

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



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des Procédés Membranaires et Technique de Séparation et de
Récupération

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

KHENTACHE Leticia et KHENNICHE Farah

Thème

Adsorption de chrome hexavalent par les billes composite (ALG/EPT)

Soutenue le 19/06/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
IKKOUR Kahina	MCA	Université de Bejaia	Président
Hattou Aziza	MCA	Université de Bejaia	Examinateur
Belaid Taous	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
Oukhemamou Salma	Doctorante	Université de Bejaia.	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement

En préambule à ce mémoire je remercie «ALLAH» tout puissant pour m'avoir donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des procédés membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération (LPMTSR) de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia, nous remercions le directeur du laboratoire Le professeur Mohamed BENAMOR.

Nous avons le plaisir d'exprimer nos remerciements à tous ceux qui nous ont accompagnés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Mes premiers remerciements vont envers Md T. BELAID , qui a accepté de m'encadrer au quotidien au cours de cette année , me faisant ainsi confiance pour faire avancer un peu plus le sujet de ce mémoire et surtout en me consacrant beaucoup de temps et de patience.

Un grand merci à notre Co-encadrante qui est devenue une chère amie a nous la doctorante S.OUKHEMAMOU, pour sa patience et son aide.

Une grande gratitude et un profond respect sont exprimés aux ingénieurs de labo mes dames Fouzia MOKHTARI et Kahina BENAMOR.

Nos vifs remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nos remerciements vont aussi à tout le personnel du département de Génie des Procédés de l'Université de Bejaia.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à la réalisation de ce mémoire, et dont les noms ne figurent pas dans ce document.

Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de nos profondes gratitude.

Merci



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*Au bon **DIEU** de m'avoir donné santé : physique et morale, ainsi que le courage et la force d'accomplir mes études.*

A ma mère, source d'affectation de courage et d'inspiration qui a autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.

A mon père source de respect, en témoignage de ma profonde reconnaissance pour tout l'effort et le soutien incessant qui m'a toujours apporté, .Que le Dieu le protège et prolonge sa vie.

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation à vous
NABILA et RIAD*

*A ma chère cousine ou bien sœur **CHANEZ** pour son soutien moral,*

*A mes sœurs : **YAMANDA et ROUMAISSA***

*A mes **grands-parents maternels** pour leurs présences quotidiennes dans ma vie, ainsi que toute ma famille **KHENTACHE***

*A mon fiancé, mon frère, mon soutien psychologique **B.Ahmed**.*

*A ma copine et ma sœur **FARAH**.*

*Mes amies :**KH. MANEL, M.KHADIDJA, B.Malika, B.Amel, G.Sadjia, A.Yasmine**.*

*Enfin, je dédie ce travail à tous mes collègues et mes amis de la promotion
2023 Génie chimique*

Leticia

Dédicace

Après un long trajet, enfin je suis en train de présenter ce modeste travail grâce à :

Allah qui m'indique chemin de succès.

*A mes très **chers parents** qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père Paix a son aime qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci mes parents*

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher **PAPA** qui nous a quittés. Paix a son aime, merci de m'avoir appris à courir derrière mes rêves et d'avoir implanté en moi cet amour pour les études. tu est toujours dans mon cœurs*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable **MAMAN**, merci pour toute la joie que tu me porte pour tous tes éclats de rire qui rayonne ma vie.*

*A Mon chère frère **Yacine** et Sa femme **Nassima** et leurs enfants **Ayoub** , **Noursine** et **Boualem Zakari***

*Ma chère sœur **Amal**, Son époux **Sofiane** et leurs enfants **Sidra** et **Badis** ;*

*Ma chère sœur **Souad** et Son fiancé **Billal***

*A Mon chère et petit frère **Yanis***

*A Mon fiancé **Fouad***

*A Ma copine et sœur **Leticia***

*A tous mes amis et mes collègues, surtout mes amies **Kh**, **Manel** et **M.Khadidja***

