

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour l'obtention du grade Docteur

En: Génie des Procédés

Spécialité: Energétique des Procédés

Par : SAMIR LADJALI

THEME

Etude des Equilibres de l'adsorption d'éléments Métalliques par des Adsorbants Naturels

Soutenue publiquement, le : 09/ 07 /2019, devant le jury composé de :

M. M. BELMADANI	Professeur à l'USTHB/FGMGP	Président
Mme. S. AMOKRANE	Professeur à l'USTHB/FGMGP	Directrice de thèse
M. S. HANINI	Professeur à l'Université de Médéa	Examineur
Mme. N. A. LAOUFI	Maitre de Conférences A à l'USTHB	Examineur
M. S. CHEGROUCHE	Directeur de Recherche au CRND	Examineur
M. A. BELMOKHTAR	Maitre de Conférences A à Mascara	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Technologie des Matériaux (LTM) de la faculté de Génie Mécanique et Génie des procédés dirigé par Monsieur Djamel NIBOU, Professeur à l'USTHB.

Je remercie Monsieur le Professeur Djamel NIBOU, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire LTM en sa qualité de directeur.

Je tiens un immense merci à mon encadreur Madame Samira AMOKRANE-NIBOU, Professeur à l'USTHB de m'avoir suivi dans mes études, encadré ma thèse de Doctorat, de m'avoir soutenu et encouragé durant toute la durée de ces années, pour les conseils et l'aide qu'elle m'a apporté au cours de ce travail sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail, de m'avoir bien écouté, orienté et me laisser libre de mes choix. Je vous serais très reconnaissant, j'espère que vous serez toujours fière de moi.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Mohamed BELMADANI, Professeur à l'USTHB, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury.

Mes vifs remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du jury : Monsieur Salah HANINI (Professeur à l'Université de Médéa), Madame Aicha LAOUFI (MC/A à l'USTHB), Monsieur Saleh CHERGROUCHE (Directeur de recherche au CRND) et Monsieur Abdelkader BELMOKHTAR (MC/A à l'Université de Mascara), pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également aux membres de l'équipe procédés de valorisation des matériaux (LTM) et de l'équipe cryoprocédés (LPT), pour la sympathie et l'aide qu'ils m'ont constamment apportée.

J'adresse mes remerciements à tous mes amis, pour leur aide et sympathie, plus particulièrement à monsieur Mekatel el haj.

Je ne saurai oublier toutes les autres personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réussite de ce travail.

Mes remerciements spéciaux vont également à ma mère, mon père, mes frères et mes belles-sœurs, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.

Sommaire

Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviation	
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Pollution par les métaux lourds et méthodes de traitement

I.1. Introduction	3
I.2. Définition des métaux	3
I.3. Normes et réglementations.....	3
I.4. Les métaux lourds dans les rejets industriels.....	4
I.5. Contamination de l'air	5
I.6. Contamination de l'eau.....	6
I.7. Impact environnemental et toxicité des métaux lourds.....	6
I.8. Techniques d'élimination des métaux lourds	8
I.8.1. Précipitation chimique	8
I.8.2. Filtration	8
I.8.3. Précipitation d'hydroxyde.....	8
I.8.4. Précipitation chimique couplée à d'autres procédés.....	9
I.8.5. Adsorption	9
I.8.6. Photocatalyse.....	9
I.8.7. Procédés biologiques	9
I.8.8. Extraction liquide-solide.....	10
I.8.9. Echange d'ions.....	10
I.9. Principaux avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques.....	10
I.10. Conclusion.....	11

CHAPITRE II: GENERALITES SUR LES PHENOMENES D'ADSORPTION

II.1. Définition de l'adsorption.....	13
II.2. Caractérisation de l'adsorption.....	13
II.2.1. Adsorption physique.....	13
II.2.2. Adsorption chimique.....	13
II.3. Les différents Types d'Isothermes d'adsorption.....	13
II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption/ biosorption	16
II.5. Modélisation cinétique de d'adsorption/ biosorption en système Batch.....	20
II.5.1. Modèle cinétique pseudo- premier ordre	21
II.5.2. Modèle cinétique pseudo- deuxième ordre	21

II.6. Aspect thermodynamique : Caractérisation thermique de l'adsorption.....	22
II.7. Diffusion externe.....	24
II.8. Diffusion intra particulaire.....	25
II.8.1. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire.....	25
II.8.2. Détermination du coefficient de diffusion intra particulaire.....	26

CHAPITRE III: BIOSORPTION ET MATERIAUX ADSORBANTS

III.1. Introduction.....	29
III.2. Définition de la biosorption.....	29
III.3. Origines des biosorbants.....	30
III.4. Propriétés physiques	30
III.4.1. Structure poreuse et surface spécifique	30
III.5. Propriétés chimiques.....	32
III.5.1. Composition élémentaire	32
III.5.2. Chimie de surface	33
III.6. Matériaux adsorbants	34
III.6.1. Les argiles.....	36
III.6.1.1. Définition	36
III.6.1.2. Structure des minéraux argileux.....	36
III.6.1.3. Classification des argiles.....	37
III.6.1.4. Propriétés des argiles	38
III.6.1.4.1. Capacité d'échange ionique	38
III.6.1.4.2. Le gonflement	38
III.6.1.5. Rétention des métaux par les argiles	38
III.6.1.6. Forme des particules argileuses	38
III.6.1.7. la bentonite	39
III.7. Matériaux adsorbants lignocellulosiques.....	40
III.8. Structure des fibres lignocellulosiques.....	41
III.9. Composition des fibres lignocellulosiques.....	41
III.10. Récentes applications des matériaux lignocellulosiques.....	48
III.11. La fibre d'Alfa	49
III.11.1. Présentation générale	49
III.11.2. Nomenclature et classification botanique.....	50
III.11.3. Répartition géographique.....	50
III.11.4. Etude botanique	51
III.11.5. La récolte de l'Alfa.....	52
III.11.6. Domaines d'applications	53

CHAPITRE IV: MATERIEL ET METHODES

IV.1 Introduction	56
-------------------------	----

IV.2. Méthodologie expérimentale	56
IV.2.1. La biomasse alfa.....	56
IV.2.1.1. Origine de la biomasse alfa.....	56
IV.2.1.2. Préparation de la biomasse alfa.....	56
IV.2.1.3. Mesure de pH et de conductivité	57
IV.2.1.4. Détermination du taux d'absorption d'eau.....	57
IV.2.1.5. Détermination de taux de Cendre.....	58
IV.2.1.6. Détermination de l'humidité.....	58
IV.2.1.7. Masse volumique apparente.....	58
IV.2.1.8. Taux de cellulose brute	59
IV.2.1.9. Taux de lignine de Klason.....	59
IV.2.1.10. Fonctions de surface.....	59
IV.2.2. Argile.....	59
IV.2.2.1. Origine de l'argile.....	60
IV.2.2.2. Préparation e de l'argile.....	60
IV.2.2.3. Traitement physique.....	60
IV.2.2.4. Traitement chimique.....	61
IV.3. Technique de caractérisation des matériaux utilisés.....	61
IV.3.1. Diffraction des rayons X.....	61
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage.....	63
IV.3.3. Spectroscopie infrarouge.....	63
IV.3.4. Détermination du pH au point de charge nulle (pH _{PZC}).....	63
IV.3.5. Surface spécifique (BET).....	64
IV.3.6. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG/ ATD.....	65
IV.4. Etude de l'adsorption des ions métallique Cr(VI), Co ²⁺ et Ni ²⁺ sur la biomasse alfa	66
IV.5. Etude paramétrique.....	67
IV.5.1. Effet du temps de contact.....	67
IV.5.2. Effet du pH.....	67
IV.5.3. Effet du rapport solide/liquide.....	68
IV.5.4. Effet de la concentration initiale en Cr(VI), Ni ²⁺ et Co ²⁺	68
IV.5.5. Effet de la température.....	68
IV.6. Méthodes d'analyses des métaux	68
IV.6.1. Méthode d'analyse par spectrophotométrie UV-Visible.....	69
a/Dosage du nickel.....	69
b/Dosage du cobalt.....	69
c/Dosage du Chrome.....	70
IV.7. Etude comparative de l'adsorption du Cr(VI) sur la biomasse alfa, l'argile brute et l'argile traîtée.....	72
IV.8. Etude paramétrique.....	73
IV.8.1. Effet du PH.....	73
IV.8.2. Effet du temps de contact.....	73
IV.8.3. Effet du rapport solide/liquide.....	73
IV.8.4. Effet de la concentration initiale en Cr(VI).....	73

IV.8.5. Effet de la température.....	
--------------------------------------	--

CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Caractérisation des adsorbants	74
V.1.1. Analyses physico-chimiques de la biomasse alfa.....	75
V.1.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	75
a) La biomasse alfa	76
b) Argile.....	77
V.1.3. Etude de la morphologie par microscope électronique à balayage.....	77
a) La biomasse alfa.....	78
b) Argile.....	79
V.1.4. Détermination de la composition chimique par spectroscopie d'énergie dispersive	79
a) La biomasse alfa.....	80
b) Argile.....	82
V.1.5. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	82
a) La biomasse alfa.....	83
b) Argile.....	84
V.1.6. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle.....	84
a) La biomasse alfa.....	85
b) Argile.....	87
V.1.7. Analyse par la BET.....	88
V.1.8. Analyse de l'adsorption- désorption d'azote (BET).....	89
V.1.9. Détermination du pH au point de charge nulle (pH _{PZC}).....	70
V.2. Etude de l'élimination des ions Cr(VI), Ni⁺² et Co ⁺² sur la biomasse Alfa	90
V.2.1. Introduction.....	90
V.2.2. Etude paramétrique.....	90
a) Effet du temps de contact	92
b) Effet du pH	95
c) Effet du rapport solide/liquide.....	95
d) Effet de la concentration initiale.....	97
e) Effet de la température	98
V.2.3. Isothermes d'adsorption	98
V.2.4. Etude de l'équilibre d'adsorption.....	99
V.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	100
a) Isotherme de Langmuir.....	100
b) Isotherme de Freundlich.....	101
c) Isotherme de Temkin.....	103
V.2.6. Cinétique d'adsorption.....	106
V.2.7. Modèle du pseudo premier ordre.....	109
a) Modèle du pseudo deuxième ordre.....	115
V.2.8. Modèles de diffusion.....	115
a) Diffusion externe.....	117

CONCLUSION GENERALE
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

Liste des figures

Figure II.1 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles	15
Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un grain	20
Figure III.1 (a : argile en poudre	36
Figure III.1 (b : roche d'argile	36
Figure III.2 : Structure de la montmorillonite	37
Figure III.4 : Forme des particules argileuses	39
Figure III.5 : Composition typique de la biomasse lignocellulosique	40
Figure III.6 : Schéma de la fibre lignocellulosique	41
Figure III.7 : Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique	42
Figure III.8 : Schéma de la Structure moléculaire de la cellulose	43
Figure III.9 : Schéma de la Structure d'une lignine	44
Figure III.10 : Schéma de la Structure d'une hémicellulose	45
Figure III.11 ! Illustration schématique des xylènes	46
Figure III.12 : Schéma de la Structure d'une pectine	47
Figure III.13 : Illustration de la plante d'alfa à l'état brut	51
Figure III.14 : Morphologie de la plante d'Alfa	52
Figure III.15 : Les différentes étapes de la récolte de l'Alfa (a) l'arrachement, (b) la collecte et (c) la mise en balle	53
Figure III.16 : Des exemples d'artisanat Alfatière (des paniers, des paillasons, des espadrilles)	54
Figure III.17 : Illustrations de la pâte d'Alfa commercialisée par la SNCPA	55
Figure IV.1 : Aspect de l'alfa avant et après broyage	57
Figure VI.2 : Schéma de diffraction sur une famille de plans parallèles	61
Figure VI.3 : Classification des isothermes d'adsorption- désorption des adsorbants en phase gazeuse	64
Figure VI.4 : Montage expérimental utilisé pour la biosorption des ions de Cr(VI) Ni et Co sur les adsorbants utilisés	67
Figure IV.4 : Spectre d'absorption des ions Ni^{2+} en présence de DMG	69
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage des ions Ni^{2+}	69
Figure IV.6 : Spectre d'absorption des ions Co^{2+} en présence de KSCN	70
Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage des ions Co^{2+}	70
Figure IV.8 : Spectre d'absorption du Cr(VI) en présence de DPC	71
Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI)	71
Figure V.1 : Spectre de diffraction des rayons X de l'alfa brute <i>Stipatenacissima</i> L	75
Figure V.2 : Représentation schématique des zones cristalline et amorphe d'une microfibrille	76

Liste des figures

Figure V.3 : Spectres DRX de l'argile naturelle et traitée	76
Figure V.4 : Micrographies de l'alfa brut <i>Stipa tenacissima</i> L par microscopie électronique à balayage.	77
Figure V.5 : Micrographies des adsorbants argile brute, argile modifiée par microscopie électronique à balayage	78
Figure V.6 : Spectres d'énergie du <i>Stipa tenacissima</i> L	79
Figure V.7 : Spectres de l'énergie dispersive des adsorbants argile brute, argile modifiée	80,81
Figure V.8 : Spectre infrarouge de la biomasse alfa	82
Figure V.9 : Spectres infra-rouge des adsorbants argile brute, argile modifiée	84
Figure V.10 : Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (DTG) de l'alfa.	85
Figure V.11 : Courbe thermogravimétrique de l'argile naturelle et Activée	86
Figure V.12 : courbe thermique différentielle de l'argile Naturelle et Activée	87
Figure V.13 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ à -196 °C de la biomasse alfa...	88
Figure V.14 : Détermination de pH _{PZC} de la biomasse alfa	89
Figure V.15 : Influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cr(VI), Ni ²⁺ et Co ²⁺ sur la biomasse alfa [C ₀ = 25 mg/L, (S/L) = 6 g/L, T = 25 ± 2 °C, pH (Cr(VI)) ~1 et pH (Co ²⁺ et Ni ²⁺)~5	91
Figure V.16 : Effet du pH sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni ²⁺ et Co ²⁺ sur la biomasse alfa [C ₀ =25 mg/L, (S/L) = 6 g/L, T = 25 ± 2 °C et t = 120 min].	92
Figure V.17 : Diagramme de la spéciation du Cr(VI)	94
Figure V.18 : Diagramme de la spéciation du Cobalt	94
Figure V.19 : Diagramme de la spéciation du Nickel	94
Figure V.20 : Effet du rapport (S/L) sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni ²⁺ et Co ²⁺ sur la biomasse alfa [C ₀ = 25 mg/L, pH (Cr (VI)) ~1, pH (Ni ²⁺ et Co ²⁺) ~5 et T = 25 ± 2 °C].	95
Figure V.21 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni ²⁺ et Co ²⁺ sur la biomasse alfa [(S/L) = 6 g/L ; T = 25 ± 2 °C, pH (Cr (VI)) ~1, pH (Ni ²⁺ et Co ²⁺) ~5].	96
Figure V.22 : Effet de la température sur le taux l'adsorption des ions Cr(VI) , Ni ²⁺ et Co ²⁺ sur la biomasse alfa [C ₀ = 25 mg/L, pH (Cr(VI)) ~1 et pH (Co ²⁺ et Ni ²⁺) ~5 et (S/L) = 6g/L	97

Liste des figures

Figure V.23 : Isotherme d'équilibre pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa [$C_0 = 25$ à 125 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Co^{2+} et Ni^{2+}) ~ 5 , (S/L) = 6 g/L et $T = 25 \pm 2$ °C].	99
Figure V.24 : Isotherme de Langmuir d'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa [$C_0 = 25$ à 120 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~ 5 , (S/L) = 6 g/L et $T = 25$ °C].	100
Figure V.25 : Isotherme de Freundlich d'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa ($C_0 = 25$ à 120 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~ 5 , (S/L) = 6 g/L et $T = 25$ °C].	101
Figure V.26 : Isotherme de Temkin d'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa ($C_0 = 25$ à 120 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~ 5 , (S/L) = 6 g/L et $T = 25$ °C].	101
Figure V.27 : Evolution de taux adsorbé des ions métalliques en fonction du temps à différentes concentrations initiales sur la biomasse : (a)Cr (VI), (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+}	104
Figure V.28 : Evolution de taux adsorbé des ions métalliques en fonction du temps à différentes températures sur la biomasse : (a)Cr (VI), (5b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+}	105
Figure V.29 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse à différentes concentrations : (a) Cr(VI), (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .	106 ,107
Figure V.30 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse alfa à différentes températures : a) Cr(VI), (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .	108,109
Figure V.31 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse à différentes concentrations :a) Cr(VI), (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .	110,11
Figure V.32 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse à différentes températures : (a) Cr(VI), (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .	111,112
Figure V.33 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption des ions Cr(VI)	116

Liste des figures

Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa [$C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $(S/L) = 6 \text{ g/L}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}(\text{Cr(VI)}) \sim 1$ et $\text{pH}(\text{Ni}^{2+} \text{ et } \text{Co}^{2+}) \sim 5$.

Figure V.34 : Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa [$C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $(S/L) = 6 \text{ g/L}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}(\text{Cr(VI)}) \sim 1$ et $\text{pH}(\text{Ni}^{2+} \text{ et } \text{Co}^{2+}) \sim 5$.	117
Figure V.35 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption des Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa [$C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $(S/L) = 6 \text{ g/L}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}(\text{Cr(VI)}) \sim 1$ et $\text{pH}(\text{Ni}^{2+} \text{ et } \text{Co}^{2+}) \sim 5$.	119
Figure V.36 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$	121
Figure V.37 : Courbes caractéristiques d'Arrhenius pour l'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa	123
Figure V.38 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des adsorbants (alfa, argile brute et traitée) pour le Cr(VI)	126
Figure V.39 : Effet de pH sur la capacité d'adsorption de Cr(VI) par les adsorbants (alfa, argile brute et traitée).	127
Figure V.40 : effet de la concentration initiale sur la capacité adsorbée par les adsorbants (alfa, argile brute et traitée).	129
Figure V.41 : variation du taux d'adsorption en fonction du rapport S/L des adsorbants Alfa, argile brute et argile traité.	130
Figure V.42 : variation de la capacité de l'adsorption du chrome (VI) en fonction de la température des adsorbants Alfa, argile brute et argile traitée	131
Figure VI.1 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée.	142
Figure VI.2 : Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le rendement en adsorption de Cr(VI) sur la biomasse alfa	143
Figure VI.3 : Profil d'isoréponses pour la biomasse alfa : Cas où nous avons fixé pH de la solution à une valeur de 1 rapport R (S/L) est fixée à 6	
Figure VI.4 : Profil de prévision des conditions optimales	145

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Valeurs limites des métaux des rejets d'effluents liquides industriels	4
Tableau I.2 : Les métaux lourds dans les rejets industriels	5
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des cations étudiés	8
Tableau 1.4 : Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels	11
Tableau II. 1 : Facteurs de séparation R_L	17
Tableau III. 1 : Les caractéristiques physiques de quelques biosorbants.	31
Tableau III. 2 : Composition élémentaire d'échantillon des biosorbants.	32
Tableau III.3 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol. g^{-1})	33
Tableau III.4 : la composition chimique de quelques fibres naturelles	43
Tableau III.5 : Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques	49
Tableau. V.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de la biomasse alfa « Stipa Tenacissima L ».	74
Tableau V.2 : les éléments composants la Stipa Tenacissima L	80
Tableau V.3 : Pourcentage des éléments de l'argile avant et après le traitement	81,82
Tableau V.1 : Paramètres de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa [$C_0 = 25$ à 120 mg/L , pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~ 5 , (S/L) = 6 g/L et $T = 25^\circ \text{C}$].	102
Tableau VI.2 : facteur adimensionnel R_L de l'adsorption des ions Cr(VI) , Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa	103
Tableau V.3 : Constantes de vitesses d'adsorption du pseudo premier et pseudo deuxième ordre et les valeurs de (R^2) l'adsorption des ions Cr(VI) , Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa	113 ,114
Tableau V.4 : Les coefficients de transfert de matière et les coefficients de corrélation (R^2) de l'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa	116
Tableau V.5 : Valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra particulaire et des coefficients de corrélation (R^2) pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa	118
Tableau V.6 : Les coefficients de diffusion intra particulaire et les coefficients de corrélation de l'adsorption des ions Cr(VI) , Co^{2+} et Ni^{2+} sur la biomasse alfa.	119

Liste des tableaux

Tableau V.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni ²⁺ et Co ²⁺ par la biomasse alfa.	121
Tableau V.8 : Les énergies d'activation de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni ²⁺ et Co ²⁺ sur la biomasse alfa	123
Tableau V.1 : Comparaison des capacités d'adsorption de Cr(VI) avec quelques adsorbants	133
Tableau VI.1 : Domaine expérimental et facteurs étudiés.	137
Tableau VI.2 : Matrices d'expérience des facteurs étudiés en valeur réelles et codés	139
Tableau VI.3 : Analyse de la variance pour le modèle	140
Tableau VI.4 : Coefficients du modèle statistiquement significatifs	141

Nomenclature

Lettres latines

A_o	:	facteur de fréquence	(g/mg min ⁻¹)
b	:	Constante de l'isotherme de Langmuir	(L/g)
b_T	:	Variation de l'énergie d'adsorption	(J mol ⁻¹ g mg ⁻¹)
C_o	:	concentration initiale de l'ion métallique	(mg/L)
C_e	:	Concentration à l'équilibre de l'ion métallique	(mg/L)
C_s	:	Concentration de soluté à l'interface liquide-solide	(mg/L)
D_i	:	Coefficient de diffusion intra particulaire	(cm ² /s)
E_a	:	Energie d'activation	(kJ/mol)
F	:	Concentration de l'adsorbant	(g/L)
J_d	:	Flux de diffusion	(mol/cm ² s)
k_f	:	Coefficient de diffusion externe	(cm/s)
k_F	:	Constante de l'isotherme de Freundlich	(mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ L ⁿ g ⁻¹)
k_{int}	:	Constante de la diffusion intra particulaire	(mg/g min ^{0,5})
k_r	:	Constante de la vitesse de réaction	(mg/L min)
k_S	:	Constante d'adsorption de Langmuir	(L/mg)
k_T	:	Constante d'isotherme de Freundlich	(L/g)
k_1	:	Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre	(min ⁻¹)
k_2	:	Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre	(g/mg min)
m	:	Masse de l'adsorbant	(g)
n	:	Constante de Freundlich	
N_D	:	Densité d'électrons	(cm ⁻³)
$q_{e (exp)}$	:	Quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre	(mg/g)
$q_{e (cal)}$	:	Quantité adsorbée calculée à l'équilibre	(mg/g)
q_m	:	Capacité maximale d'adsorption	(mg/g)
q_t	:	Quantité adsorbée à l'instant t	(mg/g)
(S/L)	:	Rapport (solide/liquide)	(g/L)
R	:	Constante des gaz parfaits	(J/mol K)
$R (\%)$	:	Rendement d'élimination	
R^2	:	Coefficient de corrélation	
R_L	:	Facteur adimensionnel	
S	:	Surface d'échange concernée par la diffusion externe	
t	:	temps de contact	(min)
T	:	Température de la solution	(K)
V	:	Volume de la solution	(L)

Lettres grecques

ρ	Masse volumique de l'adsorbant	(g/cm ³)
--------	--------------------------------	----------------------

Nomenclature

θ	:	Angle de diffraction des rayons X	
ΔG°	:	Variation d'enthalpie libre standard	(kJ/mol)
ΔH°	:	Variation d'enthalpie standard	(kJ/mol)
ΔS°	:	Variation d'entropie standard	(kJ/mol K)

Liste des abréviations

Abs	:	Absorbance
pH _{PZC}	:	pH au point de charge nulle
DMG	:	Diméthyle glyoxime
DPC	:	Diphényle-1,5- Carbazide
KSCN	:	duthiocyanate de potassium
DRX	:	Diffraction des rayons X
EDS	:	Spectroscopies d'énergie dispersive
FTIR	:	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
MEB	:	Microscopie électronique à balayage
TAE	:	Taux d'absorption d'eau
TMM	:	Taux de matière minérale
ddl	:	Degré de liberté
SCE	:	Somme des carrés
CM _R	:	Carré moyen dû à la régression
CM _r	:	Carré moyen résiduel
CM _{DA}	:	Carré moyen dû au défaut d'ajustement
CM _{EP}	:	Carré moyen dû à l'erreur pure

Résumé

L'objectif de cette étude est de valoriser un matériau ligno-cellulosique local en l'occurrence les tiges d'alfa « *Stipa Tenacissima L* » considérées comme un matériau naturel abondant et non valorisé jusqu'à ce jour pour but de fixer des éléments toxiques de types métaux lourds (Cr(VI), Ni²⁺, Co²⁺). La caractérisation physico-chimique de surface du matériau prédit son emploi en adsorption, concurrençant ainsi le charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. La biomasse et l'argile préparées ont été caractérisées par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge et l'identification des éléments de structure a été déterminée par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS). Les résultats des essais d'adsorption en batch, du chrome hexavalent Cr(VI), du Nickel Ni(II) et du cobalt Co(II) sur la biomasse alfa utilisée brute, ont confirmé l'aptitude de ce matériau à adsorber les métaux. Les paramètres tels que la concentration initiale des ions métalliques, la température, le pH de la solution et le rapport solide/liquide ont été étudiés. La meilleure interprétation des données expérimentales a été donnée par l'isotherme de Langmuir et la capacité maximale d'adsorption s'est avérée 18,51 mg/g pour le Chrome Cr(VI) ; 16,69 mg/g pour le Nickel Ni(II) ; 13,65 mg/g pour le Cobalt Co(II). Les données cinétiques ont été examinées en utilisant les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre. Les résultats montrent que les données cinétiques sont bien corrélées avec le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre, indiquant que la sorption est de nature chimique. Les paramètres thermodynamiques telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été évalués en appliquant l'équation de Van't Hoff. L'étude thermodynamique a indiqué que le processus d'adsorption est spontané et exothermique. La fixation des métaux sur la biomasse alfa montre une certaine sélectivité selon l'ordre suivant: Cr(VI)>Ni²⁺>Co²⁺.

L'étude comparative de la capacité d'adsorption du Chrome sur les adsorbants (alfa, argile traitée et argile brute) montre une capacité d'adsorption de Cr (VI) de l'ordre de $q_e = 18,51$ mg/g pour l'alfa, $q_e = 12,54$ mg/g pour l'argile traitée et $q_e = 8,8$ mg/g pour la l'argile brute. La fixation de Chrome sur les trois adsorbants (Alfa, Argile brute et traité) montre une certaine sélectivité selon l'ordre suivant: Alfa> Argile traitée > Argile brute.

Les résultats d'optimisation de l'adsorption, ont montré qu'à un pH =1, un rapport solide/ liquide = 6, une concentration initiale en Cr(VI) = 25 mg/L et une température= 25 °C suffisent à réduire la concentration initiale en métal avec un taux considérable de l'ordre de 98%.

Mots clés : adsorption, modélisation, alfa, biosorption, *Stipa Tenacissima L*

Abstract

The objective of this study is to valorize a local lignocellulosic material in this case the stems of Alfa "Stipa Tenacissima L" considered as an abundant natural material and not valorized until today for the purpose of fixing toxic elements of Heavy metal types (Cr (VI), Ni²⁺, Co²⁺).

The physicochemical characterization of the surface of the material predicts its use in adsorption, thus competing with the active carbon frequently used in water treatment. The biomass and clay prepared were characterized by the following techniques: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and identification of structural elements were determined by dispersive energy spectroscopy (EDS).

Results from batch adsorption tests, hexavalent chromium Cr (VI), nickel Ni (II) and cobalt Co (II) on the raw used alfa biomass, confirmed the ability of this material to adsorb metals. . Parameters such as the initial concentration of metal ions, the temperature, the pH of the solution and the solid / liquid ratio were studied. The best interpretation of the experimental data was given by the Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity was 18.51 mg / g for Chromium Cr (VI); 16.69 mg / g for nickel Ni (II); 13.65 mg / g for Cobalt Co (II).

Kinetic data were examined using pseudo first-order and pseudo-second order models. The results show that the kinetic data correlate well with the kinetic model of the pseudo second order, indicating that the sorption is chemical in nature. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were evaluated by applying the Van't Hoff equation. The thermodynamic study indicated that the adsorption process is spontaneous and exothermic. The fixation of metals on alfa biomass shows a certain selectivity in the following order: Cr (VI) > Ni²⁺ > Co²⁺

The comparative study of the adsorption capacity of chromium on the adsorbents (alfa, treated clay and raw clay) shows a Cr (VI) adsorption capacity of the order of $q_e = 18.51$ mg / g for l alfa, $q_e = 12.54$ mg / g for the treated clay and $q_e = 8.8$ mg / g for the raw clay. The fixation of chromium on the three adsorbents (Alfa, raw clay and treated) shows a certain selectivity in the following order: Alfa > Treated clay > Raw clay. Adsorption optimization results, showed that at a pH = 1, a solid / liquid ratio = 6, an initial Cr (VI) concentration = 25 mg / L and a temperature = 25 ° C are sufficient to reduce the initial metal concentration with a considerable **abatement** of the order of 98%.

Key words: adsorption, modeling, alfa, biosorption, Stipa Tenacissima L

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تجميع مادة lignocellulosic المحلية في هذه الحالة تعتبر ساقى Alfa "Stipa Tenacissima L" مادة طبيعية وفيرة ولا يتم تثبيتها حتى اليوم لغرض تثبيت العناصر السامة للأنواع المعادن الثقيلة (الكروم) (السادس) ، Ni^{2+} ، ثاني أكسيد الكربون +). يتنبأ التوصيف الفيزيائي الكيميائي لسطح المادة باستخدامه في الامتزاز ، وبالتالي التنافس مع الكربون النشط الذي يستخدم بكثرة في معالجة المياه. تميزت الكتلة الحيوية والطين المجهر بالتقنيات التالية: تم تحديد حيود الأشعة السينية ، الفحص المجهرى الإلكتروني ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وتحديد العناصر الهيكلية بواسطة التحليل الطيفي للطاقة المشتتة (DHS). أكدت نتائج اختبارات امتصاص الدفعات والكروم سداسي التكافؤ (Cr (VI) والنيكل (Ni (II) والكوبالت (Co (II) على الكتلة الحيوية المستخدمة لـ alfa الخام ، قدرة هذه المادة على امتصاص المعادن. تمت دراسة معلمات مثل التركيز الأولي للأيونات المعدنية ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة في المحلول ونسبة السائل / السائل. تم تقديم أفضل تفسير للبيانات التجريبية من قبل متساوي الحرارة Langmuir وكانت قدرة الامتصاص القصوى 18.51 ملغم / جم لـ Chromium Cr (VI) ؛ 16.69 ملغم / غرام للنيكل (Ni (II) ؛ 13.65 ملغم / غرام لشركة الكوبالت (Co (II). تم فحص البيانات الحركية باستخدام نماذج من الدرجة الأولى الزائفة ونماذج الزائفة من الدرجة الثانية.

أظهرت النتائج أن البيانات الحركية ترتبط ارتباطاً جيداً بالنموذج الحركي للترتيب الثاني الزائف ، مما يشير إلى أن الامتصاص كيميائي بطبيعته. تم تقييم المعلمات الديناميكية الحرارية مثل الطاقة الخالية من ΔG° ، Gibbs ، enthalpy ، ΔH° والنتروبيا S° من خلال تطبيق معادلة Van't Hoff. أشارت الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الامتزاز تكون عفوية وطاردة للحرارة. يُظهر تثبيت المعادن على الكتلة الحيوية من ألفا انتقائية معينة بالترتيب التالي: $Co^{2+} < Ni^{2+} < (Cr VI)$.

توضح الدراسة المقارنة لقدرة الامتزاز للكروم على الممتازات (ألفا والطين المعالج والطين الخام) قدرة امتصاص (Cr (VI) بترتيب الكمية = 18.51 ملغم / جم للـ alfa ، $q_e = 12.54 \text{ mg / g}$ للطين المعالج و $Q_e = 8.8 \text{ mg / g}$ للطين الخام. يظهر تثبيت الكروم على الممتازات الثلاثة (Alfa والطين الخام والمعالج) انتقائية معينة بالترتيب التالي: $Alfa < \text{الطين المعالج} < \text{الطين الخام}$.

أظهرت نتائج تحسين الامتزاز أنه عند درجة الحموضة = 1 ، تكون النسبة الصلبة / السائلة = 6 ، والتركيز الأولي Cr (VI) = 25 مجم / لتر ودرجة الحرارة = 25 درجة مئوية كافية ل تقليل تركيز المعدن الأولي بنسبة كبيرة تصل إلى 98%.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، النمذجة ، الامتصاص الحيوي ، Stipa TenacissimaL ،

Introduction Générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, à côté des études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, il y a le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution. La pollution métallique des eaux naturelles est l'une des préoccupations mondiales en raison des différents risques sanitaires répertoriés par les instances internationales comme l'organisation mondiale de la santé (OMS) ou l'agence de protection de l'environnement (APE) [1]. Parmi les polluants largement recherchés en raison de leurs toxicités avérées, on cite les métaux lourds, ou éléments traces métalliques (ETM). Les organes cibles de cette toxicité sont : le système nerveux, le sang, la moëlle osseuse et bien d'autres organes. Ces polluants métalliques existent naturellement dans la croûte terrestre [2], en plus de leurs adjonctions par les différentes activités humaines comme par exemples la combustion du charbon, du pétrole, les tanneries, les fertilisants chimiques, les insecticides, les fongicides etc [3]. Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. L'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement la plus utilisée pour éliminer les ions métalliques des eaux contaminées. La nature du polluant ou adsorbat ainsi que le matériau adsorbant sont deux critères importants à prendre en considération dans toute performance de la technique d'adsorption. Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif [4].

Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation de l'adsorbant en polluant, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives autant efficaces que le charbon et moins coûteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels. Beaucoup de ces matériaux

ont été testés pour l'élimination des métaux lourds. On peut citer les algues [5], les zéolites [6], le tissu de carbone [7], la tourbe [8], la lignine [9] et les biomatériaux [10-12].

Dans cette étude, il est question de valoriser un matériau naturel ligno-cellulosique en l'occurrence les tiges de l'alfa comme biosorbant pour adsorber les ions de Cr(VI), Ni(II) et Co(II) contenus dans l'eau. Les tiges de l'alfa se trouvent dans la région de Djelfa, côte Sud de l'Algérie, l'alfa a été récoltée dans la région Elmousrane. Une caractérisation de ce matériau est nécessaire, c'est pourquoi plusieurs analyses de surface sont prévues comme le MEB, la BET, la détermination des oxydes de surface etc. Des essais d'adsorption en batch, ont été réalisés avec un plan expérimental bien défini, pour trouver les conditions optimales d'adsorption. A cet égard, plusieurs influences ont été testées comme par exemples les effets du pH, de la concentration initiale du métal, la température etc. Une modélisation de l'adsorption a été prévue pour justifier la démarche et les résultats expérimentaux obtenus suivis par une comparaison avec d'autres adsorbants (argile brute et argile traitée), ainsi une modélisation par la méthode de plan d'expérience a été menée.

Cette thèse est organisée en six Chapitres :

Le premier orienté vers des généralités sur les métaux lourds et leurs traitements, le second chapitre est consacré à l'étude et modélisation du procédé d'adsorption. Le troisième chapitre de cette thèse décrit et définit le procédé de la biosorption et les matériaux adsorbants.

Le quatrième chapitre présente les méthodes de préparation et les protocoles expérimentaux utilisés.

Le cinquième chapitre consiste en une caractérisation physicochimique des adsorbants utilisés et la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Le sixième chapitre est consacré à la modélisation des paramètres clés influençant la biosorption des ions Cr(VI) par la méthode des plans factoriel complet à deux niveaux ; Enfin, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés.

CHAPITRE I

Pollution par les métaux lourds et méthodes de traitement

CHAPITRE I : Pollution par les métaux lourds et méthodes de traitement

I.1. Introduction

La pollution par les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une grande toxicité, constitue un problème majeur pour l'environnement et l'être humain. L'histoire des métaux lourds est étroitement liée à la civilisation. L'or, l'argent et le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie, la distribution de l'eau potable par les canalisations en plomb etc. L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser parfois avec excès, souvent avec inconscience, ou pire, en toute conscience. Les métaux lourds sont rejetés dans les eaux et les méthodes d'épuration employées à ce jour restent coûteuses et pas toujours efficaces [13].

I.2. Définition des métaux

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc et le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Cependant, l'être humain est exposé à ces métaux par bioaccumulation, se concentrant sur les organes vitaux entraînant des pathologies aiguës ou chroniques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires [14].

I.3. Normes et réglementations

Les normes sont des valeurs limites fixées par les lois et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. Selon les normes Algériennes de rejets d'effluents, les eaux usées collectées dans les réseaux urbains ou les eaux usées directement émises par les industries ne doivent pas être rejetées dans un milieu récepteur naturel si elles ne respectent pas les normes fixées par la réglementation. Le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, du journal officiel de la République Algérienne, réglementant les rejets d'effluents liquides, article 2, définit un rejet d'effluents liquides industriels comme toute déversement, écoulement, jet et dépôt directe ou indirecte qui provient d'une activité industrielle. De plus, le décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006, section 1, article 3

fixe les valeurs de ces rejets exprimées en termes de concentration des différents paramètres regroupées dans le Tableau I.1 [1].

Tableau I.1 : Valeurs limites des métaux des rejets d'effluents liquides industriels selon les normes algériennes [15].

Substances toxiques	Concentration maximale admissible selon les normes algériennes en (mg/L)
Arsenic	0,05
Fer	3
Cadmium	0,2
Chrome Total	0,5
Cuivre	0,5
Cyanures	0,1
Fluor	15
Plomb	0,5
Manganèse	1
Mercure	0,01
Nickel	0,5
Zinc	3
Cobalt	0,1

I.4. Les métaux lourds dans les rejets industriels

Les principaux métaux rejetés par l'industrie de traitement de surface sont : le Nickel, le Cuivre, le Zinc, le Fer, le Chrome, le Plomb, Cadmium, Mercure, Arsenic, Cobalt et le Manganèse [16].

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire des sources naturelles et humaine. Parmi les sources naturelles, on peut citer l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du

magma. Mais la majorité des métaux lourds sont introduits dans l'environnement de façon quasi exclusive par l'homme, par les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment) l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquide et solides ainsi que l'activité pétrochimique. Le Tableau I.2 montre les différentes sources industrielles et agricoles des métaux lourds présents dans l'environnement [17,18].

Tableau I.2 : Les métaux lourds dans les rejets industriels [17].

Industries émettrices	Les principaux métaux lourds émis
Batteries et autres appareils électrique	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn
Alliages et soudures métallurgies non ferreuse	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents et catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Verre et certain verres en cristal	As, Sn, Mn, Cr, Se, Pb
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu
Matière plastique	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétique	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffinerie, combustion fioul lourds	Ni, Pb, Fe, Mn, Zn, As, Cd, Cu, Se
Carburant, combustible minéraux solides	Ni, Pb, Fe, Mn, As, Cd, Cu, Hg
Combustion de charbon	Hg, Zn
Combustion du pétrole	Hg
Industrie de chlores	Hg
Combustion de biomasse	Cd
Incinération des déchets	Cd, Cu, Hg, Zn
Métallurgie des ferreux	As, Cu, Zn
fonderies	Cr
Production de zinc	Cd
Industrie des câbleries	Hg
Production de ciment	Cr
Première et second fusion de plomb	Pb

I.5. Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère

reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée ;
- Soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion.

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, et les véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leurs concentrations et de leurs compositions, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille des particules [19].

I.6. Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solution. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous et température). Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations [20].

I.7. Impact environnemental et toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux dépend de leurs formes chimiques, de leurs concentrations, du contexte environnemental et de la possibilité de s'accumuler dans les organismes des êtres vivants. Ces métaux ont plusieurs effets néfastes sur l'organisme humain : sur le système nerveux avec l'apparition de difficultés d'élocution de trouble psychique, de troubles de sensibilité et une altération de l'audition. Sur le système rénal, la présence du cadmium par exemple entraîne une augmentation de l'excrétion urinaire avec élimination des protéines, du calcium, et du phosphore et des répercussions aux niveaux osseux. Ils agissent sur le système respiratoire en provoquant l'asthme et peuvent être également responsables de certains cancers [21].

a) Le cobalt

Le cobalt est un métal blanc argenté, magnétique, particulièrement résistant. C'est une substance naturellement présente à l'état de traces dans le sol, les plantes, les animaux ainsi que les eaux de surface et souterraine. Il est habituellement associé à d'autres métaux comme le cuivre, le nickel, le manganèse et l'arsenic. Sa forme la plus courante est le Co (II) à cause de son potentiel rédox élevé ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, 1,92 V) [22]. Ce métal a de nombreuses applications industrielles. Il est principalement utilisé dans les alliages et sert à fabriquer des agents de séchage de peinture et des colorants pigmentaires [23].

b) Le nickel

Le nickel est un métal blanc argenté, dur, malléable, ductile et résistant à la corrosion. C'est une substance que l'on retrouve dans le milieu naturel, essentiellement dans les minerais sulfurés et dans les minéraux silicatés, mais aussi dans le charbon et dans le pétrole. Dans l'environnement, le nickel est surtout combiné à l'oxygène (oxydes) et au soufre (sulfures) [24].

Le nickel, qui représente 0,008 % de la croûte terrestre, peut être rejeté dans l'air par des activités humaines ou des phénomènes naturels, comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêts et la combustion du pétrole. Il est utilisé dans la production d'acier inoxydable et de différents alliages. Il est souvent utilisé comme une couche protectrice pour les autres métaux. Il est également employé comme catalyseur pour l'hydrogénation des huiles végétales. Sa forme la plus courante est le Ni (II) [24].

c) Le chrome

Le chrome existe à haute concentration dans un bon nombre d'effluents ou généré comme sous-produits dans différentes industries telles que la galvanoplastie, les peintures, les colorants, la tannerie et l'industrie du papier. Une surexposition du personnel à des doses élevées de chrome, particulièrement sous forme de poussière et de brouillard entraîne des irritations dermiques, des affections respiratoires pouvant générer un cancer des poumons. La forme la plus toxique est la forme hexavalente Cr(VI) relative aux ions chromate et bichromate [25]. Quelques propriétés chimiques sont récapitulées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des cations étudiés [22].

Cation	Electronégativité	Rayon ionique (Å)	Masse atomique (g/mol)
Co ²⁺	1,88	0,72	58,93
Ni ²⁺	1,91	0,69	58,71
Cr ⁶⁺	1,66	0,52	51,99

I.8. Techniques d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous dans les eaux on fait souvent appel à des procédés comme l'adsorption, la séparation membranaire, l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation-floculation et la filtration. Des procédés de traitement biologique sont envisagés aussi.

I.8.1. Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des floes formés qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation [26].

I.8.2. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et particules colloïdales, les floes seront retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle-ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse) [27].

I.8.3. La Précipitation d'hydroxyde

La technique chimique la plus largement utilisée est la précipitation d'hydroxydes en raison de sa relative simplicité, le faible coût et la facilité de contrôler le pH. Les solubilités des hydroxydes de métaux divers sont réduites au minimum dans la gamme de pH de 8.0 à 11.0. Les hydroxydes de métaux peuvent être éliminés par floculation et sédimentation [28].

I.8.4. La précipitation chimique couplée à d'autres procédés

La précipitation chimique en combinaison avec d'autres méthodes connaît un succès relatif. González-Muñoz et al [29] ont rapporté que la précipitation des sulfures en couplage avec la nanofiltration a permis la réutilisation et la récupération des ions de métaux lourds; Les résultats obtenus ont abouti à des solutions capables d'être directement réutilisée dans l'usine. Ghosh et al. [30] ont utilisé le couplage de l'électro- Fenton et la précipitation chimique pour traiter les eaux usées de l'industrie de la rayonne (textiles) afin de réduire les charges en DCO (2400 mg/ L) et en Zn^{2+} (32 mg/L). Les résultats ont révélé que la DCO est réduite d'environ 88%, et une élimination de l'ordre de (99 à 99,3%) en Zinc a été atteinte dans l'intervalle de pH9-10.

