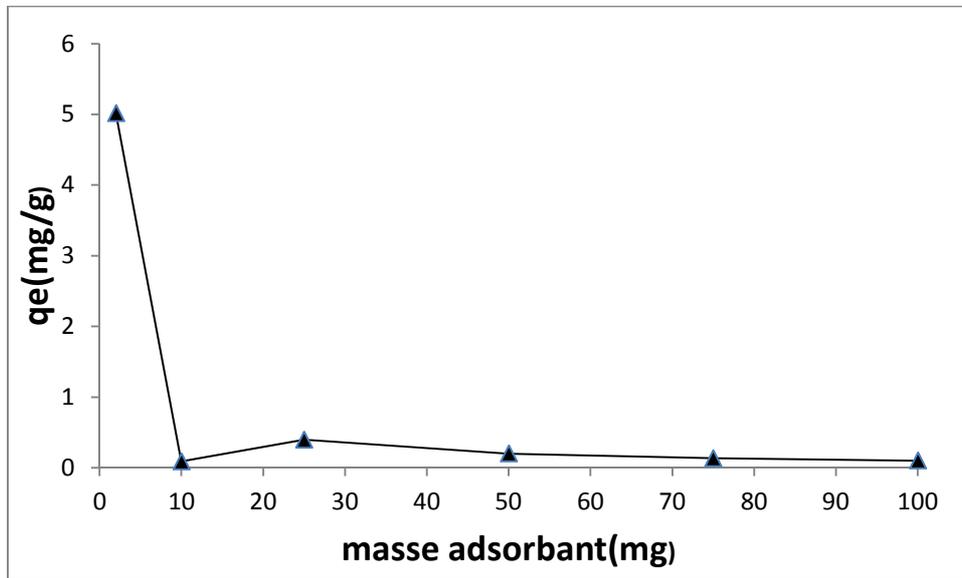


Figure III.2 : Variation de la quantité à l'équilibre du chrome adsorbée en fonction des différents masses de la bentonite, ($C_0=100$ mg/l ; pH=neutre ; $T=21^\circ\text{C}$).

b. Influence de la concentration du Cr^{6+}

Sur la figure III.3 qui suit, nous avons présenté les courbes cinétiques de l'adsorption du chrome en fonction de la concentration initiale.

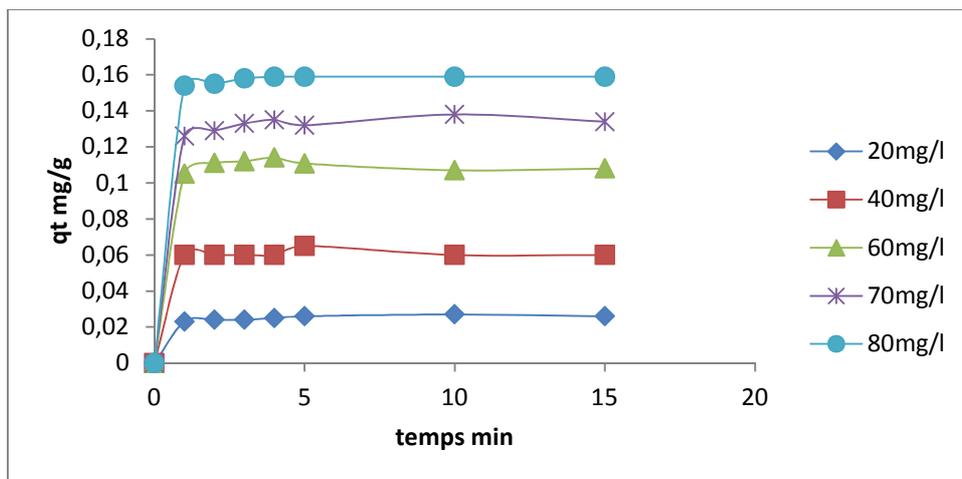


Figure III.3 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr^{6+} sur la fraction $<100\mu\text{m}$ de la bentonite activée, (masse fixée $m=50\text{mg}$, pH=neutre, $T= 21^\circ\text{C}$).

Discussion

De 1 à 5 min (Pour les concentrations : 20, 40, 60,70 et 80 mg/l), la quantité du chrome hexavalent adsorbé augmente rapidement, puis tend vers une cinétique plus ralentie de 5 à 10 min. Et à partir de ce dernier, on atteint un équilibre ou les courbes forment un palier de stabilisation jusqu'à 30 min. Par ailleurs, la durée de contact au bout de laquelle l'équilibre est atteint est indépendante de la concentration initiale en chrome dans la solution (fig. III.3).

La cinétique d'adsorption est rapide, constatée au début du processus, peut être interprétée par une adsorption sur un nombre de sites actifs disponibles plus important à la surface de l'argile au début. Au bout d'un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles, à cause de l'existence des forces de répulsion entre les molécules de chrome adsorbée par la bentonite et celle qui se trouve dans la solution.

De plus le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est très élevé au début de la mise en contact des phases solide-liquide. Ce qui favorise le transfert des ions Cr^{6+} , de la solution vers l'adsorbant avec une grande vitesse de diffusion.

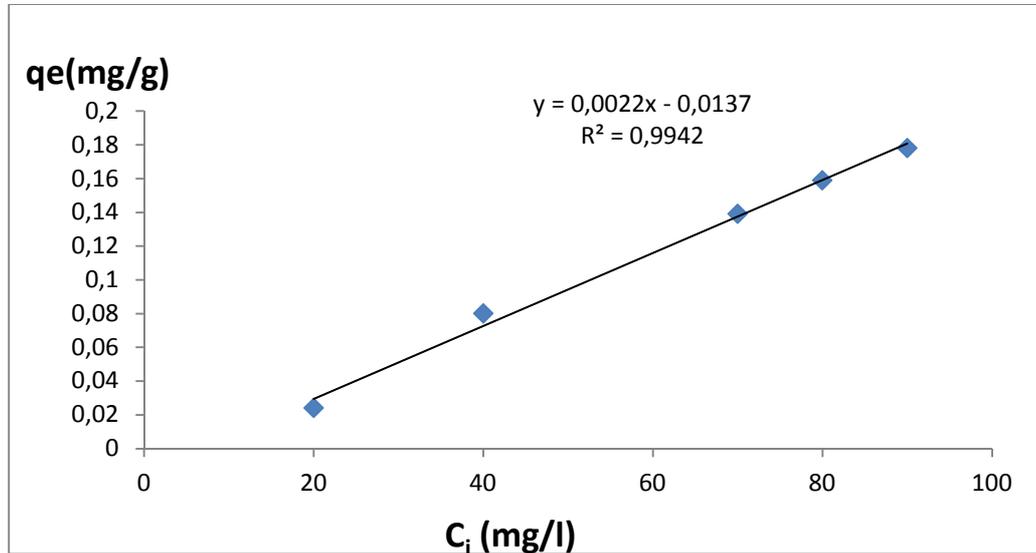


Figure III.4 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale du chrome dans la solution (masse fixée= 50mg, pH=neutre, T=21°C°).

Discussion

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que la quantité du chrome adsorbé à l'équilibre, augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution de 20mg/l à 90mg/l.

c. Influence de la variation pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé et ainsi sur le mécanisme d'adsorption.

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination, par adsorption des cations métalliques Cr^{6+} dans la solution aqueuse.

L'effet du pH sur le procédé d'adsorption a été étudié par la mise en contact de l'adsorbant avec la solution du chrome, dont le pH varie de 2 à 9 dans nos expériences (Fig.III. 5). La valeur de pH est réajustée par l'addition de solution de HCl (0.1N) pour un obtenir un pH acide (<7) ou de NaOH (0.1N) pour réaliser un pH basique(>7).