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse

FARAH

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I

Généralités sur les métaux lourds et chrome hexavalent

I.1. Introduction.....5

I.2. Histoire des métaux lourds.....5

I.3. Définitions des métaux lourds.....6

I.4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds.....7

I.5. Les origines des métaux lourds.....7

I.6. Sources d'émission.....8

I.6.1. Les sources naturelles.....8

I.6.2. Les sources anthropiques.....8

I.7. Impact des métaux lourds sur l'environnement.....9

I.8. Classification des métaux lourds.....9

I.8.1. Les métaux essentiels.....9

I.8.2. Les métaux toxiques.....9

I.9. Toxicité des métaux lourds.....9

I.10. Utilisation.....12

I.11. Effets des métaux lourds.....13

I.11.1. Effet sur le milieu aquatique.....13

I.11.2. Effets sur la santé.....13

I.11.3. Effet sur l'environnement14

I.12. Normes des métaux lourds.....14

I.13. Généralités sur le chrome (VI).....15

I.13.1. Définition.....15

I.13.2. Abondance du chrome dans la nature.....15

I.13.3. Origine et Source de chrome.....16

I.13.4. Propriétés physiques et chimiques du chrome.....16

I.13.4.1. Propriétés chimiques.....	16
a.Chrome trivalent Cr (III).....	17
b.Chrome hexavalent Cr(VI).....	17
I.13.4.2. Propriétés physiques.....	18
I.13.5. Domaines d'application du chrome.....	19
I.13.6. Toxicité du chrome.....	19
I.13.6.1. Chez l'homme et les animaux.....	19
I.13.6.2. Chez les microorganismes.....	21
I.13.6.3. Chez les végétaux.....	21
I.13.7. Procède d'élimination du chrome.....	22
I.13.7.1. Osmose inverse.....	22
I.13.7.2. Echange d'ions.....	22
I.13.7.3. Précipitation chimique.....	23
I.13.7.4. L'adsorption.....	23

Chapitre II

Généralités sur l'adsorption et les biosorbants

II.I. Généralités sur adsorption.....	25
II.1.1. Introduction.....	25
II.1.2. Définition de l'adsorption.....	25
II.1.3. Principe de l'adsorption.....	25
II.1.4. Nature de l'adsorption.....	26
II.1.4.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	26
II.1.4.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	27
II.1.4.3. Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	27
II.1.5. Isothermes d'adsorption.....	28
II.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	29
II.1.5.2. Modélisation des isothermes.....	30
II.1.5.2.1. Modèle de Langmuir.....	30
II.1.5.2.2. Modèle de Freundlich.....	31
II.1.6. Cinétique d'adsorption	31
II.1.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	31
II.1.6.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	32

II.1.7. Facteurs influents sur l'adsorption.....	32
II.1.8. Etudes thermodynamiques.....	33
II.2. Biosorbants.....	34
II.2.1. Introduction.....	34
II.2.2. Définition des biosorbants.....	34
II.2.3. Origine des biosorbants.....	35
II.2.4. Classification des biosorbants.....	35
II.2.5. Propriétés des biosorbants.....	36
II.2.5.1. Propriétés physiques.....	36
II.2.5.1.1 La structure poreuse	36
II.2.5.1.2. Surface spécifique.....	36
II.2.5.2. Propriétés chimiques.....	37
II.2.5.2.1. Composition élémentaire	37
II.2.5.2.2. Chimie de surface.....	37
II.2.5.2.3. Point de charge nulle (pH_{pzc}).....	38
II.2.6. Quelques exemples de bioadsorption.....	38
II.2.6.1. Epluchure de la pomme de terre	38
II.2.6.2. Coquille d'Amande	39
II.2.6.3. Coquille d'œuf.....	40
II.2.7. Alginate de sodium.....	41
II.2.7.1. Introduction.....	41
II.2.7.2. Extraction et préparation des alginates.....	41
II.2.7.3. Structure de la chaîne des alginates.....	42

Chapitre III

Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

III.1 Introduction.....	45
III.2 Les produits utilisés	45
III.3 Préparation des solutions	46
III.3.1. Préparation de la solution mère de Cr(VI) (1000ppm).....	46
III.3.2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage.....	46
III.3.3. Courbe d'étalonnage	47
III.4 Méthode de dosage du Cr(VI).....	48

III.5 Préparation de support.....	48
III.6 Synthèse des billes d'alginate.....	50
III.7 Synthèse des billes composite d'alginate/épluchures de pomme de terre (ALG/EPT).....	51
III.8 Techniques d'analyse	54
III.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	54
III.9 Technique de caractérisation.....	55
III.9.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF	55
III.10 Procédure expérimentale du processus d'adsorption.....	56
III.10.1. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t)	57
III.10.2. Détermination du pourcentage d'adsorption du Cr(VI) (R%).....	57

Chapitre IV

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Introduction	59
IV.2. Caractérisation physique-chimique des biosorbants utilisés.....	59
IV.2.1. Morphologie des billes.....	59
IV.2.2. pH du point de charge nulle (pH_{PZC}).....	60
IV.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	61
IV.3.1 SpectreIR –TF de l'alginate de sodium.....	61
IV.3.2 Spectre IR-TF des billes ALG/EPT.....	62
IV.3.3 Spectre IR-TF des billes ALG/EPT après adsorption du Cr(VI).....	63
IV.4. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption du chrome (VI).....	65
IV.4.1. Effet du pH initial de la solution.....	65
IV.4.2. Effet du temps de contact	66
IV.4.3. Effet de la masse d'adsorbant.....	67
IV.4.4. Effet de la vitesse d'agitation	68
IV.4.5. Effet de la concentration.....	70
IV.4.6. Effet de la température	72
IV.5. Isothermes d'adsorption.....	74
IV.5.1. Détermination de type d'isotherme.....	74
IV.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	75

IV.6. Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption	77
IV.7. Estimation des paramètres thermodynamiques	79

Conclusion générale

Conclusion générale.....	83
---------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Liste des figures

Chapitre I: Généralité sur les métaux lourds et chrome (IV)

Figure I.1: Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.