I.8.5. Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, l'alumine, les argiles, les gels de silice ou les résines spécifiques. Cette technique de traitement est choisie dans notre étude et sera détaillée dans le chapitre II [30].

I.8.6. La photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'air. Ses avantages principaux sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles [32].

I.8.7. Procédés biologiques

Les procédés de traitement des effluents par voie biologique sont utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement

ces effluents réfractaires par des technologies d'oxydations pour produire des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradable incluant les procédés de dégradation photochimique (UV/O₃, UV/H₂O₂) et oxydation chimique (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) [33].

I.8.8. L'extraction liquide-solide

L'extraction sur une phase solide est une technique de séparation basée sur des phénomènes d'adsorption entre une phase solide et une phase liquide contenant les espèces à extraire. Ces phénomènes de surface sont régis par les attractions électrostatiques, les liaisons covalentes et l'hydrogène et les interactions non polaires entre l'adsorbat et l'adsorbant [34].

I.8.9. Echange d'ions

La technique de l'échange d'ions a été largement utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées en raison de nombreux avantages qu'elle présente, tels que la capacité de traitement élevée, une efficacité d'enlèvement élevée et une cinétique rapide. Les résines échangeuses d'ion sont la capacité spécifique d'échanger les cations avec les métaux présents dans les eaux usées. Parmi les matériaux utilisés dans les processus d'échange d'ions, les résines synthétiques sont souvent préférées dues au fait de leurs efficacités supérieures [35].

Les échangeurs de cations les plus courantes sont des résines fortement acides avec des groupes acides sulfonique (-SO₃H) et les résines faiblement acides avec des groupes d'acide carboxylique (-COOH). Les ions d'hydrogène dans le groupe sulfonique ou dans le groupe carboxylique de la résine peut servir ions échangeables avec des cations métalliques. La fixation d'ions de métaux lourds par les résines échangeuses d'ions est affectée par certains paramètres tels le pH, la température, la concentration en métaux initiale et le temps de contact. La charge ionique joue également un rôle important dans le processus de l'échange d'ions [36].

I.9. Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques

Le tableau I.4 résume les différentes méthodes physicochimiques de traitement contenant des ions métalliques et des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

Hormis la précipitation, les procédés physicochimiques sont d'une bonne efficacité, au vu des taux d'élimination des polluants rapportés. Cependant, qu'il s'agisse des techniques membranaires, de l'échange d'ions ou de l'adsorption sur charbons actifs, tous nécessitent un investissement de base important, en plus des coûts d'exploitation et d'entretien.

L'un des aspects de la stratégie élaborée consiste à valoriser localement du matériau ligno-cellulosique (Alfa), pour le traitement d'effluents industries chargées en métaux lourds. En

revanche, la disponibilité des biosorbants tels que les coquilles de noix du Brésil [37], l'enveloppe de café [38], les épluchures du grenadier [39], sont utilisées pour le traitement des effluents riches en colorants et en ions métalliques.

Tableau 1.4 : Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels

Opérations	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine ; coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant
photocatalyse	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	formation des sous-produits

I.10. Conclusion

L'eau est la substance minérale la plus répandue à la surface de la terre et elle constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie et en est le vecteur privilégié. Donc, il faut admettre combien il est important de ne pas la gaspiller ou la polluer. Par conséquent, il faut la traiter quel que soit son usage, domestique ou industriel et éviter ainsi des rejets pollués dans le milieu naturel. Tous ces paramètres ont poussé au développement d'un axe de recherche bien précis qu'est le « traitement

des eaux ». Cependant, le choix d'une méthode dépend de plusieurs critères, tels que la compatibilité avec les opérations existantes, le coût de l'exploitation, la flexibilité des procédés afin de pouvoir traiter des variations de charges Hydrauliques et de concentrations de contaminants. la méthode doit être aussi fiable, robuste et simple d'utilisation.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES PHENOMENES D'ADSORPTION

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES PHENOMENES D'ADSORPTION

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [40-41].

II.2. Caractéristiques de l'adsorption

II.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. [42].

II.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹ et la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi- moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [43-44].

II.3. Les différents types d'isothermes d'adsorption

Depuis de nombreuses années, plusieurs équipes de recherche ont souvent souhaité de modéliser la biosorption. Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour décrire ce phénomène.

Dans ce contexte, l'adsorption définit des réactions de surface permettant l'accumulation des matières organiques ou inorganiques à l'interface solide-liquide. Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à

température fixe, entre la fraction des cations métalliques fixés au biosorbant et la fraction des cations restant libres en solution.

Il s'agit d'une parcelle de la quantité d'adsorbat par unité de poids de l'adsorbant q_e en mol/g ou g/g ou unités dérivées, par rapport à la concentration d'équilibre C_e en mol/L ou g/L ou unités dérivées de l'adsorbat restant en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange. La description de l'équilibre d'adsorption est fondamentale pour caractériser un couple adsorbat/adsorbant solide [45].

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante (équation (II.2)) :

$$q_e = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (\text{II.2})$$

Où :

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg/L),

C_e : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse à l'équilibre (mg/L),

V : volume de solution (l),

m : masse de l'adsorbant (g),

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

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll [46] ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz [47] et de Limousin [48] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification, en distinguant les formes d'isothermes représentées sur la figure II. 1.

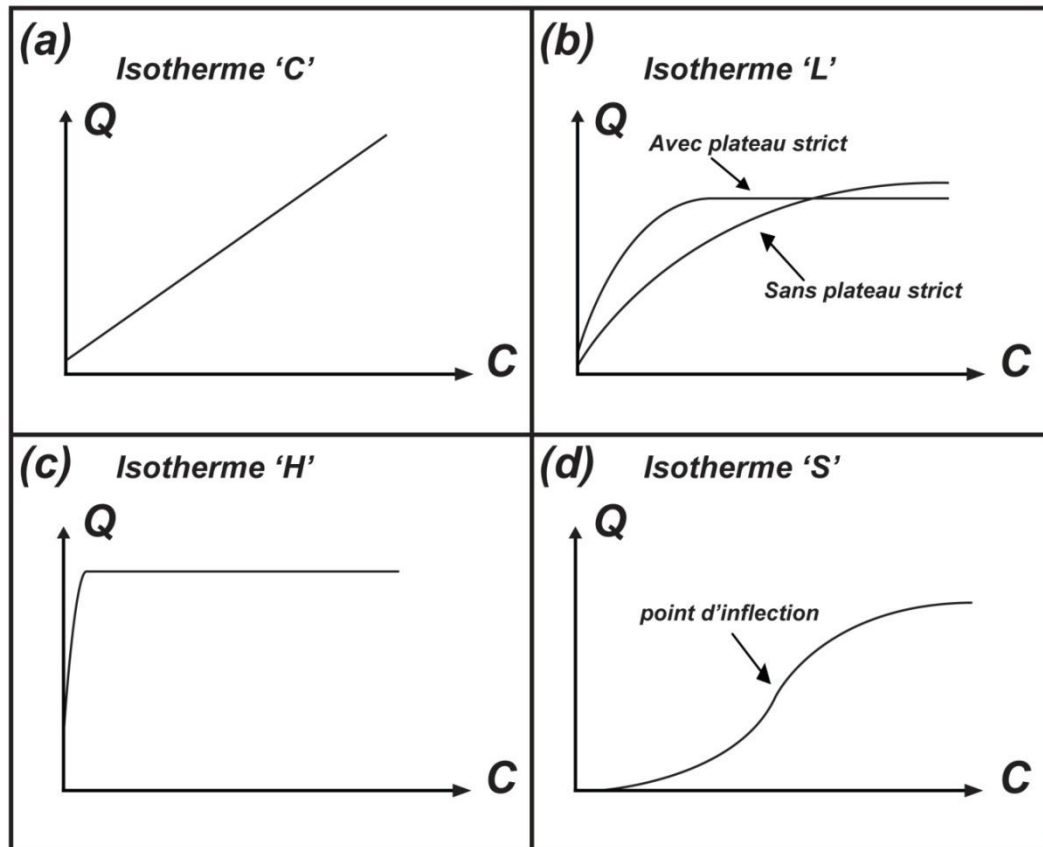


Figure II. 1 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles [46].

Les formes L et H sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme L correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.
- La forme H est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide ;
- La forme S présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ;
- La forme C est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [46].

II.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, car leurs expressions mathématiques sont simples et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

a) Modèle de Langmuir

En 1918, Irving Langmuir a publié un nouveau modèle d'isotherme pour la phase gazeuse ou liquide adsorbée sur un solide, ainsi le modèle a porté son nom. Le modèle d'adsorption de Langmuir est valable pour l'adsorption en monocouche. Il s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur quatre hypothèses [49] :

- La surface des adsorbants est uniforme, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur les sites voisins.
- Toute adsorption se produit par le même mécanisme,
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.

L'équation d'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation (II.3) [50] :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{II.3})$$

Où :

b : Constante d'isotherme de Langmuir (L/mg) ;

C_e : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L) ;

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

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

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est exprimée par l'équation suivante (II.4) [51] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.4})$$

Les caractéristiques importantes d'une équation d'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre constant sans dimension, R_L qui est défini par l'équation (II.5) suivante [52] :

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (II.5)$$

Le facteur de séparation décrit ci-dessus a été calculé en utilisant les constantes du modèle Langmuir. Ce facteur de séparation donne le type d'isotherme comme indiqué dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 : Facteurs de séparation R_L [52].

Valeur R_L	Adsorption
$R_L > 1$	Défavorable
$0 < R_L < 1$	Favorable

b) Modèle de Freundlich

La première équation mathématique correspond à une isotherme a été publiée par Freundlich et Kuster en 1907 [53-54]. Freundlich a montré que l'adsorption de la solution pourrait être exprimée par une formule empirique :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (II.6)$$

Où K_F (L/g) et $(1/n)$ sont les constantes de Freundlich, associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption.

L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou méso poreux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le

modèle de Freundlich. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.7).

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est la suivante [53] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

Dans cette équation, $(1/n)$ représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $(1/n)$ est égal à 1, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Le coefficient d'adsorption K_F traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbat donné [53].

c) Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. Le modèle de Temkin (équation (II.8)) a été utilisé sous la forme suivante [55-56] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T C_e) \quad (\text{II.8})$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln k_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{II.9})$$

Où :

b_T : Variation de l'énergie d'adsorption ($\text{J.mol}^{-1}.\text{g.mg}^{-1}$);

C_e : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L);

k_T : Constante d'isotherme de Temkin (L/g);

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/molK}$);

T : Température de la solution (K).

Le tracé de la courbe de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination des constantes de Temkin b_T et k_T .

d) Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène, le modèle ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir [57]. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

L'isotherme (D-R) a été donnée sous la forme (équation (II.10)) :

$$q_e = q_m e^{(-k\varepsilon^2)} \quad (\text{II.10})$$

La forme linéaire de l'isotherme (D-R) est exprimée par l'équation (II.11) suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (\text{II.11})$$

Où :

K : la constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/kJ^2),

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

ε : le potentiel Polanyi, peut être calculé à partir de l'équation (II.12) suivante :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{II.12})$$

Les paramètres K et q_m , sont obtenus à partir de l'ensemble de l'intersection du tracé $\ln q_e$ en fonction de ε^2 .

L'énergie libre moyenne d'adsorption (E), définie comme le changement d'énergie libre lorsque 1 mole d'ion est transférée de la solution à la surface du sorbant, a été calculée à partir de la valeur K en utilisant la relation suivante (équation (II.13)) [58] :

$$E = 1/\sqrt{2K} \quad (\text{II.13})$$

La grandeur de E est utile pour estimer le type de processus d'adsorption. Selon la littérature, la grandeur de E entre 8 et 16 kJ / mol correspond à un processus de nature chimique tandis que la valeur de $E < 8$ kJ / mol représente un processus de nature physique [58].

II.5. Modélisation cinétique de l'adsorption/ biosorption en système Batch

La cinétique d'adsorption dans un traitement des eaux usées est importante, car elle fournit des informations précieuses sur les voies de réaction et le mécanisme d'une réaction d'adsorption [59]. En outre, la cinétique décrit l'adsorption de soluté, qui à son tour contrôle le temps de séjour de l'adsorbat à l'interface solide/solution [60].

Le phénomène d'adsorption / biosorption est un processus en plusieurs étapes élémentaires consécutives, comprenant trois phases de transfert de matière et une phase réactionnelle [61-63].

- ✓ Le transfert du soluté du cœur de la solution vers le film liquide qui entoure les particules.
- ✓ le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- ✓ la diffusion à l'intérieur de l'adsorbant dans le réseau poreux (la diffusion intraparticulaire).
- ✓ la réaction proprement dite (pouvant inclure différents mécanismes, adsorption, complexation, échange d'ions.... etc.)

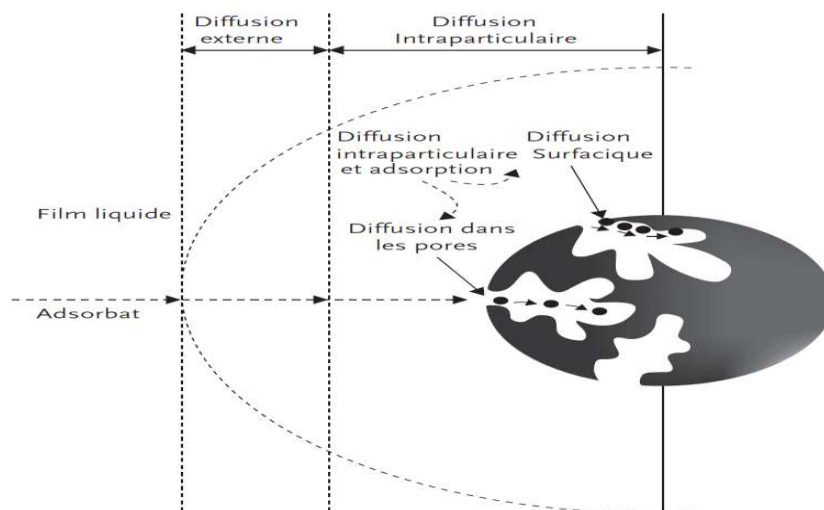


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un grain [95].

Plus de 25 modèles ont été rapportés dans la littérature, qui ont tous tenté de décrire quantitativement le comportement cinétique pendant le processus d'adsorption. Chaque modèle cinétique d'adsorption / biosorption a ses propres limites, qui sont dérivées selon des hypothèses expérimentales et théoriques spécifiques [64]

.. De nombreux modèles d'adsorption ont été utilisés pour tester avec succès les données expérimentales. Parmi ceux-ci, les modèles suivants ont souvent été utilisés pour décrire le processus cinétique d'adsorption

II.5.1. Modèle cinétique pseudo- premier ordre

L'équation de Lagergren est l'une des équations du taux de sorption les plus répandues pour l'adsorption d'un soluté d'une solution aqueuse. Elle peut être représentée comme suit équation (II.14)) [65] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.14})$$

À partir de la représentation graphique de la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , on peut déterminer k_1 et q_e .

Où :

q_e est la quantité du polluant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_t est la quantité du polluant adsorbé à l'instant t (mg/g).

K_1 est la constante de vitesse d'équilibre d'adsorption de pseudo premier ordre (min^{-1}).

II.5.2. Modèle cinétique pseudo- deuxième ordre

Il existe certaines hypothèses dans la description de ce modèle cinétique [66] :

1. Il existe une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
2. L'énergie d'adsorption pour chaque adsorbant est la même et indépendante de la couverture de surface.
3. L'adsorption ne se produit que sur des sites localisés et n'intervient pas entre les polluants adsorbés.
4. Le taux d'adsorption est presque négligeable par rapport au taux initial d'adsorption.

L'équation de pseudo second ordre peut être représentée comme suit équation (II.15) [67]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} \cdot t \quad (\text{II.15})$$

Où :

K_2 la constante de vitesse de pseudo second ordre (g/mg.min), elle peut être déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t .

q_e est la quantité du polluant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_t est la quantité du polluant adsorbé à l'instant t (mg/g).

II.6. Aspect thermodynamique : Caractérisation thermique de l'adsorption

La notion de thermodynamique est très importante en chimie car cette science s'intéresse au bilan énergétique des réactions. Le phénomène de biosorption est le plus souvent décrit par les auteurs au travers de la capacité maximale de rétention et par l'affinité. Cette dernière traduit l'état d'équilibre d'adsorption et permet de calculer l'énergie mise en jeu lors du processus de biosorption. De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

ΔG : enthalpie libre de l'état final – enthalpie de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La faisabilité d'une réaction est définie par (ΔG) (KJ/mol), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG^0 soit négatif équation (II.16)).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{II.16})$$

ΔH^0 : variation d'enthalpie standard (KJ/mol).

ΔS^0 : variation d'entropie standard (J/mol K).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être exothermique ($\Delta H^0 < 0$) ou endothermique ($\Delta H^0 > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH^0 est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La relation thermodynamique

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{II. 17})$$

Associée à la relation de Vant'Hoff [68] :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{II. 18})$$

Nous permet d'aboutir à l'équation (II.19) d'Eyring [68]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II.19})$$

Où :

K_d : Constante de distribution de l'adsorption L/g, obtenue par la relation (II.18) suivante :

$$K_d = \frac{(C_o - C_e) V}{C_e m} \quad (\text{II.20})$$

R : Constante des gaz parfaits, 8,31447J/mol K,

T : température (K),

V : volume de la solution (L),

m : masse de l'adsorbant (g).

La variation d'entropie standard (ΔS^0) est une mesure de désordre.

II.7. Diffusion externe

La diffusion externe est modélisée à partir de la relation proposée par Funazkri et al. [69]

La variation de la concentration en soluté dans la phase liquide peut être mise en équation comme suit :

$$V \frac{dC_t}{dt} = -k_f S (C_t - C_s) \quad (\text{II.21})$$

Où:

C_s : La concentration du soluté à la surface de l'adsorbant (mg/L);

C_t : Concentration en soluté dans la phase liquide au temps t (mg/L);

S : Surface d'échange concernée par la diffusion externe (cm^2);

k_f : Coefficient de diffusion externe (cm/s);

V : Volume de la solution (L).

Après intégration de l'équation (II.21) pour les conditions aux limites : $C_s = 0$ et $C_t = C_o$ à $t = 0$ et $C_t = C_t$ à $t = t$, on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = -k_f \left(\frac{S}{V}\right) t \quad (\text{II.22})$$

Dans le cas des particules sphériques, le rapport $\left(\frac{S}{V}\right)$ prend la forme suivante :

$$\left(\frac{S}{V}\right) = \frac{3F}{\rho d_p} \quad (\text{II.23})$$

Où :

ρ : Masse volumique l'adsorbant (g/cm^3) ;

F: Concentration de l'adsorbant (g/L);

d_p : Diamètre moyen des particules (cm).

Le coefficient de diffusion externe (k_f) est obtenu à partir de la pente de la courbe linéaire $\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right)$ en fonction du temps.

II.8. Diffusion intra particulaire

II.8.1. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire

L'adsorption est un phénomène complexe, qui suit généralement un chemin faisant intervenir la combinaison d'adsorption de surface et la diffusion dans les pores. L'extension d'une diffusion particulaire au procédé total peut être évaluée par le modèle de Weber et Morris (équation(II.24)) [70] :

$$q_t = k_{int}t^{0,5} + c \quad (\text{II.24})$$

Où :

k_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg/gmin}^{0,5}$);

c : Paramètre de Weber et Morris ;

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

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe (q_t) en fonction de $t^{0,5}$.

Ce modèle a été choisi en supposant que la vitesse d'adsorption dans les adsorbants poreux est souvent contrôlée par le transport dans les pores. Le modèle de Weber et Morris montre que l'adsorption de surface est prédominante alors que celle dans les pores est secondaire [70].

II.8.2. Détermination du coefficient de diffusion intra particulaire

Les lois qui régissent la cinétique d'adsorption découlent de l'application des équations de Fick au système considéré [65,71].

a) Première loi de Fick

Le flux, quantité de substance traversant une surface de référence par unité de temps, est proportionnel au gradient de la concentration.

$$J_d = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{II.25})$$

Où:

J_d : Flux de diffusion (mol/cm².s);

D : Coefficient de diffusion (cm²/s).

b) Seconde loi de Fick

L'équation de la seconde loi de Fick est la suivante :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D d^2 C}{dx^2} = D \cdot \text{div. grad}(C) = D \cdot \nabla \cdot C \quad (\text{II.26})$$

Le modèle le plus simple est celui où l'on considère la diffusion à travers une plaque plane. Pour une pression constante, la loi de Fick s'écrit comme suit :

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{r_0} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} = \frac{2 S}{V} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \quad (\text{II.27})$$

Où :

q_t, q_e : quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre respectivement (mg/g),

r_o : rayon des particules (cm);

D : coefficient de diffusion (cm^2/s);

t : temps (min).

Dans le cas où la diffusion se fait dans une poudre que l'on peut assimiler à des sphères de diamètre r_o on a alors :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{r_o^2}\right) \quad (\text{II.28})$$

Urano et Tachikawa ont proposé un modèle développé pour la détermination du coefficient de diffusion intra particulaire [70,72].

$$-\ln \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \left(\frac{4\pi^2 D_i}{d_p^2} \right) t \quad (\text{II.29})$$

Où D_i et d_p désignent respectivement le coefficient de diffusion intra particulaire (cm^2/s) et le diamètre moyen des particules (cm).

Cette équation permet de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion D_i en traçant $-\ln \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right]$ en fonction du temps.

CHAPITRE III

Procédé de la biosorption et les matériaux adsorbants

Chapitre III : procédé de la biosorption et les matériaux adsorbants.

III.1. Introduction

La pollution métallique des eaux naturelles est l'une des préoccupations mondiale en raison des différents risques sanitaires. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants.

Pour contrer cette pollution et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent, le traitement reste la solution de bon choix. Il existe un bon nombre de processus de traitement de la pollution métallique, ces méthodes sont parfois coûteuses à grande échelle et nécessitent la création d'installations spécifiques. Par ailleurs, dans un contexte de développement durable, les chercheurs de traitement de l'eau semblent promouvoir le développement des écotechnologies, ce qui explique sans doute l'émergence d'alternatives technologiques privilégiant le recours à l'utilisation d'adsorbants d'origine naturelle. La mise en œuvre de la biosorption fait appel aux technologies déjà existantes dans le secteur de l'échange d'ions ou de l'adsorption. La biosorption met en jeu des mécanismes complexes et variables qui sont le reflet à la fois de la diversité chimique du matériau biosorbant mais aussi du type de métal à adsorber.

III.2. Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels que : Les dérivés de déchets agricoles [72] a titre d'exemple, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café [73]

, paille de soja [74], déchet de thé [75], la sciure [76], cendres volantes [77] épis de maïs [78], pour la sorption de différents polluants de l'eau usée.

III.3. Origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert ;algues marines et tiges des palmes pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds et colorant[79-90].

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et des vitesses d'adsorption assez importantes.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc [91].

En effet, les biosorbants se composent généralement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, de carboxyliques, de phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesure de lier les métaux lourds par donation d'une paire d'électrons pour former des complexes avec les ions métalliques en solution [80-81].

III.4. Propriétés physiques :

III.4.1. Structure poreuse et surface spécifique :

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $m^2.g^{-1}$ et cm^3/g , respectivement. Le tableau (III.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les

valeurs de surface spécifique (S_{BET}) de 1100 et de 1006 m².g⁻¹ obtenues par Kang [92] et Swiatkowski [93], respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre.

Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, des chercheurs ont obtenu des capacités d'adsorption (q_m) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12, et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique (1032 m².g⁻¹) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe (13.5 m².g⁻¹) [94].

. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents. La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller [95], qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N₂) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption de l'azote à 77K.

Tableau III. 1 : Les caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Matériau	S_{BET} (m²/g)	V_t pore (cm³/g)	$V_{micropore}$ (cm³/g)	$V_{mésopore}$ (cm³/g)	Référence
Ecorces de mandarine	1,73	0,00	000	0,00	[96]
Fibre de noix coco	1,33	3,9	0,00	000	[97]
Ecorce de pin	1,3-7.7	0,006	0,0015	-	[98]
Peau des tiges du tournesol	1,6-3,9	-	-	-	[99]
Déchet de maïs	37-41	-	-	-	[99]
Noyau d'olive	0,187	-	-	-	[100]
écorce de bois dur	25-32	-	-	-	[98]

Enveloppe de blé	0,67	-	-	-	[101]
Enveloppe de riz	0,83	-	-	-	[101]

III.5. Propriétés chimiques des biosorbants

III.5.1. Composition élémentaire

Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le tableau (III.2). Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Comme rapporté dans la littérature [92], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbant suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

Tableau III. 2 : Composition élémentaire d'échantillon des biosorbants.

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Référence
Fibre de maïs	46,10	6,1	-	1,2	[99]
Fibre de noix de coco	45,94	5,79	42,84	0,30	[97]
Charbon actif	97,05	-	1,48	-	[92]
Vigne (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93	[102]
Ecorce de bois dur	46,90	1,7	19,5	0,2	[98]
Charbon actif commercial	88,17	0,8	3,34	0,63	[103]

III.5.2. Chimie de surface

Le tableau (III.3), montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons des biosorbants considérés présentent toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par Kang et Swiatkowski [102, 103], en considérant les groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence des complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, donne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromène induit un caractère basique, selon leurs natures et leurs concentrations, ces fonctions de surface peuvent influencer sur la capacité d'adsorption [104].

Tableau III.3 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol. g⁻¹)

Matériaux	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale	pH	Référence
Enveloppe de blé	0,146	0,02	0,842	-	1,008	6,1	105
Enveloppe de riz	0,166	0,076	1,212	-	1,454	6,0	105
Pulpe de betterave	0,246	0,22	0,109	-	0,575	5,5	104
Coquille de lentille	0,434	0,051	0,586	-	1,071	5,0	104
Charbon actif grain	0,08	0,37	0,17	-	0,062	7,8	100
Charbon actif poudre	0,225	0,063	-	1,13	0,422	7,2	101
Déchet de céréale calciné	0,00	1,42	1,58	-	-	-	106

La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide

chlorhydrique. Parallèlement, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui est une méthode qualitative, utilisée par plusieurs auteurs [107-108], permet l'identification des groupements fonctionnels de surface. A l'inverse de la méthode de Boehm, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constitutifs des matériaux.

III.6. Matériaux adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange [109]. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

a) Les zéolithes

L'appellation «zeolite» (en anglais) ou « zéolithes » (en français), retrouvée pour la première fois dans la littérature scientifique du XVIII^e siècle, est dérivée des deux mots grecs zein (bouillir) et lithos (pierre) [110]. L'origine de cette désignation repose sur l'observation faite par le baron A.F. Cronstedt que, pendant un chauffage rapide, certains minéraux semblaient fondre et bouillir en même temps, en dégageant une quantité énorme de vapeur d'eau. Ce phénomène d'intumescence pouvait en outre être répété après l'exposition du minéral à l'air humide. Pendant cette même période, il a été découvert que ces zéolithes naturelles étaient utilisables dans l'adoucissement des eaux dures et, par conséquent, avaient des propriétés d'échangeur de cations [111].

Les zéolithes ont une structure cristalline peu commune et une capacité unique d'échange d'ions. Ceux sont des aluminosilicates dont les échangeurs principaux d'ions sont le potassium et le calcium plus d'autres éléments de trace. Ces éléments sont arrangés dans le minerai pour former un cristal avec des canaux et des cavités [111].

b) Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils

peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire ; de plus ces charbons sont représentés par une texture bien particulière qui regroupe la surface spécifique et la distribution poreuse (macro, micro, mesopores) . Les charbons sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [112]. Ils sont couramment utilisés aussi dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique.....etc. D'autres applications peuvent être citées comme l'élimination des polyphénols et des métaux lourds, la dessiccation des gaz ou des liquides, utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.

c) L'alumine activée

Les aluminés activés sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par les liaisons d'hydrogène. Les aluminés activés sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [113].

d) Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons d'hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [114].

e) Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est

qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [114].

III.6.1. Les argiles

III.6.1.1. Définition

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique (figure III.1 et III.2). L'argile contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à $2\mu\text{m}$ qui présente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tels que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [115]. Dans les sols, ces particules sont en générale liées entre elles par des ciments de nature très diverses (carbonate, composé organique, oxyde, hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz) [116].



Figure III.1 : argile en poudre



Figure III.2: roche d'argile

III.6.1.2. Structure des minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement les phyllosilicates, empilement de feuillets bidimensionnels silicaté. Leur structure est composée de deux unités : (fig.III.3)

- ✓ La couche tétraédrique siliceuse (SiO_4)
- ✓ La couche octaédrique alumineuse ou manganésienne.

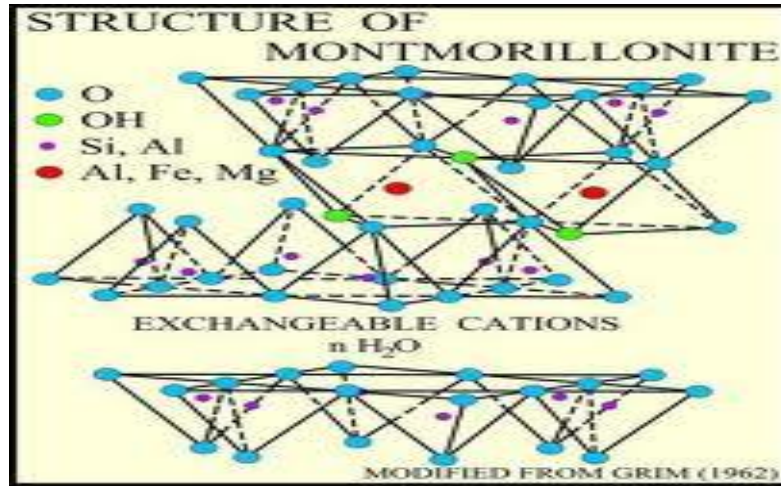


Figure III.3 : Structure de la montmorillonite [117].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ion O^{2-} et OH^- ; ces ions occupent les sommets d'assemblages octaédriques et tétraédriques. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (figure III.3) [117].

III.6.1.3. Classification des argiles

Il existe plusieurs classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue [118-120] :

a) Minéraux de type (T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique, l'équidistance Caractéristique est d'environ $7.1 \text{ \AA}$. à ce type correspond le groupe de la kaolinite.

b) Minéraux de type (T-O-T)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique, l'équidistance est d'environ entre 9.4 à $15 \text{ \AA}$ selon le contenu de l'inter feuillet, à ce type correspond des groupe du talc, des smectites, micas.

c) Minéraux de type (T-O-T-O)

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ $14 \text{ \AA}$, à ce type correspond au chlorite.

On trouve plusieurs familles des argiles [121]:

- ✓ la montmorillonite de forme : $(Si_4 O_{10} Al_{5/3} Mg_{1/3} Na_{1/3}(OH)_2)$.

- ✓ La beidellite.
- ✓ L'Hectorine.
- ✓ La Saponite.

III.6.1.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par les propriétés principales suivantes :

III.6.1.4.1. Capacité d'échange ionique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible des cations contenus dans les solutions environnantes, cette capacité correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations de cette manière [122]

III.6.1.4.2. Le gonflement

L'argile peut fixer une quantité notable d'eau (cas de la montmorillonite), il existe deux types de gonflement [125] :

a) Gonflement inter foliaire

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches non moléculaires.

b) Gonflement inter particulaire

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile, l'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

III.6.1.5. Rétention des métaux par les argiles

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide, ces mécanismes sont [124] :

- Précipitation : Engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral.
- L'absorption : Correspond à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide (espace inter foliaire).
- L'adsorption : Correspond à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'élément dissous.
- Échange d'ion : Remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable par un ion présent à l'état dissous.

III.6.1.6. Forme des particules argileuses

Les argiles se présentent sous trois formes [125]:

- ✓ En flocons, caractérisées par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à $1/20^{\text{ième}}$ de la longueur (figure III.4).
- ✓ En latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à $1/20^{\text{ème}}$ de longueur.
- ✓ En aiguilles, avec deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande (assez rare).

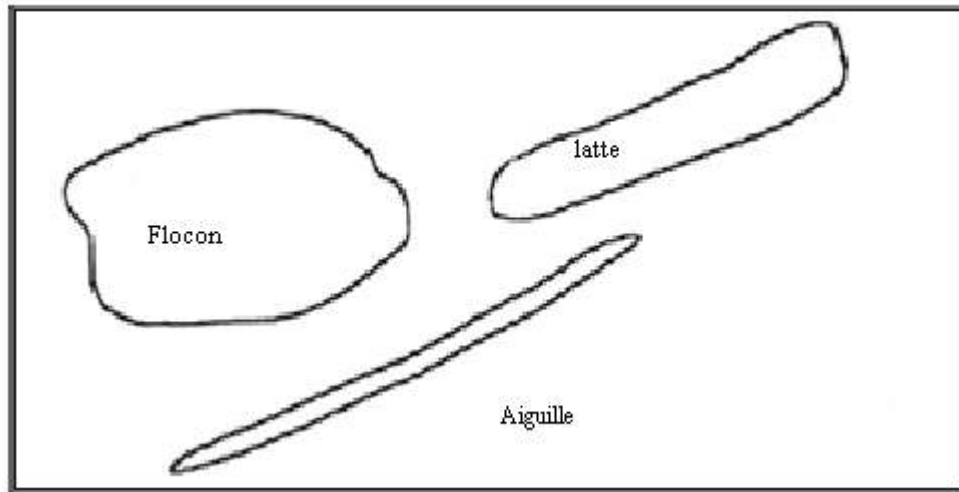


Figure III.4 : Forme des particules argileuses [125]

III.6.1.7. la bentonite

a) Origine de la bentonite

L'altération et la transformation des cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la formation des minéraux argileux qui font partie principalement du groupe de smectites.

-Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de Bentonite, elle contient 75% de montmorillonite. Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (France) [126].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, échange ionique et gonflement [127].

En Algérie, les gisements de Bentonite les plus importants économiquement se trouvent à l'ouest, on relève en particulier la carrière de Maghnia dont les réserves sont estimées à 1 million de tonnes et celle de Mostaganem avec réserve de 2 millions de tonnes [128].

b) Composition de la bentonite

La bentonite est une roche friable, très onctueuse, de teinte blanchâtre, grisâtre, constituée par un minéral argileux appelé montmorillonite (composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau) [129].

Il existe deux types de bentonite

- ✓ Bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. utilisée dans les puits de forage de pétrole et recherche géothermique.
- ✓ La bentonite à base de calcium utilisée dans les applications pharmaceutiques (pansements gastro-intestinaux).

c) Domaines d'utilisation [130]

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines :

- Epuration des eaux.
- Décoloration des huiles et des graisses.
- Comme charge dans l'industrie du papier.
- Industries de savons et de détergents.
- Industries pétrolières

III.7. Matériaux adsorbants lignocellulosiques

La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hemicelluloses et la lignine comme le montre la figure III.5. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hemicelluloses et 10-25 % de lignine [131]. On estime que la quantité de la biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes [132].

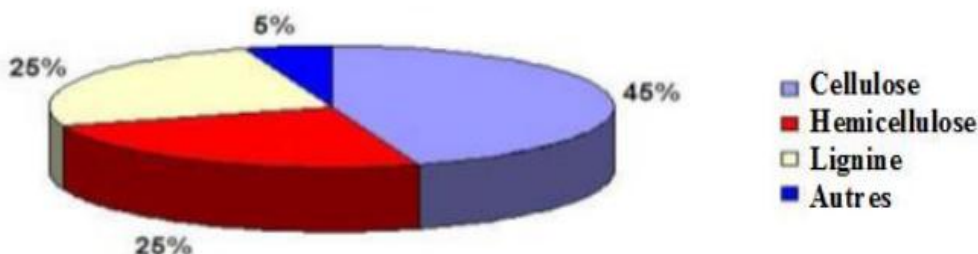


Figure III.5 : Composition typique de la biomasse lignocellulosique [131].

III.8. Structure des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques sont entourées par la lamelle moyenne et la paroi primaire contenant des lignines, qui permettent de rigidifier les fibres. Ces dernières sont composées de trois parties. A la périphérie se situe la paroi primaire, qui joue un rôle de protection de la fibre lignocellulosique. Ensuite, on trouve la paroi secondaire qui est composée de filament de cellulose, cette dernière est divisée en trois couches. Enfin, au centre de la fibre se trouve le lumen, qui est un canal vide permettant la circulation de la sève (figure III.6)

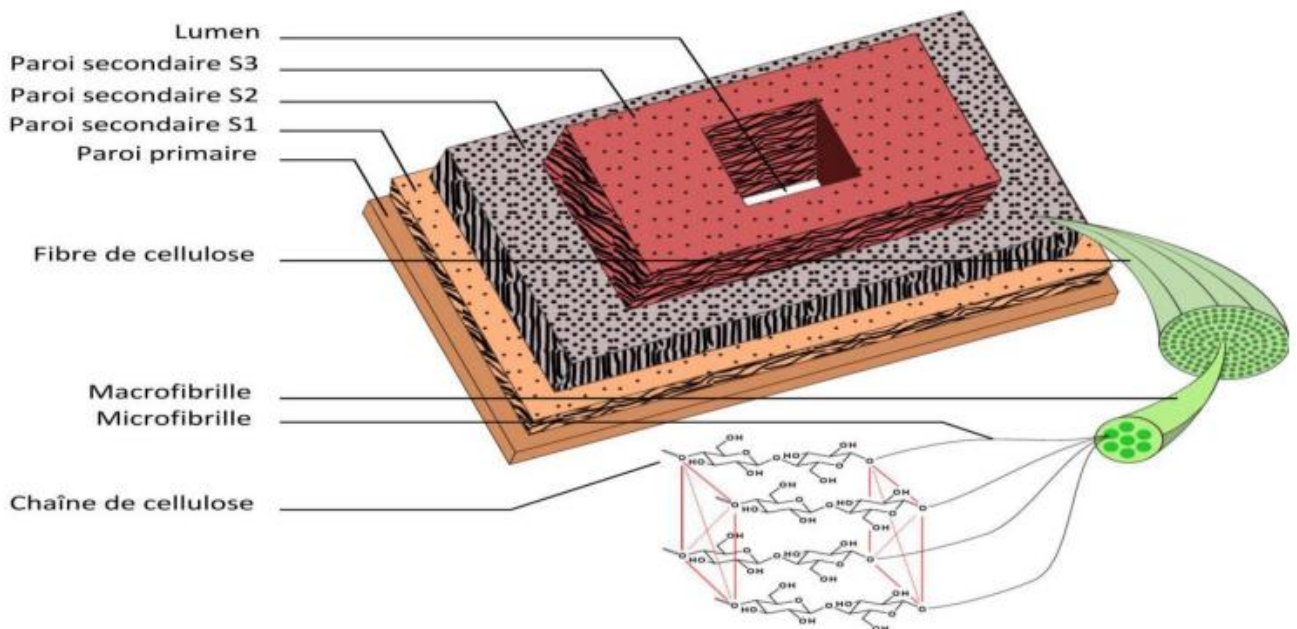


Figure III.6. Schéma de la fibre lignocellulosique [133].

Les fibres lignocellulosiques tirent leur force de la paroi secondaire. Cette solidité est due à une structure croisée de trois couches de fibres, orientées perpendiculairement les unes par rapport aux autres comme le montre la figure III.6.

III.9. Composition des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques possèdent donc une structure spécifique, qui leur confère une résistance indispensable au maintien des végétaux. En plus d'une architecture complexe, les fibres lignocellulosiques sont composées majoritairement de trois types de polymères : la cellulose, les

hémicelluloses et les lignines figure III.7. Leurs proportions varient en fonction de leur localisation dans les fibres lignocellulosiques. D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles. Le tableau III.4 montre la composition chimique de quelques fibres naturelles [134].

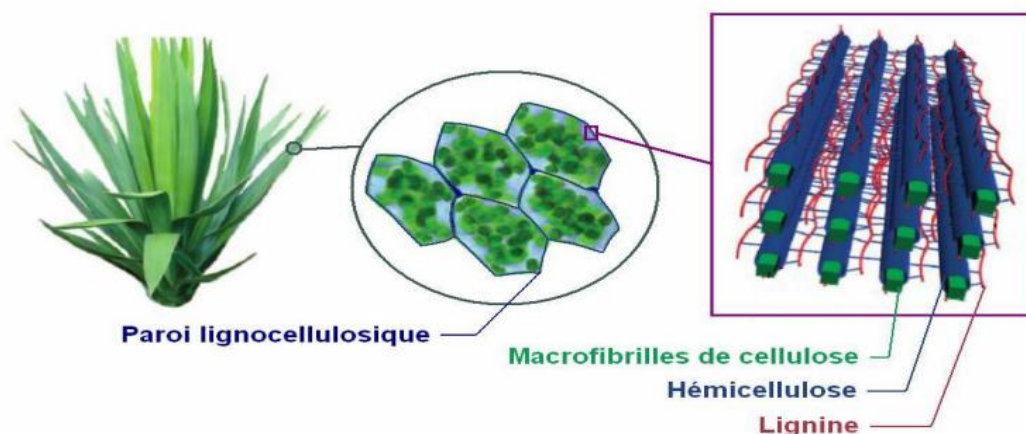


Figure III.7 : Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique [135].

Tableau III.4: la composition chimique de quelques fibres naturelles [135].

Types de fibres	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Autres (%)
Fibres de pailles				
Riz	28 – 36	-	12-16	11-23
Blé	29 – 35	27	16-21	
Fibres de cannes à				
Sucre	32-44	22	19-24	8-26
Bambou	36-43	15	21-31	9-35
Fibres d'herbe				
Alfa	33-38	-	17-19	-
Sabai	22	-	23 ,9	-
Fibres de feuilles				
Abaca (Manila)	60 ,8	20	8,8	10

Sisal (agave)	43-56	12	7-9	23-38
Fibres de graines Linters de coton	80-85	-	-	-

a) La cellulose

La cellulose est le principal composant dans la quasi-totalité des fibres végétales et représente la matière la plus abondante sur la surface de la terre (plus de 50 % de la biomasse). La cellulose est un polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux [136]. La figure III.8 illustre la structure de la cellulose.

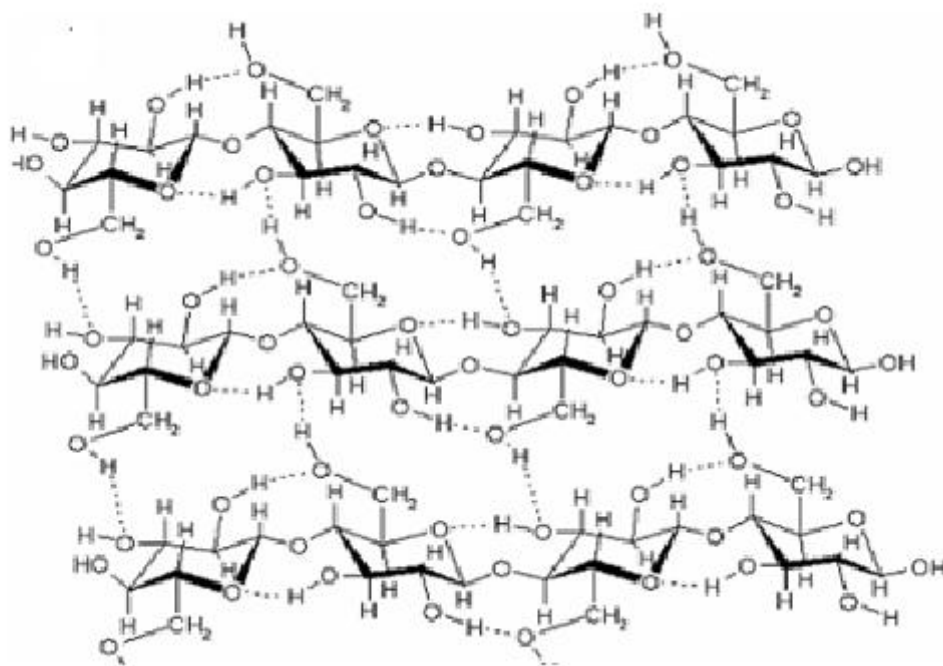


Figure III.8 : Schéma de la Structure moléculaire de la cellulose [136].

b) La lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure III.9. Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale. Grâce à ces groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants.