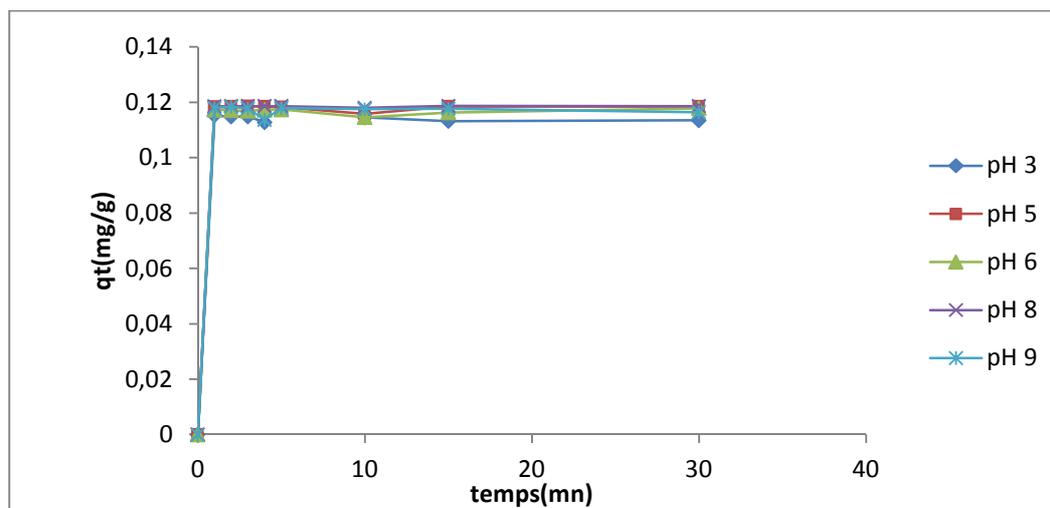


Figure III.5 : Influence de pH sur l'adsorption (masse fixée=50mg, concentration fixée=60mg/l, T=21°C°).

Discussion

L'analyse des courbes cinétiques de la figure III.5, montre que la quantité du chrome adsorbé augmente rapidement pendant les premières minutes, et nous concluons que les valeurs maximales des quantités adsorbées ont été réalisées au pH=8 et 9. Ce qui montre que la surface de la bentonite activée adsorbe mieux les ions chromates dans un milieu

légèrement basique, car les sites actifs à la surface de l'adsorbant sont chargés négativement et favorisent ainsi l'échange ionique avec ions chromates CrO_4^{2-} . Contrairement aux ions H^+ (pH acide) qui empêche cet échange ionique.

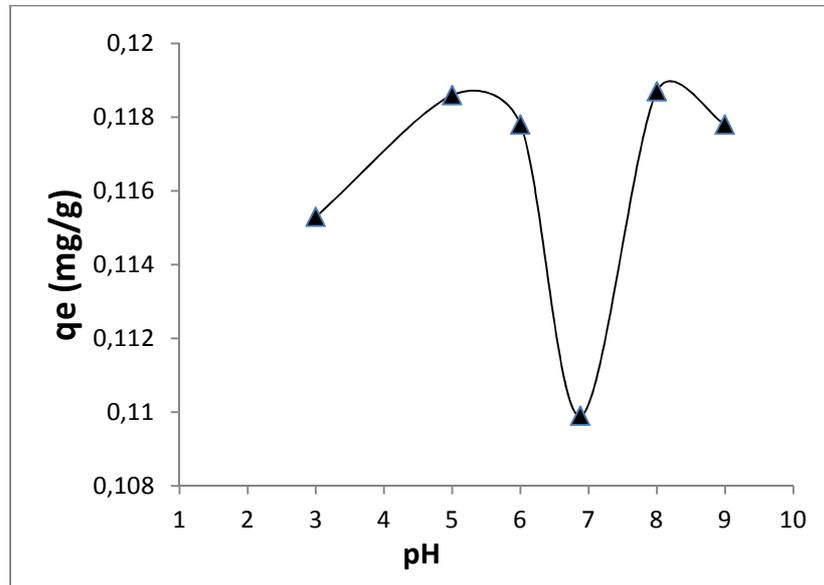


Figure.III.6 : Evolution de la quantité adsorbée du chrome en fonction du pH (masse adsorbant fixée $m= 50\text{mg}$, concentration initiale de Cr^{6+} fixée à $C= 60\text{mg/l}$, $T=21^\circ\text{C}^\circ$).

Discussion

D'après les précédents résultats cinétiques de l'adsorption, on montre clairement que l'élimination du chrome est meilleure à $\text{pH}=8$.

d. Influence de la température sur l'adsorption

Ce paramètre a une action sur les équilibres d'adsorption des ions de chrome hexavalent, entre la concentration adsorbée et celle restant en solution.

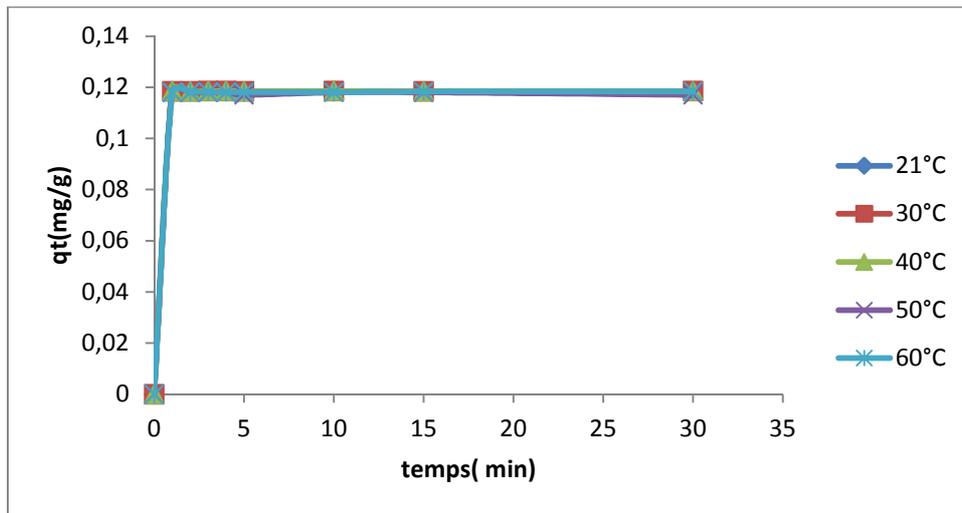


Figure III.7 : Influence de la température sur l'adsorption du chrome (masse adsorbant fixée à $m=50\text{mg}$, concentration initiale de Cr^{6+} fixée à $C=60\text{mg/l}$, $\text{pH}=8$).

Discussion

Les courbes cinétiques de l'adsorption du chrome à différentes températures représentées par la figure III.7, montrent que les quantités adsorbées dépendent sensiblement de la température, la valeur maximale obtenue est enregistrée à $T=30^\circ\text{C}$.

Les valeurs de la quantité adsorbée à $T=50^\circ\text{C}$ sont proches et inférieures à celles obtenus à $T=30^\circ\text{C}$.

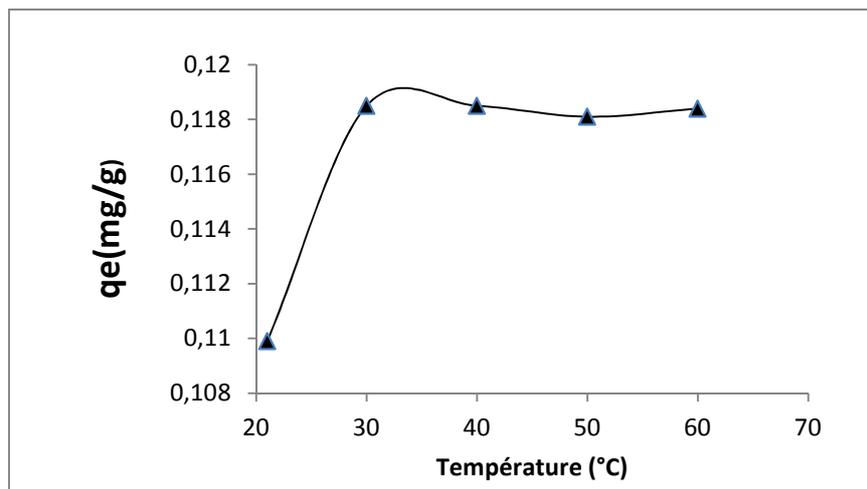


Figure III.8 : Evolution de la quantité adsorbée du chrome en fonction de la température (masse adsorbant fixée= 50mg , concentration initiale de Cr^{6+} fixé à $C= 60\text{mg/l}$, $\text{pH}=8$).