La lignine a une forte résistance aux réactions chimiques, elle présente une superficie élevée ($180\text{m}^2/\text{g}$) [137]. Le poids moléculaire de la lignine polymère change de 2000 en 15.000 g/mol [138]. Ces propriétés de lignine indiquent son grand potentiel comme matériau d'adsorption pour retenir les métaux lourds des eaux résiduaires. Sa structure comporte une variété de groupements fonctionnels, comme l'hydroxyle, le méthoxyl et le carbonyle, qui lui confèrent une polarité élevée [139, 140, 141]. La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autre, de la lignine extraite de la bagasse, [142] dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0.338 mmol/g respectivement. Pour leur part, d'autres chercheurs [143] ont obtenu des capacités d'adsorption respective de 1.37 et de 1.22 mmol/g vis-à-vis du cuivre et du cadmium pour lignine préparée à partir d'un extrait de pulpe d'eucalyptus.

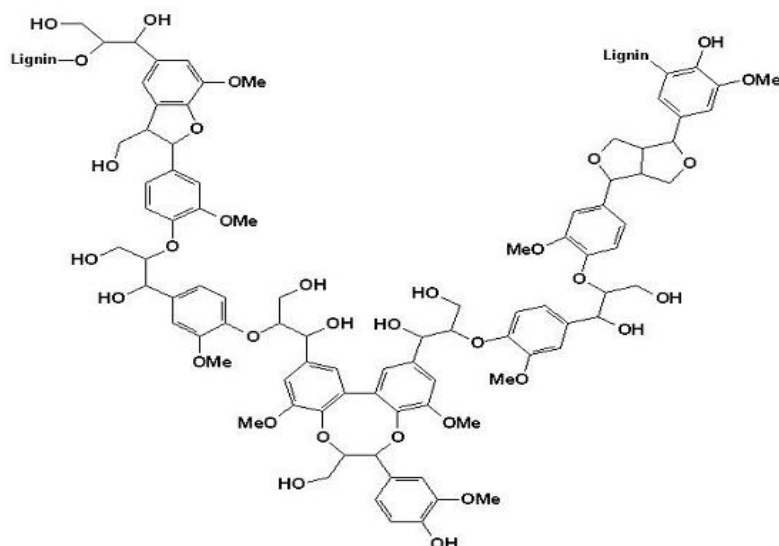


Figure III.9. Schéma de la Structure d'une lignine [144].

c) Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire (voir figure III.10).

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agir comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [145]. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose (voir figure III.11).

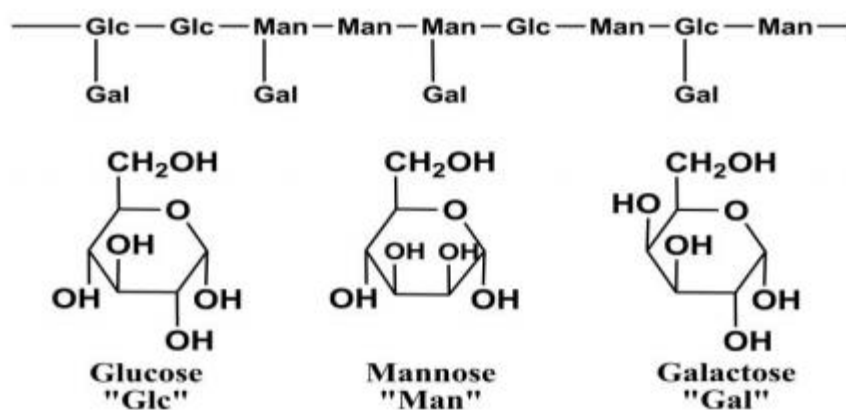


Figure III.10. Schéma de la Structure d'une hémicellulose [145].

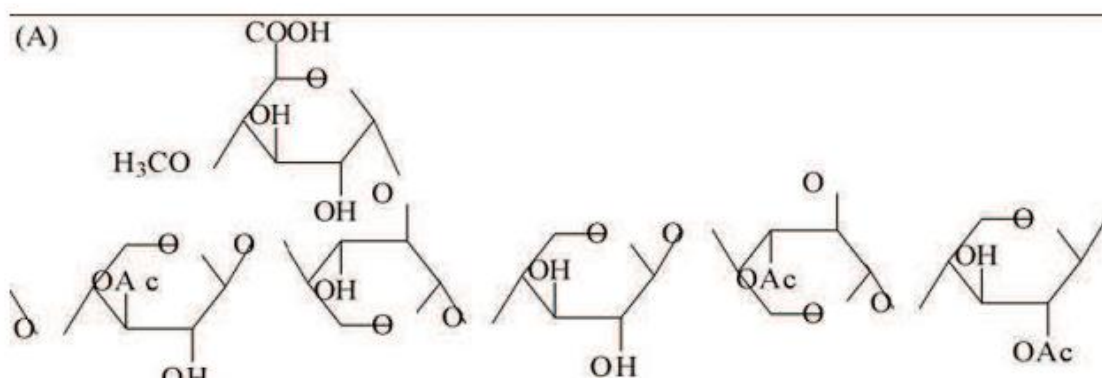


Figure III.11. Illustration schématique des xylènes [145].

d) Les pectines

Les pectines sont présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules, présentes avec de moindres quantités que la cellulose et la lignine mais qui restent un élément d'une importance significative. Comme les hémicelluloses, elles permettent de maintenir la cohésion entre les cellules des tissus végétaux où elles jouent le rôle de ciment intercellulaire, responsables de la rigidité et de la cohésion. Elles sont associées à d'autres composants chimiques membranaires (cellulose, hémicellulose, lignine) par des liaisons physiques et/ou chimiques.

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaîne secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique (voir figure III.12). Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par [146], lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur les pulpes de betteraves. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux

substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse.

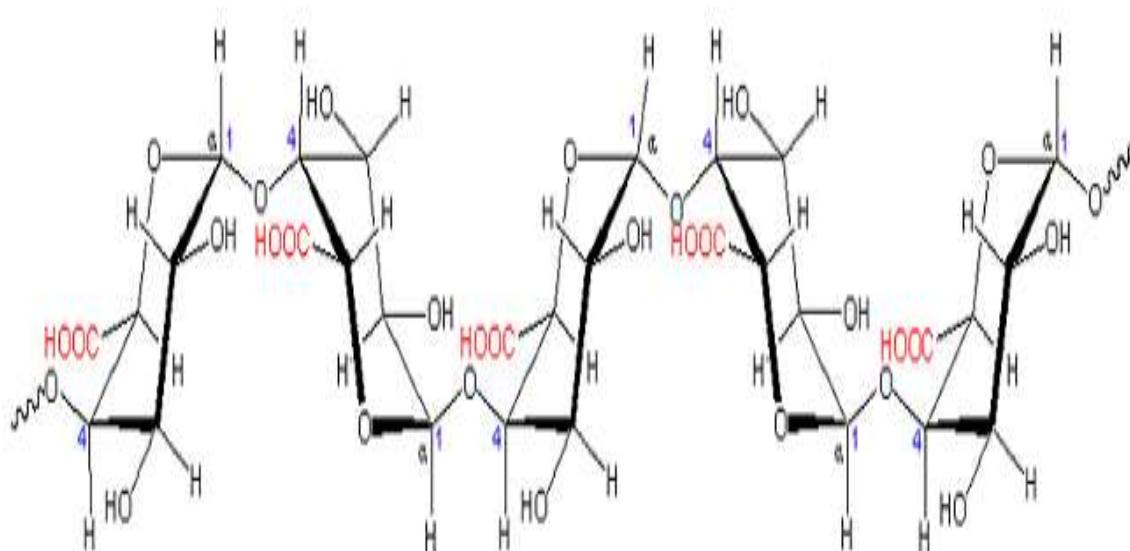


Figure III.12. Schéma de la Structure d'une pectine [146-147]

e) Les tanins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés d'adsorption aux biosorbants.

L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine [148]. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés

de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds [149]. Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

III.10. Récentes applications des matériaux lignocellulosiques

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans le traitement des eaux. Le tableau III.5 représente quelques applications de ces biomatériaux dans le domaine d'adsorption des métaux lourds.

Tableau III.5 : Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques

Matériaux adsorbants	Polluant(s)	$Q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	pH	Ordre Cinétique	Modèle	Therm	Réf
Lignine	Cr (VI)	31,6	2	Second ordre	D,T,F		[150]
Noyaux de dattes brutes	Cr(VI)	5,76	2	Second ordre	L		[151]
Termite	Cr (VI)	3,70	2	Second ordre	F		[152]
Poudre pin brut traitée Avec l'acide	Rouge Cango	32,6	3.5	Second ordre	L	Spont Endoth	[153]
Grignons d'olive	Pb, Cd	18,14-9 ,05		Second ordre	L,F L		[155]
Déchet d'olivier	Pb,Ni			Second ordre	L		[154]
Résidus de riz	Cd	8,58		Second ordre	l		[156]
Algue marine	Cr (VI)	21,66	2	Second ordre	L	exoth	157

L: Langmuir, F: Freundlich, D.R: Dubinin–Radushkevich, T: Toth.

III.11. La fibre d'Alfa

III.11.1. Présentation générale

L'Alfa est une herbe vivace typiquement méditerranéenne, elle pousse en touffes d'environ 1m à 1m20 de haut formant ainsi de vastes nappes. Elle pousse spontanément notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence (Figure III.13) [158].

III.11.2. Nomenclature et classification botanique [159]

Nom vulgaire : L'alfa, en anglais Esparto

Nom scientifique : *Stipa tenacissima* L.

Classification

Règne : Plantae

Sous règne : Tracheobionta

Super Division : Spermatophyta

Division : Magnoliophyta

Classe : Liliopsida

Ordre : Poales

Famille : Poaceae

Genre : *Stipa* L.

Espèce : *Stipa tenacissima* L.

III.11.3. Répartition géographique

Par ailleurs, c'est l'une des espèces xérophiles qui caractérise le mieux les milieux arides méditerranéens à l'exclusion des secteurs désertiques. Sa terre d'élection est l'Afrique du Nord, et tout particulièrement les hauts plateaux du Maroc et de l'Algérie. Mais cette espèce est présente aussi en Espagne, au Portugal, aux Baléares, et elle s'étend vers l'est jusqu'en Égypte en passant par la Tunisie et la Libye. En France, elle serait présente uniquement dans le département du Var. Au sud et à l'est, la limite naturelle de l'Alfa est déterminée par la sécheresse en bordure du Sahara. En revanche, au nord et à l'ouest, c'est l'humidité croissante du climat qui l'élimine de la flore, elle est beaucoup plus rare dans les étages subhumide et surtout humide [160-162].

La répartition territoriale connue est estimée à [163] :

-Algérie : 4.000.000 ha

-Maroc : 3.186.000 ha

-Tunisie : 600.000 ha

-Lybie : 350.000 ha

-Espagne : 300.000 ha



Figure III.13 : Illustration de la plante d'alfa a l'état brut

III.11.4. Etude botanique

La plante d'Alfa comprend une partie souterraine et une autre aérienne. La partie souterraine, appelée le Rhizome, est formée d'un réseau complexe de racines très ramifiées de 2 mm de diamètre environ et profondes de 30 à 50 cm, qui se terminent par les jeunes pousses (Figure III.14).

La partie aérienne est constituée de plusieurs branches portant des gaines emboîtées les unes dans les autres, surmontées de limbes longs de 30 à 120 cm. La face inférieure des limbes est légèrement brillante, la face supérieure porte de fortes nervures. Ces faces sont recouvertes d'une cire isolante qui permet à la plante de résister à la sécheresse [164].

La tige est creuse et cylindrique, et régulièrement interrompue au niveau du nœud par des enchevêtrements des faisceaux. Au même niveau, se trouvent des bourgeons qui donneront naissance soit à un entre-nœud, soit à une tige, ou reste sous la forme d'une réserve qui entrera en activité lorsque la souche sera épuisée.

Les feuilles sont cylindriques, très tenaces, longues de 50 à 60 centimètres. La fleur est protégée par deux glumes de longueur égale. La glumelle supérieure semble partiellement séparée en 2 parties et la glumelle inférieure est plus fine. Généralement, les fleurs apparaissent vers la fin avril début mai et sont de couleur verte. Le fruit est un caryopse (une sorte de grain) qui mesure 5 à 6 mm de longueur. Sa partie supérieure est brune et porte souvent des traces desséchées.

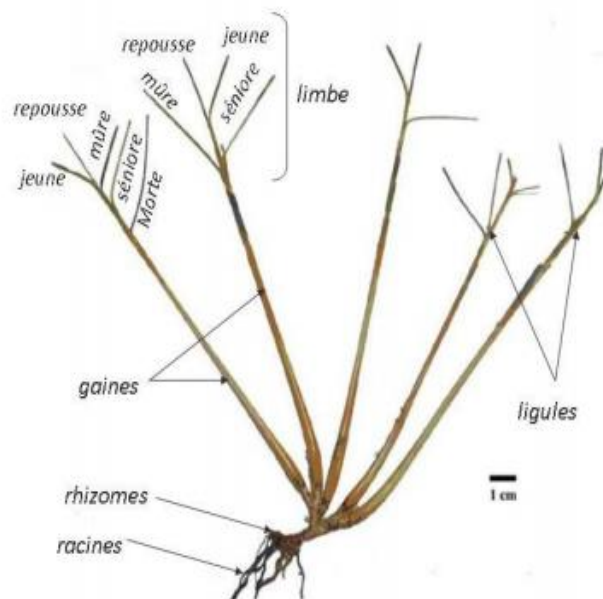


Figure.III.14 : Morphologie de la plante d'Alfa [164].

La floraison a lieu à partir de la fin du printemps et durant tout l'été. Cette espèce est hermaphrodite (présentant les 2 sexes sur la même fleur). La pollinisation se fait de manière entomogame c'est-à-dire que le pollen est véhiculé par des insectes, et la dissémination des graines se fait par anémochorie (le mode de dispersion des graines des végétaux se faisant grâce au vent) [165-167].

III.11.5. La récolte de l'Alfa

L'Alfa se récolte après la maturation des graines, c'est-à-dire, à partir de juillet-août. La récolte commence par l'enlèvement des feuilles uniquement à la main, par arrachage, suivant la pratique adoptée depuis toujours, soit en enroulant les feuilles autour d'un bâton court, soit en se garnissant la main d'une tige de métal. Le javeleur saisit une poignée d'Alfa, l'enroule autour d'une tige métallique pour assurer sa prise et tire brusquement et il retient les racines pour les empêcher d'être arrachées en même temps que les feuilles. Celles-ci sont liées en petites balles avec une tresse d'Alfa. Puis ces petites balles sont pressées pour constituer les grosses balles qui seront envoyées au centre de collecte. Ensuite, l'Alfa pesée sera stockée dans ces centres avant d'être transférée à l'usine, pour en extraire la pâte à papier en particulier (Figure III.15).



Figure III.15 : Les différentes étapes de la récolte de l'Alfa (a) l'arrachement, (b) la collecte et (c) la mise en balle

III.11.6. Domaines d'applications

Les applications de l'Alfa sont multiples et diversifiées, et peuvent être classées selon la nature de la matière :

* Les tiges de l'Alfa :

-Applications artisanales : Ces tiges, une fois filées ou tressées, s'emploient pour la fabrication de cordages et d'objets de sparterie (tels que : des tapis, des paniers, des paillassons, des plateaux, des ficelles ...). L'utilisation artisanale par les riverains qui habitent dans les régions alfatières peut être évaluée à 50 kg/ménage/an (Figure III.16).

- Pâturage : Les nappes alfatières constituent un espace pastoral de réserve tant pour le bétail (boeufs, moutons, chameaux...) que pour la faune sauvage (gazelle...). Du fait qu'elle est relativement délaissée par les animaux en présence d'autres ressources pastorales plus appétentes, vu sa faible valeur alimentaire, elle constitue un énorme stock qui permet la survie des animaux pendant les années de disette.

- Combustible : Le pouvoir calorifique supérieur de l'alfa varie de 4666 Kcal/kg pour les brins de 1 an et de 5160 et 5163 Kcal/kg pour les brins âgés de 2 ans et de 3 ans respectivement, ce qui lui confère un usage énergétique important sous forme de briquettes combustibles en remplacement ou d'appoint au bois de feu [163].



Figure III.16 : Des exemples d'artisanat Alfatière (des paniers, des paillassons, des espadrilles...)

- Les fibres de l'Alfa:

La pâte à papier : A la fin du 19ème siècle, le papier d'Alfa est apparu, c'est un papier de bonne qualité qui met bien en évidence la valorisation de cette plante et lui donne une grande importance économique. La pâte à papier représente la branche qui consomme le plus d'Alfa (la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa (SNCPA – Tunisie) produit 25.000 tonnes de papier et 12.000 tonnes de pâte par an) (Figure III.17). Cette pâte est essentiellement utilisée dans la fabrication du papier noble usage, du papier cigarette, du papier filtre et du papier condensateur (diélectrique) [164].



Figure III.17 : Illustrations de la pâte d'Alfa commercialisée par la SNCPA

Chapitre IV

Matériels et Méthodes

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels des cations de métaux lourds. Une description des différents supports utilisés pour l'adsorption ainsi que les méthodes de traitement physiques et chimiques appliquées sur ces derniers, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées seront présentées. Afin d'établir d'éventuelles corrélations entre ces adsorbants et leurs capacités de rétention envers les métaux choisis, les techniques de caractérisation physico- chimiques ont été considérées.

IV.2 Méthodologie expérimentale

a) Principe

Dans le but de la valorisation des matériaux naturels, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention des espèces métalliques, ont été testés. Cette étude repose sur la proposition de deux supports naturels qui sont les tiges de l'alfa et l'argile locale. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption des différents métaux à l'état brute sans traitement chimique pour l'alfa, et après avoir subi des traitements consistant en des activations chimiques pour l'argile.

IV.2.1. La biomasse alfa

IV.2.1.1. Origine de la biomasse alfa

Les tiges de l'alfa ont été recueillies 2 fois dans l'année, dans la région de Djelfa, côte Sud de l'Algérie, l'alfa a été récoltée sur la région Elmousrane. L'identification de l'espèce était basée sur les caractéristiques morphologiques classiques.

IV.2.1.2. Préparation de la biomasse alfa

Les tige de l'alfa ont été lavées manuellement avec de l'eau du robinet pour enlever les débris, les poussières et des traces de sable puis rincées abondamment à l'eau distillée, séchées à l'air libre pendant 24 h et ensuite dans une étuve à 80 °C (48 h). Les tiges de l'alfa séchées ont été broyées cryogéniquement, en introduisant la biomasse dans une quantité d'azote liquide pendant 15 mn et ce dans le but la durcir et la fragilisée, une fois les tiges de l'alfa durcies leur broyage à l'aide d'un moulin à café électrique sera facilité. Les broyats de tige ont été mis dans une étuve à 80°C (24 h) Un tamisage est effectué pour obtenir une fine poudre



Figure IV.1 : Aspect de l'alfa avant et après broyage.

Il est à noter que l'alfa en poudre de granulométrie uniforme (poudre fraction $<0,2 \mu\text{m}$) a été directement utilisée comme biosorbant des ions du Cr(VI) , Ni^{+2} et Co^{+2} sans aucun traitement chimique.

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup des phénomènes tels que l'adsorption, désorption, échange ou autres. Dans ce but, les tiges de l'alfa, ont été caractérisées en utilisant différents paramètres de caractérisation avec différentes techniques analytiques brièvement décrites ci-dessous (AFNOR NF V03-040., 1993):

IV.2.1.3. Mesure de pH et de la conductivité

Le pH est mesuré avec un pH- mètre (HANNA) dans le filtrat de 5 g de la biomasse alfa mis en contact avec 50 mL d'eau bidistillée préalablement agitées pendant 16 heures. La conductivité caractérise la résistance au passage du courant en solution contenant les porteurs de charge cation et anion y compris les protons H^+ et les hydroxyles OH^- apportés par le changement de pH de la solution. La conductivité est réalisée en utilisant un conductimètre de type Extech instrument EC.500.

IV.2.1.4. Détermination du taux d'absorption d'eau

C'est la quantité d'eau maximale que peut absorber un échantillon de 5 gramme préalablement étuvé pour qu'il puisse perdre son eau libre, après une immersion complète dans de l'eau distillée. Le taux d'absorption est calculé par la relation suivante:

Le taux d'absorption d'eau (TAE) (%) ;

$$TAE(\%) = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100 \quad (VI.1)$$

m_0 : masse de l'Alfa avant immersion (g) ;

m_f : masse de l'Alfa après immersion (g).

IV.2.1.5. Détermination de taux de Cendre

La matière minérale existante dans les fibres d'Alfa est obtenue par incinération d'une quantité m_0 de ces dernières dans un four à 800°C pendant 4 heures. La masse du résidu obtenu m_1 (cendre) représente la teneur de la matière minérale.

Le taux de la matière minérale (TMM (%)) est exprimé par la relation suivante :

$$TMM(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (VI.2)$$

m_0 : masse initiale de l'Alfa (g) ;

m_1 : masse d'Alfa Après incinération (g).

IV.2.1.6. Détermination de l'humidité

C'est la quantité d'eau que perd un échantillon d'Alfa d'une masse de 5 g après étuvage 105 °C jusqu'à obtention d'une masse constante.

$$TAE(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (VI.3)$$

Avec m_0 est la masse initiale de la prise d'essai, soit 5 gramme et m_f la masse constante après étuvage.

IV.2.1.7. Masse volumique apparente

Afin de mesurer la masse volumique apparente, nous introduisons une quantité de poudre d'Alfa bien séchée, dans un pycnomètre ayant un volume de 10 ml. Le pycnomètre est

pesé vide (m_0 en g) puis avec la biomasse (m_1 en g), V étant le volume du pycnomètre en cm^3 .

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (\text{VI.4})$$

IV.2.1.8. Taux de cellulose brute

Le dosage de la cellulose brute (CB) a été déterminé par la méthode de Weende (AFNOR NF V03-040., 1993) qui se résume en 2 étapes d'hydrolyse acide et une autre alcaline séparées par une filtration et un rinçage à l'eau chaude. Le résidu sec constitue la cellulose brute.

IV.2.1.9. Taux de lignine de Klason

La détermination du taux de lignine de Klason a été réalisée selon le mode opératoire suivant : 175mg de l'échantillon de tiges est extrait au soxhlet puis mis dans 1,5 mL d'acide sulfurique à 72% pendant 1h à 30°C sous agitation. Ensuite un volume de 42 mL d'eau bidistillée est ajouté aux mélanges puis sont autoclavé à 50°C pendant 1h30. Après refroidissement, ces mélanges sont filtrés dans des creusets préalablement séchés et pesés. Le taux de lignine est calculé comme suit :

$$\text{Lignine (\%)} = \frac{\text{masse du résidu}}{\text{masse de la prise d'essai}} \times 100 \quad (\text{VI.5})$$

Avec : Masse du résidu (g) = Masse du creuset avec les tiges – Masse du creuset vide.

IV.2.1.10. Fonctions de surface

Les fonctions de surfaces des tiges ont été déterminées selon la méthode de Boehm [107-108].

Cette méthode consiste à doser les fonctions oxydes en utilisant les bases de forces croissantes telles que l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) la soude (NaOH) et l'éthanoate de sodium (NaOC_2H_5). Ces bases de concentration 10^{-1}M sont mises au contact avec l'échantillon pendant 24h. Les teneurs des groupes acides sont mesurées dans le filtrat comme suit :

- La quantité de NaHCO_3 consommée correspond à la réaction de salification des groupements

carboxyliques forts (2-COOH voisins).

- La différence entre la salification Na_2CO_3 et NaHCO_3 correspond à la concentration de la fonction lactone.
- La différence entre la salification de NaOH et Na_2CO_3 correspond à la concentration de la fonction phénol.
- La concentration de la fonction est donnée par la différence de salification entre NaOH et NaOC_2H_5 .

Le dosage de l'excès de base est réalisé par un acide fort HCl à 10^{-1}M .

Pour les fonctions superficielles basiques, l'échantillon est agité avec l'acide chlorhydrique 10^{-1}M et l'excès de l'acide est dosé dans le filtrat par NaOH à 10^{-1}M .

IV.2.2. Argile

IV.2.2.1. Origine de l'argile

L'argile que nous avons utilisée dans ce travail, est une bentonite de couleur blanche, prélevée du gisement : Hammam Boughrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie.

IV.2.2.2. Préparation de l'argile

Les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Le traitement de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....etc), mais aussi de remplacer tous les cations changeables de natures diverses par des cations de sodium.

IV.2.2.3. Traitement physique

Du point de vue pratique, ce procédé de traitement consiste à disperser une masse donnée de 45g d'argile non pure dans 3 litres d'eau distillé.

On maintient le mélange obtenu (argile – eau distillé) sous l'agitation à l'aide d'un barreau agitateur pendant 3 heures à la température ambiante (20-22 °C).

A ce stade, les particules ne flocculent plus mais sont en forme de suspension, la suspension est

laissée au repos pendant 6 h pour que la sédimentation puisse avoir lieu. Après les 6h de repos, 15cm de la suspension au-dessus du sédiment sont soigneusement siphonnés.

IV .2.2.4. Traitement chimique

L'argile est activée par une solution d'acide sulfurique, dont la concentration est de 5 mol.L⁻¹, à la température 25°C, dans les proportions 10 g d'argile dans 100 ml de solution, pendant 3 heures. Le mélange argile/acide obtenu est ensuite séparé par centrifugation. La phase solide est lavée deux fois à l'eau distillée chaude pour éliminer l'excès d'acide sulfurique imprégnant sa surface externe, séchée à l'étuve à 80 °C pendant 48 heures et broyée puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation.

La quantité d'acide, intervenant dans le processus d'activation, est déterminée par un dosage volumétrique à l'aide d'une solution de soude de titre connu. On dose la concentration de l'acide sulfurique dans la solution d'attaque avant et après contact avec l'argile.

IV.3. Technique de caractérisation des matériaux utilisés

IV.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui consiste à mesurer les angles de diffraction des rayons X des plans cristallins de l'échantillon à analysés. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident, permettant l'identification des phases formées. Cette technique est basée sur la mesure de l'angle de diffraction lié au vecteur d'onde diffractée par une famille de plans parallèles (figure VI.2)

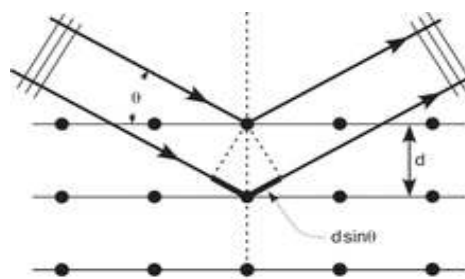


Figure VI.2. Schéma de diffraction sur une famille de plans parallèles[95] .

Les familles de plans de diffraction sont indexées selon les indices de Miller (hkl). La distance inter-réticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction par la loi de Bragg [95] :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda \quad (\text{VI.6})$$

Avec

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; elle est exprimée en Å

θ : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté et de valeur variante. Il s'exprime en degrés

λ : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å (pour $K\alpha$ du cuivre, $\lambda=1,54$ Å).

La diffraction des rayons X est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation des aluminosilicates, elle permet d'étudier la structure lamellaire, et met en évidence les espacements entre les feuillets de ces matériaux.

Par ailleurs, le nombre moyen « L » de feuillets par domaine cohérent, peut être déterminé à partir de l'équation de Scherrer [95] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta d_{hkl} \cos\theta} \quad (\text{VI.7})$$

β est la largeur à mi-hauteur du pic (00l) et K est une constante égale à 0,91.

Les analyses par diffraction des rayons X des matériaux utilisés ont été réalisées sur un diffractomètre de type BRUKER AXS D8, en utilisant la raie $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm). Les analyses ont été réalisées pour des valeurs 2θ comprises entre 2° et 80° avec un incrément de $0,02^\circ$.

IV.3.2. Microscopie électronique à balayage

La surface des échantillons étudiées de type alfa et argile a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips ESEM XL 30 FEG. Cette technique permet de visualiser la morphologie et la taille des grains des matériaux. La tension d'accélération est comprise entre 5 et 20 kV. L'image obtenue donne une vision topographique de la surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de marque RÖNTEC. Le logiciel RÖNTEC Edwin NT a été utilisé pour le traitement des données, permettant une caractérisation qualitative et semi-quantitative des éléments de l'échantillon par l'énergie des photons X provenant de la désexcitation des atomes après impact du faisceau électronique incident.

IV.3.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse qualitative des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'analyse spectroscopique a été réalisée sur les broyats de l'alfa et l'argile avec un appareil de type NICOLET 380.

IV.3.4. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC})

Dans le but d'identifier la nature chimique de la surface de la biomasse alfa, nous avons déterminé le pH de point de charge zéro ou nulle. En général, un adsorbant possède des propriétés d'échanges d'ions à la surface. Il existe une relation entre la capacité d'échange et la charge portée par l'adsorbant.

Le point pH_{PZC} représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives sur la surface. Dans cette étude, le pH_{PZC} a été déterminé par la méthode rapportée par Oueldmoumna et al. [91]. Cette méthode consiste à placer dans une série de

béchers de 50 ml de KCl (0,1 M) à différents pH variant de 2 à 12 par addition de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Dans chaque bécher, nous ajoutons 50 mg de broyat de la biomasse alfa. Les suspensions sont maintenues sous agitation constante, à la température ambiante, pendant 48 h. Après filtration, le pH final du surnageant est mesuré. Le pH_{PZC} est le point où le tracé du pH final en fonction du pH initial correspond à l'intersection de la courbe pH initial égale pH final avec l'axe des bissectrices.

IV.3.5. Adsorption- désorption d'azote(BET)

La caractérisation texturale des échantillons (broyats de la biomasse alfa) a été réalisée en utilisant l'adsorption/désorption d'azote à -196°C . Cette technique permet de caractériser les propriétés texturales des matériaux, c'est-à-dire : la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

La forme de l'isotherme permet de déterminer le type de porosité. Il existe, selon la classification IUPAC établie en 1985 six types d'isothermes figure VI.3 [95].

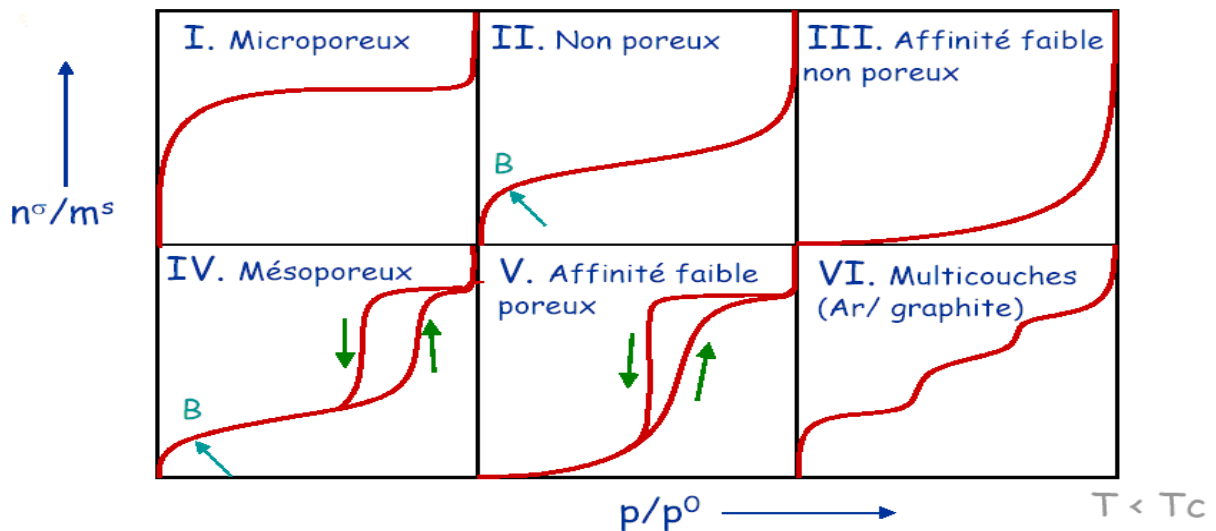


Figure VI.3 : Classification des isothermes d'adsorption- désorption des adsorbants en phase gazeuse [95].

Les échantillons ont été prétraités sous vide à 205°C pendant 10 h, la surface spécifique des échantillons a été calculée dans le domaine de validité de l'équation de Brunauer- Emmet-Teller [175] :

$$\frac{P}{V} (P_0 - P) = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{VI.8})$$

Où :

V : volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P₀,

V_m : volume de gaz nécessaire pour remplir les pores à la surface d'une monocouche,

C : facteur proportionnel à la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction.

P₀ : la pression saturante du gaz à la température d'adsorption

Les diamètres des pores ont été évalués à partir des isothermes d'adsorption d'azote, en utilisant la méthode Broekhoff et de Boer [97].

Dans la gamme de pression relative p/p₀ comprise entre 0,05 et 0,35, l'équation précédente permet de déduire le volume de la monocouche V_{mc}, ce qui permet de calculer la surface spécifique BET avec l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_{mc} N_A A_m}{V_{mol}} \quad (VI.9)$$

Où :

V_{mc} : Volume de gaz nécessaire pour remplir les pores à la surface d'une monocouche,

N_A : Nombre d'Avogadro 6,023.10²³

A_m : Aire occupée par une molécule d'azote.

V_{mol} : Volume molaire (22,4 L/mole pour les gaz parfaits).

VI.3.6. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle ATG/ ATD

De façon générale, l'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse d'un solide engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz. L'appareil utilisé pour ces mesures pour les matériaux utilisés, est un Netzsch 209C. Le traitement thermique utilisé pour les analyses a été effectué avec une rampe en température de 25 à 850°C sous flux d'air. La

vitesse de montée en température est de 5 °C min⁻¹ et se termine par un palier de 30 mn à 850 °C. Cette analyse permet d'estimer la quantité d'eau et les composés organiques présents dans les matériaux après la réaction.

La vitesse de désactivation des catalyseurs (en h⁻¹) a été évaluée avec la formule suivante :

$$Ad = \left((a_0 - a_t) / a_{0t-1} \right) \quad (VI.10)$$

Où, a_0 est la conversion initiale et a_t est la conversion au temps t .

IV.4. Etude de l'adsorption des ions métalliques Cr(VI), Co²⁺ et Ni²⁺ sur la biomasse alfa

a) Préparation des solutions aqueuses

Les solutions aqueuses des ions Cr(VI), Co²⁺ et Ni²⁺, sont préparées par la dissolution respective de K₂Cr₂O₇, 4H₂O, Ni(NO₃)₂, 6H₂O et Co(NO₃)₂, 6H₂O et dans de l'eau bi distillée. L'ajustement du pH de la solution aqueuse est réalisé par addition de HNO₃ (0,1M) ou NaOH (0,1M).

b) Mode opératoire

Les expériences d'adsorption des ions Cr(VI), Co²⁺ et Ni²⁺, sur les broyats d'alfa brut ainsi que l'influence des différents paramètres ont été réalisées en mode batch. Pour cela, nous avons utilisé un réacteur en verre à double paroi contenant le mélange réactionnel, relié à un bain thermostaté pour maintenir la température constante. L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

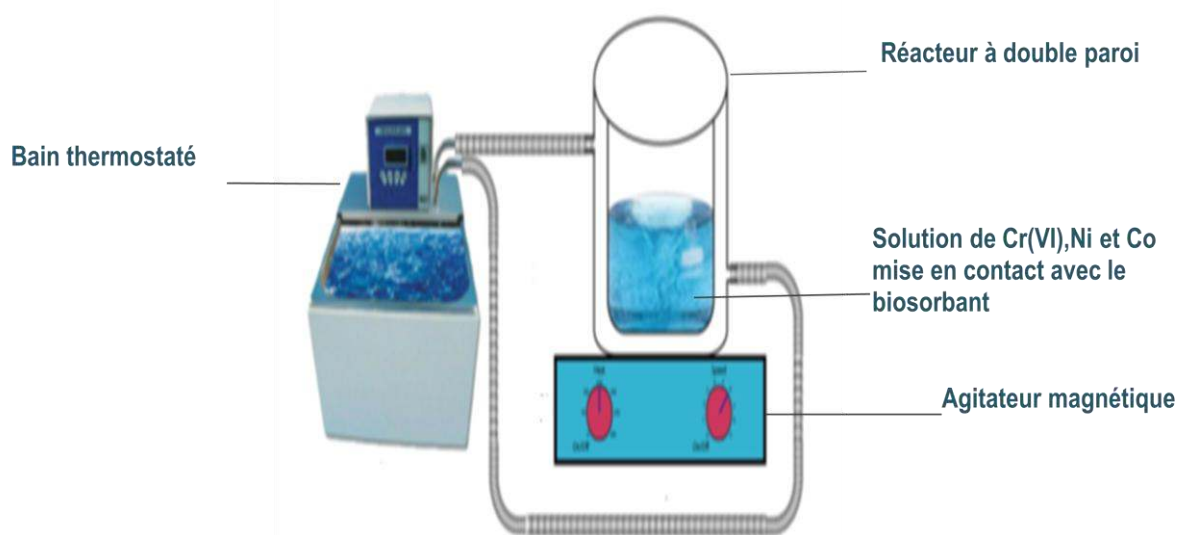


Figure VI.4 : Montage expérimental utilisé pour la biosorption des ions de Cr(VI) Ni et Co sur les adsorbants utilisés

IV.5. Etude paramétrique

L'effet des paramètres tels que le temps de contact, le pH initial, la concentration initiale en Cr(VI), Co^{2+} et Ni^{2+} , le rapport solide/liquide (S/L) et la température ont été étudiés. Afin d'obtenir la valeur optimale de chaque paramètre, on fait varier ce dernier en gardant les autres constants.

IV.5.1. Effet du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des cations métalliques dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Dans ce cas l'influence du pH initial sur l'adsorption des ions de Cr (VI), Ni^{2+} et Co^{2+} a été étudiée sur une gamme de pH variant entre 1 et 7, une concentration initiale de 25 mg/L, un rapport (S/L) de 1 g/L et à une température de 25°C.

IV.5.2. Effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Les expériences d'adsorption ont été réalisées avec des temps de contact allant de

15 à 300 mn avec une concentration initiale de 25 mg/L, un pH optimal, un rapport (S/L) de 1 g/L et une température de 25 °C.

Le mélange a été agité à une vitesse moyenne à la température ambiante pendant 2 h. Des prises d'essai de 2 ml ont été prélevées à différents temps (5, 15, 30, 45, ...120 mn), puis filtrées avant d'être analysées pour la détermination de la concentration à l'équilibre.

IV.5.3. Effet du rapport solide/liquide

Pour étudier l'influence du rapport (S/L) sur l'adsorption des ions métalliques (Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺), des essais ont été menés avec des rapports de 1 à 6 g/L, en faisant varier la quantité de la biomasse alfa tout en gardant le volume de la solution de chrome constant (25 ml), un pH optimal, une concentration initiale de 25 mg/L et à une température 25 °C.

IV.5.4. Effet de la concentration initiale en Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺

Il est connu que la concentration initiale du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption. Dans le but d'étudier son effet, les valeurs suivantes : 25, 50, 75, 100, 125 mg/L ont été considérées, un rapport (S/L) de 6 g/L, un pH optimal et à une température 25 °C.

IV.5.5. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre important dans le procédé d'adsorption, car elle exerce une influence considérable sur le rendement d'élimination. Les températures utilisées dans cette étude varient de 25 à 50 °C. Au-delà, la vaporisation devient importante. Les expériences ont été réalisées à une concentration optimale, pH optimal, et un rapport (S/L) de 6 g/L.

IV.6. Méthodes d'analyses des métaux

Le dosage des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺, a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible (OPTIZEN 2120 UV) en utilisant la loi de Beer Lambert [93]:

$$\text{Abs} = \text{Log} \frac{I_o}{I} = \epsilon C L \quad (\text{IV.11})$$

Où :

Abs : Absorbance ;

ϵ : Le coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

L : La largeur de la cellule optique (cm) ;

C : La concentration de l'ion métallique complexé (mol/L).

IV.6.1. Méthode d'analyse par spectrophotométrie UV-Visible

a/Dosage du nickel

Le dosage du nickel a été fait en utilisant la méthode au diméthyle glyoxime (DMG) [94]. En effet, le nickel forme avec le DMG en milieu oxydant ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) et à pH basique (milieu ammoniacal) un complexe rouge-brun absorbant à 460 nm (Figure IV.5).

La concentration résiduelle des ions Ni^{2+} a été déterminée par interpolation de la courbe d'étalonnage, construite à partir des concentrations en Ni^{2+} variant de 10 à 50 mg/L. La courbe d'étalonnage obtenue est illustrée sur la Figure VI.6.

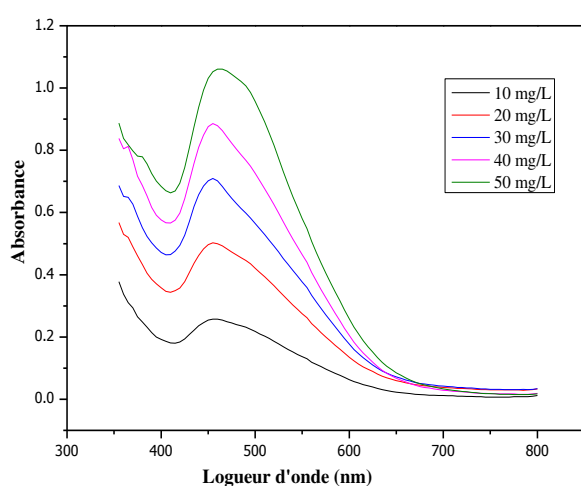


Figure IV.5 : Spectre d'absorption des ions Ni^{2+} en présence de DMG.

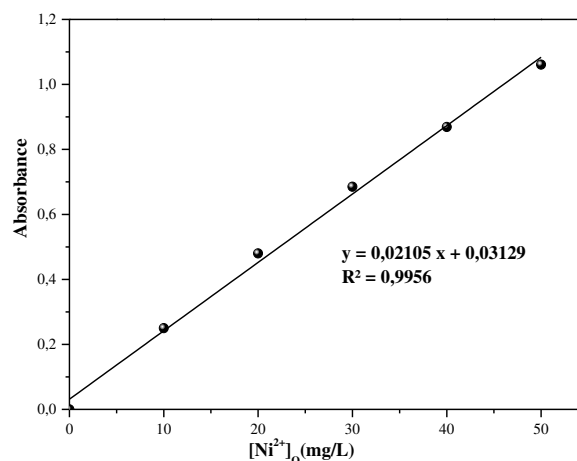


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage des ions Ni^{2+} .

b/Dosage du cobalt

La méthode utilisée pour le dosage du cobalt est celle du thiocyanate de potassium (KSCN) [112]. En effet, le KSCN forme avec Co^{2+} , en milieu acide un complexe bleu absorbant à 625 nm (Figure VI.7).

La concentration résiduelle des ions Co^{2+} a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage, construite pour des concentrations allant de 10 à 50 mg/L. La courbe d'étalonnage construite est représentée à la Figure IV.8.

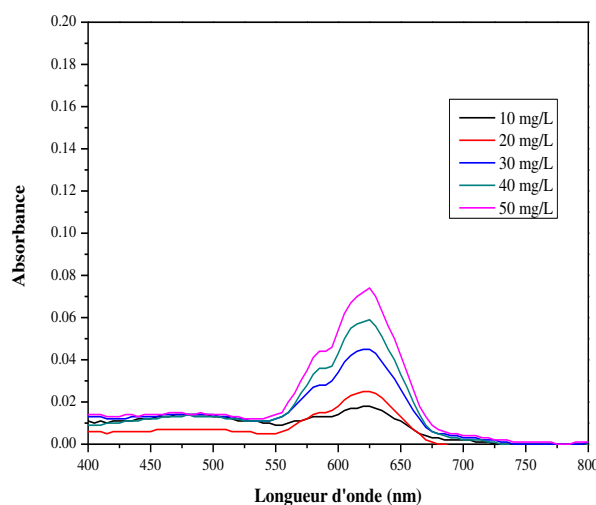


Figure IV.7 : Spectre d'absorption des ions Co^{2+} en présence de KSCN.

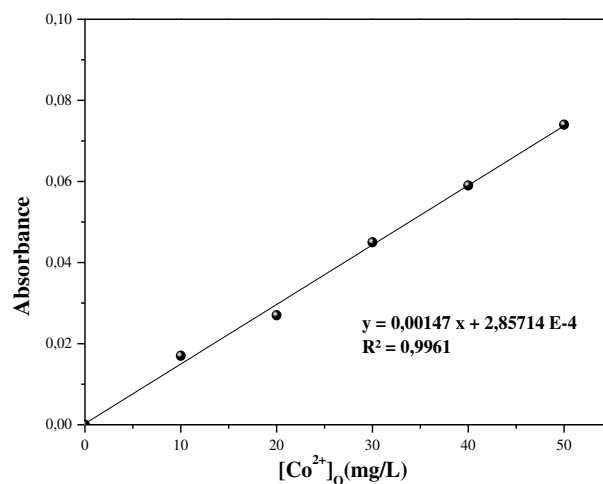


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage des ions Co^{2+} .

c/Dosage du Chrome

Pour le dosage du chrome, nous avons utilisé la méthode de complexation par le diphenyl-1,5- carbazide (DPC), Cr(VI) donne avec DPC en milieu acide un complexe coloré en violet absorbant à 540 nm (figure IV.9) [94].

La concentration finale du Cr(VI) a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage, construite à partir concentrations en Cr(VI) variant de 10 à 50 mg/L. La courbe d'étalonnage obtenue est donnée par la figure IV.10.

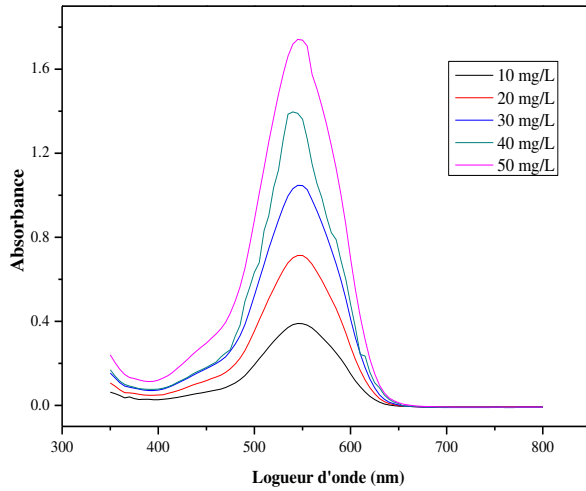


Figure IV.9 : Spectre d'absorption du Cr(VI) en présence de DPC.

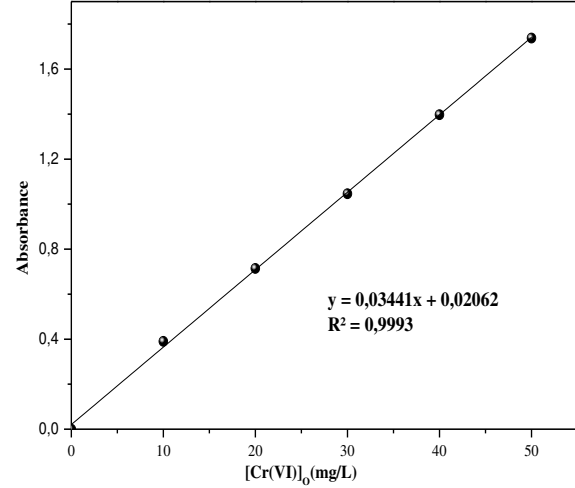


Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI).

Le rendement d'élimination des ions métalliques est déterminé par la relation suivante :

Le taux d'adsorption et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) sont déterminés par les relations suivantes :

$$\text{Taux d'adsorption}(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (\text{VI.12})$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (\text{VI.13})$$

Où :

C_o : concentration initiale de l'ion métallique (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'ion métallique (mg/L) ;

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

m : masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (L).

VI.7. Etude comparative de l'adsorption du Cr(VI) sur l'alfa, l'argile brute et l'argile traité

Pour mieux valoriser la biomasse alfa, nous avons fait une étude comparative avec d'autres adsorbants tels que l'argile brute et modifiée, Le plan de travail expérimental suivi pour l'étude de l'adsorption des ions de Chrome sur la biomasse alfa, argile brute et argile traitée a été comme suit:

Ø Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale, le rapport (S/L) et la température, sur le processus d'adsorption de Cr(VI), en faisant varier un seul paramètre à la fois, en maintenant les autres constants.

La quantité adsorbée du métal sur les adsorbants (, ont été calculés selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (VI.14)$$

Où :

C_o : concentration initiale de l'ion métallique (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'ion métallique (mg/L) ;

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

m : masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (L).

VI.8. Etude paramétrique

VI.8.1. L'effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention des ions de Chrome par les la biomasse alfa, l'argile à l'état brut et à l'état traité avec l'acide sulfurique.

VI.8.2. L'influence du pH sur l'adsorption

L'influence du pH sur l'adsorption des ions sur les trois matériaux a été étudiée sur une gamme de pH variant entre 1 et 7, une concentration initiale de 25 mg/L, un rapport (S/L) de 6 g/L et à une température de 25 °C.

VI.8.3. Effet du rapport solide/liquide

Des rapports solides/liquides de R variant entre 1 et 6 ont été séparément testés dans un volume de 25 ml de la solution à une concentration de 25mg/L, pH égal à 1 et une température de 25 °C.

VI.8.4. Effet de la concentration initiale

L'adsorption des ions Cr(VI) a été étudié à différentes concentrations initiales (25,50, 75,125 mg/L), un rapport (S/L) de 6 g/L, un pH optimal et à une température 25 °C.

VI.8.5. Effet de la température

Afin d'étudier l'adsorption du Chrome sur les adsorbants (biomasse alfa, argile brute et argile traitée). Des expériences ont été réalisées en variant la température de 25 à 50°C, et les autres paramètres sont fixés (une concentration de 25 mg/L un rapport (S/L) de 6 g/L, un pH de 1)

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des adsorbants

V.1. Caractérisation des adsorbants

V.1.1. Analyse physico-chimique de la biomasse alfa

Les différents paramètres engagés dans la caractérisation des tiges de l'alfa « *Stipa tenacissima* L » étaient nécessaires pour mieux appréhender et discuter les résultats des essais d'adsorption. L'ensemble des résultats de mesures des paramètres physico-chimiques dans la caractérisation d'un matériau ligno-cellulosique sont représentés dans le tableau V.1. Comme on peut constater sur le tableau V.1, les tiges de l'alfa ont un pH plus tôt acide, des taux d'humidité et de cendre caractéristiques d'un matériau ligno-cellulosique. La nature ligno-cellulosique des tiges de l'alfa « *Stipa tenacissima* L » est bien spécifiée par la présence de 15,14% de cellulose et 35,28% de lignine. L'acidité totale de la surface du matériau est représentée par les oxydes de surface qui sont de 3,6mmol / g, avec un maximum de groupes lactones (2,1 mmol / g), (1,1 mmol/ g) de groupes carboxyles et de phénol (0,4 mmol /g). Une observation similaire a été trouvée dans les fibres de coco et les tiges de palmier [174,90].

Ces résultats montrent que la surface des tiges de l'alfa est bien tapissée par des oxydes qui donnent bien une activité de la surface, rendue polaire pour d'éventuelles attractions ou adsorption métalliques ou organométalliques. Plusieurs chercheurs ont confirmé la forte relation entre l'acidité de surface et le taux d'oxygène de la structure de la matière ainsi que la relation entre la capacité d'adsorption et la présence d'oxydes de surface sur un matériau [12, 175, 221].

Tableau V.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de la biomasse alfa« *Stipa tenacissima* L ».

pH	Conductivité ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	Humidité %	ρ préel (kg/m^3)	ρ apparente (kg/m^3)	TAE %	TMM %
5,5	780	8,8	1313,66	61,00	65.83	6,26
		Cellulose		Lignine		Hémicellulose
Cellulose- Lignine (%) :		35.28		15.14		49.58
Fonctions acide (mmol/g):		Carboxyle : 1,1	Lactone : 2,1	Phénol : 0,4	Total : 3,2	

V.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X**a) La biomasse alfa**

La figure (V.1) représente le diffractogramme RX de la biomasse l'alfa brute qui par sa large bande située à 10° montre une structure amorphe avec la présence d'un pic intense à $2\theta = 23^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques de la cellulose, cette phase cristalline probablement sous forme d'oxyde de silicium ou de calcium. Les phases cristallines dans le matériau et dans la majorité des biomasses sont constituées majoritairement de la cellulose, de la lignine et d'hémicellulose. En effet, les matériaux lignocellulosiques présentent des défauts de structures offrant la possibilité d'obtenir des monocristaux appelés whiskers, par l'hydrolyse des microfibril les figure (V.2). L'arrangement cristallin des chaînes individuelles au niveau de la microfibrille détermine la cristallinité, il existe des zones ordonnées dites zones cristallines et des zones non ordonnées (dislocation, torsions et contraintes ...) dites zones amorphes le long de la microfibrille [90].

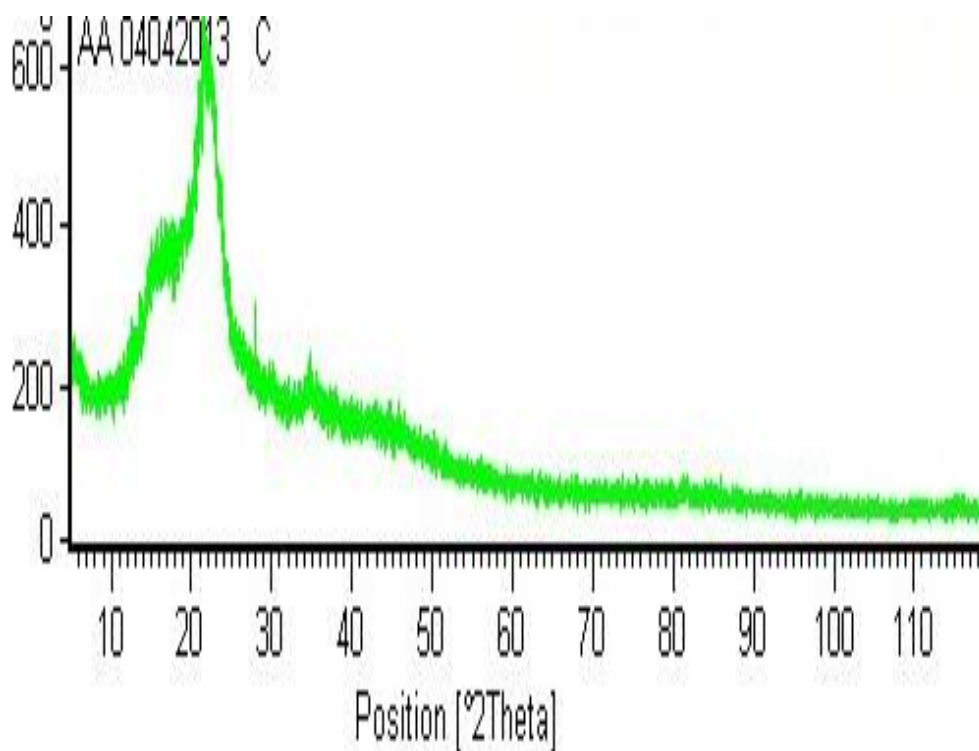


Figure V.1 : Diffractogramme des rayons X de l'alfa *Stipa tenacissima* L

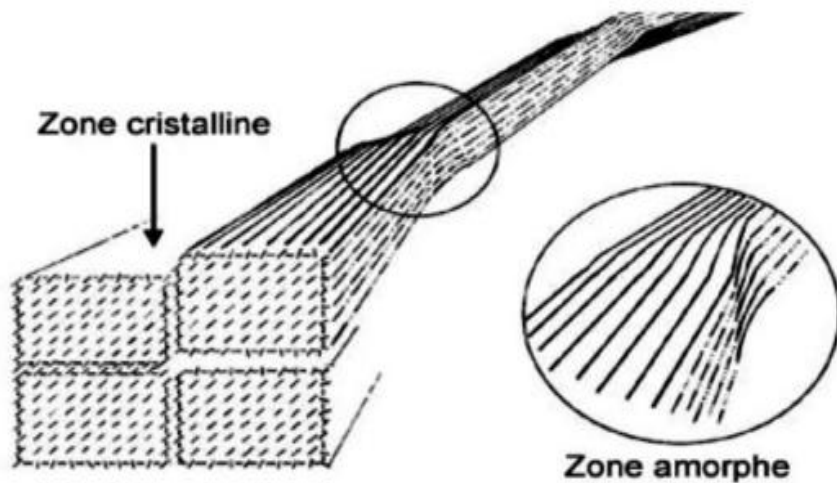


Figure V.2. Représentation schématique des zones cristalline et amorphe d'une microfibrille.

b) Argile

La technique de diffraction de rayons X identifie la structure cristalline de l'argile brute et l'argile activée.

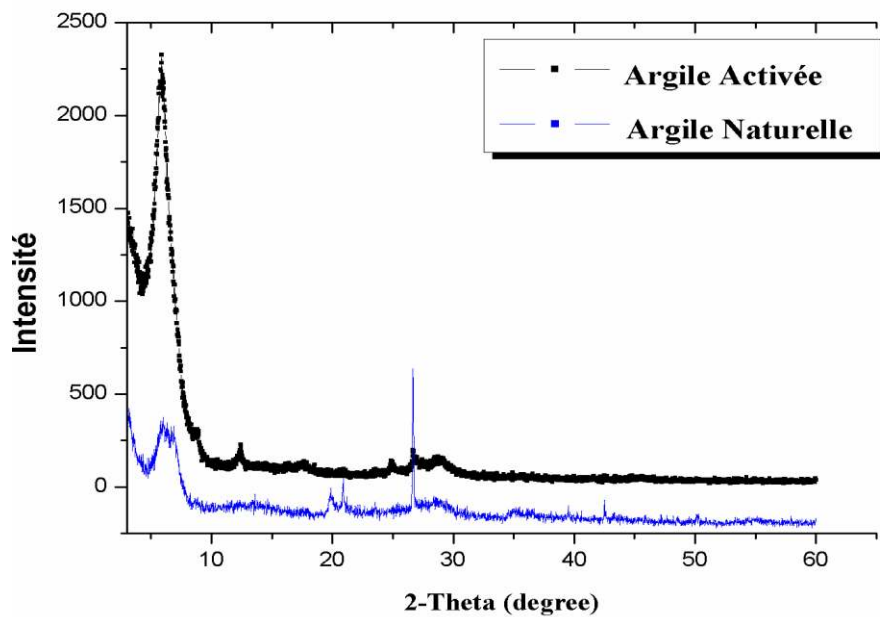


Figure V.3 : Diffractogramme des rayons X des argiles naturelle et traitée.

Le spectre DRX de l'argile naturelle présenté sur la figure (V.3) révèle la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de montmorillonite, kaolin, Illite et

d'impuretés de quartz et de calcite.

L'examen du spectre DRX de l'argile Activée présenté sur de la figure (V.3) confirme une bonne purification avec:

Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta^\circ = 26,34^\circ$

Une intensification de certaines raies localisées à $2\theta^\circ = 5,37$ (montmorillonite); $2\theta^\circ = 9,30^\circ$ (illite), $2\theta^\circ = 29^\circ$, (montmorillonite) $2\theta^\circ = 12,5^\circ$ (Kaolinite)

V.1.3. Etude de la morphologie par microscope électronique à balayage

a) La biomasse alfa

La figure (V.4) illustre des micrographies de la surface de stipa TenacissimaL brute obtenues par MEB, L'observation au microscope électronique à balayage montre les différentes morphologies des grains qui ont une forme irrégulière et de structure poreuse distincte comme le montre la figure (V.4).

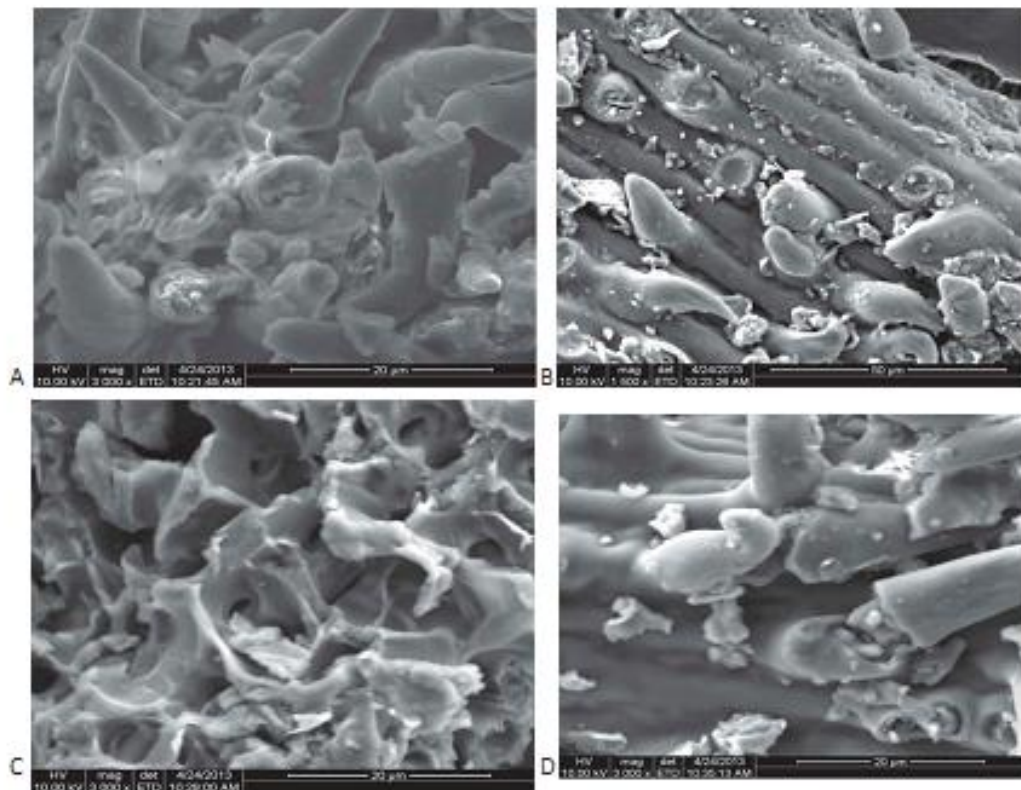
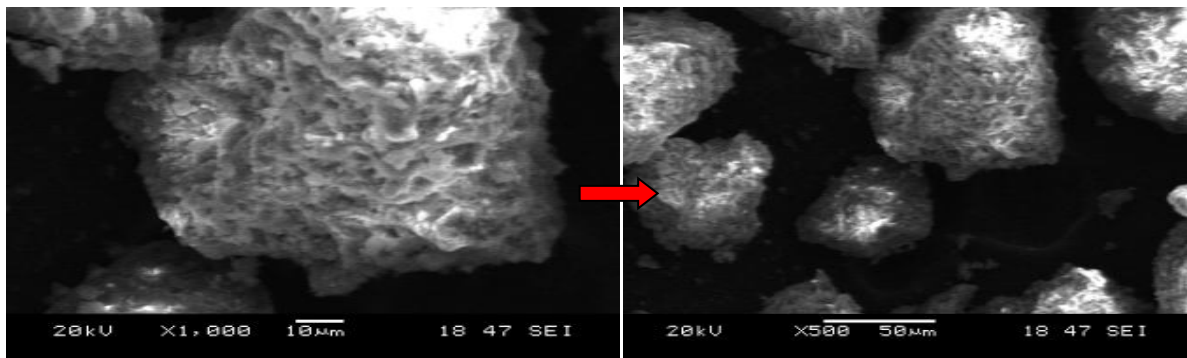


Figure V.4: Micrographies de l'alfa brut Stipa tenacissima L par microscopie électronique à balayage.

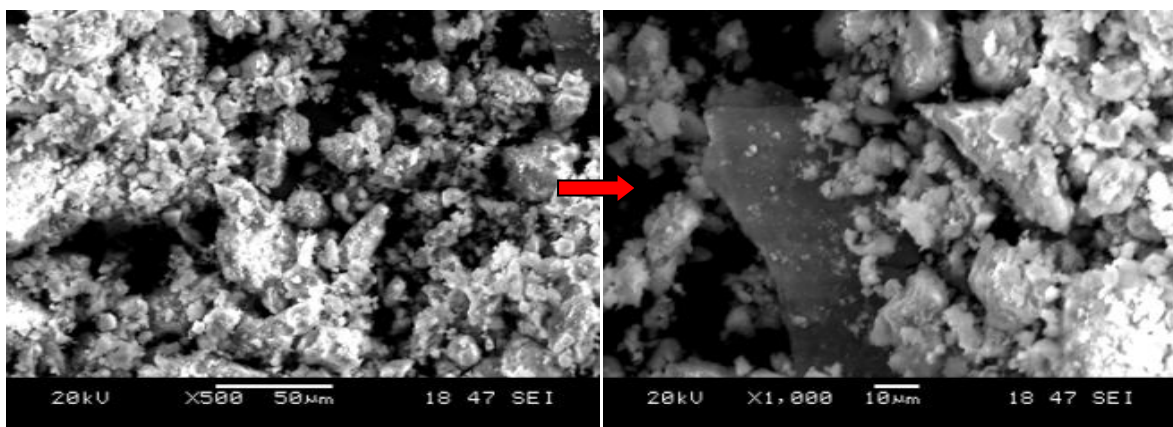
D'après ces images, nous remarquons que les grains de *Stipa Tenacissima* L se présentent sous forme des fibres de différentes dimensions (petites et grandes tailles) qui ne sont pas identiques. La structure de la tige est complexe. En général, les micros fibrilles ou les filaments cellulodiques sont liées à des fibres. La tige elle-même se compose de nombreuses fibres bundles .Cette structure quasi-spongieuse du matériau, facilite la fixation de différents polluants. Cet aspect morphologique est dû à la nature des fibres composants ce type de matériau ligno-cellulosique.

a) Argile

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des adsorbants argile brute, argile modifiée sont illustrés par la figure (V. 5).



a-Argile brute.



b-Argile modifiée.

Figure V.5 : Micrographies des adsorbants argile brute, argile modifiée par microscopie électronique à balayage.

D'après les images des Micrographies obtenues des argiles brute et traitée nous remarquons que les cristaux se présentent sous forme cubique homogène et régulière avant le traitement par l'acide sulfurique. Par contre, les cristaux obtenus après traitement, présentent des formes de petite tailles, ces cristaux ne sont donc pas identiques.

La fine taille des argiles traitées leur confère une surface importante par rapport au volume des particules brutes. Ce qui confirme la bonne purification de notre matériau.

V.1.4. Analyse par spectroscopie d'énergie dispersive

La détermination des éléments composants nos adsorbants a été réalisés par spectroscopie d'énergie dispersive.

b) *La biomasse alfa*

Le spectre d'énergie de Stipa Tenacissima L obtenus par cette technique est illustré par la figure (V.6). Le spectre de l'énergie dispersive de Stipa Tenacissima L montre l'existence des principaux éléments composants de Stipa Tenacissima L tels que le carbone, l'oxygène, le magnésium, l'aluminium, le phosphore, le silicium, le potassium, le soufre, le chlore, le calcium et le cuivre et le zinc.

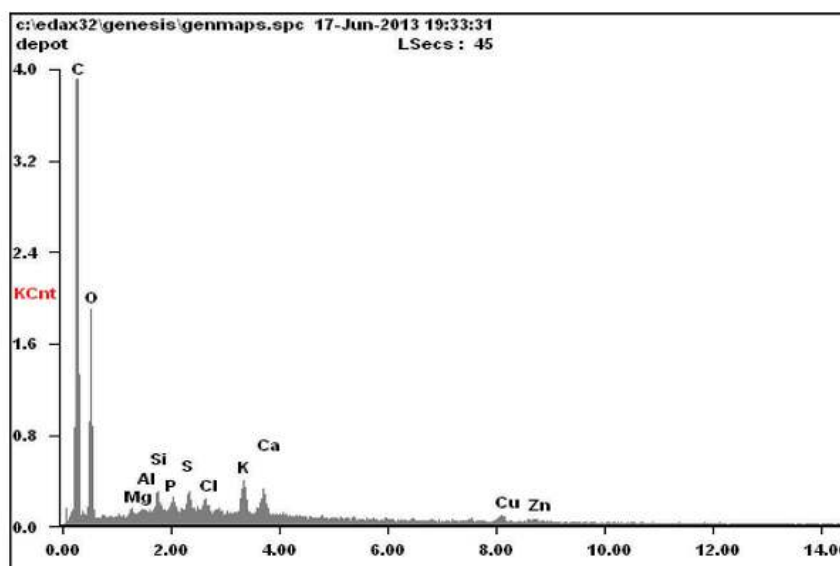


Figure V.6: Spectres d'énergie du Stipa tenacissima L

La composition chimique de Stipa Tenacissima L est regroupée dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : les éléments composants la Stipa Tenacissima L

<i>Elément</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>
<i>(%) massique</i>	72,44	23,34	0,4	0,2	0,34	0,22	0,75	0,66	0,81	0,57	0,15	0,11
<i>(%) atomique</i>	79,41	19,21	0,19	0,08	0,14	0,08	0,25	0,22	0,17	0,11	0,08	0,05

Il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme

la nature organique et acide de notre adsorbant. Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique (chapitre III.5.1) l'oxygène est mis en cause par des chercheurs pour le caractère acide des adsorbants.

c) Argile

. Les spectres d'énergie de l'argile avant et après traitement obtenus par cette technique sont illustrés par la figure V.7.

Label A: Analyse globale d'un grain argile

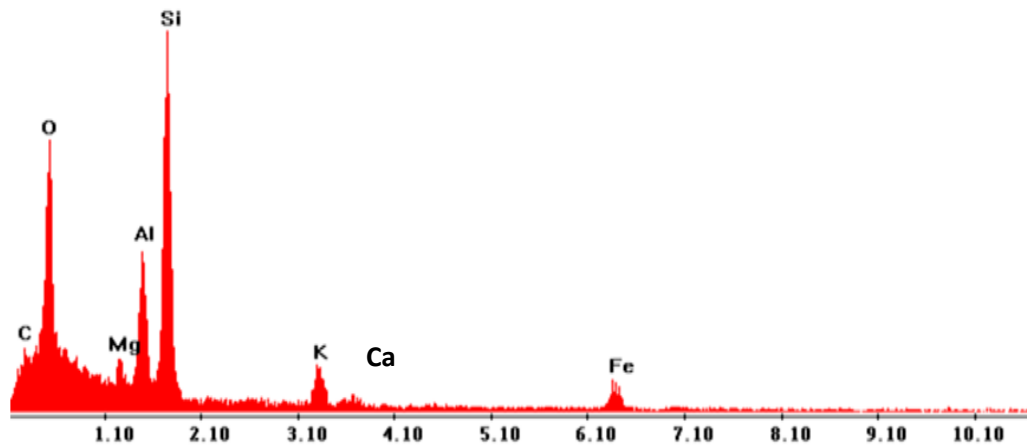


Figure V.7 (a-: Spectres de l'énergie dispersive de l'argile brute

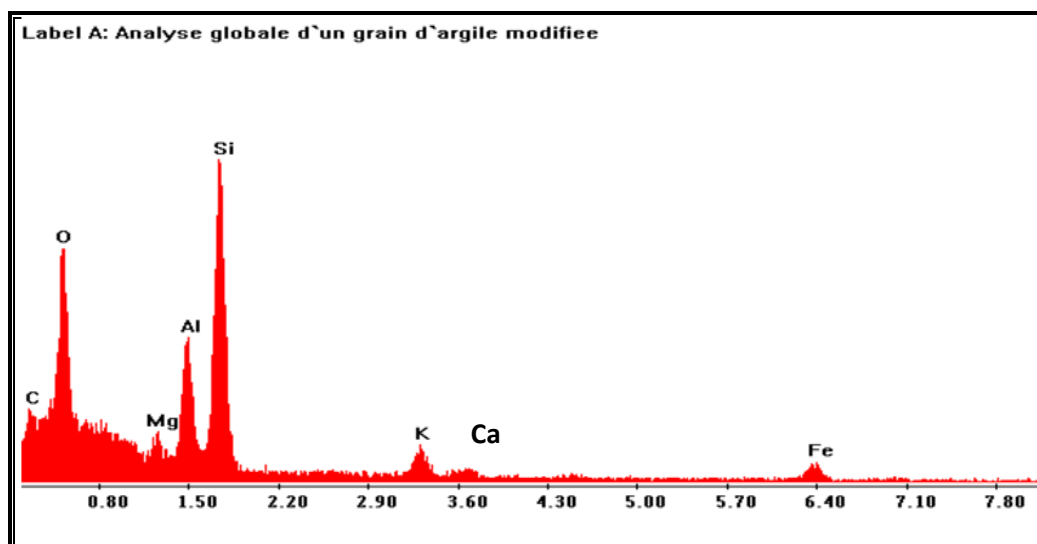


Figure V.7 (b): Spectres de l'énergie dispersive de l'argile modifiée

Les spectres de l'énergie dispersive des argiles brute et modifiée montrent l'existence des principaux éléments composants ces argiles tels que: le carbone, l'oxygène, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le potassium, le calcium et le fer.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive révèlent que l'argile brute est composée essentiellement de silice, mais également d'oxygène provenant des fonctions oxygénées de surface. Nous remarquons également la présence des éléments: aluminium, fer, sodium, potassium et le calcium, Nous notons la diminution de la quantité de calcium après traitement chimique de l'argile. Par contre, les pourcentages d'oxygène, l'aluminium et du silicium ont augmenté après le traitement (Tableau V.3).

Tableau V.3 : Pourcentage des éléments de l'argile avant et après le traitement

Eléments	(%) massique	
	argile brute	Argile modifiée
O	31,81	25,77
Al	12,86	11,76
Si	23,01	25,07

Mg	01,37	01,12
K	10,15	10,48
Ca	12,82	6,62
Fe	07,56	07,382

V.1.5. Analyse par spectroscopie infrarouge

a) *La biomasse alfa*

La figure (V.8) représente les spectres Infra- Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de l'alfa avant et après adsorption des ions Cr(VI).

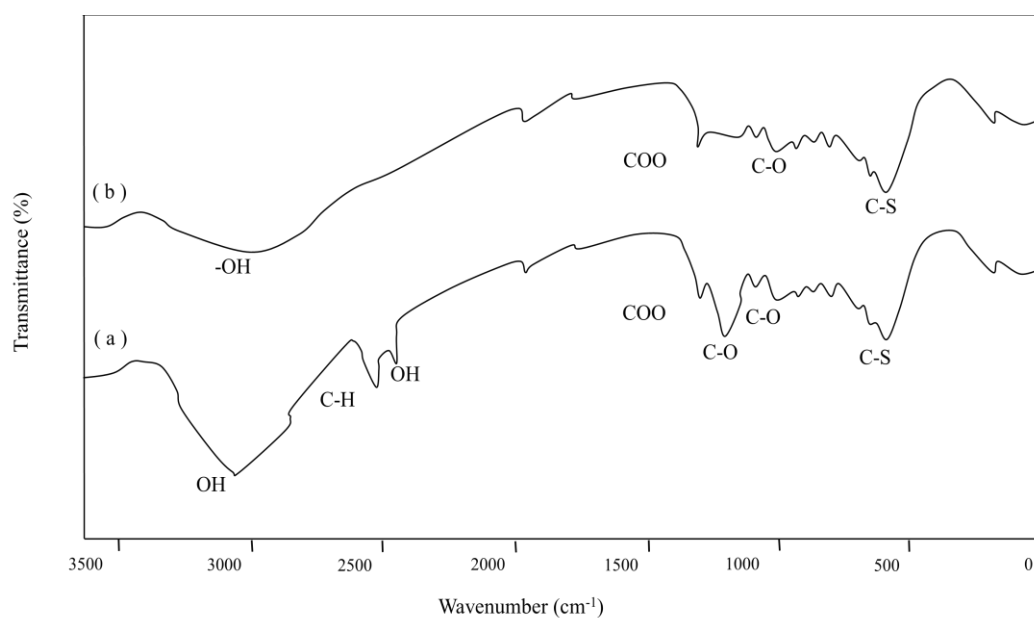


Figure V.8 : Spectre infrarouge de la biomasse alfa

a) avant l'adsorption Cr(VI)

b) après l'adsorption Cr(VI)

La figure (V.8) représente les spectres Infra- Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de l'alfa avant et après adsorption des ions Cr(VI).

- ✓ Une bande d'absorption à $2950-2850\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation de la vibration de la liaison C-H.
- ✓ L'absorption à $800 - 750\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des liaisons aromatiques.
- ✓ L'absorption à $1050-1250\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation de la vibration de la liaison C-O et d'autres bandes du groupement hydroxyle –OH.
- ✓ L'absorption à $1400-1300\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation de la vibration de la liaison COO.
- ✓ L'absorption à $1250-1100\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation de la vibration de la liaison aromatique.
- ✓ L'absorption à $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation symétrique de la vibration des groupements hydroxyle –OH avec liaison hydrogène.
- ✓ L'absorption à $3400- 3300\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des liaisons –OH.
- ✓ L'absorption à $740- 690$ et $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ attribuée respectivement à la vibration des liaisons C-S ; S-O.

Nous pouvons remarquer aussi d'autres bandes du groupement hydroxyle –OH existants dans la Stipa Tenacissima L qui se présentent entre $3386 -3740\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux liaisons Si-OH,-OH.

Les bandes à 2500 et 1250 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation symétrique de –OH avec les ions métalliques du Cr(VI) [176] et les molécules d'eau respectivement. Meitei, M. D. & Prasad [64] ont rapporté que les pics $2500, 1652, 1534, 1327, 1250$ et 1046 cm^{-1} sont responsables de l'interaction des ions métalliques avec les groupements fonctionnels sur le matériau de biomasse pendant la biosorption.

b) Argile

La caractérisation de la phase cristalline par spectroscopie infra-rouge a permis de mettre en évidence les différents modes de vibration des liaisons dans la structure des adsorbants. Les bandes d'absorption infrarouge des adsorbants utilisés sont identiques et apparaissent dans la région (4000 à 400 cm^{-1}) comme le montre la figure (V.9).

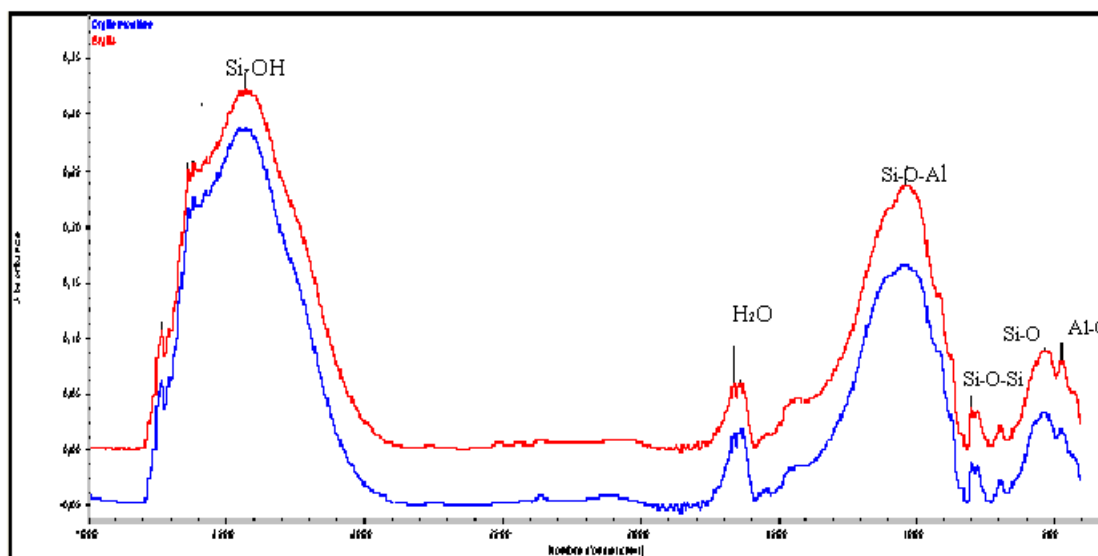


Figure V.9: Spectres infra-rouge des adsorbants argile brute, argile modifiée

- Rouge) argile brute
- Blue) argile modifiée

Nous pouvons distinguer trois zones principales de bandes d'absorption :

- Une zone entre 3800 et 3000 cm^{-1} attribuée aux liaisons Si-OH, appelés groupements hydroxyles
- Une zone entre 1300 et 900 cm^{-1} attribuée aux liaisons Si-O-Al,
- Une zone entre 800 et 650 cm^{-1} attribuée aux liaisons Si-O, Al-O, Na-O, Ca-O, Mg-O, K-O et Fe-O,

Enfin, une bande caractéristique de la molécule d'eau qui apparaît environ de 1600 cm^{-1} .

V.1.6. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

a) La biomasse alfa

Le thermogramme DTG résultant de la décomposition thermique sous air de la biomasse alfa (Figure V.10) montre plusieurs pics endothermiques situés entre différentes plages de température. La même figure montre aussi l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Entre 30 et 150°C la perte de masse est très faible de l'ordre de 2% ce qui signifie que les constituants de l'alfa sont thermiquement stables dans cette plage de

température. Cependant il ne faudrait pas écarter la possibilité de l'élimination des composés volatils. Dans cette plage de température on enregistre un pic DTG qui correspond justement à la perte des molécules d'eau.

Entre 150 et 600°C, on observe une perte de masse remarquable de l'ordre de 60%. En se référant au thermogramme DTG, cette zone est caractérisée de pics liés à la décomposition de la matière organique. Ils apparaissent entre 150 et 280 °C ; 280 et 425 °C et enfin 425 et 600, la décomposition des hémicellulose ou des pectines a eu lieu entre 250 et 300°C et la décomposition de cellulose est entre 390 et 400°C. Selon Kang et al [177], la décomposition de la lignine est entre 280°C et 500°C

Entre 650 et 800°C on remarque une faible variation dans la perte de masse (2%) qui peut être dû à la dégradation thermique du résidu résultant de la décomposition des composants principaux de l'alfa au cours de la gamme de température précédente. Ces résultats sont donc conformes à ceux des auteurs déjà cités.

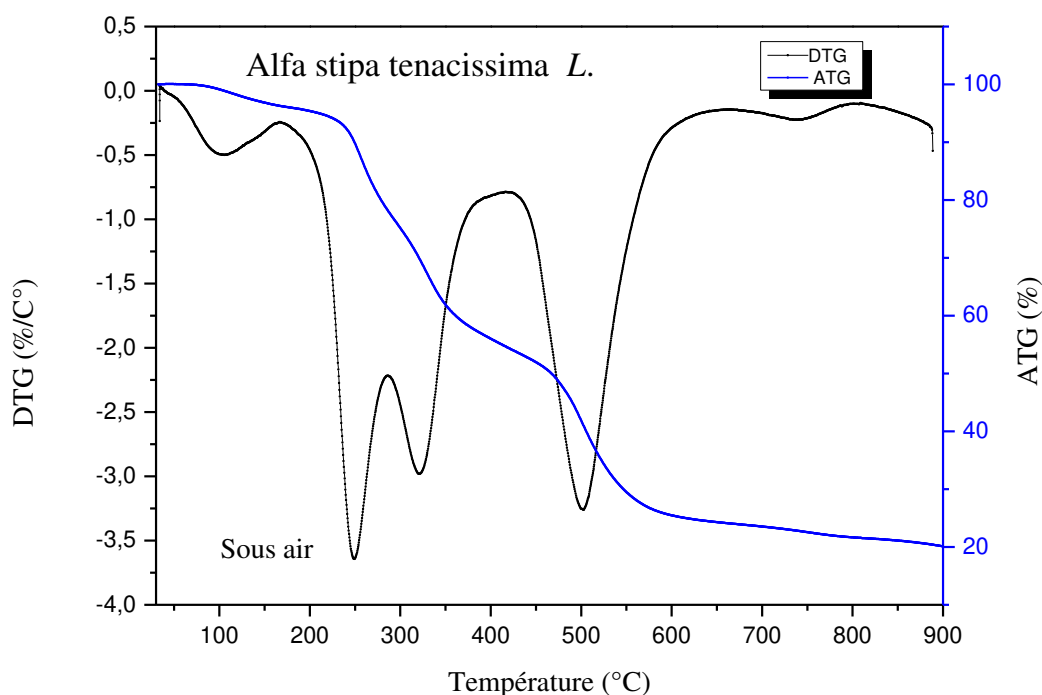


Figure V.10 : Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (DTG) de l'alfa.

b) Argile

L'analyse thermique permet de suivre la perte en masse de l'argile en fonction de la

température. La Figure V.11 et V.12 montre le thermogramme de l'Argile brute et celui de l'Argile modifiée. L'échantillon traité présente 3 zones de perte en masse distincte :

- la zone 1 entre 30 et 150°C correspond à une déshydratation due à la perte en eau adsorbée (1,01 %);
- la zone 2 entre 440 et 600 °C correspond à la première déshydroxylation due à la perte de l'eau qui se trouve piégée dans l'espace entre les feuillets (1,5 %);
- la zone 3 entre 600 et 800 °C correspond à la déshydroxylation due à la perte des espèces hydroxylées (0,504 %);

A ces zones sont associés différents phénomènes endothermiques correspondants à la déshydratation et à la déshydroxylation.

Les différents résultats thermogravimétriques de l'argile brute et modifiée sont représentés dans le tableau V.4

Tableau V.4 : les pertes de masse de l'argile brute et modifiée :

	Argile modifié	Argile brute
1 ^{ère} perte de masse	1,01 % à 200°C	6,38 % à 200°C
2 ^{ème} perte de masse	2,04 % à 200°-800°C	8,69 % à 200°-800°C
La perte de masse totale	3,05 %	15,07 %

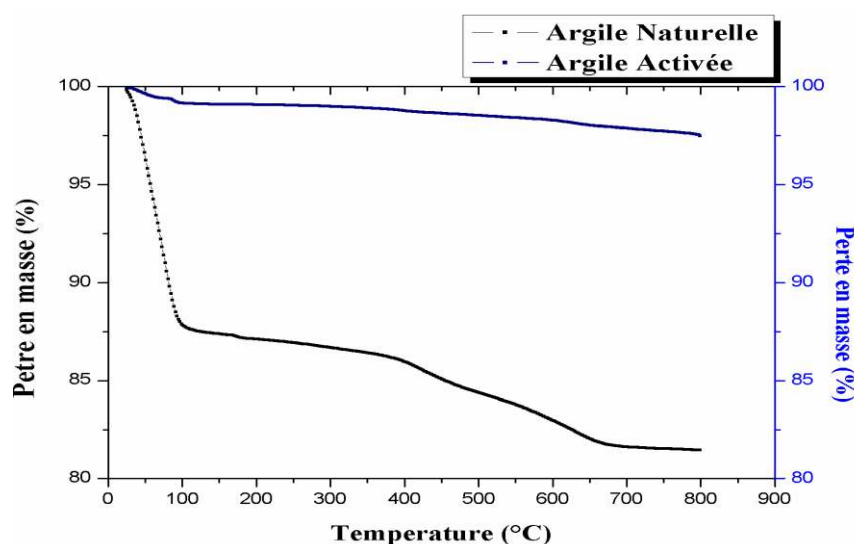


Figure V.11 : Courbe thermogravimétrique de l'argile brute et modifiée

La figure (V.12) montre les spectres ATD de 25 à 800°C de l'argile brute et modifiée, enregistrés avec une lampe de 10°C/minute. Cette analyse représente la variation de la dérivée de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de déterminer la température maximale où s'effectue la réaction de la perte de masse. A partir de cette figure nous déduisons que la température maximale de la réaction de la déshydroxylation endothermique pour argile naturelle est de l'ordre de 67,6°C et 120°C pour l'argile Activée. La température maximale de la réaction de la déshydroxylation exothermique pour argile naturelle et Activée est représentée sur la figure (V.12).