Discussion

L'analyse de la figure III.8 montre que la quantité adsorbé du chrome sur l'adsorbant augmente de $T=21^{\circ}\text{C}$ à $T=30^{\circ}\text{C}$, et a partir de $T=40^{\circ}\text{C}$ tend à se stabiliser.

III.1.2. Les isothermes d'adsorption

Pour compléter l'étude de l'adsorption du chrome hexavalent sur l'argile (bentonite), nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à une température ambiante $T= 21^{\circ}\text{C}$.

D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité d'entités adsorbée à l'équilibre (q_{eq}) sur une argile en fonction de leur concentration en solution à l'équilibre (C_{eq}).

a) Type d'isotherme d'adsorption

Afin de décrire le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité adsorbée en fonction de la concentration en solution à l'équilibre (C_e). Les isothermes d'adsorption à température ambiante sont représentées la figure(III.9) pour le chrome Cr^{6+} .

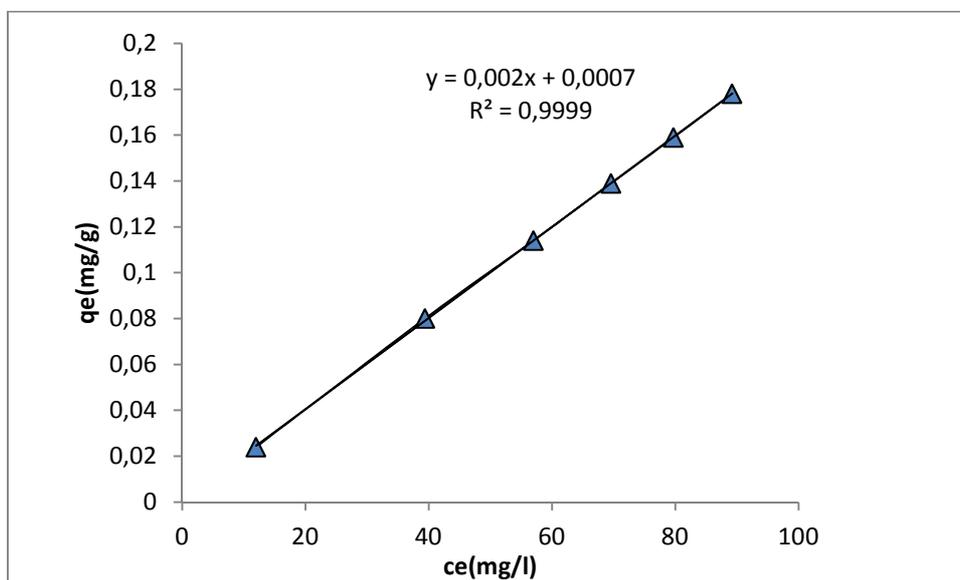


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption du chrome à 21°C sur la fraction $<100\mu\text{m}$ de la bentonite activée

L'allure des isothermes sont de type C d'après la classification de Gilles et al. [Ref] La forme de ces isothermes indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini du solide.

Cette figure montre que la capacité d'adsorption est proportionnelle à la concentration à l'équilibre.

b) Modélisation des isothermes

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. A cet effet, nous avons fait appel à différents modèles décrit dans la littérature tableau III.1.

Tableau III.1 : Equation des différents modèles testés

Modèles	Equations
Freundlich	$q_e = KCe^{\frac{1}{n}}$
Langmuir	$q_e = q_{max} \frac{KlC_e}{1+KlC_e}$

➤ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir a été testé en utilisant la forme linéaire, c'est à dire en portant $(\frac{C_e}{q_e})$ en fonction de C_e .

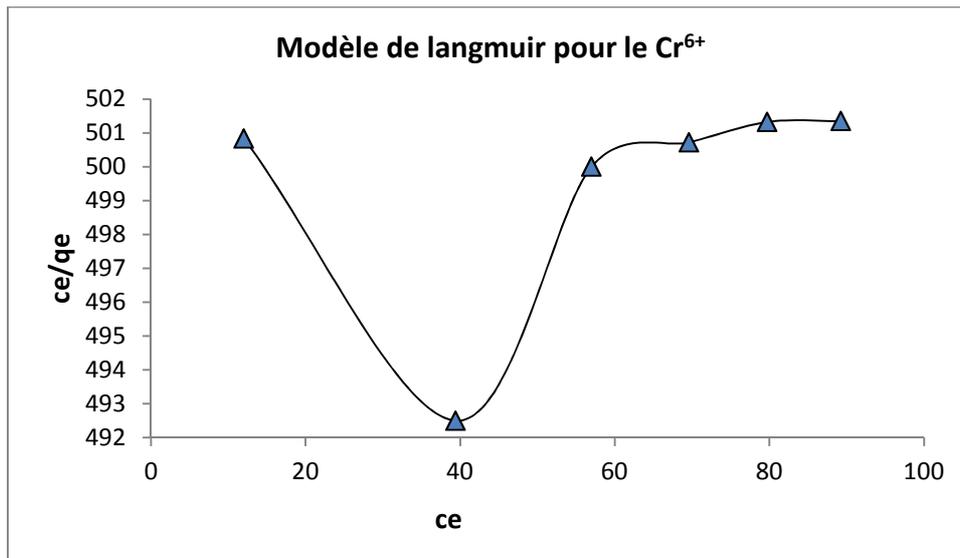


Figure III.10 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du chrome (Cr^{6+})
(masse adsorbant=50mg, $C_0=60\text{mg/l}$, $\text{pH}=8$, $T_{\text{amb}}=21^\circ\text{C}$).

Discussion

Nous remarquons d'après la figure III.10 que la courbe de variation n'est pas linéaire. Ce qui confirme que l'adsorption de chrome hexavalent ne répond pas au modèle de l'isotherme de Langmuir, ainsi que son adsorption ne se fait pas en une seule couche moléculaire.

➤ Modèle de Freundlich

La présentation de la forme linéarisée de ce modèle, c'est-à-dire en portant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, conduit à la figure III.11. Cette équation nous permet de calculer les constante de Freundlich K_f et $(\frac{1}{n})$.

L'adsorption du chrome sur la bentonite activée se fait selon le modèle de Freundlich validé au maximum ($R^2=0.99=1$), qui signifie l'adsorption des ions de chromate se fait en plusieurs couches superposée à la surface de l'adsorbant.

Les paramètres d'intensité $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité.

- Lorsque $n=1$: l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbés ;

- Lorsque $1/n < 1$: l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente au fur et à mesure que de nouveaux sites d'adsorption apparaissent ;
- Lorsque $1/n > 1$: l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et les capacités d'adsorption diminuent.

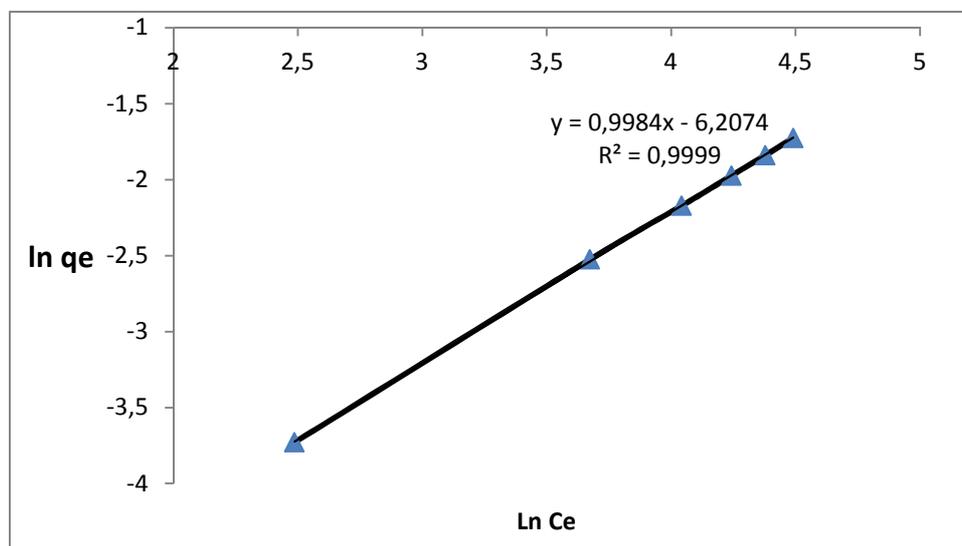


Figure III.11 : Modèle de Freundlich de l'adsorption du chrome hexavalent sur la fraction $< 100\mu\text{m}$ de la bentonite activée (masse adsorbant=50mg, $C_0=60\text{mg/l}$, $\text{pH}=8$, $T_{\text{amb}}=21^\circ\text{C}$)

Tableau III.2 : Valeurs des constantes de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	n	1/n	K^f	R^2
Bentonite activée	21°C	1	0.9984	0.002	0.99

On remarque d'après le tableau III.3 que la valeur de $1/n$ est presque égale à 1. Ce résultat indique que l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas des interactions entre les espèces adsorbées.