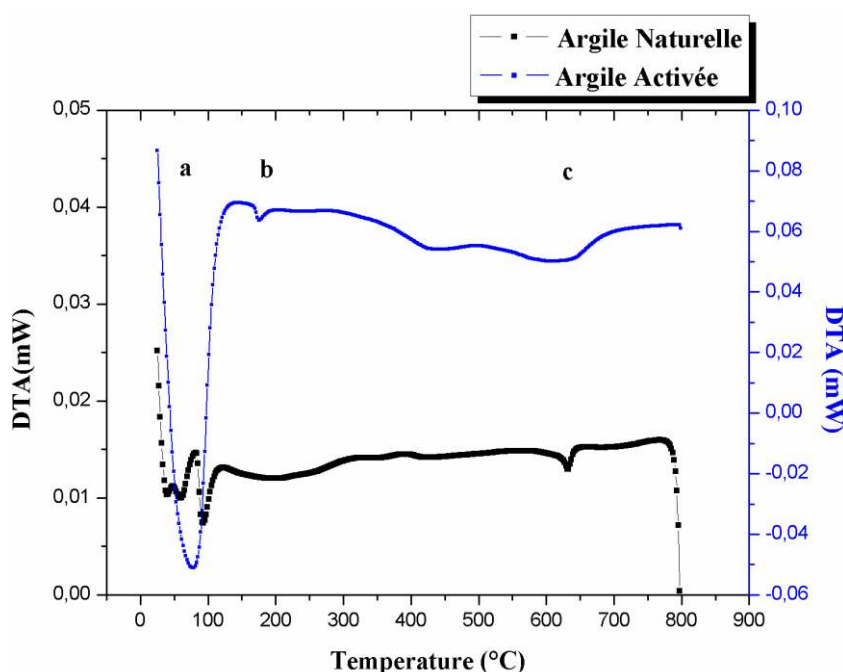


Figure V.12 : courbe thermique différentielle de l'argile brute et modifiée

. Un pic peu intense et assez large dont le maximum peut être pointé à 100°C est également observé sur la courbe thermique de l'argile et correspond à la décomposition thermique de la montmorillonite. .

.V.1.7. Analyse par la BET

L'analyseur de surface a montré que la surface spécifique de l'argile avant traitement est de 0,767 m²/g mais après traitement elle est devenue de l'ordre 139,6 m²/g.

Cette augmentation de la valeur de surface spécifique est due au traitement de l'argile qui lui permet d'avoir une capacité de fixation des ions Ni²⁺ très importante (tableau V.5).

Tableau V.5 : La surface spécifique de l'argile brute et l'argile traitée [223].

adsorbants	Masse(g)	Volume (ml)	Densité (g/ml)	Surface spécifique (m ² /g)
Argile brute	1,185	0,769	1,524	7,5
Argile traitée	0,767	0,131	5,926	139,6

V.1.8. Surface spécifique (BET)

La figure V.13 présente l'isotherme d'adsorption- désorption de l'azote sur la biomasse alfa. Cette isotherme s'apparente à une isotherme de type IV, ce qui laisse supposer des interactions relativement fortes adsorbant/ adsorbat entre un matériau macroporeux et le gaz adsorbé .Effectivement, la forme de l'isotherme obtenue après adsorption et désorption de l'azote montre bien le phénomène d'hystérésis. Ce dernier prouve la présence des mésopores dans la biomasse alfa étudiée.

Il ressort de ces résultats que la structure de l'alfa est poreuse ayant une surface spécifique de l'ordre de 5,9 m²/g et un volume poreux faible de l'ordre de 0,027m³/g. La faible valeur du volume poreux obtenue montre aussi que les pores sont présents en très petites quantités et qui correspondent beaucoup plus à des pores ouverts, les diamètres des mésopores dans ce cas sont nuls.

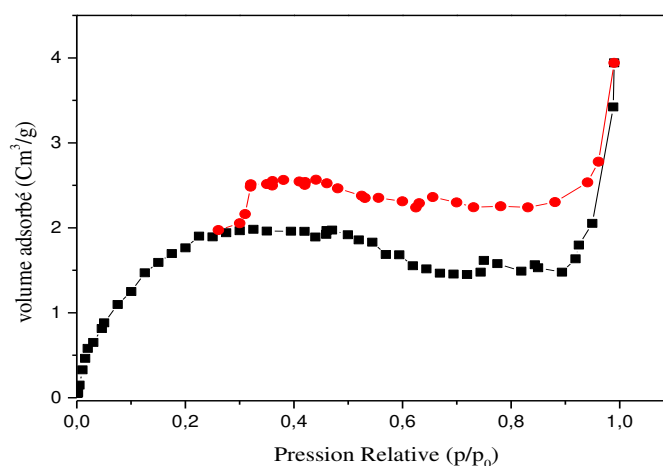


Figure V.13 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à -196 °C de la biomasse alfa

V.1.9. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC})

La valeur du pH_{PZC} obtenue par cette étude est égale à 4,15. En dessous de cette valeur, la surface de l'alfa est chargée positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, elle est chargée négativement.

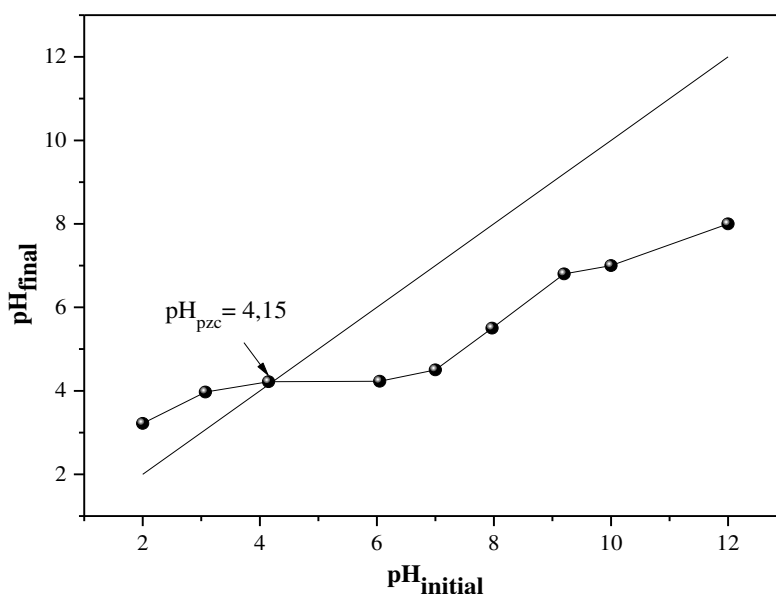


Figure. V.14 : Détermination de pH_{PZC} de la biomasse alfa

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} . Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi à une vitesse d'adsorption plus grande.

La valeur du pH_{PZC} obtenue par cette étude est égale à 4,15. (Figures V.14), au-dessous de cette valeur de pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), notre adsorbant développe une charge positive donc l'adsorption de substances chargées négativement est favorisée. A la valeur du pH au-delà la du PZC ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée négativement, dans ce cas l'adsorption des substances chargée positivement, est favorisée.

**Etude de procédés d'adsorption des
ions Cr(VI), Ni⁺² et Co⁺² sur la
biomasse Alfa**

V.2. Etude des procédés d'Adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa

V.2.1. Introduction

Dans ce chapitre, Tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption des ions métalliques (Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺) sur la biomasse alfa, un matériau naturel adsorbant, à l'état brute sans traitement chimique. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption de matériau utilisé, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption et le mécanisme de la diffusion. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité de la biomasse alfa à l'état brut.

Pour étudier la rétention des ions métalliques par adsorption sur la biomasse alfa, le plan de travail expérimental suivi a été comme suit :

Ø Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale, le rapport S/l et la température, sur le processus de rétention des ions métalliques (Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺), en faisant varier un seul paramètre à la fois, maintenant les autres constants ;

Ø Détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ;

Ø Détermination de la cinétique d'adsorption ;

Ø Mécanisme de la diffusion.

V.2.2. Etude paramétrique

a) Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'adsorption des ions de Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. De la mise en contact d'une masse de la biomasse alfa avec les ions métalliques, résulte une interaction à mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

La cinétique d'adsorption des ions de Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺, sur la biomasse alfa a été réalisée à des pH ~1 pour les ions de Cr(VI) et pH ~5 pour les ions de Ni²⁺ et Co²⁺, pour une

concentration initiale de 50mg/L et avec un rapport (S/L) de 6g/L. Les résultats de cette étude sont illustrés sur les figures V.15.

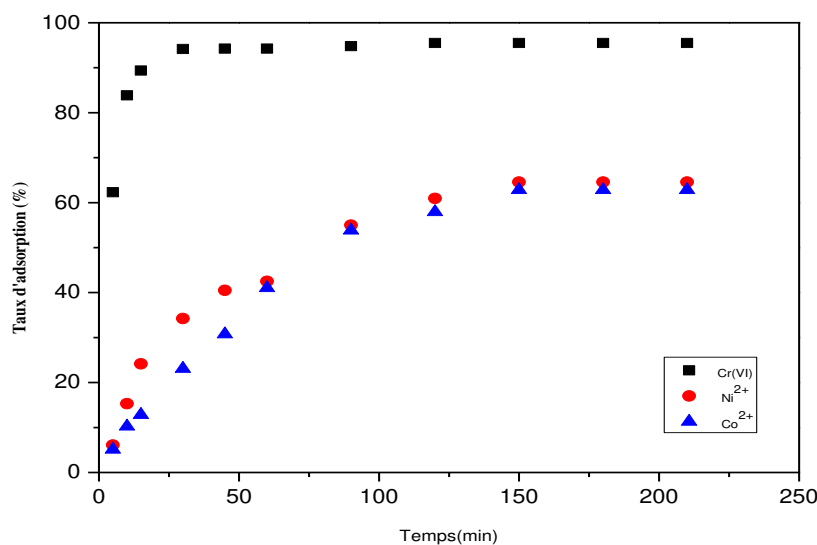


Figure V.15 : Influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa [$C_0 = 25$ mg/L, (S/L) = 6 g/L, $T = 25 \pm 2$ °C, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Co²⁺ et Ni²⁺) ~ 5]

L'analyse de ces résultats montre que la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ se déroule en deux phases pour la biomasse alfa. La première phase est rapide au début du processus dû à la grande disponibilité des sites actifs libres de la biomasse alfa et la deuxième phase devient de plus en plus lente tendant vers la saturation (palier d'équilibre). Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles aux ions métalliques d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant [184].

Les temps d'équilibre d'adsorption sont atteints à 30 min et 150 min respectivement pour les ions de Cr(VI), et les ions (Ni²⁺ et Co²⁺) et avec des taux d'adsorption respectifs de 95,5%, 64,59% et 62,82 % pour la biomasse alfa. Cette différence est due à la nature des interactions de chaque cation avec les groupements hydroxyles et carboxyles de l'alfa.

b) Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans l'adsorption des ions métalliques à la surface de l'adsorbant, car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats. De ce fait l'adsorption, évolue certainement avec le pH. Les résultats d'adsorption des ions de Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa en fonction de la variation du pH sont illustrés dans la figure V.16.

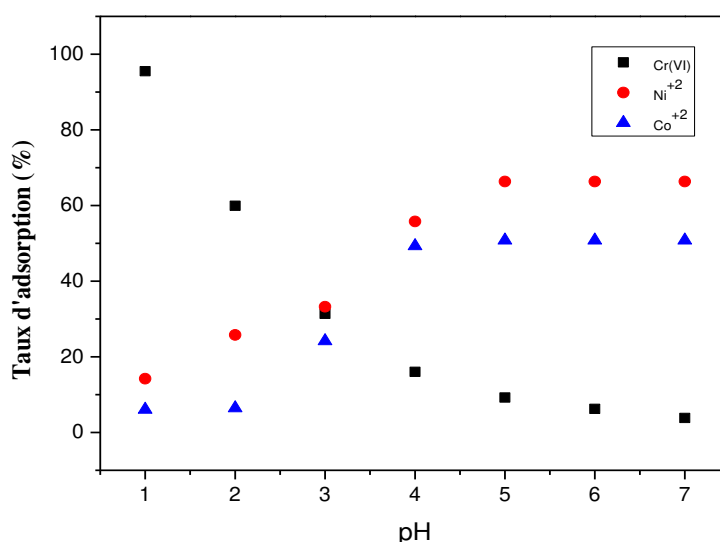


Figure V.16 : Effet du pH sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa [$C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $(S/L) = 6 \text{ g/L}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 120 \text{ min}$].

- Pour les ions de Cr(VI), on constate pour un pH très acide, l'adsorption est favorisée alors que des pH basiques la diminuent. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'à pH acide, les groupements fonctionnels tapissant la surface de la biomasse alfa (groupements carboxyles, lactones, phénols) subissent une protonation forte qui donne au matériau une charge positive globale. Selon le pH ou domaine de pH, on peut retrouver différentes formes ioniques de Cr (VI) (figure V.17). Par exemple à pH compris entre 1 et 6, les formes de Cr(VI) dominantes sont : hydrogène chromate (HCrO_4^-), dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), qui ont un caractère anionique alors que pour un $\text{pH} > 6$, on retrouve plutôt l'espèce chromate (CrO_4^{2-}) [179], à $\text{pH} < 1$, la forme dominante est H_2CrO_4 . Rappelons que l'adsorption d'ions chromate chargés négativement a été facilitée à pH faible ($< \text{pH}_{\text{pzc}}$) où la charge de surface est positive, favorisant ainsi l'attraction électrostatique de HCrO_4^- des ions (espèce prédominante). A pH basique, l'adsorption diminue par l'effet d'ions hydroxyle (OH^-) qui peuvent adsorber sur la surface de la biomasse alfa diminuant ainsi le nombre de sites accessibles au Cr(VI). La

surface devient de moins en moins protonée entraînant une répulsion entre les espèces anioniques de Cr(VI) et la surface de la biomasse alfa. La même tendance de l'effet du pH a été rapportée pour d'autres matériaux [152-179].

-Les résultats obtenus pour les ions de Nickel et Cobalt figure V.16 montrent que le taux d'adsorption des ions Ni^{+2} et Co^{+2} est maximum à $\text{pH}=5$. Au-delà de $\text{pH}=7$, l'adsorption des ions de Ni^{2+} et Co^{2+} n'a pas été étudiée en raison de sa précipitation.

L'augmentation de taux d'adsorption avec l'augmentation de pH peut être expliquée par le fait qu'à des faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction des ions de Cobalt et Nickel avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Donc la diminution du taux d'adsorption aux faibles valeurs de pH peut être due à la concentration élevée et la grande mobilité des ions H^+ qui sont préférentiellement adsorbés plus que les ions métalliques [180]. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de la biosorption. Dans la gamme de pH supérieur à 7.0, l'hydroxyde des ions de Cobalt et de Nickel insoluble $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ commence à précipiter dans la solution, ce qui rend l'étude du phénomène d'adsorption impossible dans les solutions.

Comme le pH est l'un des facteurs les plus importants influençant non seulement la dissociation des sites, mais également la chimie des solutions et la répartition des espèces métalliques, une étude des produits d'hydrolyse du chrome, cobalt et nickel en fonction du pH a été menée et rapportée dans la littérature (figure V.18- V.19) [181, 182], montrant que les espèces dominantes du cobalt et nickel dans la gamme 1–7 du pH sont Co^{2+} et Ni^{2+} . tandis que le cobalt et le nickel est sous forme $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ respectivement insoluble pour un pH au-dessus de 7.

À des valeurs du pH plus élevées, le faible nombre des ions H^+ et le grand nombre de ligands avec des charges négatifs, engendre une plus grande adsorption Des ions de Cobalt et Nickel. Par exemple, les groupes carboxyliques ($-\text{COOH}$) sont assez importants pour la rétention du métal par les matériaux biologiques [183].

Au pH supérieur à 5, les groupes carboxyliques ont des charges négatives d'où une plus grande attraction des ions métalliques chargés positivement est favorable

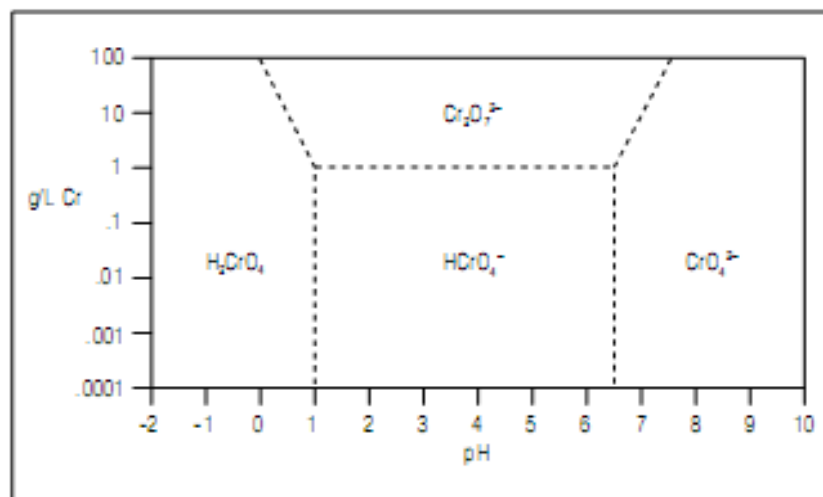


Figure V.17. Diagramme de la spéciation du Cr(VI) [179].

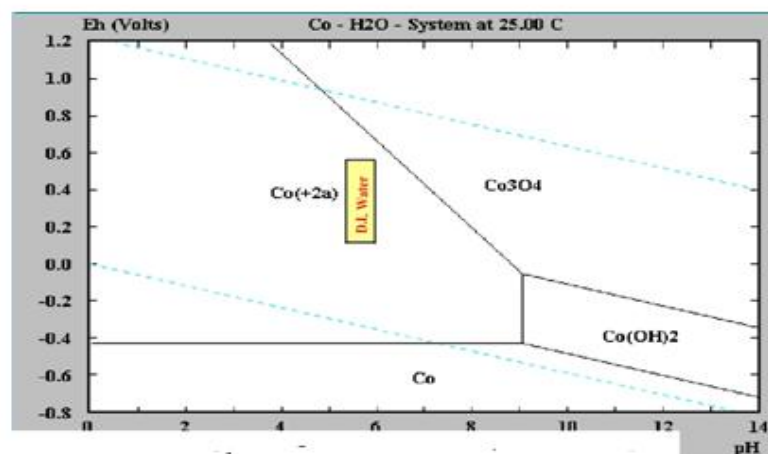


Figure V.18: Diagramme de la spéciation du Cobalt [181].

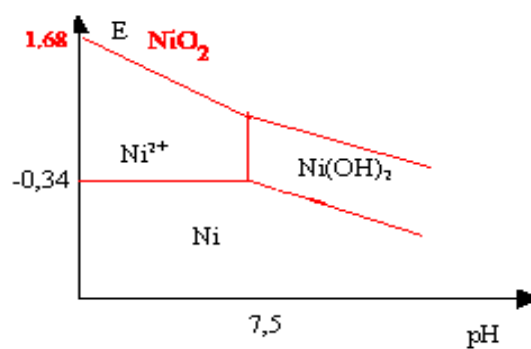


Figure V.19 : Diagramme de la spéciation du Nickel [182].

c) Effet du rapport solide/liquide

Afin d'examiner l'effet du rapport (S/L) sur l'adsorption des ions de Cr (VI), Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse nous avons fait varier ce rapport (S/L) de 1 à 6 g/L. Les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 = 25 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; pH (Cr (VI))~1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~5). La figure V.20 montre l'évolution du taux d'adsorption ainsi que la quantité adsorbée à l'équilibre des ions métalliques sur la biomasse.

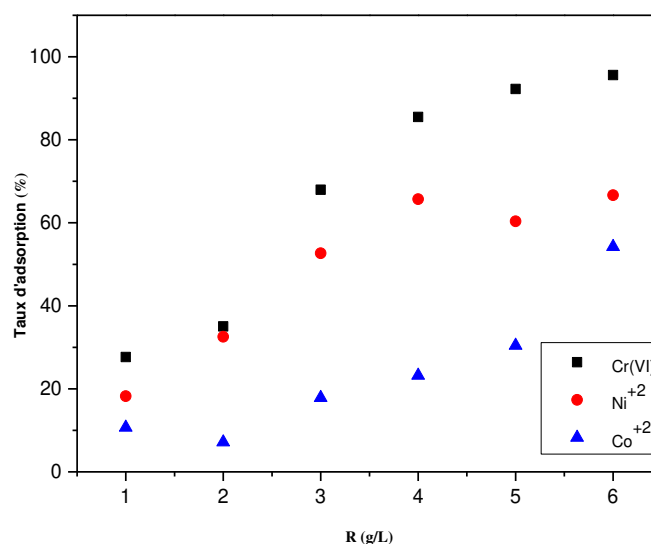


Figure V.20 : Effet du rapport (S/L) sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa [$C_0 = 25 \text{ mg/L}$, pH (Cr (VI)) = 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) = 5 et $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$].

D'après ces résultats, nous remarquons que l'augmentation du rapport (S/L) influe positivement sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} , adsorbée à l'équilibre. En effet, le taux d'adsorption augmente de 27,67 à 95,58% pour Cr (VI), de 18,18 à 66,66 % pour Ni^{2+} et de 10,91 à 54,22% pour Co^{2+} . L'augmentation du taux d'adsorption des ions métalliques en fonction de l'augmentation du rapport (S/L) est principalement due à la croissance du nombre de sites actifs disponibles à la surface de la biomasse alfa. Des résultats similaires ont été trouvés lors de l'adsorption des ions de Cr(VI) sur laine, l'adsorption de Co^{2+} sur les noyaux d'abricot [185] et l'adsorption de Ni^{2+} sur la bentonite [113].

d) Effet de la concentration initiale

Il est connu que la concentration du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption, elle peut limiter l'efficacité de décontamination. L'influence de la concentration

initiale en (C_0) a été étudiée par la mise en contact d'un rapport (S/L) de 6 g/L et au pH optimal en utilisant la gamme de concentration C_0 variant de 25 à 125 mg/L.

Les résultats de l'influence de ce paramètre sont présentés dans la figure V.21. Nous remarquons que le taux d'adsorption des ions sur la biomasse diminue avec l'augmentation de la concentration initiale des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} de (95,5 à 70,87%), de (63,55 à 33,2%) et de (62,3 à 22,38%) pour les ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} respectivement.

Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration C_0 des ions augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée donc la disponibilité de sites d'adsorption que ce soit pour le Cr(VI) ou le Ni^{2+} et Co^{2+} , fait que l'adsorption est proportionnelle à la concentration dans l'intervalle de concentration étudié. Ces résultats sont en accord avec les travaux obtenus dans la littérature [186-187].

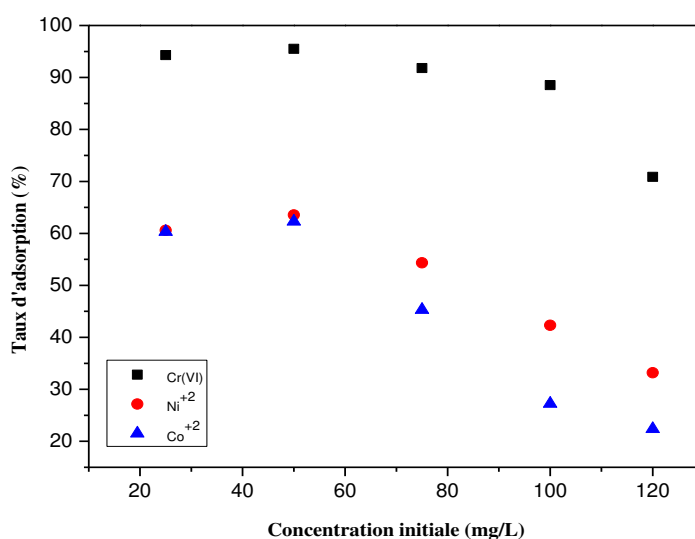


Figure V.21 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa [(S/L) = 6 g/L ; T = 25 ± 2 °C, pH (Cr (VI)) = 1, pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) = 5].

Cependant, pour le taux d'adsorption illustré dans la figure V.21 subit une diminution à partir de la concentration 50 ppm. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions métalliques peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement dû

au gradient de concentration est plus forte, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un taux faible.

e) Effet de la température

Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat [188-191].

Pour mieux comprendre le processus d'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa sous l'effet de la température, nous avons réalisé une série d'expériences à des températures comprises entre 25 et 50 °C en maintenant les autres paramètres constants : (C₀ = 25 mg/L, S/L = 6 g/L ; pH (Cr(VI)) = 1 et pH (Ni²⁺ et Co²⁺) = 5 et T = 25 ± 2 °C).

La figure V.22 représente l'effet de la température sur le taux d'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa est un processus exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Ce phénomène est en accord avec la loi d'Arrhenius [192], laisse supposer que la réaction d'adsorption est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. . En effet, lorsque la température de l'expérience augmente de 25 à 50 °C, le taux d'adsorption diminue de 95,5% à 41,5% pour les ions de Cr(VI) et 65,5% à 39,9% pour les ions de Nickel et 62,3% à 28,99% pour les ions de Cobalt, ce qui signifie que le processus d'adsorption est exothermique et s'accompagne donc d'une libération de chaleur comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption où les températures élevées provoquent un déplacement dans le sens inverse de l'équilibre d'adsorption et favorise dans ce cas la désorption, d'autre chercheurs suggère [192] que les températures élevées provoquent la modification de la composition chimique de la surface de l'adsorbant.

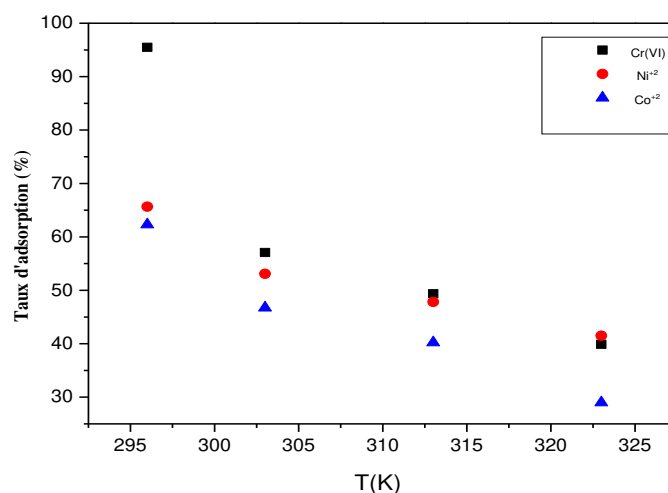


Figure V.22: Effet de la température sur le taux l'adsorption des ions Cr(VI) , Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa [$C_0 = 25$ mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Co²⁺ et Ni²⁺) ~ 5 et (S/L) = 6g/L]

V.2.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixe, la quantité des ions métalliques adsorbés à la concentration restante en phase aqueuse à l'état d'équilibre. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

V.2.4. Etude de l'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption, caractéristiques de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir, Freundlich et autres. Le coefficient de corrélation R^2 est le facteur à déterminer l'applicabilité du modèle mathématique, s'il s'approche de l'unité le modèle décrit bien les données expérimentales.

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'isotherme, elles sont obtenues par la représentation graphique de q_e en fonction de C_e (Figure V.23).

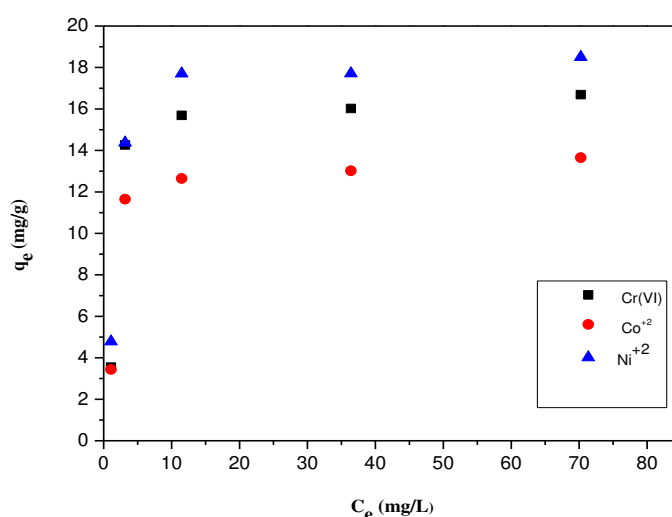


Figure V.23: Isotherme d'équilibre pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni²⁺et Co²⁺sur la biomasse alfa [C₀= 25 à 125 mg/L, pH (Cr(VI)) ~1 et pH (Co²⁺ et Ni²⁺) ~5, (S/L) = 6g/L et T = 25 ± 2 °C].

La figure V.23 présente l'isothermes de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺et Co²⁺sur la biomasse alfa. Cette représentation graphique indique que la quantité adsorbée des ions Cr(VI), Ni²⁺et Co²⁺sur la biomasse alfa augmente parallèlement aux concentrations d'équilibre. En utilisant la classification de Giles et al. [45], l'isotherme expérimentale obtenue suite à l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺et Co²⁺sur la biomasse alfa est un sous-groupe (I) de type (L). Ce type d'isotherme suggère une saturation progressive du solide jusqu'à la formation complète d'une seule couche d'adsorbat. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et celle de Temkin ont été utilisées pour expliquer les interactions chimiques et / ou physiques (ou les deux) entre l'adsorbat et l'adsorbant.

V.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, il a été testé trois modèles très appliqués en adsorption qui sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, qui sont les plus utilisés dans la description de fixation de différents ions métalliques. Pour déterminer le modèle le plus représentatif, nous avons tracé les transformations linéaires des trois modèles pour les différents cations utilisés.

a) Isotherme de Langmuir

La représentation graphique du modèle linéaire de Langmuir (Eq. II.4) est illustrée par la figure V.24. Elle permet l'obtention d'une droite de pente ($1/q_m$) et d'une ordonnée à l'origine de ($1/q_m b$).

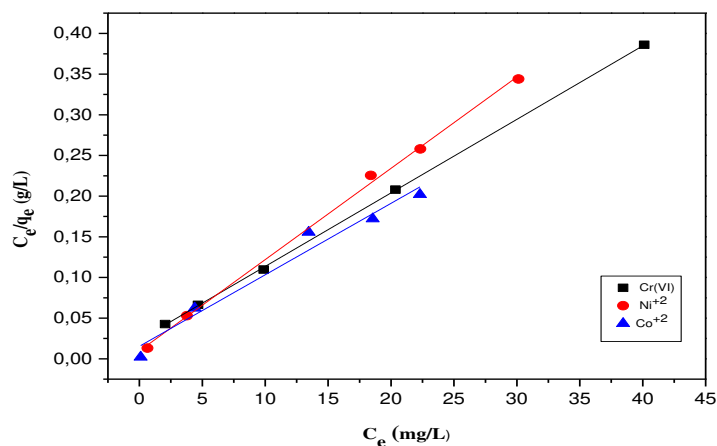


Figure V.24 : Isotherme de Langmuir d'adsorption des ions Cr(VI) Ni²⁺ et Co²⁺, sur la biomasse alfa [$C_o = 25$ à 120 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni²⁺ et Co²⁺) ~ 5 , (S/L) = 6 g/L et $T = 25 \pm 2$ °C].

A partir des droites de régression obtenues par la méthode des moindres carrés, nous calculons les valeurs b et q_m . Les constantes de Langmuir sont récapitulées dans le tableau V.1.

b) Isotherme de Freundlich

La représentation graphique du modèle linéaire de Freundlich (Eq. II.7) est illustrée par la figure V.25. Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ résultera après régression linéaire et donnera comme tangente ($1/n$) et comme ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les résultats obtenus des valeurs des constantes de Freundlich sont récapitulées dans le tableau V.6.

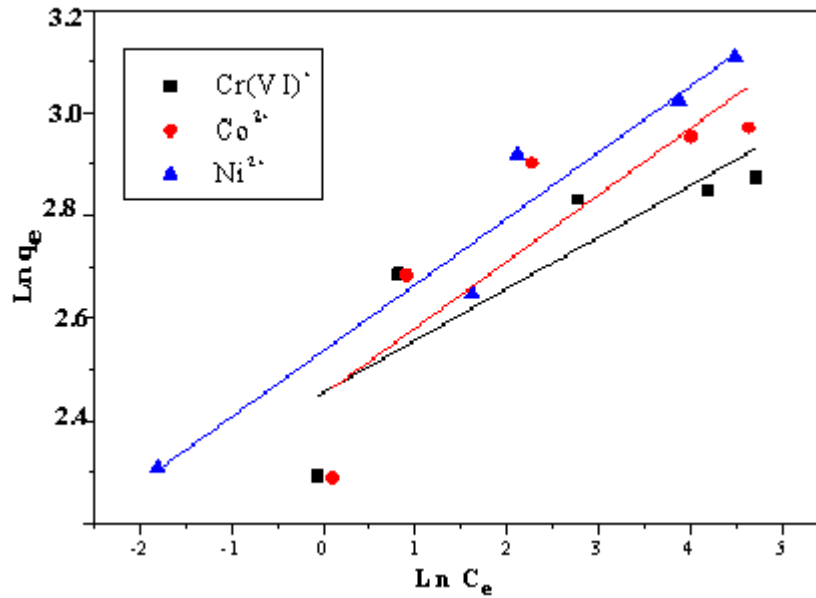


Figure V.25 : Isotherme de Freundlich d'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa $C_0 = 25$ à 120 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~ 5 , $(S/L) = 6$ g/L et $T = 25$ °C].

c) Isotherme de Temkin

La représentation graphique du modèle linéaire de Temkin (Eq. II.9) est illustrée par la figure V.26. Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet le calcul, à partir des droites de régression obtenues par la méthode des moindres carrés, les constantes de Temkin qui sont regroupées dans le tableau V.1.

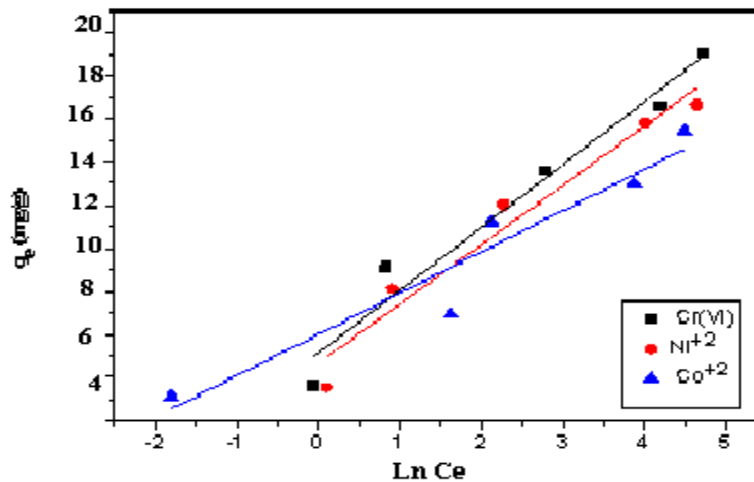


Figure V.26 : Isotherme de Temkin d'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa $[C_0 = 25$ à 120 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~ 5 , $(S/L) = 6$ g/L et $T = 25 \pm 2$ °C].

Tableau V.6 : Paramètres de Langmuir, Freundlich et de Temkin pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa [$C_0 = 25$ à 120 mg/L, pH (Cr(VI)) ~ 1 et pH (Ni^{2+} et Co^{2+}) ~ 5 , (S/L) = 6 g/L et $T = 25$ °C].

biomasse	Cation	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de Temkin		
		q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f	$1/n$	R^2	b_T (J/mol)	k_T (L/mg)	R^2
	Cr(VI)	18,51	1,54	0,9998	57,39	0,1	0,6583	262,38	473,56	0,9560
Alfa	Ni^{2+}	16,69	0,45	0,9979	57,39	0,129	0,6961	254,53	783,38	0,9473
	Co^{2+}	13,65	1,23	0,9581	62,17	0,128	0,9321	251,29	0,981	0,8986

Le tableau V.6, présente les valeurs des constantes des modèles de Langmuir, de Freundlich, et Temkin extrapolées à partir des équations de ces trois équations. En ajustant les points expérimentaux sur les trois modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2 , il apparaît que celui de Langmuir exprime le mieux le type d'adsorption sur la biomasse alfa ($R^2 = 0,999$). Ainsi, des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} pourraient être adsorbés sur une surface hétérogène où le maximum de la quantité adsorbée des cations de réactif est enregistré à $18,51$ mg/g. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption des ions métalliques par la biomasse brute suit l'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir indiqué par la figure V.24 donne une bonne représentation de l'isotherme de l'adsorption des ions métalliques par la biomasse brute, où la valeur du coefficient de corrélation R^2 est supérieure à $0,980$. Ces résultats indiquent une probable formation de la monocouche sur la surface de la biomasse.

Une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les concentrations faibles puis elle se stabilise aux concentrations élevées, jusqu'à une capacité appréciable d'adsorption de $18,51$ mg/g pour l'adsorbant brut. Ceci montre que l'adsorption était favorable, suite à la faible valeur de la constante d'équilibre b , et que l'adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m). Tous les sites actifs sont identiques, ils ne peuvent renfermer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions

entre les molécules adsorbées. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique par un matériau microporeux [192].

Cette différence entre les capacités d'adsorption des divers adsorbants est probablement liée à la taille des particules, au rayon ionique des ions métalliques et à la surface du support accessible au substrat.

Pour confirmer que le modèle de Langmuir s'adapte bien à nos résultats expérimentaux, nous avons calculé le facteur adimensionnel (R_L) selon l'équation (II.5). Les valeurs du facteur R_L à différentes concentrations initiales de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa sont présentées dans les tableaux V.7.

Tableau V.7 : facteur adimensionnel R_L de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} , sur la biomasse alfa

Facteur adimensionnel (R_L)			
C_o (mg/L)	Cr(VI)	Ni^{2+}	Co^{2+}
25	0,0253	0,0816	0,0314
50	0,0128	0,0425	0,016
75	0,0085	0,0287	0,0107
100	0,0064	0,0217	0,008
125	0,0051	0,0064	0,0064

Les valeurs de R_L pour l'adsorption des ions des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa est inférieure à 1, indiquent que le processus d'adsorption est favorable.

V.2.6. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} à différentes concentrations initiales et températures sur la biomasse Alfa sont représentées sur la figures V.27 et V.28.

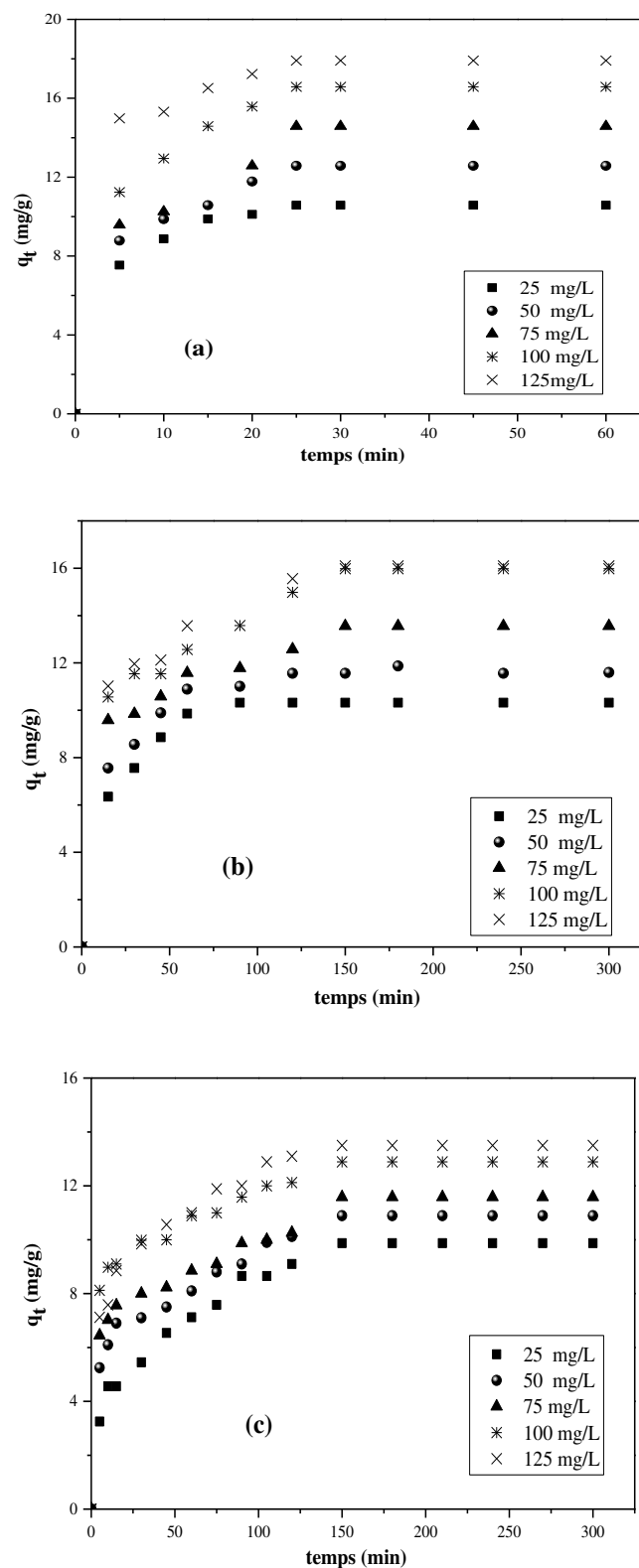


Figure V.27: Evolution de taux adsorbé des ions métalliques en fonction du temps à différentes concentrations initiales sur la biomasse: (a)Cr (VI), (b) Ni²⁺, (c) Co²⁺

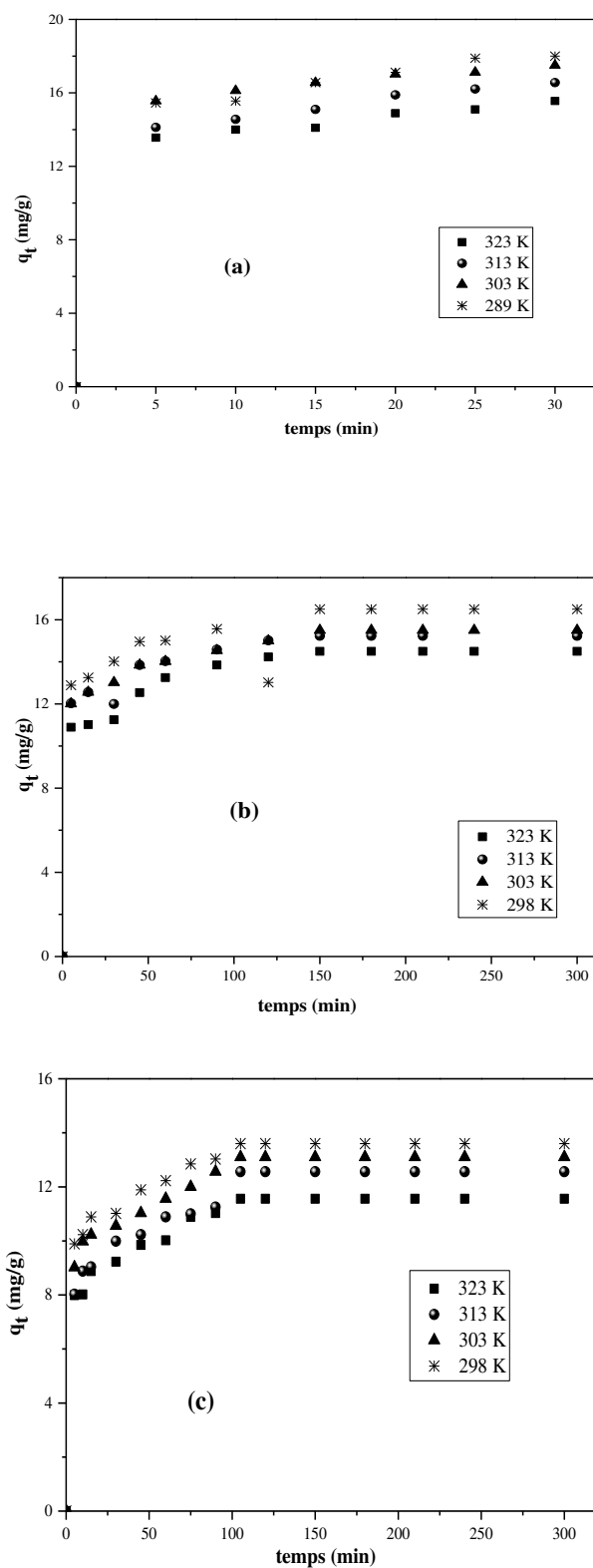


Figure V.28 : Evolution de taux adsorbé des ions métalliques en fonction du temps à différentes températures sur la biomasse : (a)Cr (VI), (5b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+}

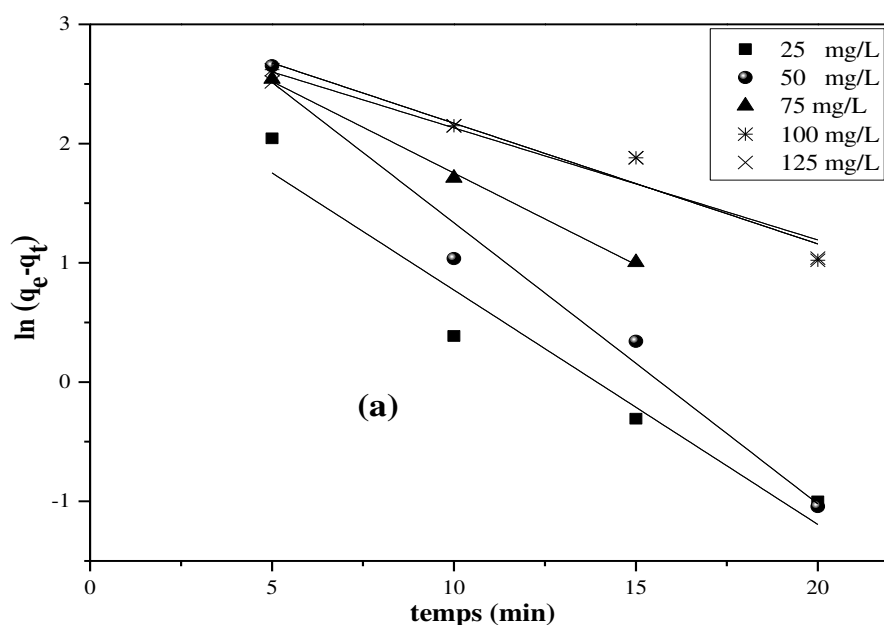
D'après les courbes des figures V.27 et V.28, nous constatons que les cinétiques d'adsorption des ions de Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa à différentes concentrations et à différentes températures se déroulent en deux phases :

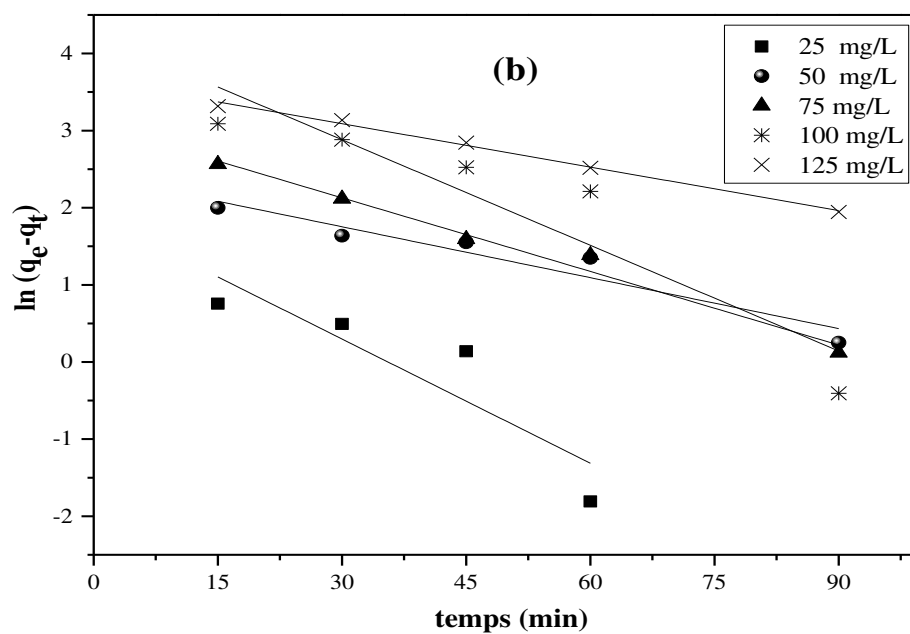
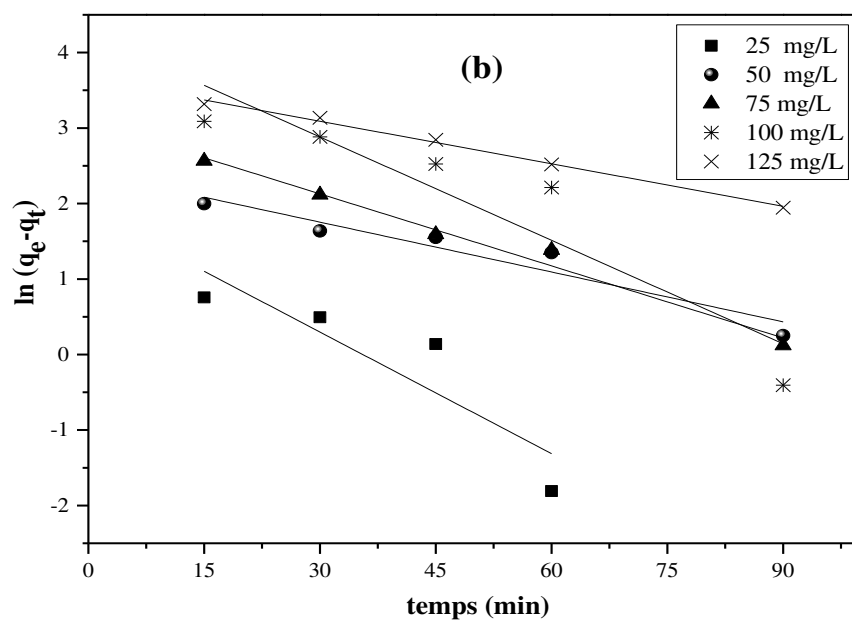
- Une première phase rapide : c'est une adsorption sur la surface extérieure de la biomasse.
- Une deuxième phase, beaucoup plus lente : c'est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur des pores de la biomasse [69].

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse des ions de Cr (VI), Ni²⁺ et Co²⁺ à la surface de la biomasse Alfa, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

V.2.7. Modèle du pseudo premier ordre

A partir de la représentation graphique de la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (Eq.III.7) illustrée sur les figures V.29 et V.30, nous pouvons déterminer K_1 et $q_e(\text{cal})$ à différentes concentrations initiales et à différentes températures étudiées.





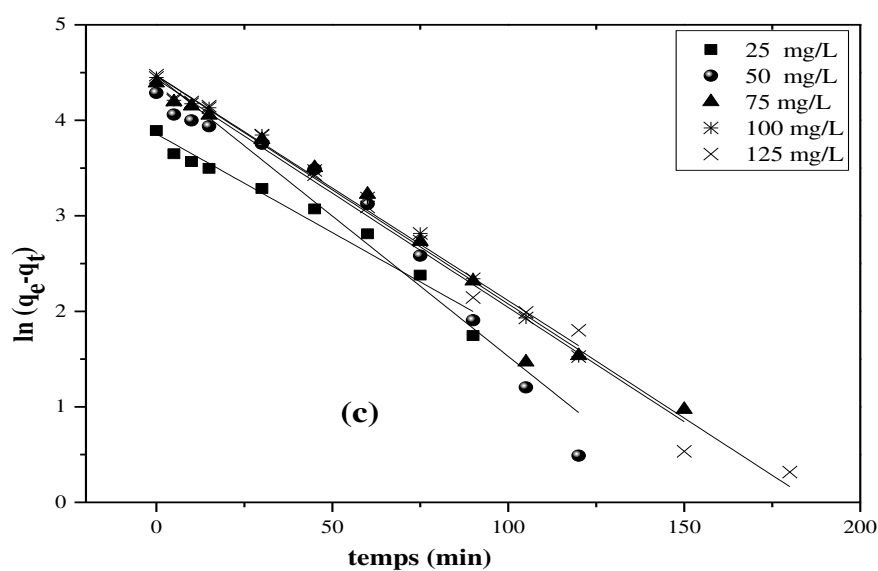
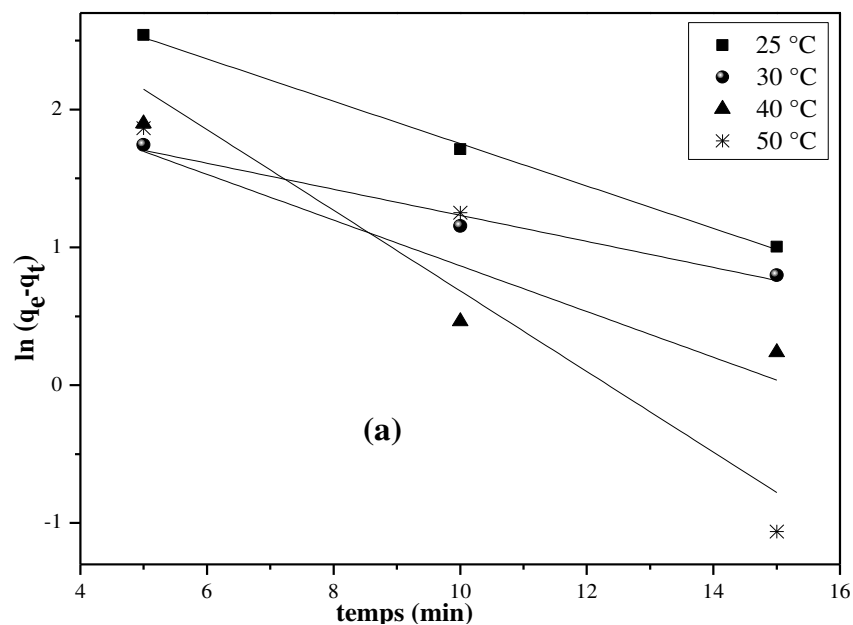


Figure V.29 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse à différentes concentrations : (a) Cr(VI) , (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .



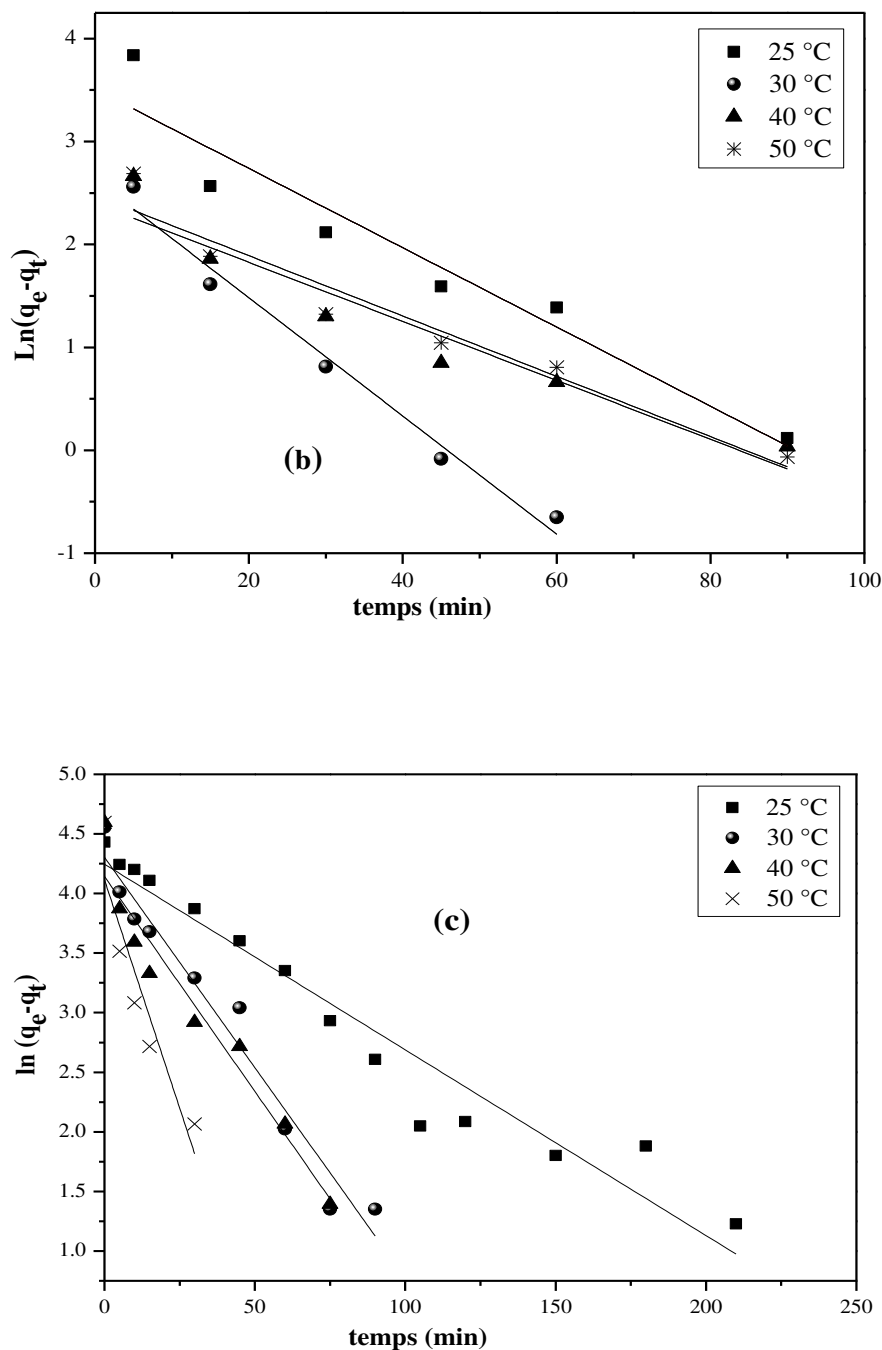
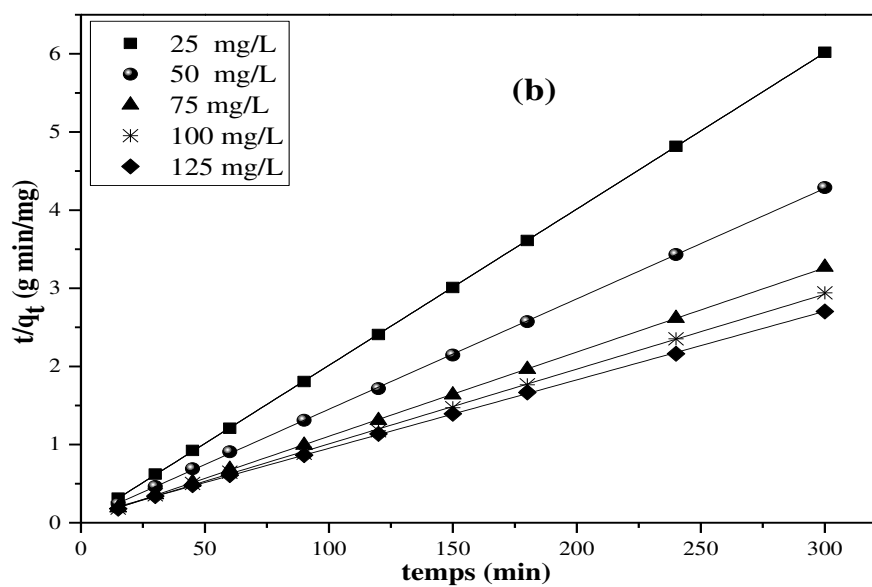
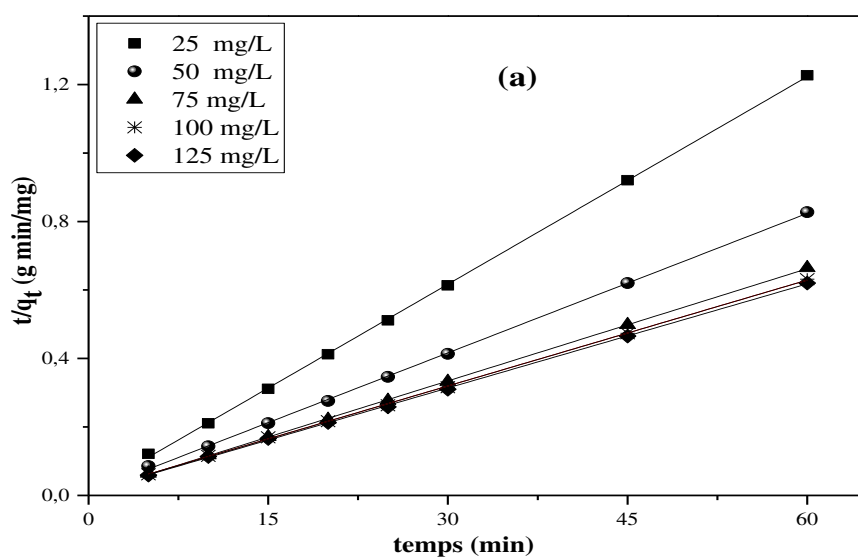


Figure V.30 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse alfa à différentes températures : a) Cr(VI) , (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .

a) Modèle du pseudo deuxième ordre

A partir de la représentation graphique de la variation de t/q_t en fonction du temps (Eq.III.8) illustrée sur les figures V.31 et V.32, nous pouvons déterminer K_2 et $q_e(\text{cal})$ à différentes concentrations initiales et différentes températures étudiées.



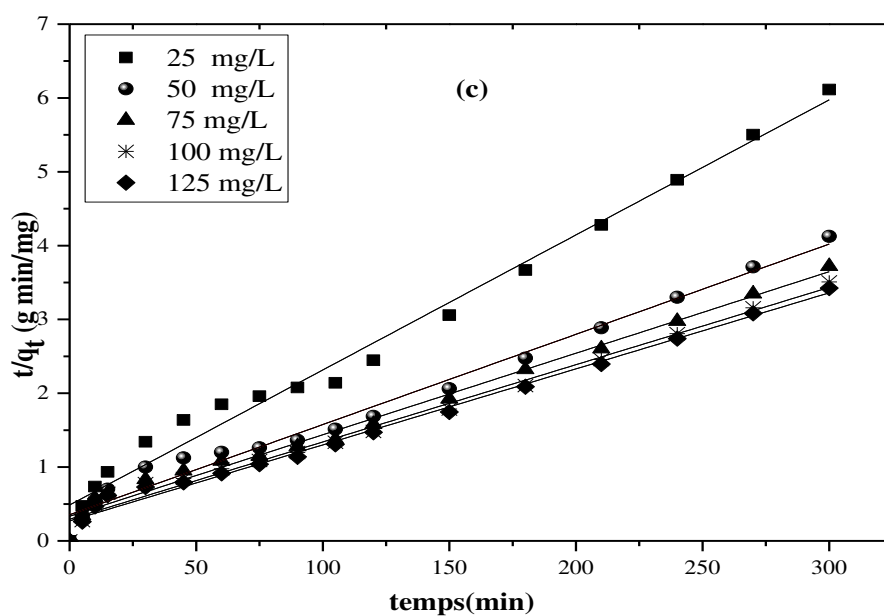
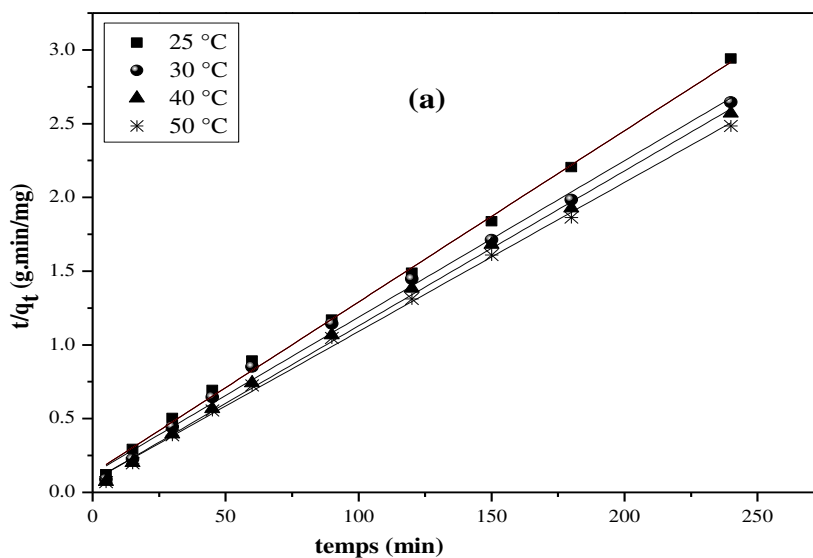


Figure V.31 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse à différentes concentrations :a) Cr(VI), (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .



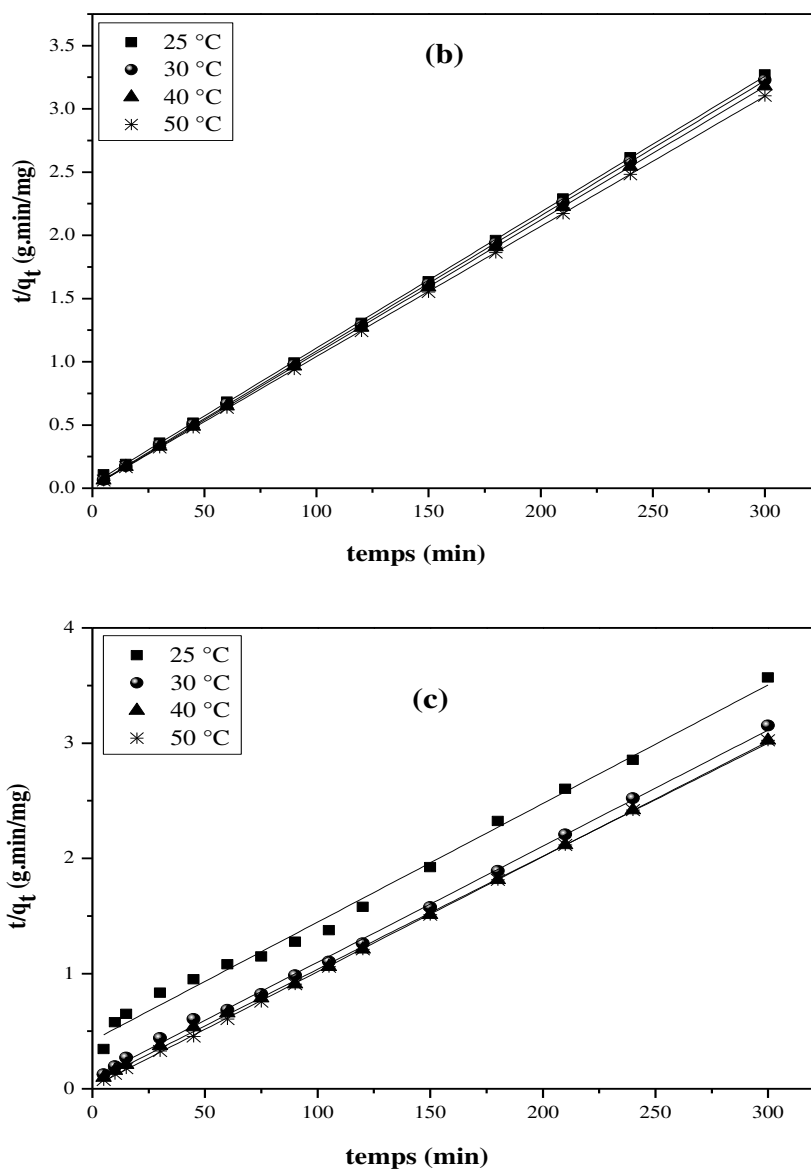


Figure V.32 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse à différentes températures : (a) Cr(VI), (b) Ni^{2+} , (c) Co^{2+} .

Le tableau V.8 regroupe les valeurs des constantes de vitesses k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), les quantités adsorbées expérimentales $q_e(\text{exp})$ et calculées $q_e(\text{cal})$ ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) correspondant aux deux modèles cinétiques pseudo premier et pseudo deuxième ordre pour la biomasse étudiée.

Tableau V.8 : Constantes de vitesses d'adsorption du pseudo premier et pseudo deuxième ordre et les valeurs de (R^2) l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa

		pseudo premier ordre					pseudo deuxième ordre			
		$q_e(\text{exp})$	$q_e(\text{cal})$	$k_1 \times 10^2$	écart	R^2	$q_e(\text{cal})$	écart	$k_2 \times 10^3$	R^2
		(mg/g)	(mg/g)	(min ⁻¹)			(mg/g)		(min ⁻¹)	
Cr(VI)	C₀ (mg/L)									
	25	10,58	6,33	5,68	4,25	0,6970	10,71	0,13	2,57	0,9998
	50	12,58	10,41	2,20	2,17	0,8964	11,70	0,88	1,04	0,9999
	75	14,58	9,98	1,58	4,6	0,9767	14,74	0,16	0,59	0,9999
	100	16,58	12,48	1,56	4,1	0,8138	15,40	1,18	0,44	0,9996
	125	17,91	10,69	1,32	7,22	0,9924	17,71	0,2	0,22	0,9998
	T (°C)									
	25	18	21,81	1,18	3,81	0,9767	17,28	0,72	1,05	0,9999
	30	17,51	13,90	1,74	3,61	0,9813	18,68	1,17	1,25	0,9999
	40	16,58	11,01	1,86	5,57	0,9195	16,28	0,3	1,91	0,9998
	50	15,56	11,90	1,93	3,66	0,9423	14,50	1,06	1,99	0,9997
Ni ²⁺	C₀ (mg/L)									
	25	10,32	12,26	1,26	1,94	0,9179	9,65	0,67	1,42	0,9998
	50	11,6	9,10	1,10	2,5	0,9695	11,56	0,04	1,35	0,9996
	75	13,56	10,98	1,98	2,58	0,9958	13,89	0,33	1,27	0,9998
	100	15,98	12,21	2,21	3,77	0,9232	14,23	1,75	1,11	0,9997
	125	16,12	11,45	1,45	4,67	0,8999	15,45	0,67	0,48	0,9997
	T (°C)									
	25	16,54	16,83	1,74	0,29	0,9958	16,89	0,35	1,70	0,9998
	30	15,53	14,82	1,65	0,71	0,9608	15,45	0,08	0,49	0,9994
	40	15,23	13,48	1,23	1,75	0,6977	15,88	0,65	1,73	0,9998
	50	14,52	12,93	1,12	1,59	0,7978	13,99	0,53	0,37	0,9999

Co ²⁺	C ₀ (mg/L)									
	25	9,87	10,78	1,78	0,91	0,9416	9,50	0,37	0,688	0,9847
	75	10,89	12,44	1,44	1,55	0,9453	9,47	1,49	0,422	0,9824
	50	11,58	10,47	1,47	1,11	0,9770	10,60	0,98	0,254	0,9928
	75	12,89	11,48	1,48	1,41	0,9901	12,60	0,29	0,373	0,9871
	100	13,52	11,25	1,25	2,27	0,9884	13,68	0,16	0,393	0,9889
	T (°C)									
	25	11,56	10,30	1,89	1,26	0,9770	11,88	0,32	0,25	0,9928
	30	12,56	11,50	1,50	1,06	0,9593	12,47	0,09	0,22	0,9994
	40	13,1	11,45	1,45	1,65	0,9372	12,89	0,21	0,14	0,9995
	50	6,45	4,11	0,20	2,34	0,8241	6,95	0,5	0,11	0,9998

D'après les résultats obtenus et indiqués sur les tableaux V.8, nous constatons que le modèle de pseudo deuxième ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption des différents ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa étudiée et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0,98$). De même, nous remarquons que les valeurs de q_e calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles obtenues expérimentalement ; ce qui justifié encore que les cinétiques d'adsorption des ions utilisés par la biomasse alfa utilisée est de pseudo second ordre.

Nous remarquons également une diminution de la constante de vitesse k_2 avec l'augmentation de la concentration initiale des ions métalliques (Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺), qui peut être expliqué par les interactions soluté-adsorbat, créant un encombrement stérique. Par ailleurs, nous observons aussi une diminution de la constante de vitesse k_2 en fonction de la température qui indiquerait une diminution des interactions entre les ions (Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺). Ces résultats confirment les résultats trouvés précédemment dans l'étude paramétrique donc la température a un effet négatif sur l'adsorption. Plusieurs études ont trouvés que les cinétiques d'adsorption des ions métalliques sur les biomasses naturelles obéissent à la cinétique du pseudo deuxième ordre [154-155].

La bonne adaptation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que la fixation des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa est en majeure partie imputable à la chimisorption impliquant des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette hypothèse a été décrite par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre [10,150 151]. En effet, Ho et McKay indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo deuxième ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels à la surface des adsorbants [194,195].

V.2.8. Modèles de diffusion

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse sur une phase solide suit généralement trois étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première étape représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide (diffusion externe). La deuxième concerne la diffusion intra particulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les ions métalliques. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière étape est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que le processus de diffusion est le plus susceptible de prédominer et constituer l'étape limitative qui contrôle l'adsorption.

Dans le but de sélectionner le ou les modèles les mieux adaptés aux mécanismes de diffusion intervenant dans l'adsorption des ions métalliques sur la biomasse utilisée, nous avons examiné les modèles de la diffusion externe et celui de la diffusion intra particulaire.

a) Diffusion externe

La figure V.33 montre la linéarisation de la courbe $\ln (C_i/C_o)$ en fonction du temps qui permet de calculer le coefficient de diffusion externe. Les valeurs des coefficients de diffusion externe d'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa sont regroupés dans le tableau V.9.

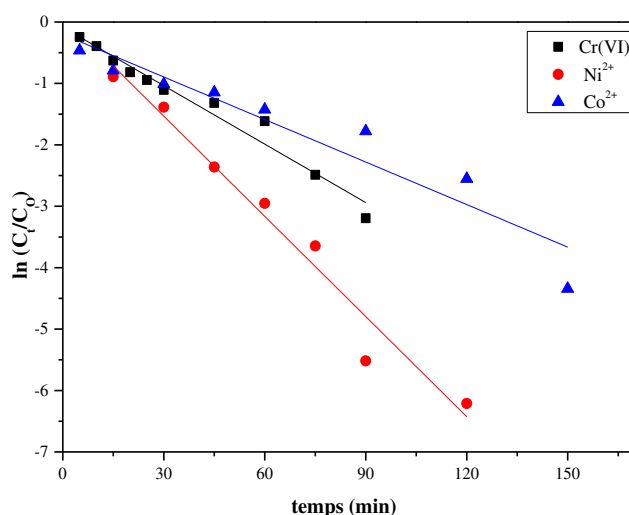


Figure V.33 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa [C₀= 25 mg/L, (S/L) = 6 g/L, T = 25 ± 2 °C, pH (Cr(VI)) ~1 et pH (Ni²⁺et Co²⁺) ~5.

Tableau V.9 : Les coefficients de transfert de matière et les coefficients de corrélation (R²) de l'adsorption des ions Cr(VI) Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa

Cation	Biomasse (alfa)	
	$k_r \times 10^{-4}$ (cm/s)	R ²
Cr(VI)	0,9301	0,9617
Ni ²⁺	0,2901	0,8917
Co ²⁺	0,4820	0,9611

D'après l'ensemble de ces résultats, nous constatons que les coefficients de corrélation (R²) obtenus sont relativement faibles pour les ions Cr(VI) , Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa. Nous remarquons également que les tracés de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps ne passent pas par l'origine ce qui montre que la diffusion externe n'est pas l'étape limitante de l'adsorption

b) Diffusion intra particulaire

1) Constante de vitesse de la diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion de Weber et Morris a été appliqué pour la détermination des constantes de vitesse de diffusion intra particulaire. La description des résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption par ce modèle est présentée sur les figures V.34

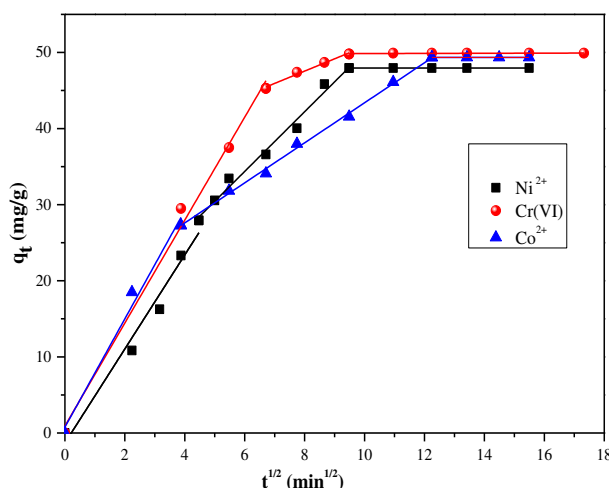


Figure V.34 : Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa [C₀=25 mg/L, (S/L) = 6 g/L, T = 25 ± 2 °C, pH (Cr(VI)) ~1 et pH (Ni²⁺ et Co²⁺) ~5.

D'après la figure V.34 la modélisation de la diffusion intra particulaire caractérisée par la relation de Weber et Morris entre la quantité adsorbée (q_t) et le temps (t) présente une multi linéarité, montrant une évolution dans le processus d'adsorption. En effet, la première étape, très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par diffusion externe. Alors que la deuxième étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intra particulaire. La troisième étape caractérisée par un palier correspond à l'établissement d'un état d'équilibre [196]. Les valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra particulaire pour l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur les Biomasse Alfa sont regroupés dans le tableau V.10.

Tableau V.10 : Valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra particulaire et des coefficients de corrélation (R^2) pour l'adsorption des ions Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa

	Biomasse Alfa	
Cation	k_{int} (mg/gmin^{0,5})	R^2
Cr(VI)	3,6148	0,9834
Ni^{2+}	2,6298	0,9923
Co^{2+}	1,9219	0,9851

D'après les résultats illustrés dans le tableau V.5, il est important de noter que la constante de vitesse de diffusion intra particulaire des ions de Cr(VI) est plus grande que celle des autres ions pour la biomasse étudiée.

2) Coefficient de diffusion intra particulaire

L'application de la relation (II.22) aux résultats expérimentaux permet de déterminer le coefficient de diffusion intra particulaire à partir des droites $-\ln [1-(q_t/q_e)^2]$ en fonction du temps (figure V.35).

Le tableau V.11 rassemble les valeurs des coefficients de corrélation et les valeurs des coefficients de diffusion intra particulaire de l'adsorption des Cr(VI) Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse Alfa.

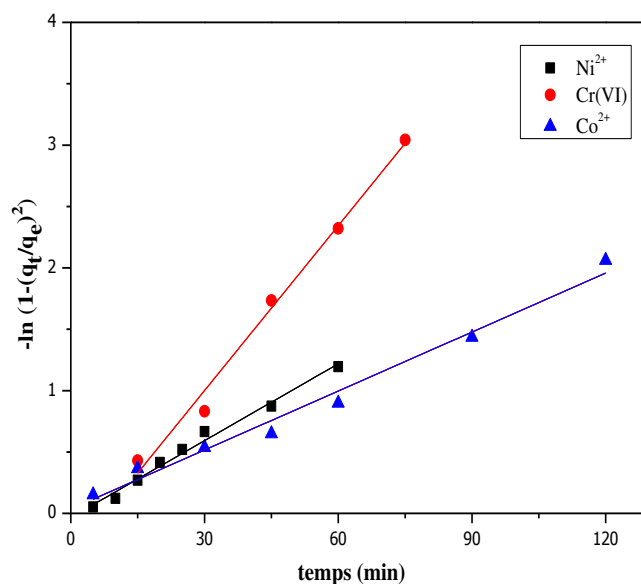


Figure V.35 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption des Cr(VI) Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa [C₀= 25 mg/L, (S/L) = 6g/L, T = 25 ± 2 °C, pH (Cr(VI)) ~1 et pH (Ni²⁺et Co²⁺) ~5.

Tableau V.11 : Les coefficients de diffusion intra particulaire et les coefficients de corrélation de l'adsorption des ions Cr(VI), Co²⁺ et Ni²⁺ sur la biomasse alfa.

Biomasse alfa		
Cation	D _i ×10 ¹¹ (cm ² /s)	R ²
Cr(VI)	0,4729	0,9872
Ni ²⁺	0,1692	0,9804
Co ²⁺	0,2205	0,9864

D'après les résultats obtenus (tableaux V.11), nous remarquons que les coefficients de diffusion intra particulaire sont inférieurs à ceux des coefficients de diffusion externe (tableau V.10). Par conséquent, on peut conclure que la cinétique d'adsorption est contrôlée principalement par la diffusion intra particulaire

V.2.9. Etude thermodynamique du processus d'adsorption**V.2.9.1. Etude thermodynamique**

Afin d'identifier la nature de processus de la biosorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la surface de tiges (endothermique ou exothermique et spontanée), il est nécessaire de déterminer les différents paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ΔG° (J. Mol⁻¹), la variation d'entropie ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) et de l'enthalpie d'adsorption ΔH° (kJ.mol⁻¹).

Le coefficient de distribution d'adsorption (K_d) est donné par l'équation (VI.1) [3,4]:

$$K_d = \frac{(C_o - C_e) V}{C_e m} \quad (\text{VI.1})$$

La variation de l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) peut être obtenue à partir de la pente et l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ (Figure V.22).

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (\text{VI.2})$$

L'enthalpie libre de Gibbs d'adsorption est calculée par l'équation suivante [197]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{VI.3})$$

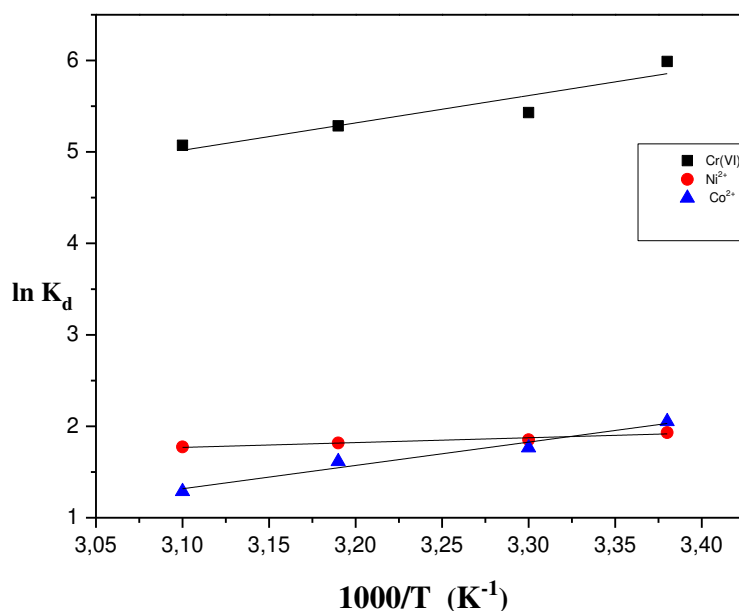


Figure V.36 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$

Tableau V.12 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ par la biomasse alfa.

biomasse	Cations	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)	ΔG° (kJ/mol)			
				298 K	303 K	313 K	323 K
alfa	Cr(VI)	-24,692	-34,237	-14,558	-14,318	-13,970	-13,638
	Ni ²⁺	-4,240	-1,534	-4,702	-4,614	-4,529	-4,445
	Co ²⁺	-5,521	-2,665	-4,992	-4,571	-4,044	-3,517

Les valeurs négatives de l'enthalpie indiquent que la réaction d'adsorption est exothermique et vu leurs grandeurs on peut admettre que la réaction est de nature physique. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (tableau V.12) démontrent la spontanéité du processus d'adsorption des ions métalliques par notre biomasse, sauf que cette spontanéité diminue avec l'augmentation de la température, où l'adsorption des ions métalliques sur nos

adsorbants est favorable à la température ambiante. Quant aux valeurs négatives des entropies, ceci indique que le désordre des molécules augmente en phase aqueuse plutôt qu'à l'interface solide/liquide.

Aux alentours de la température ambiante, l'ordre de distribution des ions métalliques sur nos adsorbants augmente, le rapprochement des molécules de la phase solide à travers les canaux des fibres, crée donc une distribution plus organisée. La diminution de coefficient de distribution suivant l'augmentation de la température conduit semblablement à la réduction de l'affinité de soluté pour l'adsorbant.

V.2.9.2. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est un critère de distinction entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique qui est calculée à partir de la loi d'Arrhenius [234] :

$$k_2 = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{VI.4})$$

Où :

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

A_0 : Facteur de fréquence ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

E_a : Energie d'activation de la réaction (kJ/mol).

T : Température de la solution (K).

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

En traçant ($\ln k_2$) en fonction de ($1/T$) (figure V.37), on détermine l'énergie d'activation (E_a). Les énergies d'activations de l'adsorption des ions Cr(VI) , Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa sont regroupés dans tableau V.13.

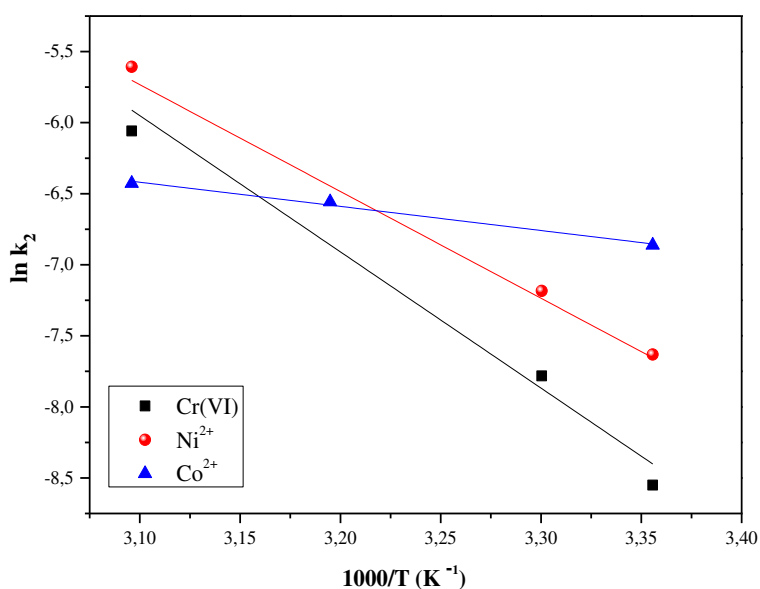


Figure V.37 : Courbes caractéristiques d'Arrhenius pour l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse Alfa

Tableau V.13 : Les énergies d'activation de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa

Biomasse	Cation	E _a (kJ/mol)	R ²
Alfa	Cr(VI)	72,69	0,9624
	Ni ²⁺	62,47	0,9719
	Co ²⁺	14,11	0,9834

D'après les résultats présentés dans le tableau V.13, nous remarquons que les valeurs d'énergie d'activation obtenues lors de cette étude pour l'adsorption des ions de Cr(VI) et Ni²⁺ sur la biomasse alfa est supérieures à 40 kJ/mol, montrent que le processus d'adsorption est de nature chimique. En revanche, la valeur d'énergie d'activation obtenue pour l'adsorption des ions de Co²⁺ est inférieure à 40 kJ/mol, montrent que le processus d'adsorption est de nature physique [224].

V.2.10. Conclusion

D'après l'étude de l'élimination des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ par le procédé d'adsorption sur la biomasse alfa, nous pouvons faire les conclusions suivantes :

Le rendement de l'adsorption semble également être fortement influencé par certains paramètres tels que le pH, la température, le rapport solide/liquide et la concentration initiale de l'ion métallique. En effet, les résultats obtenus ont montré qu'à des faibles pH, le rendement d'élimination est relativement fort pour les ions de Cr(VI), par contre il est relativement faible pour les ions Ni²⁺ et Co²⁺. Ceci s'expliquerait par une compétition, sur les sites d'adsorbant, entre l'ion métallique et l'ion H⁺ ainsi que les fonctions de la surface de la biomasse qui jouent un rôle très important dans le processus. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est égale à 1 pour Cr(VI), et 5 pour les ions Ni²⁺ et Co²⁺.