L'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée se fait selon le modèle de Freundlich validé au maximum ($R^2=0.99$). Ce qui signifie que l'adsorption des ions de chromate se fait en plusieurs couches superposées à la surface de l'adsorbant.

III.1.3. Etude de la cinétique de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettant d'étudier le comportement à l'équilibre des molécules du chromate, recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption, qui s'avèrent nécessaire pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

a. Modèle cinétique du premier ordre

La modélisation des résultats expérimentaux de l'adsorption du chromate à différentes concentrations, sur la fraction <math> < 100\mu\text{m}</math> de la bentonite activée, par le modèle cinétique du premier ordre, pour différente concentration à $T = 21^\circ\text{C}$, a donné les profils non linéaires de la figure III.12.

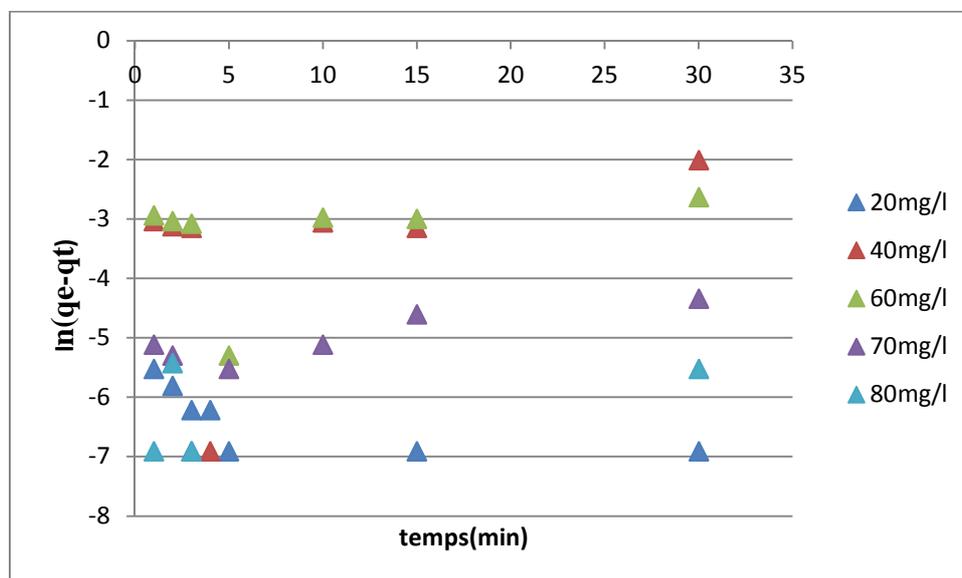


Figure III.12 : Représentation graphique selon le modèle du pseudo premier ordre
Pour la bentonite à $T = 21^\circ\text{C}$.

Discussion

Les courbes de la figure 12, indiquent que le modèle cinétique du premier ordre utilisé n'est pas applicable dans ce cas, pour les cinétiques à différentes concentration et temps.

b- Modèle cinétique du second ordre

L'ensemble des courbes t/q en fonction du temps (figure III.13) sont des droites qui ne passant pas par l'origine.

On a : $t/q_t = f(t)$.

$$\frac{1}{qt} = \left(\frac{1}{q_e} \cdot t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \right) \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau (III.3), dont les valeurs de R^2 tendent vers 1 pour toutes les concentrations, exception faite pour 80 mg/l qui présente un

$$R^2 = 0.96$$

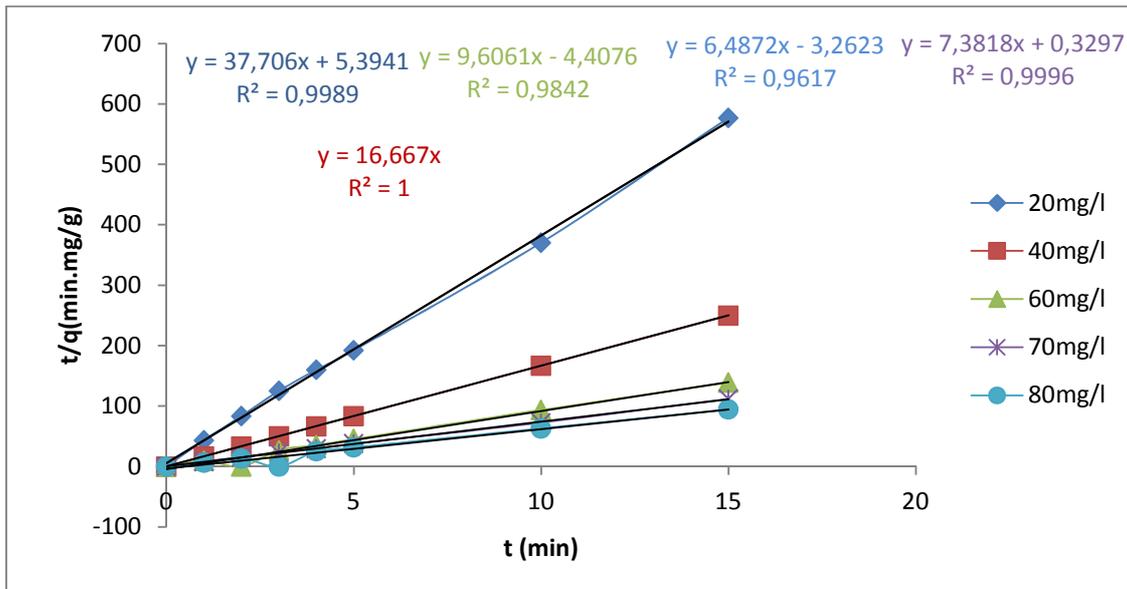


Figure III.13 : Représentation graphique du modèle du second ordre pour les différentes concentrations à T=21°C.

D’après les résultats mentionnés dans le tableau III.3, les coefficients de régression linéaire sont pour les majorités supérieures à 0.98, ou on peut dire que ce modèle est vérifié.

Tableau III.3 : Constante de la vitesse et quantités adsorbées à l’équilibre (q_e) du chrome sur la fraction <100µm de l’argile activée.

Concentration (mg/l)	K_2	q_e Théorique	R^2	q_e Calculée
20mg/l	263.57	0.026	0.9989	0.027
40mg/l	--	0.060	1	0.197
60mg/l	-20.94	0.104	0.9842	0.107
70mg/l	165.27	0.135	0.9996	0.139
80mg/l	127.64	0.154	0.9617	0.159

III.1.4. Modèle basé sur la diffusion

➤ **Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire**

Etude de diffusion intra particulaire est définie par le tracé des courbes qt en fonction de t^{1/2} qui est a été proposé par weber et Morris :

$$q_t = K_d * t^{1/2} + C$$

K_d : constante de diffusion intraparticulaire ;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

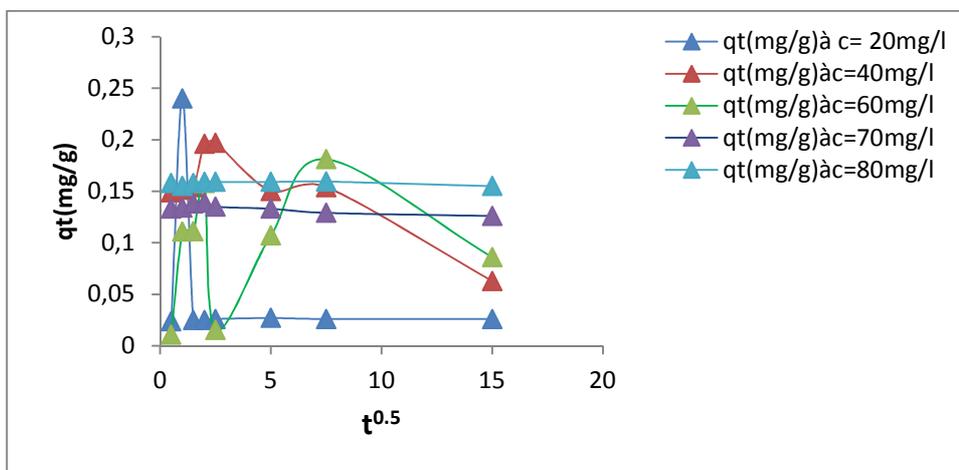


Figure III.14 : Représentation graphiques selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations initiales du chrome à T=21°C.

La figure III.14 représente la cinétique d’adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite testé selon le modèle, pour les différentes concentrations à T_{amb}=21°C.

Toutes les figures présentent des courbes non linéaires, ce qui montre que la cinétique de l’adsorption du chrome n’obeit pas au modèle de diffusion inter-particulaire.

III.1.4. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tels que l’énergie, l’entropie et l’enthalpie libre nous renseignent respectivement, sur le degré du désordre à l’interface solide-liquide, sur l’effet exothermique ou endothermique du processus d’adsorption et spontanéité.

Les paramètres thermodynamiques, l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) ont été calculés en utilisant les équations suivantes : [5]

$$K_c = C_0/C_e$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Avec K_c est la constante d'équilibre, C_0 est la concentration initiale en (mg/l) et C_e c'est la concentration d'équilibre en solution (mg/l). ΔH° et ΔS° ont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs négatives de ΔG° à différentes température indiquent les caractères spontanés du processus d'adsorption, la diminution de ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à basse température. La valeur négative de ΔH° indique que l'adsorption est exothermique correspond à une physisorption, le contraire indique que le phénomène est endothermique et qu'il correspond à une chimisorption. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives, indiquent la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption.

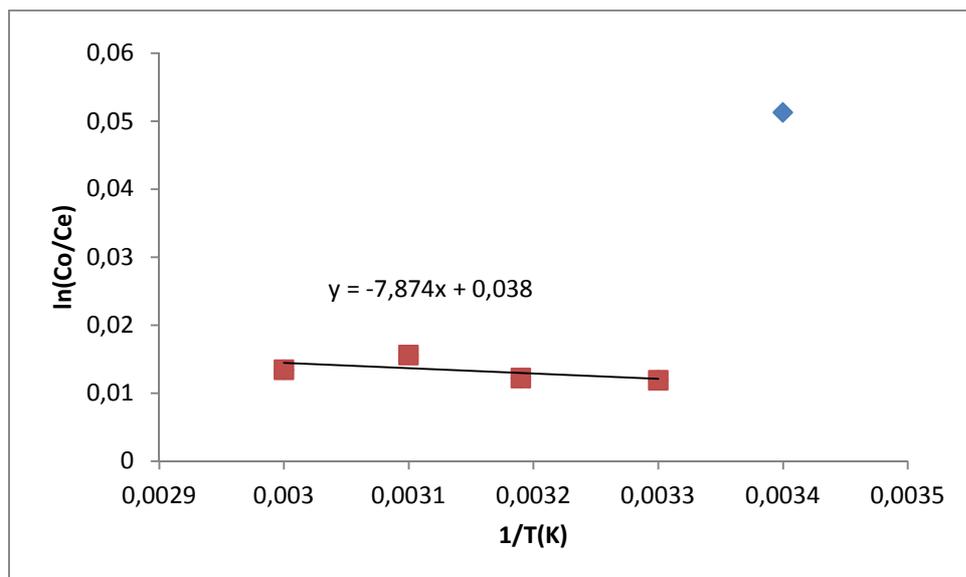


Figure III-15 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome hexavalent sur la fraction <100 μ m de la bentonite activée.

La valeur de l'enthalpie ΔH° a été calculée à partir de la pente de la droite, tel que :

- De 30°C à 60°C : $-\Delta H^\circ/R = -7.8747$, d'où ; $\Delta H^\circ = 65.43 \text{ J/mol}$

Les valeurs de ΔS sont tirées de l'ordonnée à l'origine pour la droite comme suit :

- De 30°C à 60°C : $-\Delta S^\circ/R = 0.0381$, d'où : $\Delta S^\circ = 0.0381 * 8.31 = 0.3166 \text{ J/mol}$

La valeur positive de ΔH , suggère que le phénomène d'adsorption est endothermique entre 30 et 60°C, donc l'adsorption est de type chimisorption, car elle nécessite un apport en énergie.

La variation de l'entropie est nettement plus faible et positive, cela veut dire que le système n'est pas spontané, et qu'il est dans un état stable. Ce qui signifie que l'adsorption échange plus de chaleur sans induire une forte agitation dans le système.

III.2. Optimisation de l'élimination du chrome

L'adsorption de chromate de potassium sur la bentonite se manifeste par des modifications du spectre d'absorption UV-visible du Chrome hexavalent (fig.III.16). Ces modifications se traduisent par la diminution de l'intensité de la bande du Cr^{6+} en fonction du degré de l'adsorption.

-Discussion

- Le chrome hexavalent absorbe à une longueur d'onde maximale de 370nm (proche du visible) à une concentration de 60mg/l sans ajout d'adsorbant, présente une absorbance de 3.25
- L'augmentation de la masse de la bentonite traitée (activée) de 200 mg à 800 mg engendre une diminution de la bande d'adsorption. Cette diminution peut s'expliquer par la fixation du chrome sur la bentonite.
- Un déplacement de la longueur d'onde a été remarqué lorsque la masse de la bentonite augmente de 1g jusqu'à 5g.

- Une grande masse de bentonite implique une surface spécifique importante, d'où une fixation du chrome importante, ceci traduit par le déplacement de la longueur d'onde vers des valeurs plus élevées (effet bathochrome)