Les expériences d'adsorption effectuées en mode batch ont montré que la biomasse alfa est un adsorbant efficace pour l'élimination de ces ions métalliques. Les taux d'adsorption obtenus sont : de 95,5% (Cr(VI)), 64,59% (Ni²⁺) et 62,82% (Co²⁺).

Les données expérimentales de l'étude de l'isotherme d'adsorption sont représentées très correctement par le modèle de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation très proche de l'unité. La capacité d'adsorption maximale déduite à partir de l'isotherme de Langmuir varie du 13,65 à 18,51mg/g pour les différents ions métalliques.

La modélisation des données expérimentales relatives aux cinétiques a montré que le modèle de pseudo second ordre décrit d'une façon satisfaisante l'adsorption des trois ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa.

L'étude des mécanismes diffusionnels de l'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa a montré que la diffusion intra particulaire est l'étape limitante du processus.

Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° , liés au processus d'adsorption des ions Cr(VI), Ni²⁺ et Co²⁺ sur la biomasse alfa ont montré que le processus est exothermique et spontané.

**Etude comparative de l'adsorption
du Cr (VI) sur l'alfa, l'argile brute et
l'argile traitée**

V.3. Etude comparative de l'adsorption du Cr(VI) sur l'alfa, l'argile brute et l'argile traitée

V.3.1. Introduction :

Dans ce volet, nous nous sommes proposés d'utiliser l'argile à son état naturel, modifié avec un traitement chimique, et la biomasse alfa pour suivre leurs comportements et faire une comparaison vis à vis de l'adsorption des ions métalliques Cr(VI) en solutions aqueuses, le choix de chrome par rapport aux autres (Nickel et Cobalt), est basé sur la quantité maximal adsorbée selon le modèle de Langmuir, ($q_{\max} = 18,51$ pour le Chrome ; $q_{\max} = 16,59$ pour le Nickel et $q_{\max} = 13,65$ pour le Cobalt) et d'étudier les influences des différents paramètres tels que: la concentration initiale en métal, le pH de la solution, la température et le temps de contact avec les supports argileux et végétaux, dans le but d'évaluer leurs capacités d'adsorption respectives et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

V.3.2. Etude paramétrique

a) Effet du temps de contact

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernant la cinétique de fixation de temps courts [199], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [200].

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des isothermes d'adsorption. Nous étudions ce paramètre dans le cas de la rétention du Chrome par la biomasse alfa, l'argile brute et traitée, la figure V.24 représente l'étude de l'effet du temps de contact sur les trois adsorbants utilisés.

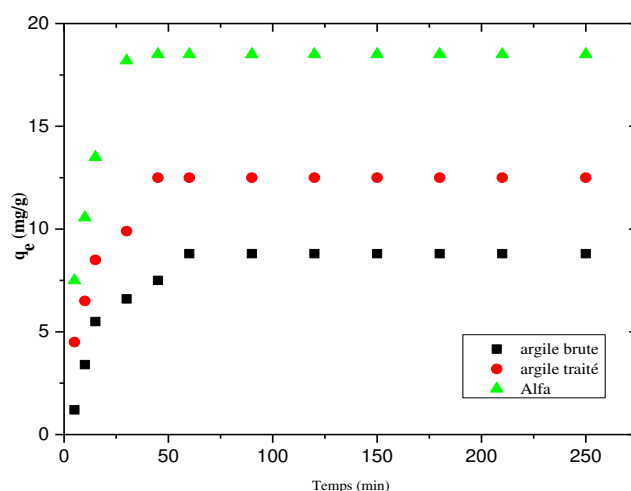


Figure V.38 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des adsorbants (alfa, argile brute et traitée) pour le Cr(VI) [$C_0 = 25$ mg/L, $(S/L) = 6$ g/L, $T = 25 \pm 2$ °C].

D'après la figure V.38, nous constatons que le Chrome présente une bonne affinité pour les trois adsorbants. La forme des courbes représentées est typique des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative. Nous pouvons voir que l'adsorption de Cr (VI) à eu lieu très rapidement à partir du début de l'expérience et l'équilibre est atteint d'une façon rapide pour la biomasse alfa (30 minutes), dans le cas du l'argile traitée (45minutes) et l'argile brute (60 minutes) ; au-delà il n'y avait presque pas de nouvelle augmentation de l'adsorption. Ainsi la biomasse alfa présente une capacité d'adsorption du Chrome plus importante ($q_e = 18.51$ mg/g) que l'argile traitée ($q_e = 12,54$ mg/g), cette dernière est aussi plus importante que celle du l'argile brute ($q_e = 8,8$ mg/g). La capacité d'adsorption du l'argile brute qui est plus petite à celle du l'argile traitée est due probablement aux nombres plus important des sites actifs sur l'argile traitée.

Alors, la capacité d'adsorption des ions de Cr(VI) sur la biomasse alfa présente des taux élevés et cela est dû probablement aux groupements fonctionnels qui sont présents à la surface d'interaction.

b) Effet du pH sur l'adsorption

Puisque le pH agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations, il influence alors de manière considérable à l'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux et végétaux. Ainsi, les études de l'adsorption du Cr (VI) sur la biomasse alfa, argile brute et traitée sont effectuées pour différentes valeurs de pH. Nous introduisons des solutions de Cr(VI) de concentration de 25 mg/L, à température ambiante auxquelles nous ajoutons une même masse d'adsorbant $R(S/l) = 6$. Cette étude a pour but d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté au début d'expérience par un pH-mètre, avec de l'hydroxyde de sodium NaOH (0.1) M ou de l'acide HCl (0.1) M.

Comme la précipitation de Cr(VI) se produit à un $pH \geq 7$ [201], nous avons choisis de travailler dans la gamme de pH de 1- 7. La variation de la capacité d'adsorption des ions Cr(VI) avec le pH pour les trois adsorbants est illustrée à la figure V.39.

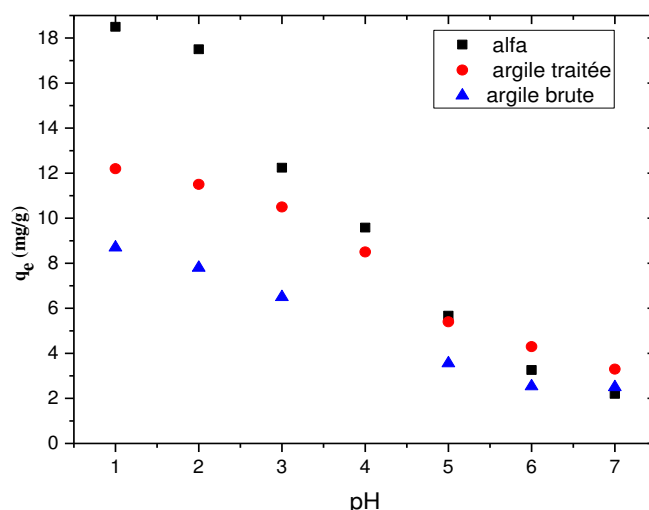


Figure V.39 : Effet de pH sur la capacité d'adsorption de Cr(VI) Par les adsorbants alfa, argile brute et traitée). [$C_0 = 25$ mg/L, $(S/L) = 6$ g/L, $T = 25 \pm 2$ °C et $t = 120$ min].

L'adsorption atteint son maximum à $pH=1$, la quantité adsorbée est de (18,51 mg/g) pour l'alfa, (12,58 mg/g), pour l'argile traitée et (8,3 mg/g) pour l'argile brute. A bas pH, la concentration des protons est élevée et les charges négatives à la surface des pores des

adsorbants se neutralisent et de nouveaux sites seront développés avec des charges positives [123]. Selon batista et al. [178], Cr (VI) en solution existe sous différentes formes ioniques : chromate (CrO_4^{2-}), dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hydrogène chromate (HCrO_4^-) ou acide chromique (H_2CrO_4). Les ions HCrO_4^- prédominent en solution par rapport à celles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dans le domaine de pH (1-7) et sont de plus petite taille. Par conséquent, les ions monovalents HCrO_4^- s'adsorbent plus facilement et en plus grande quantité à la surface des pores que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ces résultats sont en accord avec beaucoup de travaux dans la littérature.

Pour les $\text{pH} > 1$, on peut l'expliquer par l'abondance des ions OH^- dans la solution, ces ions causent une difficulté de diffusion des ions dichromate, et que ces adsorbants portent des charges négatives, donc il y'aura une répulsion entre les adsorbants et l'anion OH^- [202-203].

Pour le mécanisme de biosorption des ions Cr(VI), quatre modèles ont été suggérés : Adsorption anionique du Cr(VI), adsorption couplée à la réduction, adsorption anionique et cationique, réduction et adsorption anionique. Tous ces modèles dépendent du pH de la solution. Le premier modèle (adsorption anionique) est basé sur l'adsorption des anions (chromate et dichromate) sur la surface de biosorbant chargée positivement (pH acide). Cette suggestion est en accord avec les résultats obtenus aux pH acides et basiques des solutions aqueuses de Cr(VI). Le second mécanisme pouvant prendre place sur la surface des adsorbants pour adsorber le Cr (VI) de la solution est la réduction d'adsorption-couplé. Selon ce mécanisme le Cr(VI) est complètement réduit en Cr(III) en milieu acide par les groupements fonctionnels à la surface du l'adsorbant. Selon l'origine et les caractéristiques de ces adsorbants une partie de Cr(III) sera adsorbée à la surface et une autre libérée en solution. Le troisième mécanisme est presque similaire au second, sauf que, seulement une partie de Cr(VI) est réduite. Le chrome trivalent obtenu (cationique) et le reste du chrome hexavalent (anionique) sont adsorbés à la surface des matériaux. Dans ce cas, le pH de la solution affecte à la fois l'adsorption et la réduction des espèces de chrome. Le quatrième mécanisme proposé est basé sur la réduction du Cr(VI) en Cr(III) par l'adsorbant tel que le Cr(VI) est adsorbé tandis que le Cr(III) reste en solution.

La désorption du Cr(III) de la surface du l'adsorbant est due à la répulsion entre le Cr(III) et la charge de surface positive, protonée en milieu acide [204-205]

c) Effet de la concentration initiale en Cr(VI)

L'effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur la capacité d'adsorption des trois types des adsorbants a été étudiée en faisant varier la concentration initiale de Cr (VI) de 25 à 50 mg / L. Une augmentation de concentration en Cr(VI) accélère la diffusion des ions Cr(VI) de la solution vers la surface adsorbante du fait de l'augmentation de la force du gradient de concentration.

D'après la figure V.40, nous remarquons que le taux de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition d'un palier indiquant la saturation des supports argileux. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de ces supports [206]

Dans le cas de la biomasse alfa, nous observons un infléchissement de la courbe sans pour autant atteindre de palier indiquant que la saturation n'a pas encore eu lieu, mais elle est proche.

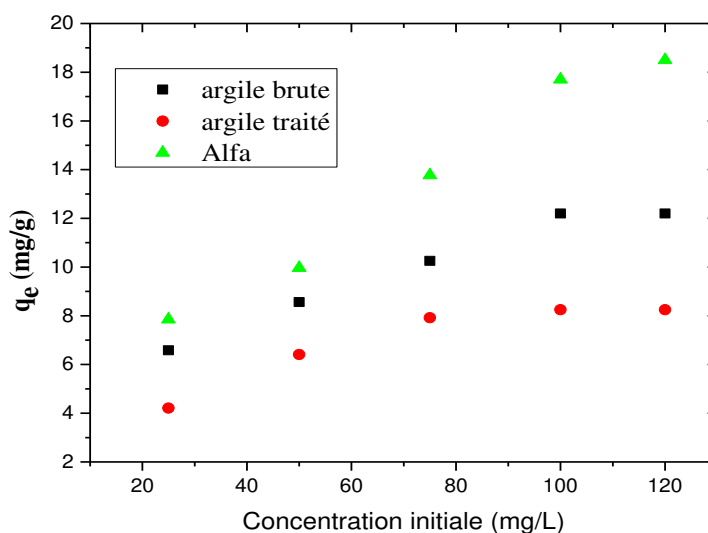


Figure V.40 : effet de la concentration initial sur la capacité adsorbée par les adsorbants (alfa, argile brute et traitée). [$C_0 = 25$ mg/L, $(S/L) = 6$ g/L, $T = 25 \pm 2$ °C et $t = 120$ min].

La figure (V.40) montre que toute augmentation de la concentration initiale du polluant provoque une élévation sensible dans la capacité d'adsorption de 7,85 mg /g pour $C_0 = 25$ mg/l jusqu'à 18,51 mg /g pour $C_0 = 125$ mg/l pour l'alfa, 6,58 mg /g pour $C_0 = 25$ mg/l jusqu'à 12,20 mg /g pour $C_0 = 120$ mg/l pour l'argile traitée et 4,21 mg /g pour $C_0 = 25$ mg/l jusqu'à 8,25 mg /g pour $C_0 = 120$ mg/l pour l'argile brute

d) Effet du rapport S/L :

Le but de cette étude est de déterminer la quantité de l'adsorbant nécessaire pour fixer le maximum du chrome VI sur les trois adsorbats naturels. Nous avons étudié l'influence de ce paramètre (S/l) varie de 1 à 6 pour les trois adsorbants, à la température ambiante, pH de la solution égal à 1 pour les adsorbants et un temps d'agitation de 3h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.41.

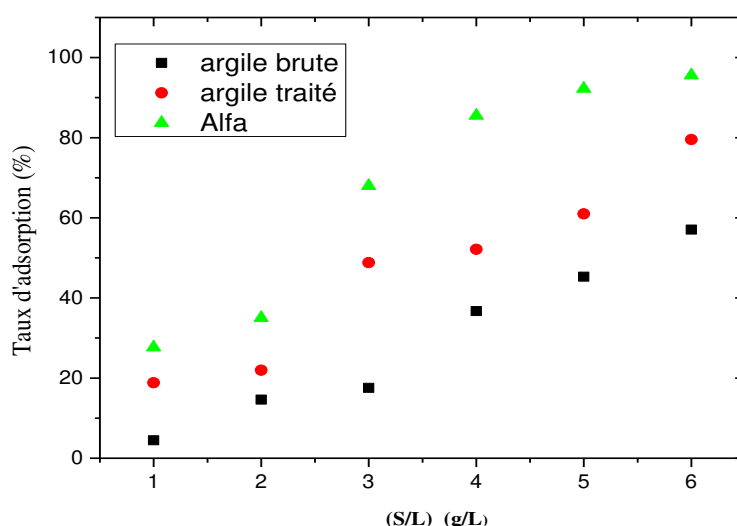


Figure V.41 : variation du taux d'adsorption en fonction du rapport S/L des adsorbants Alfa, argile brute et argile traité [$C_0 = 25$ mg/L, (S/L) = 6 g/L, $T = 25 \pm 2$ °C et $t = 120$ min].

Nous remarquons qu'aux faibles rapports S/L (1, 2 et 3 g/l), le taux de fixation est faible par rapport à ceux obtenus pour des rapports de 4 et 5 et 6 et Les résultats obtenus montrent que la variation de taux de fixation augmente avec l'augmentation du rapport S/L, cela peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'adsorption et le nombre de sites actifs de l'adsorbant lorsque la masse de solide augmente [6].

D'après la figure V.41, nous remarquons que l'augmentation du rapport (S/L) influe positivement sur le taux d'adsorption des ions du Cr(VI), En effet, le taux d'adsorption a augmenté de 27,65 % à 95,56 % pour l'alfa, 18,85% à 79,54% pour l'argile traitée et 4,88 % à 57,07 % pour l'argile brute. L'augmentation du taux d'adsorption en fonction du rapport (S/L) est principalement dû à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs des adsorbats. Des résultats similaires ont été trouvés par Mohamed chaker Ncibi et autre [84, 154,160] qui

ont travaillés sur la biosorption du Cr(VI) sur laine, sciure de bois, aiguilles de pin, coques d'amandes et feuilles de cactus.

e) Effet de la température

La température est un paramètre physique important qui influe sur le phénomène d'adsorption. Pour réaliser l'étude de ce paramètre nous avons retenu les valeurs de températures [°C] suivantes : 25, 30, 40, 45.50.

Les autres paramètres sont maintenus constants :

- ✚ Volume de la solution à traiter : 25ml
- ✚ Concentration en chrome (VI) : 25mg/l
- ✚ pH =1 pour les adsorbants et $R(S/L) = 6$

Les résultats obtenus sont présentés par la figure V.42 qui présente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la température.

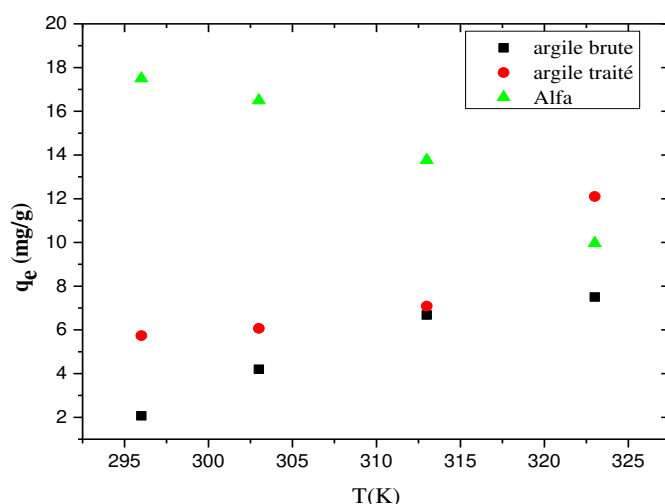


Figure V.42 : variation de la capacité de l'adsorption du chrome (VI) en fonction température des adsorbants Alfa, argile brute et argile traitée [$C_0 = 25$ mg/L, $(S/L) = 6$ g/L, $T = 25 \pm 2$ °C et $t = 120$ min].

D'après la figure V.42, nous remarquons que la capacité de l'adsorption de Cr (VI) sur l'argile brute et traitée augmente progressivement avec l'augmentation de la température de 296K à 318K. Par contre, pour l'alfa, l'augmentation de la température diminue la capacité d'adsorption.

Nous pouvons conclure que l'adsorption du chrome sur l'argile est favorisée à des hautes températures et l'adsorption par l'alfa est favorisée à des basses températures.

Par conséquent, l'adsorption des ions de chrome hexavalent par l'argile semble être un phénomène endothermique. Ce phénomène peut également être dû à une augmentation relative de la mobilité des ions chromates en solution, ce qui améliore leur exposition aux sites actifs d'adsorption d'une part, et le fait parvenir à des sites difficiles d'accès d'autre part.

Des résultats similaires ont également été signalés par d'autres chercheurs [6].

En effet, en augmentant la température de la réaction de 296K à 318K, la quantité de chrome adsorbée augmente de 2,07 à 7,5 mg/g pour l'argile brute, 5,14 à 12,1 pour l'argile traitée et elle diminue de 17,5 à 9,97 mg/g pour l'alfa.

V.3.3. Rétention des ions métalliques Cr (VI)

La capacité d'adsorption de support végétal (biomasse alfa) vis à vis de l'ion métallique Cr (VI) a été comparée avec celles des autres adsorbants naturels apportés dans la littérature ; ces valeurs des capacités d'adsorption sont présentées sur le tableau VI.9.

La biomasse Algérien alfa sous sa forme naturelle présente donc des capacités d'adsorption du Cr (VI) qui peuvent être élevées en comparaison à celles d'autres supports. Par conséquent, compte tenu du faible coût de notre support naturel, il peut être utilisé comme matériaux de remplacement pour réduire la concentration de Cr (VI) des eaux usées.

Tableau VI.14 : Comparaison des capacités d'adsorption de Cr(VI) avec quelques adsorbants

Adsorbents	Q_e(mg/g)	References
PAC	0,03	[207]
Lyngbya putealis	7,72	[207]
Lentinussajor-caju (untreated)	22,10	[207]
Agaricus bisporus	8,00	[207]
Ulva compressa L.	21,66	[157]
Alfa	18,51	présente étude
Argile Brute	8,8	présente étude
Argile Modifiée	12,54	présente étude

V.3.4. Conclusion

L'étude comparative de l'adsorption de Cr (VI) avec d'autre adsorbant (argile brute et argile traitée) montre que la rétention du Chrome est meilleure sur la biomasse alfa

L'étude comparative de la capacité de l'adsorption du Chrome sur les trois adsorbants (alfa, argile traitée et argile brute) montre une capacité d'adsorption de Cr (VI) de l'ordre de $q_e = 18,51$ mg/g pour l'alfa, $q_e = 12,54$ mg/g pour l'argile traité et $q_e = 8,8$ mg/g pour la l'argile brute. La fixation de Chrome sur les trois adsorbants (Alfa, Argile brute et traité) montre une certaine sélectivité selon l'ordre suivant : Alfa > Argile traitée > Argile brute.

CHAPITRE VI

**Modélisation par planification
factoriel de l'adsorption du Cr(VI)
sur la biomasse alfa.**

CHAPITRE VI : Modélisation par planification factoriel de l'adsorption du Cr(VI) sur la biomasse alfa.

VI.1. Introduction

Le plan d'expériences est une suite d'essais organisée de manière à déterminer avec un minimum d'essais et avec un maximum de précision l'influence de plusieurs paramètres (facteurs) sur une ou plusieurs réponses [208-209]

La conception d'un plan d'expériences est une technique puissante utilisée pour limiter un ensemble de variables (ou de facteurs) qui sont les plus importants pour un processus. Les plans d'expériences sont généralement utilisés pour mieux organiser les expériences et surtout celles qui nous apportent la meilleure information expérimentale que nous puissions espérer.

Afin d'étudier l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption du Cr(VI) sur la biomasse alfa, nous avons utilisé le plan d'expérience complet à deux niveaux, qui nous a permis d'étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs choisis au cours des expériences

VI.2. Plan Factoriel Complet

Le plan factoriel est généralement utilisé pour réduire le nombre total des expériences et afin d'avoir la meilleure optimisation pour tout le système [210-213]

Les plans factoriels permettent l'étude simultanée des effets dont plusieurs facteurs peuvent avoir une optimisation d'un processus. Une conception factorielle détermine les facteurs qui ont un effet important sur une réponse aussi bien que la façon dont l'effet d'un facteur varie avec les niveaux des autres facteurs. Les effets sont des quantités différentielles exprimant comment la réponse change lorsque les niveaux d'un ou de plusieurs facteurs sont changés [214-215].

En outre, les conceptions factorielles permettent de mesurer l'interaction entre chaque groupe de paramètres. Sans l'utilisation des plans d'expériences factoriels, d'importantes interactions ne peuvent pas être détectées, et l'optimisation globale ne peut pas être atteinte [210,212,216].

L'un des plus classiques plans d'expériences utilisé pour traiter les résultats expérimentaux est le

plan factoriel complet à deux niveaux 2^k [210,212]. Dans un plan d'expérience factoriel, les réponses sont mesurées à tous les niveaux des facteurs expérimentaux. Les combinaisons des niveaux de facteurs représentent les conditions auxquelles les réponses doivent être mesurées. Chaque condition expérimentale s'appelle une course et la réponse une observation. L'ensemble entier des courses est la conception [216].

VI.3. Analyse de l'Adsorption du Cr (VI) par la Méthode des Plans d'Expériences

Dans cette première partie, l'étude sera consacrée à la détermination des conditions optimales de l'adsorption du Cr (VI) par l'Alfa. Dans ce but, les essais expérimentaux seront planifiés selon un plan factoriel complet à deux niveaux.

VI.4. Optimisation des paramètres expérimentaux du processus d'adsorption

Parmi les trois types de plans de surface de réponse couramment utilisés à savoir les plans de Box-Behnken, les plans de Doehlert et les plans composites centrés, nous avons choisis le troisième type. Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. En effet, ces plans nous donnent la possibilité de commencer l'étude avec un nombre minime d'expériences. Ensuite, si le modèle est validé l'étude s'achève le plus souvent sinon, nous avons la possibilité d'ajouter d'autres expériences sans perdre les résultats des essais réalisés précédemment. Les essais supplémentaires permettent d'établir un modèle du second degré [217].

Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile. Les plans composites présentent donc trois parties :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude ;
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude ;
- Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

VI.5. Domaines expérimentaux des facteurs

Dans notre étude, nous avons choisi d'étudier l'influence des quatre facteurs précédemment définies dans l'étude paramétrique pouvant influencer le phénomène de biosorption du Cr(VI) sur la biomasse alfa (pH initial de la solution, la concentration initiale en Cr(VI), le rapport (S/L) et la température).

L'effet des paramètres expérimentaux ainsi que leurs interactions a été étudié en utilisant un plan factoriel à deux niveaux. Ces derniers ont été codés par les valeurs (+1) pour un niveau haut et (-1) pour un niveau bas [218]. Les combinaisons des niveaux de facteurs représentent les conditions dans lesquelles les réponses doivent être mesurées.

Les quatre facteurs jugés susceptibles d'affecter l'opération de la biosorption sont tous des facteurs continus ou quantitatifs, c'est à dire des facteurs dont on peut maîtriser le réglage, et qui peuvent adopter toutes les valeurs numériques réelles dans l'intervalle choisi. Ainsi, nous avons les facteurs et leurs domaines de variation comme suit :

- pH initial de la solution compris entre 1 et 7 avec un pas de variation égal à 1.
- la concentration initiale en Cr(VI) compris entre 25 et 125 mg/L avec un pas de 25
- le rapport (S/L) compris entre 1 et 6 g/L avec un pas de 1.
- la température de chauffage compris entre 25 et 50°C avec un pas de 5 °C.

Le domaine de variation de ces paramètres selon les niveaux est représenté dans le tableau VI.1. Les facteurs sont représentés en variables réelles et variables codées. Autres facteurs tels que le temps de contact a été maintenu à 120 minutes, et les expériences ont été réalisés à une moyenne vitesse d'agitation.

Tableau VI.1: Domaine expérimental et facteurs étudiés.

Facteurs	X	Niveau bas (-1)	centre	Niveau haut (+1)
pH initial	X1	1	4	7
C ₀ (mg/L)	X2	25	75	125
R(S/L) (g/L)	X3	1	3,5	6
T °C	X4	25	37,5	50

VI.6. Réponse étudiée

La réponse étudiée est le rendement de la biosorption de Cr(VI) sur la biomasse alfa qui se traduit par l'expression :

$$\text{Taux d'adsorption}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

Où :

C₀ : concentration initiale de l'ion métallique (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'ion métallique (mg/L) ;

VI.7. Matrice d'expériences

Le plan d'expérimentation est basé sur un plan composite centré pour 4 facteurs X₁, X₂, X₃ et X₄ et constitué de 20 essais répartis en 16 points factoriels et 4 points au centre.

VI.8. Modèle mathématique

Le modèle mathématique choisi a priori est un modèle du premier degré avec interactions [219]

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{24} X_2 X_4 + a_{34} X_3 X_4 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{124} X_1 X_2 X_4 + a_{134} X_1 X_3 X_4 + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 \quad (\text{VI.2})$$

Ce modèle mathématique comporte :

Y est le rendement de la biosorption de Cr(VI) sur la biomasse alfa (réponse).

Un coefficient constant A₀;

- Quatre termes comprenant un coefficient A_i (effet des facteurs) multiplié par les niveaux respectifs de chaque facteur ;
- Des termes comprenant un coefficient A_{ij} (interactions entre deux

facteurs), et le produit des niveaux des facteurs pris deux à deux;

- Des termes comprenant un coefficient A_{ijk} (interactions entre trois facteurs), et le produit des niveaux des facteurs pris trois à trois;
- Un terme comprenant un coefficient A_{ijkl} (interactions entre quatre facteurs), et le produit des niveaux des facteurs pris quatre à quatre.

VI.9. Analyse statistique et optimisation

VI.9.1. Analyse de la variance

Les carrés moyens (CM) sont obtenus comme suit :

$$CM = SCE/ddl \quad (VI.3)$$

Le rapport entre le carré moyen dû à la régression (CM_R) et le carré moyen résiduel (CM_r), $F_{ratio(R/r)}$, a été utilisé afin de vérifier si le modèle était statistiquement significatif [218].

La valeur $F_{ratio(R/r)}$ explique de façon adéquate la variation des données autour de leur valeur moyenne, en plus, elle atteste si l'effet principal est significatif [219, 220].

Aussi, le rapport entre le carré moyen dû au défaut d'ajustement CM_{DA} et le carré moyen dû à l'erreur pure CM_{EP} , $F_{ratio(DA/EP)}$ est utilisé pour évaluer si le modèle est bien ajusté aux observations. Des valeurs élevées de ce rapport indiquent un défaut d'ajustement [221].

En plus de l'analyse de la variance, nous allons avoir recours à d'autres outils à savoir le coefficient de détermination R^2 et les effets des facteurs. Pour ces derniers, la signification statistique a été déterminée en utilisant le test t-student. Les coefficients du modèle vont être considérés significatifs pour des valeurs de $p\text{-value} < 0,05$.

VI.9.2. Plan d'expérimentation

Le plan d'expérimentation comprenant les différentes combinaisons des quatre facteurs étudiés avec les valeurs des réponses observées est répertorié dans le tableau VI.2.

CHAPITRE VI : Modélisation par planification factoriel de l'adsorption du Cr(VI) sur la biomasse alfa.

Tableau VI.2 : Matrices d'expérience des facteurs étudiés en valeur réelles et codés

	Variable réelle				Variable réduite				Ads % Cr (VI) (Y)	
	pH	R(S/L)	C ₀	T	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ^{exp}	Y th
1	1	1	25	25	-1	-1	-1	-1	52.33	51.79
2	7	1	25	25	+1	-1	-1	-1	62.33	61.88
3	1	6	25	25	-1	+1	-1	-1	57.45	56.99
4	7	6	25	25	+1	+1	-1	-1	17.23	16.80
5	1	1	125	25	-1	-1	+1	-1	91.25	90.78
6	7	1	125	25	+1	-1	+1	-1	83.68	83.21
7	1	6	125	25	-1	+1	+1	-1	85.17	84.74
8	7	6	125	25	+1	+1	+1	-1	70.9	70.41
9	1	1	25	50	-1	-1	-1	+1	74.8	74.34
10	7	1	25	50	+1	-1	-1	+1	57.25	56.81
11	1	6	25	50	-1	+1	-1	+1	70.01	69.58
12	7	6	25	50	+1	+1	-1	+1	6.23	5.85
13	1	1	125	50	-1	-1	+1	+1	95	94.55
14	7	1	125	50	+1	-1	+1	+1	65.91	65.48
15	1	6	125	50	-1	+1	+1	+1	91.01	90.55
16	7	6	125	50	+1	+1	+1	+1	45.64	45.20
17	4	3.5	75	36.5	0	0	0	0	61.5	63.65
18	4	3.5	75	36.5	0	0	0	0	61.9	63.68
19	4	3.5	75	36.5	0	0	0	0	62.3	63.68
20	4	3.5	75	36.5	0	0	0	0	62	63.68

VI.9.3. Validation statistique du modèle :

Tableau VI.3. Analyse de la variance pour le modèle

Source de variance	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	p-value
Régression	15	9485,39	1185,67	141,43	<0,001
Résidus	4	92,21	8,38		
Total	19	9577,60			
Défaut d'ajustement	8	91,88	11,48	105.21	0,014
Erreur pure	3	0,32	0,10		
R²	99,70				

Les résultats affichés dans le tableau de l'analyse de la variance (Tableau VI.3) indiquent que l'effet principal de la régression est significatif puisque la probabilité de la signification du risque p-value est inférieure à 0,05.

Bien évidemment, le calcul de $F_{\text{Ratio}(R/r)}$ (141,43) a montré qu'il est 47 fois supérieur à la valeur de $F_{(0,05;8,11)}$ au niveau de confiance de 95% qui est égale à 3,31. Comme règle pratique, le modèle est statistiquement significatif si la valeur de F calculée est au moins de trois à cinq fois plus grande de la valeur théorique [222].

En contrepartie, la somme des carrés due aux résidus a été décomposée en somme de deux variabilités: la première est due au manque d'ajustement, la deuxième est due à l'erreur pure. Il s'agit d'une technique permettant d'affiner l'analyse de la variance, utilisable dès lors qu'au moins une expérience a été répétée, et permettant de tester l'hypothèse H_1 : « le modèle n'est pas bien ajusté en moyenne ». D'après le tableau VI.3, le modèle ne présente pas un manque d'ajustement puisque la probabilité de la signification du risque (p-value=0,0014) est inférieure à 0,05. Nous allons donc garder l'hypothèse H_0 qui dit que le modèle est bien ajusté.

Le coefficient de détermination $R^2 = 99,70\%$ est suffisant. Cette valeur donne une bonne compatibilité entre les valeurs expérimentales et prévues du modèle adapté.

Le graphe (figure VI.2) confirme que la courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prévues a parfaitement l'allure d'une droite.

VI.10. Effets des facteurs

VI.10.1. Estimation des coefficients

Les effets de tous les facteurs étudiés ainsi que les valeurs statistiques de t-student et la probabilité observée (p-value) sont regroupés dans le tableau VI.4. Les valeurs de t-student sont employées pour déterminer la signification des coefficients de chaque paramètre, alors que les valeurs de p sont définies comme plus petit niveau d'importance menant au rejet de l'hypothèse H_0 ($b_i=0$, $\alpha=0,05$).

En général, plus la grandeur de T est élevée, plus P value est petit, et plus le terme correspondant de coefficient est significatif. Le tableau VI.4 regroupe les coefficients statistiquement significatifs représentés par astérisque.

Tableau VI.4 : Coefficients du modèle statistiquement significatifs

Term	coefficient	Ecart-type	T	P-Value
constant	63.8	0.44	142.88	0.001*
a ₁	-12.98	0.49	-26.05	0.001*
a ₂	-8.67	0.49	-17.41	0.001*
a ₃	14.43	0.49	28.97	0.001*
a ₄	-0.89	0.49	-1.8	0.1454
a ₁ *a ₂	-7.47	0.49	-14.99	0.0001*
a ₁ *a ₃	0.94	0.49	1.9	0.1302
a ₁ *a ₄	3.28	0.49	6.59	0.0027
a ₂ *a ₃	-6.48	0.49	-13.02	0.0002*
a ₂ *a ₄	-1.33	0.49	2.68	0.0555
a ₃ *a ₄	-3.28	0.49	-6.58	0.0028*
a ₁ *a ₂ *a ₃	4.59	0.49	9.23	0.0008*
a ₁ *a ₂ *a ₄	-0.08	0.49	-0.18	0.8682
a ₁ *a ₃ *a ₄	0.65	0.49	1.32	0.2571
a ₂ *a ₃ *a ₄	-0.34	0.49	-0.69	0.5290
a ₁ *a ₂ *a ₃ *a ₄	-0.85	0.49	-1.71	0.1616

VI.10.2. Études des interactions :

Pour ce modèle, et comme en témoigne la figure VI.1, il existe quatre interactions dont l'effet est significatif statistiquement. Il s'agit bien des deux termes a_{12} , a_{23} , a_{34} et a_{123} relatifs respectivement à l'interaction de pH de la solution et la concentration initiale en Cr (VI), la concentration initiale en Cr (VI) et le Rapport (S/L), le Rapport (S/L) et la température de chauffage, et enfin le pH de la solution et la concentration initiale en Cr (VI) avec le Rapport (S/L).

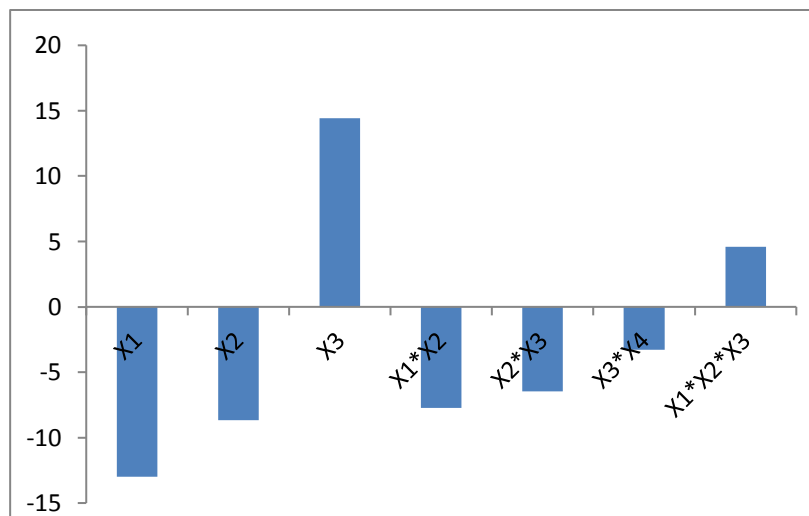


Figure VI.1 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée.

VI.10.3. Modèle mathématique retenu

À partir du tableau VI.2, nous avons déterminé les valeurs des 16 coefficients inconnus à l'aide du logiciel JMP8, et en remplaçant chaque coefficient par sa valeur. Nous avons obtenu le modèle mathématique (en unité codé) suivant :

$$\begin{aligned}
 Y_{Cr(VI)} = & 63,68 - 12,98 X_1 - 8,67 X_2 + 14,43 X_3 - 0,89 X_4 - 47 X_1 X_2 + 0,94 X_1 X_3 + 3,28 X_2 X_3 \\
 & + 6,48 X_1 X_4 - 1,33 X_2 X_4 - 3,28 X_3 X_4 + 4,59 X_1 X_2 X_3 + 0,08 X_1 X_2 X_4 + 0,65 X_1 X_3 X_4 + 0,34 \\
 & X_2 X_3 X_4 - 0,85 X_1 X_2 X_3 X_4 \quad (VII.4)
 \end{aligned}$$

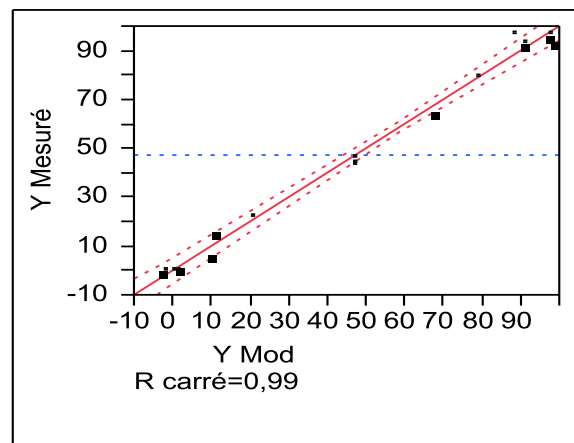


Figure VI.2 : Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour le rendement en adsorption de Cr(VI) sur la biomasse alfa

Après élimination des coefficients non significatifs, l'expression finale du modèle générale (équation (VII.4)) qui décrit le phénomène de biosorption du Cr(VI) sur biomasse alfa prend la forme suivante :

$$Y_{Cr(VI)}(\%) = 63.68 - 12.98X_1 - 8.67X_2 + 14.43X_3 - 7.47X_1X_2 - 6.48X_1X_4 + 3.28X_2X_3 - 3.28X_3X_4 + 4.59X_1X_2X_3 \quad (IV.5)$$

VI.10.4. Optimisation des paramètres

En réalisant le plan d'expérience relatif à cette biosorption, nous avons remarqué que l'obtention d'un rendement qui dépasse 95% est possible. L'objectif donc sera de trouver l'ajustement optimal des quatre paramètres qui mène à un rendement en biosorption de Cr(VI) sur la biomasse alfa égal à 98,95 %. Autrement dit, nous allons chercher les conditions opératoires optimales qui mènent à ce rendement tout en minimisant le pH de la solution et C_0 la concentration initiale en Cr (VI).

VI.10.5. Profil d'isoréponses

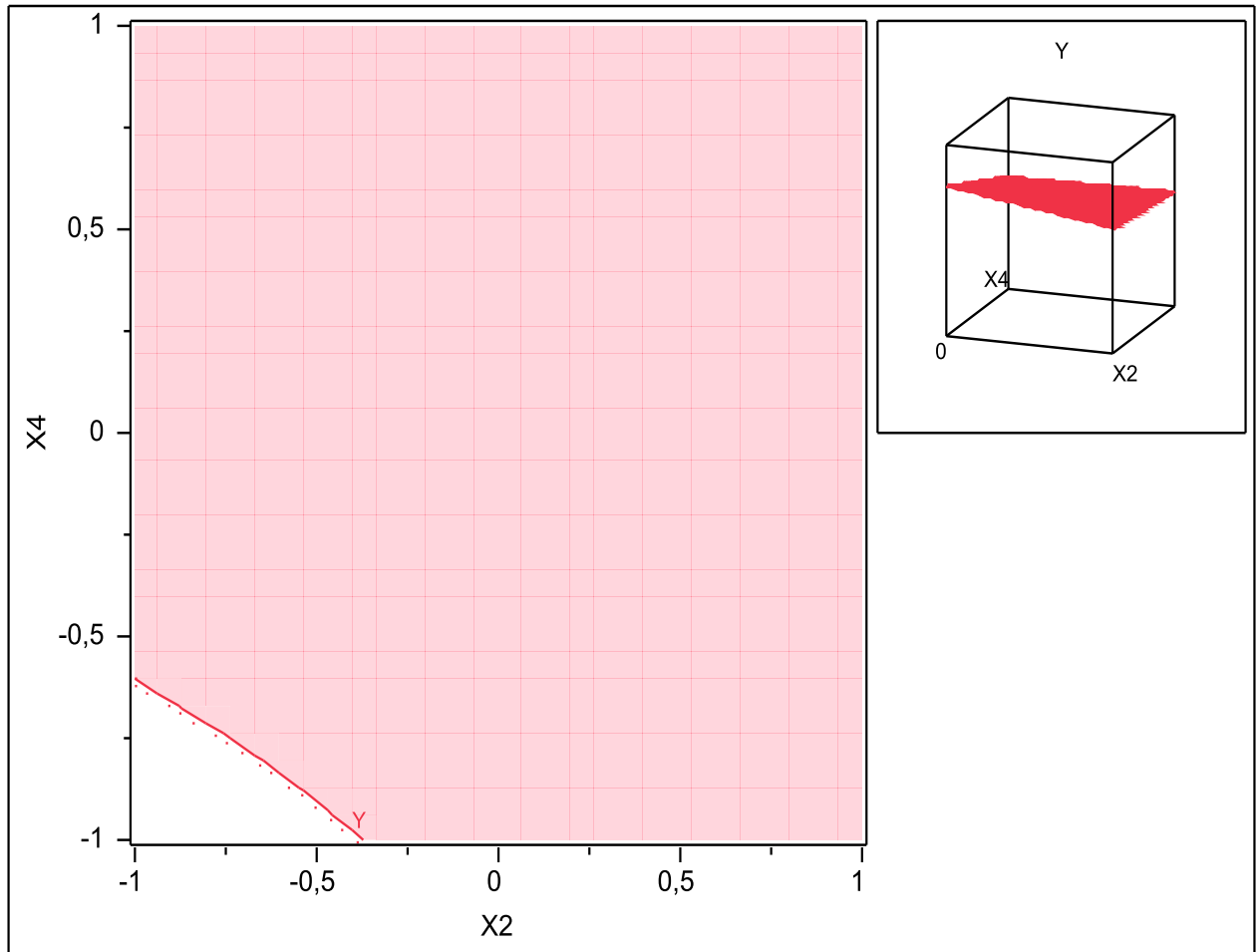
À l'aide du profil d'isoreponse (figure VI.3), nous pouvons également envisager les différentes solutions relatives aux conditions opératoires.

D'après ce profil, le pH minimal pour avoir le rendement souhaité (98,95%) est égal à 1, pour

CHAPITRE VI : Modélisation par planification factoriel de l'adsorption du Cr(VI) sur la biomasse alfa.

cette solution, le rapport R (S/L) est égal à 6.

L'étape suivante consiste à fixer ces deux valeurs pour ces deux paramètres et procéder par la recherche des valeurs des deux autres facteurs.