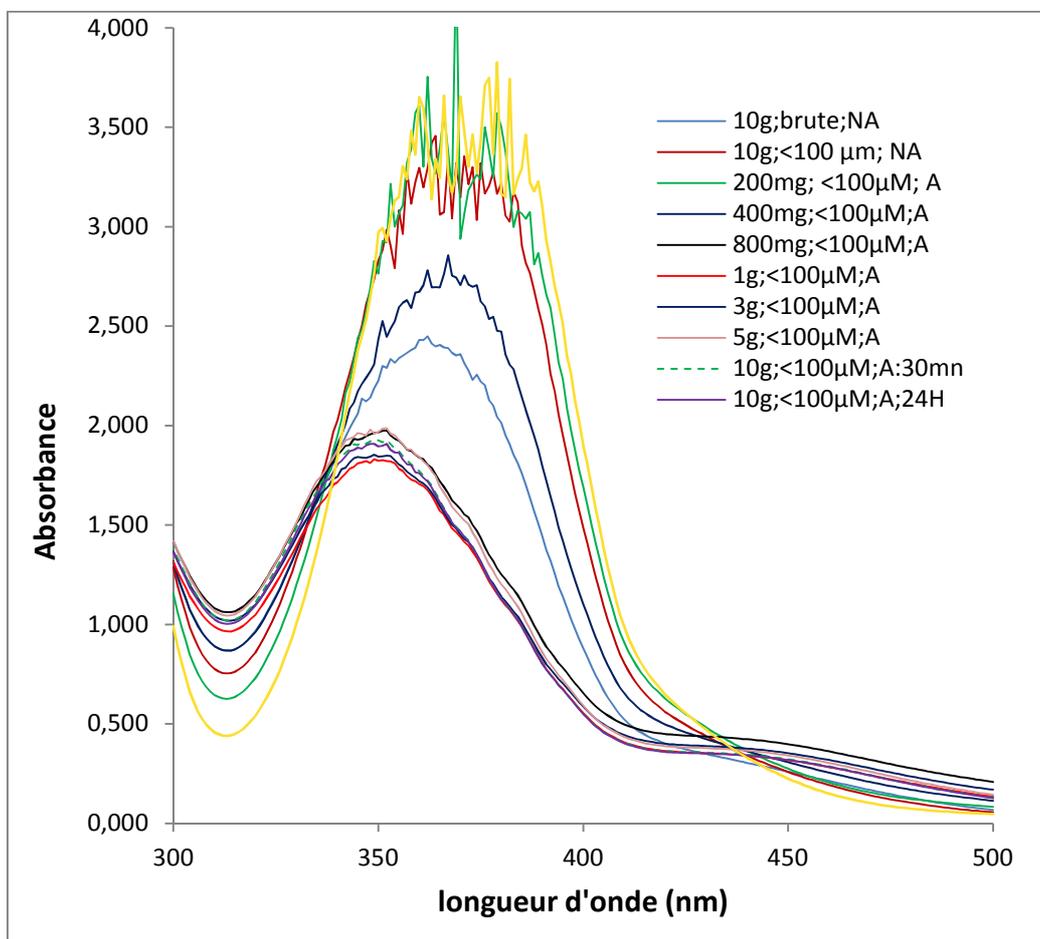


Figure III.16 : Les Spectres UV- Visible de la solution de Cr^{6+} à 60mg/L adsorbé sur différentes masses de bentonite.

III.2.1. Analyse des changements structuraux du chromate et de la bentonite après adsorption par IRTF

➤ Comparaison des spectres IR des argiles avant adsorption

D'après la figure ci-dessus (III.17), le spectre IRTF de l'argile brute révèle l'existence de trois bandes caractéristiques. Une bande d'intensité moyenne d'adsorption des groupements hydroxyles situé à 3450 cm^{-1} . Une bande d'adsorption intense entre 1000 et 1500 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements Si-O-Si. Deux

bandes vers 465 et 520 cm^{-1} associé aux vibrations de déformations de groupement Si-O-Al et Si-O-Si respectivement.

D'après la figure ci-dessus, on constate que les spectres IRTF des fractions $<100\mu\text{m}$ de la bentonite non activée et activée, présentent deux allures presque superposables, mis avec apparition d'un dédoublement de la bande de Si-O-Si à environ 1000 cm^{-1} . Ce qui met en évidence l'activation de l'argile H_2SO_4 par fixation de H^+ sur le doublet libre de l'oxygène du groupement Si-O-Si, en faisant augmenter son intensité.

Deux autres bandes vers 465 et 520 cm^{-1} sont associées aux vibrations de déformations de groupement Si-O-Al et Si-O-Si respectivement.

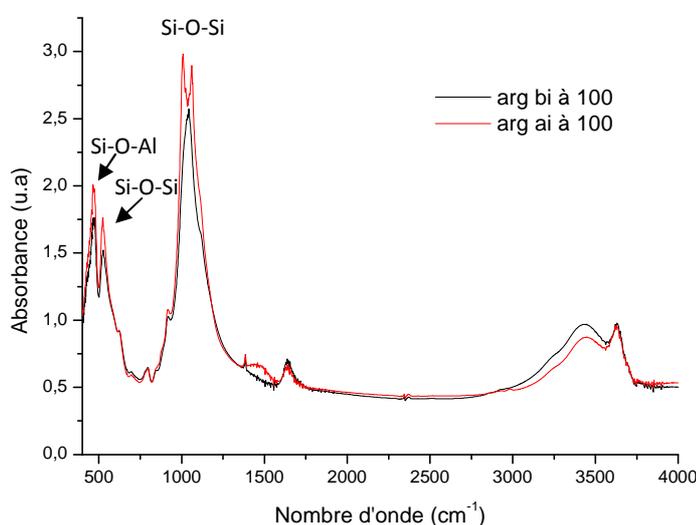


Figure III.17 : Comparaison des spectres IR de la fraction $< 100\mu\text{m}$ de bentonite non activée et activée.

➤ Comparaison des spectres IR après adsorption

Sur la figure III.18, le spectre IRTF du chromate seul présente deux bandes d'adsorption IR très intenses situées à 935 cm^{-1} et à 858 cm^{-1} , attribuées respectivement à la vibration asymétrique et symétrique du groupement $-\text{O}-\text{Cr}^{(\text{VI})}=\text{O}$.

Les spectres IRTF des résidus 3g, 5g et 100mg, après adsorption d'une concentration de 60mg/l en Cr^{6+} , présentent des bandes caractéristiques de l'argile, la plus importante est celle de l'élongation du groupement O-Si-O, caractéristique de l'argile à environ 1000 cm^{-1} , et qui

masque les bandes du chromate de potassium. On observe malgré ceci, une bande intense (épaulement) à environ 900cm^{-1} attribuée à la bande de vibration du groupement $-\text{O}-\text{Cr}^{(\text{VI})}=\text{O}$ du chromate sur les spectres des résidus, qui montre que le chromate est adsorbé sur l'argile. Les autres bandes caractéristiques des différents résidus sont similaires à ceux de l'argile activée.

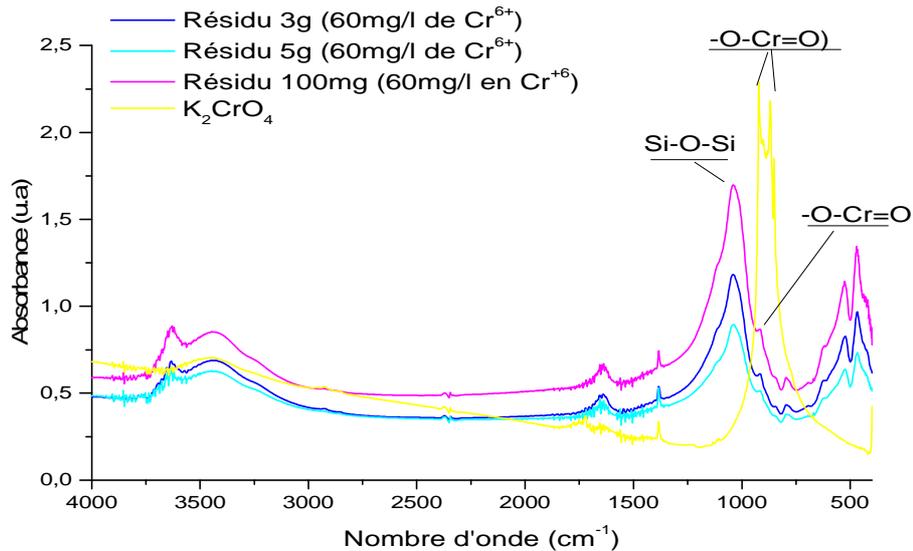


Figure III.18 : Spectres IR des résidus de bentonite après adsorption de 60mg/L de Cr^{6+}



Conclusion générale

L'adsorption du chrome sur bentonite activée est gouvernée par la charge à sa surface et par l'espèce chromique prédominante en solution. Une étude préliminaire de l'influence des paramètres a été faite. Les facteurs retenus sont les suivants : pH, la masse de l'adsorbant, concentration du chrome (VI) et la température. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement de la concentration de l'adsorbat, de la masse et de l'activation de la bentonite. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans le domaine 8-9. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 50 mg de bentonite activée. Dans ces conditions, on atteint presque les 100 % d'élimination du chrome pour des concentrations initiales en chrome de 100 mg/L.

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été effectuée aux températures 21, 30, 40, 50, et 60°C. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich et de Langmuir. On a pu en déduire que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du Cr (VI) que le modèle de Langmuir.

L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur la bentonite activée a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué deux modèles cinétiques, un modèle du 1^{er} ordre et du pseudo 2^{ème} ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles cinétiques, on constate que ceux du 2^{ème} ordre sont les plus proches de l'unité. On peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du chrome sur la bentonite est fort probablement de second ordre.