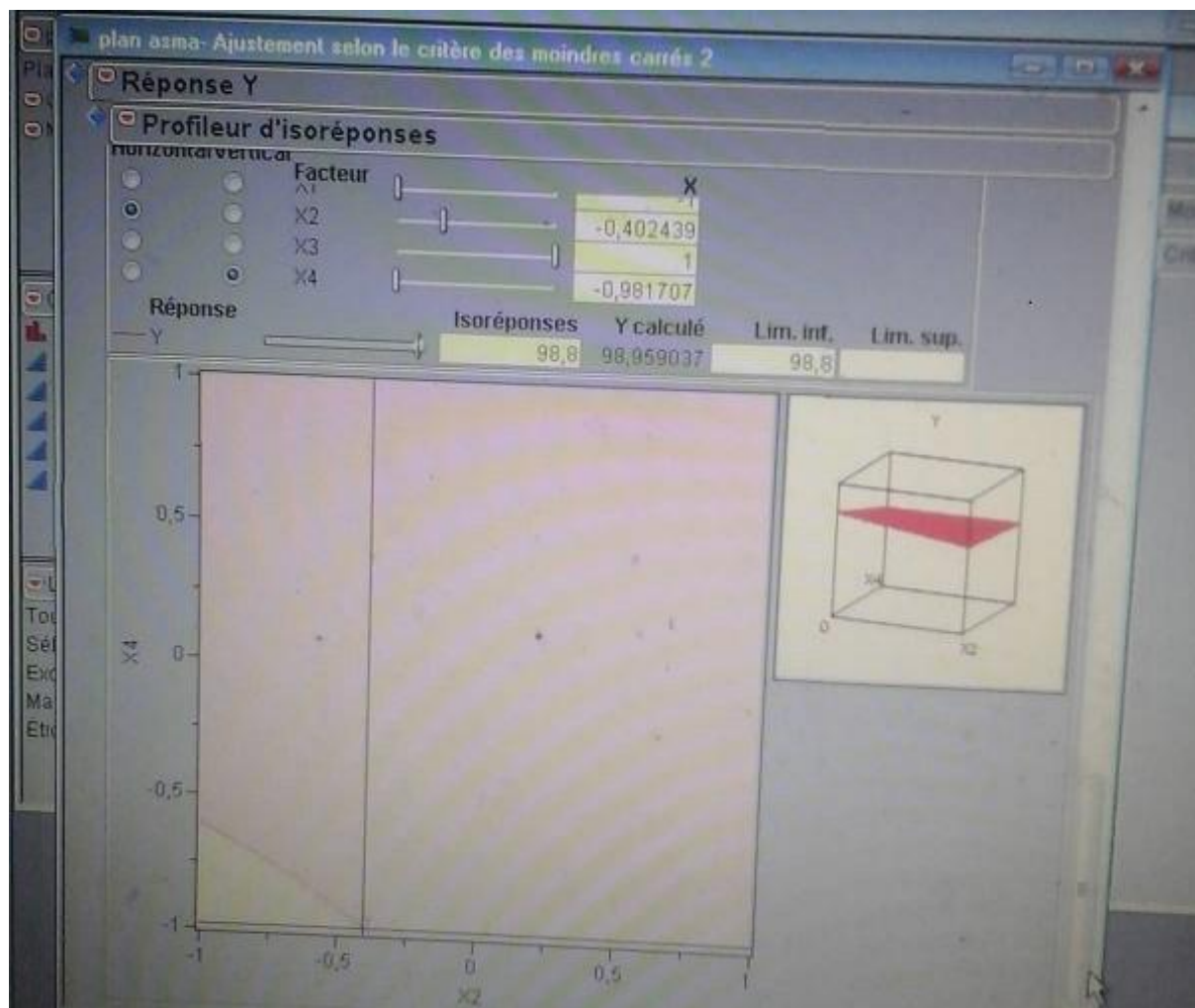


Figure VI.3 : Profil d'isoréponses pour la biomasse alfa : Cas où nous avons fixé pH de la solution à une valeur de 1 rapport R (S/L) est fixée à 6.

La zone blanche (figure VI.3) correspond à la zone du compromis pour les deux paramètres : la température de processus et la concentration initiale C_0 en Cr(VI) pour atteindre le rendement souhaité et en fixant les deux premiers paramètres (pH de la solution et le rapport R) aux valeurs 1 et 6 respectivement. La fixation de ces deux paramètres nous a permis de connaître les domaines de variation des deux autres facteurs permettant d'atteindre le rendement désiré. Ainsi, l'obtention d'un rendement égal à 98,95% nécessite un pH : 1, un rapport 6 et une concentration initiale C_0 en Cr (VI) (50mg/L) et une température de travail (26°C)

VI.10.6. Étude de la désirabilité

L'objectif de notre étude est de maximiser le rendement en adsorption du Cr(VI) sur la biomasse alfa afin qu'il atteigne une valeur de 98,95 %, tout en garantissant un pH de la solution, une température et une concentration en Cr(VI) initiale minimaux. La VI.4 indique que l'atteinte de cette valeur de rendement est possible avec une désirabilité de l'ordre de 98,95%.

Ces résultats indiquent que l'obtention du rendement désiré nécessite une augmentation du Rapport (S/L) vers la borne supérieure du domaine de variation de ce facteur (6).

Les résultats affirment aussi que l'augmentation du pH de la solution entraîne une diminution du rendement. Il faut donc penser à diminuer ce paramètre, donc diminuer le pH de la solution, cela est nécessaire pour obtenir un bon rendement.

La température influe inversement sur le rendement de la biosorption de Cr(VI) sur la biomasse alfa. Ce dernier atteint son maximum lorsque la température est dans la borne inférieure du domaine de variation de (25°C).

Le dernier facteur ayant prouvé un effet significatif sur la biosorption de Cr(VI) sur la biomasse alfa est le rapport (S/L). En effet, l'augmentation du rendement nécessite un rapport élevé (6).

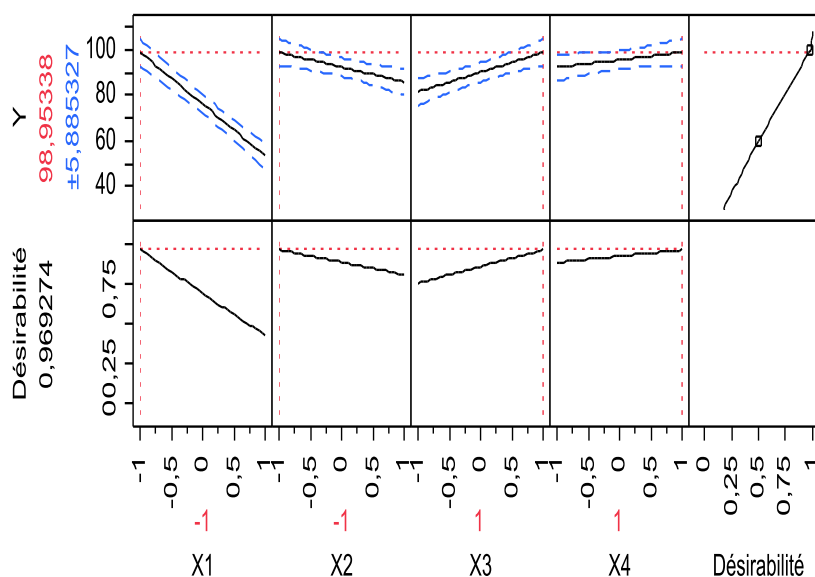


Figure VI.4 : Profil de prévision des conditions optimales

VI.11. Conclusion

Grâce aux plans d'expériences, et plus précisément à la méthodologie de surface de réponse, nous avons pu modéliser et optimiser le processus de la biosorption des ions de Cr (VI) sur la biomasse alfa.

Ainsi, le rendement de la biosorption selon le modèle mathématique postulé et validé dépend des termes linéaires a_1 , a_2 , a_3 et a_4 , relatifs aux facteurs pH de la solution, concentration initiale en ion de Cr(VI), le rapport (S/L) et température de travail respectivement et, enfin, des termes d'interaction a_{12} , a_{23} , a_{34} et a_{123} relatifs respectivement à l'interaction de pH de la solution et la concentration initiale en Cr (VI), la concentration initiale en Cr (VI) et le Rapport (S/L), le Rapport (S/L) et la température, et enfin le pH de la solution et la concentration initiale en Cr (VI) avec le Rapport (S/L).

Pour cette biomasse alfa, un pH de 1, une concentration initiale en Cr (VI) de 25 g/l, un rapport (S/L) de 6 et une température de travail de 26°C sont les conditions expérimentales optimales pour une maximisation du rendement vers une valeur de 98,95%.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de valoriser un matériau lignocellulosique local en l'occurrence les tiges de L'alfa (*Stipa Tenacissima* L) considérées comme matériaux naturels abondants a été atteint. La caractérisation physico-chimique et de surface du matériau prédit son emploi en adsorption, concurrençant ainsi le charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. En effet au vu des résultats obtenus, il apparaît que les (*Stipa Tenacissima* L) sont bien lignocellulosique, avec une très faible teneur en métaux lourds, une surface spécifique BET faible ($\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$) mais riche en sites actifs. Le spectre IR conforte la présence des sites actifs de surface. L'image MEB a montré que la surface est hétérogène, irrégulière et poreuse. L'analyse DRX a révélé que les (*Stipa Tenacissima* L) présentaient une phase cristalline. Pour justifier l'emploi des (*Stipa Tenacissima* L) en traitement des eaux, il a été testé brut en technique d'adsorption batch pour fixer du chrome hexavalent Cr(VI), Nickel Ni(II) et du Cuivre Cu(II) qui sont des métaux lourds reconnus pour leurs toxicités et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent sur la flore et la faune y compris l'homme.

L'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse alfa (*Stipa Tenacissima* L), nous a permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres physiques : le pH de la solution, la concentration initiale de l'ion métallique, le rapport solide/liquide et la température. Les expériences d'adsorption effectuées en mode batch ont montré que la biomasse alfa est un adsorbant efficace pour l'élimination de ces ions métalliques. Les taux d'adsorption obtenus sont : de 95,5% (Cr (VI)), 64,59% (Ni^{2+}) et 62,82% (Co^{2+}).

La modélisation des isothermes d'adsorption des ions métalliques a été entreprise en utilisant différents modèles issus de la littérature (Langmuir, Freundlich et Temkin). Une corrélation satisfaisante a été trouvée par le modèle de Langmuir. Par ailleurs, la cinétique d'adsorption suit globalement une loi de pseudo deuxième ordre accompagnée d'un mécanisme de diffusion intra particulaire. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption des ions Cr(VI), Ni^{2+} et Co^{2+} sur la biomasse est spontanée et exothermique.

L'étude comparative de l'adsorption de Cr (VI) avec d'autre adsorbant (argile brute et argile traitée) montre que la rétention du Chrome est meilleure sur la biomasse alfa

L'étude comparative de la capacité de l'adsorption du Chrome sur les trois adsorbants (alfa, argile traitée et argile brute) montre une capacité d'adsorption de Cr (VI) de l'ordre de $q_e = 18,51$ mg/g pour l'alfa, $q_e = 12,54$ mg/g pour l'argile traité et $q_e = 8,8$ mg/g pour la l'argile brute. La fixation de Chrome sur les trois adsorbants (Alfa, Argile brute et traitée) montre une certaine sélectivité selon l'ordre suivant : Alfa > Argile traitée > Argile brute.

Le taux d'adsorption semble être fortement influencé par le paramètre pH initial et le rapport (Solide/ Liquide) suivi par les paramètres concentration initiale en Cr(VI) et la température, ce même comportement a été vérifié par la méthode du plan factoriel complet à deux niveaux.

Les résultats d'optimisation de l'adsorption, ont montré qu'à un pH = 1, un rapport solide/ liquide = 6, une concentration initiale en Cr(VI) = 25 mg/L et une température = 25 °C suffisent à réduire la concentration initiale en métal avec un taux considérable de l'ordre de 98%.

L'utilisation de la biomasse locale dans le traitement des effluents liquides est un moyen de valorisation qui contribue à la fois à la protection de l'environnement, dans la récupération des éléments toxiques et du point de vue économique vu quelle est abondante.

Etant donné l'absence de travaux sur ce matériau jusqu'à ce jour, il est donc intéressant de poursuivre cette étude et dans un premier temps étaler les essais d'adsorption en batch et sur la biomasse, à un grand nombre de métaux lourds.

D'autre part des prétraitements chimiques sur la biomasse pourraient s'effectuer afin d'augmenter la capacité adsorptive de ce matériau. En fin des essais en couplage avec des traitements : membranaire, photocatalyse, et électrosorption, seraient à prévoir pour tirer un maximum de profit de ce matériau.

Références bibliographique

Références bibliographique

- [1]. WHO, Guidelines for drinking-water quality, 3rd Edition – Chemical fact Shee(2004).
- [2]. H .Harmens, A. Norris David, R.Koerber Georgia, A.Buse, E.Steinnes, Å. Rühling, Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment*, 41(31), (2007) 6673–6687.
- [3]. D.G. Wang Yang M, H.L. Jia, L. Zhou, Y.F. Li, Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China. *Chemosphere* 73, (2008)38–42.
- [4]. S.C. Yacoumi Tien, *Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions*, Kluwer Academic Publisher, (1995) Boston.
- [5]. A.AID, Contribution à l'étude de nouveaux supports pour la séparation des éléments métalliques, thèse de doctorats, Technologie des Matériaux. Matériaux Cryogénique (2017) USTHB.
- [6]. E.MEKATEL, Elimination des éléments toxiques par des tamismoléculaires de types zéolithes et argile, thèse de doctorats, Procédés Chimiques et Environnement, (2015) USTHB.
- [7]. A. Bouzaza, S.Marsteau, A. Laplanche, B. Garrot, Elimination du sulfure d'hydrogène par adsorption sur tissu de charbon actif. Essais sur site RATP. *Pollution Atmosphérique* N°178, (2003) 261-272,
- [8]. Z. Reddad Gérénte, C. Y. Andrès, P. Le Cloirec, Comparison of the fixation of several metal ions onto a low-cost biopolymer. *Water Supply* Vol 2 No 5-6, (2002) 217–224.
- [9]. N. Tazerouti, M. Amrani, Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, n° 3, (2010) 233-245.
- [10]. D.C. Mohan Pittman, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* B137, (2006)62–811.
- [11]. K.K.S. Krishnani Ayyappan Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosica growastes, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 188, (2006) 59–84.
- [12]. A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *J. Hazard. Mater.* 157, (2008) 220–229.
- [13]. THI MY DUNG HUYNH. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique. Thèse de doctorat, Paris , école doctorale science de la vie et de la santé, France, 2009.

- [14]. Fu, F, Wang, Q, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418.
- [15]. Le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, du journal officiel de la république Algérienne journal officiel de la république Algérienne, 2006).
- [16]. F. Monnet, Tschudi. MG. Zurich, C. Boschat, A. Corbez., P. Hongger, Involvement of environmental mercury and lead in the etiology enterative diseases, *Re,e nviron Health*, apr-juin, 21(2), (206)105-17,
- [17]. J.P.S. Matinez, F .B Albarez, *Métallurgie du mercure*, Technique de l'ingénieur (2004).
- [18]. H. Veeresh, Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india. *Appl GeoChem* , 18 (2003) 1723-1731
- [19]. J. Poey, C. Philibert, Toxicité des métaux, *Revue Française des Laboratoires*, 323 (2000) 35-43.
- [20]. D. Gaujous, *La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire*. Technique et documentation, Edition Lavoisier, Paris(1993).
- [21]. David, R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85 th Edition, New York, 2003.
- [22]. R.N. Collins, Andrew S. Kinsela, The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments, *Chemosphere* 79 (2010) 763-771.
- [23]. V. Coman, B. Robotin, P. Ilea, Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review, *Resources, Conservation and Recycling*, 73 (2013) 229-238.
- [24]. N. Zebbar, M. Trari, M. Doulachab, A. Boughelout, L. Chabane, Physical and photo-elec characterizations of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray method: Application to HCrO_4phc *Applied Surface Science* 292 (2014) 837-842.
- [25]. Y. Ku, I.L, Jung, Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res*, 35, 5 (2001)135-142.
- [26]. H. Robert Perry et W. Don Green, *Perry's chemical engineers' handbook*, 7ème Edition (1999).
- [27]. J.L. Huisman, G .Schouten, C. Schultz, Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry *Hydrometallurgy*, 83,(2006)106–113.
- [28]. M.J. González-Muñoz, M.A. Rodríguez, S. Luquea, J.R. Álvarez, Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, *Desalination*, 200 , (2006) 742–744

- [29]. P. Ghosh, A.N. Samanta, S. Ray, Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, 266, 1, (2011) 213-217.
- [30]. M. Abbas, S. Kaddour, M. Trari, Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 745-751.
- [31]. H. Lahmar, M. Kebir, N. Nasrallah, M. Trari, Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new $CuCr_2O_4/ZnO$, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353-354 (2012) 74-79.
- [32]. M. Larpent-Gourgau, J.J. Sanglier, *Biotechnologies : principes et méthodes*, Edition Doin, Paris, (1992) 667.
- [33]. N. Dizgea, B. Keskinler, H. Barlas, Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation exchange resin, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 915-926.
- [34]. S.Y. Kang, J.U. Lee, S.H. Moon, K.W. Kim, Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater *Chemosphere*, 56, (2004) 141-147.
- [35]. F. Gode, E. Pehlivan, Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature, *J. Hazard. Mater.*, 136, (2006) 330-337.
- [36]. Suzana Modesto de Oliveira Brito, Heloysa Martins Carvalho Andrade, Luciana Frota Soares, Rafael Pires de Azevedo, Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 174, (2010) 84-92.
- [37]. E. Waleska, Oliveira, S. Adriana, Franca, S. Leandro, Oliveira, Sonia D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions *Journal of Hazardous Materials*, 152, (2008) 1073-1081.
- [38]. Amit Bhatnagar, A.K. Minocha, Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punicagranatum* peel waste, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, (2010) 544-548.
- [39]. L. Robert, *Adsorption, Techniques de l'ingénieur*, vol. J 2-1, (1996).
- [40]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Liewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous solids (Second Edition)*, Academic Press, Amsterdam (2014) 6-11.
- [41]. C.E. Chitour, *Physicochimie des surfaces*. Office des publications universitaires. (2004) P87-100.
- [42]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Liewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous solids (Second Edition)*, Academic Press, Amsterdam (2014) 6-11.
- [43]. E. Errais, *Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anionique*, Thèse de Doctorat, (2011) Strasbourg.
- [44]. F. Al Mardini, *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles*. Thèse de doctorat. Université de

Poitiers (2008).

- [45]. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, (1974) 755–765.
- [46]. C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, (2001) 225-243.
- [47]. G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charle, t S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, behavior and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, (2007) 249-275.
- [48]. L. Tofan, C. Teodosiu, C. Paduraru, R. Wenkert, Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies, *Applied Surface Science* 285P (2013) 33-39.
- [49]. A. Langmuir, A new Adsorption isotherm, *J.Am.Chem.Soc.* 40 1360 (1919).
- [50]. Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*. 34 (3) (2000) 735-742.
- [51]. K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed behavior under constant patterns conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5 (2) (1966) 212-223.
- [52]. Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamic, *Separation and Purification Technology* 61 (2007) 229-242.
- [53]. H. Freundlich, Adsorption in solution. *J.Am.Chem.Soc.* (1939) 61, 2–28.
- [54]. H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 141-147.
- [55]. A. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of activated behavior ions part 2: Theoretical models. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* (1977) 73, 456–464.
- [56]. L. J. Kennedy, J.J Vijaya, K. Ayalvizhi, G. Sekaran, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132, (2007) 279-287.
- [57]. N.D. Huston, R.T. Yang, Theoretical basis for the Dubinin–Radushkevitch (D–R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, (1997) 189–195.
- [58]. J. Ângelo, L. Andrade, L. M. Madeira, A. Mendes, An overview of photocatalysis phenomena applied to Nox abatement, *Journal of Environmental Management* 129 (2013) 522-539.
- [59]. C. Kittel, *Physique de l'état Solide*, Dunod Université, 5^{ème} Edition (1988).
- [60]. S.M.O. Souvi, M. Badawi, J.F. Paul, S. Cristol, L. Cantrel, A DFT study of the hematite surface state in the presence of H₂, H₂O and O₂, *Surface Science* 610 (2013) 7-15.
- [61]. M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic, Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method, *Applied Surface Science* 320 (2014) 183-

187.

- [62] Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha, Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design, *Ecological Engineering* 41 (2012) 74-83.
- [63]. M. Ozacar, Equilibrium and kinetic modeling Of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption*, 9, (2003)125–132.
- [64]. M. D. Meitei, M. Narasimha V. Prasad, Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodelapolyrhiza* (L) Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Ecological Engineering* 71 (2014) 308-317.
- [65]. Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*. 34 (3), (2000)735-742.
- [66]. A. Kumar, S. Kumar, D.V. Gupta, Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, 147, (2007) 155-166
- [67]. N. Karapinar, R. Donat, Adsorption behavior of Cu^{+2} and Cd^{2+} Onto natural bentonite. *Desalination*, 249, (2009)123–129.
- [68]. Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha, Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design, *Ecological Engineering* 41 (2012) 74-83.
- [69] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 1-8.
- [70]. M. Barkat, D. Nibou, S. Chegrouche, A. Mellah, Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous, *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 38-47
- [71]. K. Urano, H. Tachikawa, Process-development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent 2: adsorption rates and breakthrough curves, *Industrial and Engineering Chemistry Research*30 (1991) 1897-1899.
- [72]. Amit Bhatnagar, A.K. Minocha, Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punicagranatum* peel waste, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, (2010) 544–548.
- [73]. Mi-Hwa Baek, Christianah Olakitan Jag bemi, Se-Jin O, Dong-Su Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, *Journal of Hazardous Materials* 176, (2010) 820–828.
- [74]. B. Zhu, T. Fan and D. Zhang, Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, *Journal of Hazardous Materials* vol. 153, (2008) 300–308.
- [75]. B.M.W.P.K. Amarasinghe, and R. A. Williams, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chem. Eng. J.*, vol. 132, (2007) 299–309.
- [76]. K.G. Sreejalekshmi, K. Anoop Krishnan, T.S. Anirudhan, Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid

on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies, *Journal of Hazardous Materials* 161, (2009) 1506–1513.

- [77]. D. Indra, Mall Vimal, C. Srivastava, Nitin, K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69, (2006) 210–223.
- [78]. Guangqun Tana, Hongyan Yuana, Yong Liub, Dan Xiao, Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials* 174, (2010) 740–745.
- [79]. B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, “Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste”, *Journal of Hazardous Materials* 158, (2008) 499–506.
- [80]. Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, Anees Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials* 177, (2010) 70–80.
- [81]. B. H. Hameed, A. A. Ahmed, “Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass”, *Journal of Hazardous Materials* 164, (2009) 870–875.
- [82]. S. Adriana Franca, Leandro, S. Oliveira, Mauro, E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249, (2009) 267–272.
- [83]. I. Emmanuel Unuabonah, U. Gilbert Adie, Lora, O. Onah, Olalere G. Adeyemi, Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica seeds, *Chemical Engineering Journal* 155, (2009) 567–579.
- [84]. M.C. Ncibi, A.M. Ben Hamissa, A. Fathallah, M.H. Kortas, T. Baklouti, B. Mahjoub, M. Seffen, Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp, *Journal of Hazardous Materials* 170, (2009) 1050–1055.
- [85]. Gabriela Huamán Pino, Luciana Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minerals Engineering* 19, (2006) 380–387.
- [86]. Donghee Park, Seong-Rin Lim, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park, Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere* 70, (2007) 298–305.
- [87]. Mokhtar Arami, Nargess Yousefi Limaee, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Nooshin Salman Tabrizi, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials* B135, (2006) 171–179.
- [88]. L. Kailas, Wasewar, Mohammad Atif, B. Prasad, I.M. Mishra, Batch adsorption of zinc on tea factory waste, *Desalination* 244, (2009) 66–71.
- [89]. Tarun Kumar Naiya, Ashim Kumar Bhattacharya, Sailen dranath Mandal, Sudip Kumar Das, The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials* 163, (2009) 1254–1264.
- [90]. S. Nouacer, Hazourli, S., Djellabi, R., Khelaifia, F/Z., Hachani, R. and Ziati, M. Using a new

lignocellulosic material based on palm stems for hexavalent chromium adsorption in aqueous solution *Int. J. Environ* Vol. 48, (2015) 158-162.

- [91] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.* 7, (2003)71–79.
- [92]. K. C. Kang , S. S. , J. W. Choi ,S. H. Kwon, Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 14, (2007) 131-135.
- [93]. A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk , Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behavior in the presence of lead(II) ions, *Carbon*, vol. 42, (2004) 3057-3069.
- [94]. H. K. An, B. Y. Park, D. S Kim, Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research*, vol. 35, (2001) 3551-3556.
- [95]. A. Flávio ,Pavan, Ilauro, S. Lima, ´ Eder C. Lima, Claudio Airoidi, Yoshitaka Gushikem, Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials B137*, (2006) 527–533.
- [96]. S. Adriana, Franca, S. Leandro, Oliveira, E. Mauro, Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249, (2009)267–272.
- [97]. I. Emmanuel, Unuabonah, U. Gilbert. Adie, O, Lora Onah, G, Olalere. Adeyemi, Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds, *Chemical Engineering Journal* 155, (2009) 567–579.
- [98]. Am Jang, YoungwooSeo, Paul L. Bishop, The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133, (2005) 117–127.
- [99]. P. María, W. Elizalde-González, Geyer, R.G. María Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Peláez-Cid, R. Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects* 278, (2006)89–97.
- [100]. N. Fiol, I. Villaescusa, M.Martinez, N. Miralles, J. PochSerarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II)from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, Vol. 50, (2006) 132-140.
- [101]. N. Aydin, H. Bulut, Y. Cigdem,Y. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent. *Journal of Environment Management*, Vol. 87, (2008) 37-45.
- [102]. S. J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P. A. Johnson, Comparison of behavior isotherm models for basic dye adsorption by Kudzu, *Bioresource Technology*, Vol. 88, (2003)143-152.
- [103]. R. Pardo-Botello, C. Fernandez-Gonzalez, E. Pinilla-Gil, E. M. Cuerda-Correa, V. Gomez-Serrano, Adsorption kinitics of zinc in multicomponent ionic systems. *Colloid and Interface science*, Vol. (2004) 277- 292.

Références bibliographique

- [104]. M.V. Lopez-Ramon, F.Stoeckli , C. Moreno –Castilla, F. Carasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, (1999)1215-1221.
- [105]. N. H. Aydin, Y. Bulut, Y. Cigdem, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent. *Journal of Environment Management*, Vol. 87, (2008)37-45.
- [106]. Z. Reddad , Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel-étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorats, spécialité science pour l'ingénieur, école nationales des techniques industrielle et des mines de Nantes, (2002).
- [107]. S. Shin, J. Jang, H. Yoon, I. Mochida, "A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR., *Carbon*, vol. 35, (1997) 1739-1743.
- [108]. B. K.Pradha, N. K. Sandle, effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, vol. 37, (1999)1323-1333.
- [109]. J.Humphrey, G. E. Keller, Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, (2001) Paris,
- [110]. K. Khemaissia, Synthèse et caractérisation de matériaux de types zéolithes et leurs applications dans le traitement des déchets radioactifs, Thèse de doctorat, USTHB, 2008.
- [111]. S. Malamis, E. Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, *Journal of Hazardous Materials* 252-253 (2013) 428-461.
- [112]. J.M. Coulson, J.F. Richardson, Chemical Reactor Design, Biochemical Reaction Engineering Including Computational Techniques and Control. Chemical Engineering Technical Series. (1979) 32nd Edition.
- [113]. M. L. Sekirifa, M. H. Mahammed, Etude Comparative De La Capacité adsorbante d'un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes Et Un Charbon Actif Commercial, *Science & Technologie B-N°23*. Juin (2005) 5-59.
- [114]. Van der Wiel, D.P., M. Prusk, et T.S.Roi ,une étude cinétique sur l'adsorption et de la réaction de l'hydrogène sur les catalyseurs bimétalliques Silice, *Journal de catalyse*, vol.188. 1999.
- [115]. A. Chauvel, G.M, sur la signification générale de l'analyse granulométriques en pédologie, examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols. *Tropicaux C.R.Acad.* 1969-1972.
- [116]. R.E. Grim, clay mineralogy, Mc. Gram-Hill series in geology, 1953.
- [117]. K.L. Konan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, A. Jacquet, P. Magnoux, P. Ayrault, Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium, *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 101-108.
- [118]. R.L. Anderson, I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffe, P.V. Coveney, Clay swelling- A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews* 98 (2010) 201-216.
- [119]. S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles, Edition Masson, 1982.

- [120]. N. Jozja, étude de 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, université d'Orléans. 2003.
- [121]. Swartzen et Coll., Surface and colloid chemistry of clay. Chemical reviews vol.74, 1974.
- [122]. Allain Meunier, Argiles. Edition scientifique GB. 2002.
- [123]. B. Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement. Thèse de doctorat, Ecole nationale des ponts et des chaussées, Paris, 2001.
- [124]. M.H. Al Qunaibit and Coll. The adsorption of Cu (II) ions of bentonite -a kinetic study, Journal of colloid and interface science 283, 2005.
- [125]. S. Dib, Contribution à l'étude de l'élimination de polluants spécifiques en solution aqueuse par adsorption sur une argile modifiée, thèse de magister, USTHB 2009
- [126]. M. Deribere, A. Esme, la Bentonite, Dunod, Edition 2, (1943) 26-27.
- [127]. M. Deribere, A. Esme, la Bentonite / les argiles colloïdales et leurs emplois. Ed. Dunod, (1941) 44-45.
- [128]. C. Abdelouahab, H.Ait Amar, T.Z. Obretenov et A. Gaid, physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north western Algeria, 1988.
- [129]. G. Edelmann et J.C.L.Favejee, On the Cristal structure of montmorillonite end hallosite, Ed. Kriste, (1940) 102,417.
- [130]. M. Carreteo, clay minerals and their beneficial effects on human health. Applied clay science 21, (2002)155-163.
- [131]. A.K. Bledzki and J. Gassan Composites reinforced with cellulose based fibers. ProgPolym Sci. 24(2), (1999)221-274.
- [132]. M. Rinaudo and J.P. Joseleau La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole ? CERMAV-CNRS, www.cermav.cnrs.fr/etat_art/biomasse_petrole.pdf, consulté en mai 2017.
- [133]. D.N.-S. Hon, N. Shiraishi, Wood and cellulosic chemistry, 2^{ème} Edition, revises and expanded (1990)
- [134]. R. Rowell M, A. R. Sanadi, D. F. Caulfield and R. E. Jacobson, Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, (1997)23.
- [135]. M. Reyne Technologie des Composites, Traité des nouvelles technologies. 2^{ème} Edition. Paris, Hermès, (1995)190.
- [136]. A. L. Leao, F. X. Carvalho, E. FrolliniR. A. Young, Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications in Lignocellulosic-Plastics-Composites, (Eds.) USP, UNESP, Sao

Paulo, 1(1997).

- [137]. E. Sjötröm, Wood Chemistry Fundamentals and Applications, Academic Press Inc., New York, (1981).
- [138]. G.R. McDonald, The Pulping of Wood, vol. 1, second ed, (1992)56–63.
- [139]. Ayhan Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, Journal of Hazardous Materials 157, (2008)220–229.
- [140]. A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, Energy Edu. Sci. Technol. 19, (2007)69–86.
- [141]. A. Demirbas, M.M. Kucuk, Delignification of Ailanthus altissi and spruce oriental is with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure, Cellulose Chem. Technol. 27, (1993) 679–686.
- [142]. W. S. Peternele, A. Winkler-Hechenleitner, A.Gomez Pineda, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, Bioresource Technology, vol. 68, pp. (1999) 95-100.
- [143]. D. Mohan, JR. C. U. Pittman, P. H. Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 297, (2006) 489-504.
- [144]. P. Dole and F. Bouxin « Macromolecular and Molecular Uses of Lignin », GFP, Lyon (2008).
- [145]. O. Theander, R.P. Overand, T.A. Mile, L.K. Mudge (Eds.), Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publisher, New York, (1985).
- [146]. M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli , C. Moreno –Castilla F. Carasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37, (1999)1215-1221.
- [147]. H.V. Scheller « Biosynthesis of pectin», Physiologia Plantarum, Vol 129, (2007)283–295.
- [148]. S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Water Res. 33, (1999)2469–2479.
- [149]. M. S. Chiou , P. Y. Ho, H. Y. Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, Dyes and Pigments, vol. 60, (2004)69-84.
- [150]. B. Ahmad. Albadarin, Ala H. Al-Muhtasebb, Nasir A. Al-laqtaha, Gavin M. Walkera, Stephen J. Allena, Mohammad, N.M,Ahmada, Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. Chem. Eng J. 169, (2011)20–30.
- [151]. B. Ahmad. Albadarin, Yoann Glocheuxa, M.N.M. Ahmada, Gavin M. Walkera, Chirangano Mangwandia, Novel comparison of kinetic models for the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) using untreated date pit biomaterial. Ecol Eng. 70, (2014) 200–205.

- [152]. B. R, Araújo, J.O.M. Reis, E.I.P. Rezende, A.S. Mangrich, Jr.A .Wisniewski, D. Dick, L .P.C. Romão, Application of termite nest for adsorption of Cr (VI). J Environ Manage. 129, (2013) 216-223.
- [153]. S. Kanti, T, Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. Water Res. 46, (2012)1933-1946
- [154]. I. Anastopoulos, I. Massas, C. Ehaliotis, Composting improves biosorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. ChemEng J. 231, (2013) 245–254.
- [155]. S. Doyurum, A. Celik ,Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake (2006).
- [156]. U. Kurnar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Bioresource Technology J. 97. (2006)104-109.
- [157]. Asma Aid, Samira Amokrane, DjamelNibou, Elhadj Mekatel, Mohamed Trari and Vasile Hulea, Modeling biosorption of Cr(VI) onto UlvacompressaL. From aqueous solutions, WaterScience&Technology | 77.1 | 2018.
- [158]. S. K. Batra, Other long vegetable fibers, In: Handbook of fibre Science and Technology, Ed. M.Lewin and E.M.Pearce, New York. Marcel Dekker, Vol. 4, Fibre Chemistry, pp. 505-575 Hazard Mater. B138, (1998)22-28.
- [159]. USDA Plants Database.
- [160]. M. Rhanem « L'alfa (Stipa tenacissima L.) dans la plaine de Midelt (haut bassin versant de la Moulouya, Maroc) – Éléments de climatologie », Physio-Géo [En ligne], Vol 3 (janvier 2009).
- [161]. H. N. Le Houérou « Recherches éco climatiques et biogéographiques sur les zones arides de l'Afrique du Nord » Thèse de Doctorat d'État, Université Paul Valéry, Montpellier (1990).
- [162]. H.N. Le Houérou « Considérations biogéographiques sur les steppes arides du nord de l'Afrique», Sécheresse, Vol 6, n° 2, pp. (1995) 167-182.
- [163]. « L'alfa : Importance écologique et socio-économique », Portail de l'agriculture marocaine, Terre et Vie, (Novembre 2002) N°61-62.
- [164] M. Benchrik and S. Lakhdhari « Contribution à l'étude de l'entomofaune de la nappe alfatière de la région de Zaafrane. W.Djelfa », Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en agropastoralisme, Centre Universitaire ZIANE ACHOUR Djelfa (2002)
- [165]. D. Nedjraoui « Adaptation de l'alfa (Stipa tenacissima L) aux conditions stationnelles », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene USTHB, Alger (1990)
- [166]. D. Nedjraoui et J. Touffet « Influence des conditions stationnelles sur la production de l'alfa (Stipa tenacissima). Revue Ecologia mediterranea Vol 20, (1983) 67-75.

- .
- [167]. S. Boudjaja, A. Harfouche et W. Chettah « Contribution à l'étude de la variabilité géographique chez l'alfa (*Stipa tenacissima* L.) », Revue de l'Institut national de la Recherche Agronomique n° 23, (2009)7-23
- [168]. M. Dogan, M. Alkan, O. Demirabas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 89-101.
- [169]. R. Deyanira. ORTEGA, « Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux », thèse de doctorat, Université de NANTES (2009).
- [170]. A. Ouldoumouma Characterization and application of three novel biosorbents ,*Eucalyptusglobulus*, *Cynaracardunculus*, and *Prunuscerasefera*, to Dye removal Desalination and Water Treatment .51, (2013) 3527–3538.
- [171]. L.M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur – Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2, (2003) 730.
- [172]. D.R. Browning, « Méthodes spectroscopiques », Edition Masson & Cie, Paris VI, France (1974).
- [173]. Skoog et al, principles of instrumental analysis, 6thed, Thomson Books. Cole (2007)169-173.
- [174]. S.Ying-Shuian, W. Shan-Li, T.Yu-Min, Y.Ya-Yi, K. Wen-Hui, Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. *BioresTechnol*,(2012)104-165.
- [175]. S. Hazourli, G. Bonnacaze, M. Potin-Gautier, Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie II : Influence de paramètres physico-chimiques. *Environ. Technol.* (1996)1285-1295.
- [176]. R. L.Zivorad, Desing of Experiments in Chemical Engineering : A Practical Guide, Wiley-VCH Verlag Gmbh and Co KGaA, Weinheim (2004)
- [177]. J.C. Kang, Ch PH,Jonson ,WR Thermal uses and properties of carbohydrate and lignins,New York ,Academic press (1976).
- [178]. A. P. S. Batista, L. P. C Romão, M. L. P. M. Arguelho, C. A. B.,Garcia, J. P. H. Alves, E. Passos, Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. *J. Hazard. Mater.*163, (2009)517–523.
- [179]. M. Taha, Y.,Wu, H.Wang, F. Li, Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr(VI) ion removal from aqueous solution. *J. Environ. Manage.* 112, (2012)10-16.
- [180]. A.B. Perez-Marin, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Lorens, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waster, *Journal of Hazardous Materials*, B139, (2007)122–131
- [181]. N. Richard, Collins, S. Andrew, Kinsela, The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments, *Chemosphere* 79, (2010)763-77.1

- [182]. Yuanyuan Sun, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Xing Xu, Qian Li, Yan Wang, Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and N(II) on active carbon-mechanism study Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2013.
- [183]. L. Norton, K. Baskaran, T. McKenzie, Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids, Adv. Environ. Res. 8, (2004) 629–635
- [184]. Joel Graindorge, Eic Landot, La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités, Territorial Editions, (2007).
- [185]. M. Abbas, S. Kaddour, M. Trari, Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014) 745-751.
- [186]. Bo Zhu, Tongxiang Fan, Di Zhang, Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, Journal of Hazardous Materials 153, (2008)300–308.
- [187]. Zhu Bo, Tongxiang Fan, Di Zhang, Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. J. Hazard. Mater. 153, (2008) 300–308.
- [188]. H. El Bakouri, Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des sciences et technique, Tanger, Maroc. (2006).
- [189]. B.H. Hameed, D. K. Mahmoud, A. L. Ahmad, Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, Journal of Hazardous Materials 158, (2008)499–506.
- [190]. B. H. Hameed, A. A. Ahmed, Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, Journal of Hazardous Materials 164, (2009)870–875.
- [191]. Wen Li Du, ZiRongXu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, ZhiGuo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. Journal of Hazardous Materials 153, (2008)152–156.
- [192]. S. Chakraborty, Das Gupta, J. KBasu, Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling. Chemosphere 58, (2005)1079–1086.
- [193]. F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, Chemical Engineering Journal 153 (2009) 1-8.
- [194]. Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard Mater. 136 (2006) 681-689.
- [195]. Y.S. HO, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry, 34 (1999) 451-465.
- [196]. Y. Khambhaty, K. Mody, S. Basha, Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergilluswentii*: Kinetics, equilibrium and process design, Ecological

Engineering 41(2012) 74-83.

- [197]. D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, M. Barakat, M. Trari, Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: kinetic, equilibrium and thermodynamic studied, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 637-646.
- [198]. T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, S. Mustafa, N. Zeb, K.H. Shah, M. Waseem, Kinetic and thermodynamic study of Cd(II), Co(II) and Zn(II) adsorption from aqueous solution by NiO, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 935-940.
- [199]. Z. Liu Zhou Shao-qi, Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, (2010) 62–66.
- [200]. J.P. Beukes , E.W. Giesekke and Elliott W. Nickel retention by goethite and hematite. *Minerals Engineering*. Vol. 13, (14-15), (2000)1573-1579.
- [201]. N. Ertugay, Y.K. Bayhan, Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by Biomass of *Agaricusbisporus* *Journal of Hazardous Materials* . 154, (2008)432–439.
- [202]. M. Rao et Al., Removal of Cr^{+6} and Ni^{+2} from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Manage.* 22, (2002) 821-830.
- [203]. H. Demiral et Al, Adsorption of chromium VI from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chemical Engineering Journal*, 144, 2008.
- [204]. S. Bidyut, O. Chris, Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*. 254: (2010) 2959–2972.
- [205]. S.C.A. Cerqueira, S.C.O. Lucas, L.E. Fraga, R.L. Simões, P.Hammer, J.R Lead, A.P Magoni, A.S. Mangrich, Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium (VI) by tropical peat and human. *Fuel* 91(1), (2012) 141-146.
- [206]. S.Wang Z, Y. Nan Li, Z. Zhao ,The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China. *Desalination*. (2009) 249 991–995.
- [207]. Ladjali Samir, Amokrane Samira, El hadj Mekatel& Nibou Djamel Adsorption of Cr(VI) on *Stipa tenacissima* L (Alfa): Characteristics, kinetics and thermodynamic Studies *SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY* <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1521833>
- [208]. R. L. Živorad, Design of experiments in Chemical Engineering, WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co.KGaA, Weinheim. ISBN: 03- (2004) 7506-7618.
- [209.] J. Ren, W.T Lin, Y. Shen, J.F. Wang, X.C. Luo, M.Q. Xie, Optimization of fermentation media for nitrite oxidizing bacteria using sequential statistical design. *Bioresource Technology* 99, (2008) 7923–7927.
- [210]. D.C Montgomery, Design and analysis of experiments. 5th ed. New York: John Wiley & Sons (2001).

Références bibliographique

- [211]. N. Barka, M. Abdennouri, A. Boussaoud, A. Galadi, M. Baâlala, M. Bensitel, A. Sahibed- Dine, K. Nohair, M. Sadiq,. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. *Arabian Journal of Chemistry* (2011).
- [212]. G.E.P. Box, W.G Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for experimenters an introduction to design, data analysis and model building*. New York: John Wiley & Sons (1978).
- [213]. M. Franceschi, Girou, A.M. Carro-Diaz, M.T. Maurette, E. Puech-Costes, Optimization of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method. *Water Research* 36, (2002) 3561–3572.
- [214]. I. Khouni, B. Marrot, P. Moulin, R. Ben Amar, Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination* 268, (2011) 27–37.
- [215]. J. Anton, R.K. Roy, Improving the process quality using statistical design of experiments: a case study. *Qual. Assur*, 6 (1999) 87–95.
- [216]. N. Mallick, S. Gupta, B. Panda, R. Sen, Process optimization for poly (3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) co-polymer production by *Nostoc muscorum*, *Biochem. Engineering*. 37, (2007) 125–130.
- [217]. L.C. Morais, O.M. Freitas, E.P. Gonçalves, L.T. Vasconcelos, C.G Gonzalez Beça, Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on Eucalyptus Bark: variables that define the process. *Water Research* 33, (1999) 979–988.
- [218]. M. Evans, *Optimization of Manufacturing Processes: A Response Surface Approach*. Carlton House Terrace, London (2003).
- [219]. B.P. Singh, L. Besra, S. Bhattacharjee, Factorial design of experiments on the effect of surface charges on stability of aqueous colloidal ceramic suspension. *Colloid Surface. Physico-chem Engineerings Aspects* 204, (2002) 175–181.
- [220]. J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux Plans d'expériences*, 3^{ème} édition, l'usine nouvelle, Dunod (2006). ISBN : 3-527-31142-4.
- [221]. F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: characterization and equilibrium modeling, *Chem. Eng. Sci.* 58, (2003) 4709–4717
- [222]. Ayhan Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials, A review *Journal of Hazardous Materials* 157, (2008) 220–229
- [223]. S. Achour, Echange de divers ions métalliques sur des matériaux solides microporeux de types zeolithe, charbon actif et argile naturelle, *Mémoire de Magister, Génie des procédés industriels* (2012) USTHB.
- [224]. D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley and Sons, New York, 1984.

Références bibliographique