L'étude thermodynamique a permis de déduire de la valeur positive de ΔS° qu'il y a une augmentation du désordre dans le système de solution d'interface solide / soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur positive de ΔH° indique que l'adsorption est endothermique.

La valeur de l'énergie libre de Gibbs ΔG° est négative, ce qui indique la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption.

A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que la bentonite activée constitue une solution efficace pour réduire les teneurs en chrome hexavalent dans l'eau.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : J. Bontoux, Introduction à l'étude des eaux douces, Ed. cebdoc, Belgique (1983).
- [2] :E.KOLLER, << Traitement des pollutions industrielles : Eau, Air, Déchets, Sols, Boues>>, Dunod, Paris, Avril, 2009.
- [4] M. IKHLASS MARZOUK TRIF, << Etude de l'élimination du chrome (VI) par, adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée>>, thèse de doctorat Université Paris-Est, 2012. Français.
- [5] M. IKHLASS MARZOUK TRIF, << Etude de l'élimination du chrome (VI) par, adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée>>, thèse de doctorat Université Paris-Est, 2012. Français.
- [6]FIANI, <<Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actifs. Modélisation des échanges couplés de matières et de chaleurs>>, **INPG-EMSE**, Saint-Etienne, France (2000).
- [7] : S-Ben Youcef. Dj-HARRACHE.<<Caractérisation et la microstructurale de sciure bois de pin sylvestre'pinus sylvestre>> université Djilali liabes, sidi bel abbes.2014
- [8]: Panshin A.J., De Zeeuw C., 4th ed.McGraw-Hill. New York. (1980).
- [9]: FIANI, <<Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actifs. Modélisation des échanges couplés de matières et de chaleurs>>, INPG-EMSE, Saint-Etienne, France (2000).
- [10] :L.A.UTRACKI , <<Clay-Containing polymeric Nanocomposite>>, Volume 1, Rapra Technology, by ultraki L.A, (2004).
- [11]:S. CAILLERS, HENIN, M. RAUTUREAU, <<Minéralogie des argiles: classification et nomenclature Tome2>>, Edition Masson et INRA Paris, 1982.
- [12] :H.V.TERRISSE, <<Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du Ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles>>, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [13] : N.JOZJA, << étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur perméabilité>>, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 2003.
- [14] :H.ROQUES, << FONDEMENT théorique du traitement chimique des eaux>>, Vol I, Techniques et documentation, Lavoisier, Paris, 1990.
- [15] : S.PAUMIER, << FACTEURS déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de Smectite>>, thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 2007.
- [16] : N.JOZJA, << Etude des matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. »>, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, France, 2003.

Références bibliographiques

- [18]: Moreno-castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solution, 42, 83, 94, 2004.
- [19]: Stoekli F, Lavanchy A., Hugli-Cleary D.; In: Meunier F Editor, <<fundamentals of Adsorption. FOA-6>>, Paris: Elsevier, 75-80, (1998).
- [20]: R. Marcos, thèse doctorat, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2001.
- [21] : Slasli M.A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Appro ; Université de Neuchâtel, 2002.
- [22] : R.E. Treybal, mass transfert operation, 3^{ème} édition, Mc graw- Hill Book Company, 1984.
- [23]: Greanga M. proced AD-OX d'élimination des polluants organiques non-biodégradable (document). 2004
- [24]: SLASLI M, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel
- [25]: S, Laurtrelle. thèse de doctorat, université de Limoges, France, 2004.
- [26]: SLASLI M, 2002.
- [27]: Rouquerol F et coll., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technique de l'ingénieur, p1050.
- [28] : A. Dabrowski, Chemosphere, 58(2005) 1049-1070.
- [29] : Mohit R. Sunkersett, Technique d'ingénieur. Opération unitaire JB 2, J, 2730, (2008).
- [30] : A. Dabrowski, 58(2005)1049-1070.
- [31] : A. Dabrowski, P Podkoscielny, Z. Hubicki, M Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review. Chemosphere, 58(2005)1049-1070.
- [32]: Boudrahem F, Contribution à l'étude de l'adsorption des ions Pb^{+2} par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé, thèse de magistère, Université de Bejaia, Algérie. 2006.
- [33] : V.C. SRIVASTAVA, M. M. SWAMY ? I. D. MALL, PRASAD, I. M. MISHRA, << Adsorption removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics>>. Colloids and surfaces A: physicochemical. Engineering. Aspects 272 (2006)89-10495.
- [34]: N.KANNAN, M. M. SUNDARAM, << Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study>>, Dyes and pigment 51 (2001) 25- 40.
- [35]: L. LIAN, L. GUE, C. GUE, << adsorption of Congo red from aqueous solution onto Ca-bentonite>>, journal of hazardous Materials 161 (2009) 126-131.

Références bibliographiques

[36]: Mahmood Iram, Chen Guo. Journal of hazardous materials 161 (2009) 126-131.

[37]: Gregorio Crini, Harmel Ndongo Peindy. Adsorption of C. I Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. Dyes and pigment, 70(2006)204-211.

[38]: Carmen MANOLE C, procédé AD-OX d'élimination de polluant organiques, non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, France, (2007).

[39] : Carmen MANOLE C, France, (2007).

[40] : Alok Mittal, Dipika Kaur, Jyoti Mittal. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. Journal of Hazardous materials, 163(2009)568-577.

[41]: A.TALIDI., << Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée>>, thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2006).

[41] : I. I. SALAM, T. J. BANDOZ, << Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon>>, journal of colloid and interface science 264(2005) 37-312.

Annexes

L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption (pour 2, 10, 25, 50, 75, 100mg) .

Pour M=2mg :

Temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min	1h
Cres mg/l	0.06	0.32	0.34	0.27	3.16	1.6	0	0	0
Cads mg/l	99.94	99.68	99.66	99.73	96.84	98.40	100	100	100
qt (mg/g)	4.99	4.98	4.98	4.98	4.84	4.92	5.05	5.05	5.05
Ln (qe-qt)	-2.81	-2.65	-2.65	-2.65	-1.56	-2.04	////////	//////////	//////////

Pour M= 10 mg :

Temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min	1h
Cres mg/l	13.8	18.86	20	20.57	11.38	19.38	19.91	13.68	23.24
Cads mg/l	86.20	81.133	80	79.43	88.41	80.62	80.09	86.32	76.76
qt mg/g	0.86	0.81	0.8	0.79	0.88	0.80	0.80	0.86	0.76
Ln (qe-qt)	-3.9	-2.65	-2.5	-2.4	//////////	-2.5	-2.5	-3.9	-2.1

Pour M= 25mg :

Temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres mg/l	1.01	1.75	1.97	1.7	1.92	1.72	1.86	1.86
Cads (mg/l)	98.99	98.25	98.03	98.3	98.08	98.28	98.14	98.14
qt mg/g	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
Ln (qe-qt)	////////	//////////	//////////	//////////	//////////	//////////	//////////	////////

Pour M= 50mg :

Temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min	1h
Cres	0.27	0	0	0	1	0	0	0	0.52
Cads mg/l	99.73	100	100	100	99	100.	100.	100	99.48
Qt mg/g	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19
Ln (qe-qt)	-4.6	////////	////////	////////	-4.6	////////	////////	////////	-4.6

Pour M=75 mg :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min	
Cres(mg/l)	0	0	0.21	3.2	0.3	0	0	0	2.18
Cads(mg/l)	100	100	99.79	96.8	99.7	100	100	100	97.82

Annexes

Qt	0.133	0.133 6	0.133	0.12 9	0.13 3	0.133	0.133	0.133	0.130
Ln (qe-qt)	////////	////////	////////	-5.5	////////	////////	////////	////////	-5.8

Pour M= 100mg :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min	1h
Cres mg/l	0.3	0.16	0.27	0.24	1.62	2.39	4.98	7.85	////////
Cads mg//	99.70	99.84	99.73	99.76	98.38	97.61	95.02	92.15	////////
Qt mg/g	0.099	0.099	0.099	0.099	0.098	0.097	0.095	0.092	////////
Ln (qe-qt)	////////	////////	////////	////////	-6.9	-6.2	-5.5	-4.9	////////

L'influence de la concentration du chrome sur l'adsorption (pour 20, 40, 60, 70,80 mg/l)

Pour C=20mg/l :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres mg/l	8.15	7.98	7.9	7.33		6.4	6.8	7
Cadsmg/	11.85	12.02	12.10	12.67	13.25	13.6	13.2	13
Qt mg/g	0.023	0.024	0.024	0.025	0.026	0.027	0.026	0.026
Ln (qe-qt)	-5.5	-5.8	-5.8	-6.2	-6.9	////////	-6.9	-6.9

Pour C= 40mg/l :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres mg/l	37.1	9.74	9.15	8.64	0.6	9.69	9.03	8.54
Cads mg/l	22.9	30.26	30.85	31.36	39.4	30.31	30.97	31.46
Qt mg/g	0.04	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06
Ln (qe-qt)	-3.2	-3.9	-3.9	-3.9	////////	-3.9	-3.9	-3.9

Pour C= 60mg/l :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres (mg/l)	7.05	4.46	4	3	4.6	6.2	5.64	8.27
Cad(mg/l)	52.95	55.54	56	57	55.4	53.8	54.36	51.73

Annexes

Qt(mg/g)	0.105	0.110	0.112	0.114	0.110	0.107	0.108	0.103
Ln (qe-qt)	-4.7	-5.5	-6.2	//////////	-5.5	-4.9	-5.1	-4.5

Pour C= 70mg/l ;

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres (mg/l)	3.38	2.96	0.8	0.4	2.2	3.44	5.31	6.53
Cads(mg/l)	66.62	67.04	69.2	69.6	67.8	66.56	64.69	63.47
Qt (mg/l)	0.133	0.134	0.138	0.139	0.135	0.133	0.129	0.126
Ln (qe-qt)	-5.1	-5.2	-6.9	//////////	-5.5	-5.1	-4.5	-4.3

Pour C= 80mg/l

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres(mg/l)	0.61	2.32	0.52	0.53	0.48	0.48	0.29	2.34
Cads(mg/l)	79.39	77.68	79.48	79.47	79.52	79.52	79.71	77.66
Qt (mg/g)	0.154	0.155	0.158	0.159	0.159	0.159	0.159	0.155
Ln (qe-qt)	-5.2	-5.5	-6.9	//////////	//////////	//////////	//////////	-5.5

L'influence de pH sur l'adsorption (pour 3, 5, 6, 8,9).

Pour pH=3 :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres(mg/l)	2.34	2.59	2.54	3.6	3.9	2.73	3.39	3.03
Cads(mg/l)	57.66	57.41	57.46	56.40	56.10	57.27	56.61	56.97
Qt (mg/g)	0.1153	0.1148	0.1149	0.1128	0.1132	0.1145	0.1132	0.1135
Ln (qe-qt)	-7.6	-7.8	-3.2	-5.9	-6.1	-7.1	-6.1	-6.3

Pour pH=5 :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres mg/l	0.77	0.75	0.7	0.75	0.82		0.82	0.73
Cads mg/l	59.23	59.25	59.3	59.25	59.18	59.25	59.25	59.27
Qt	0.1184	0.1185	0.1186	0.1185	0.1183	0.1185	0.1185	0.1185
Ln (qe-qt)	-8.5	-9.2	//////////	-9.2	-8.1	-9.2	-9.2	-9.2

Pour pH=6 :

Temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres	1.31	1.44	1.54	1.31	1.28	2.68	1.85	1.07

Annexes

mg/l								
Cads mg/l	58.69	58.56	58.46	58.69	58.72	57.32	58.144	58.93
Qt (mg/g)	0.1173	0.1171	0.1169	0.1173	0.1174	0.1146	0.1163	0.1178
Ln (qe-qt)	-7.6	-7.2	-7	-7.3	-7.8	-5.7	-6.5	//////////

Pour pH=8 :

Temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres (mg/g)	0.81	0.89	0.87	0.97	0.94	0.93	0.84	0.8
C _{ads} (mg/g)	59.185	59.115	59.13	59.026	59.06	59.07	59.168	59.20
Qt (mg/g)	0.118	0.1182	0.1182	0.1180	0.1181	0.1181	0.1183	0.1184
Ln (qt- qe)	-7.8	-8.5	-8.5	-7.8	-2.6	-2.6	-9.2	//////////

Pour pH=9 :

Temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres	0.87	0.8	1.08	3.12	1.05	1.21	1.12	1.79
Cads	59.13	59.2	58.92	56.88	58.95	58.79	58.88	58.21
Qt	0.118	0.1184	0.1178	0.1137	0.1179	0.1175	0.1177	0.1164
Ln (qt- qe)	-7.8	//////////	-7.4	-5.3	-7.6	-7.01	-7.1	-6.2

L'influence de la température sur l'adsorption (pour 30, 40,50 et 60°C).

Pour C=30°C :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres(mg/l)	0.78	0.8	0.71	0.71	0.78	0.75	0.77	0.75
Cads(mg/l)	59.22	59.2	59.29	59.29	59.22	59.25	59.23	59.25
Qt (mg/g)	0.1184	0.1184	0.1185	0.1185	0.1184	0.1185	0.1184	0.1185
Ln (qe-qt)	-9.2	-9.2	//////////	//////////	-9.2	//////////	-9.2	//////////

Pour T=°40C :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres(mg/l)	0.75	0.82	0.75	0.75	1.78	1.6	0.77	0.73
Cads(mg/l)	59.25	59.18	59.25	59.25	58.22	58.40	59.23	59.27
Qt (mg/g)	0.1185	0.1183	0.1185	0.1185	0.1184	0.1168	0.1184	0.1185
Ln (qe-qt)	//////////	-8.5	//////////	//////////	-9.2	-2.6	-9.2	//////////

Annexes

Pour T=50°C :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres(mg/l)	0.94	0.96	0.93	1	1.03	1	0.96	1.07
Cads(mg/l)	59.06	59.04	59.07	59	58.97	59	59.04	58.93
Qt (mg/g)	0.1181	0.1180	0.1181	0.1180	0.1179	0.1180	0.1180	0.1178
Ln (qe-qt)	////////	-9.2	////////	-9.2	-8.1	-9.2	-9.2	-8.11

Pour T=60°C :

temps	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	30min
Cres mg/g	0.82	0.89	0.87	0.98	0.94	0.93	0.84	0.8
Cads mg/g	59.18	59.11	59.13	59.02	59.06	59.07	59.16	59.20
Qt(mg/g)	0.118	0.1182	0.1182	0.1180	0.1181	0.1181	0.1183	0.1184
Ln (qe-qt)	-2.6	-8.5	-8.5	-2.6	-8.11	-8.1	-9.2	////////

Etude de la thermodynamique :

Température °C	1/T	C0 mg/g	Ce	C0/Ce	Ln C0/Ce
21	0,047619048	60	57	1.0526	0,05129
30	0,033333333	60	59.29	1.0123	0,0119
40	0,025	60	59.27	1.0123	0,01224
50	0,0274	60	59.07	1.0157	0,01562
60	74,49888142	60	59.2	1.0135	0,01342



Annexes

Résumé

Ce travail a débuté par la présentation des propriétés physico-chimiques du chrome. Ensuite on a présenté le procédé d'adsorption sur la bentonite activée rappelant brièvement les adsorbants utilisés, ainsi que les modèles thermodynamiques et cinétiques utilisés pour décrire ce phénomène.

Cette étude a porté sur l'effet du pH, mais aussi sur celui de la masse de la bentonite activée et de la concentration initiale du chrome, pour optimiser ces paramètres. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du chrome dépend essentiellement de l'activation, de la masse de l'adsorbant et de la concentration initiale du chrome hexavalent.

Les résultats expérimentaux ont se plient aux modèle de Freundlich. Les études cinétiques montrent que le modèle pseudo-second ordre est le plus compatible avec l'adsorption du chrome (VI), quant aux résultats thermodynamiques ceux-ci montrent que l'adsorption est de type chimisorption.