Figure I.2 : Aspect du Chrome

Figure I.3 : Diagramme de spéciation du chrome hexavalent

Figure I.4 : Diagramme de toxicité et mutagenicité du chrome hexavalent chez l'homme

Chapitre II: Généralité sur l'adsorption et biosorption

Figure II.1 : Représentation schématique de l'adsorption

Figure II.2 : Arrangement des couches d'adsorbat : (a) en monocouche, (b) en multicouches

Figure II.3 : Schéma de l'adsorption physique (a) et chimique (b)

Figure II.4: Différents types d'isothermes d'adsorption.

Figures II.5: Les déchets agricoles.

Figures II.6: Epluchure de pomme de terre

Figures II.7: Les coquilles d'amande.

Figure II.8: Les coquilles des œufs.

Figure II.9 : Photo des algues brunes de gauche à droite: *Macrocystis Pyrifera*(a),

Laminaria Hyperborea (b) et *Laminaria digitaria* (c).

Figure II.10 : Structure des blocs: (1-4)- β -D-mannuronate (M) et (1-4) - α -L-gulonate (G) d'alginate de sodium .

Chapitre III: Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

Figure III.1 : préparation de la solution mère de Cr (VI).

Figure III.2 : Les échantillons de la courbe d'étalonnage.

Figure III.3: La courbe d'étalonnage du Cr(VI).

Figure III.4 : Les épluchures de pomme de terre à l'état brut.

Figure III.5.: Lavage des épluchures de pomme de terre

Figure III.6 : Séchage dans l'étuve

Figure III.7: Broyeur utilisé pour le broyage.

Figure III.8: Tamis vibreur électrique utilisé pour le tamisage.

Figure III.9: Billes d'alginate sous forme "hydrogels".

Figure III.10: Billes ALG/EPT précipitées dans une solution de chlorure de calcium (en cours de maturation).

Figure III.11: Billes composites ALG/EPT sous forme hydrogels.

Figure III.12: Montage expérimental pour la synthèse des billes composite Alginate/EPT

Figure III.13: Spectrophotomètre UV-Visible.

Figure III.14 : Spectrophotomètre à transformée de Fourier (IR TF) de modèle (SHIMADZU IRAFFINITY)

Figure III. 15 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch

Chapitre IV: Résultat et discussions

Figure IV.1:Billes ALG/EPT humide **(a)**, Billes ALG-EPT sèche **(b)**, Billes ALG humide **(c)**, Billes ALG sèche **(d)**.

Figure IV.2: Détermination du pH au point de charge nulle des billes ALG/EPT.

Figure IV.3. Spectre FTIR de l'alginate de sodium.

Figure IV.4. Spectre IR-TF des billes ALG/EPT

Figure IV.5: Spectre IR-TF de ALG/EPT après adsorption du Cr(VI).

Figure IV.6: Les Spectres IR-TF regroupés.

Figure IV.7 : Effet de pH initial sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

Figure IV.8: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

Figure IV.9: Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

Figure IV.10 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur les billes composites ALG/EPT.

Liste des figures

Figure IV.11 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

Figure IV.12 : Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur les billes composites ALG/EPT.

Figure IV.13. Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT

Figure IV.14 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption chrome (VI) sur les billes composites ALG/EPT.

Figure IV.15 : Effet de la température sur le taux d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption des ions du chrome (VI) de la solution aqueuse sur les billes ALG/EPT.

Figure IV.17: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Langmuir.

Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle Freundlich.

Figure IV.19 : Représentation graphique d'une cinétique du premier ordre

Figure IV.20: Représentation graphique d'une cinétique du deuxième ordre.

Figure IV.21: Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température, du système Cr(VI)-(ALG-EPT).



Liste des tableaux

Chapitre I: Généralité sur les métaux lourds et chrome (IV)

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.

Tableau I.2: Les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds.

Tableau I.3 : les origines des métaux lourds.

Tableau I. 4 : Toxicité de quelques éléments traces métalliques.

Tableau I.5 : Effets majeurs toxiques et écotoxiques des éléments traces métalliques

Tableau I.6 :Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Tableau I.7 :Les effets des métaux lourds sur la santé humaine

Tableau I.8 : Quantités de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an

Tableau I.9 : Normes de rejet d'effluent en Algérie

Tableau I.10 : Propriétés physiques du chrome métallique

Tableau I .11 : les majeurs effets physiologiques du chrome chez l'homme

Tableau I.12 : Inconvénients de quelques méthodes conventionnelles.

Chapitre II: Généralité sur l'adsorption et biosorption

Tableau II.1 :Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableaux II.2 : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Tableau II.3 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.

Tableau II. 4: Composition chimique d'épluchure de la pomme de terre

Tableau II.5: Composition chimique des coquilles d'amandes

Tableaux II.6 :La composition des coquilles des œufs

Chapitre III: Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

Tableau III .1 : Les propriétés des produits utilisés.

Chapitre IV: Résultat et discussions

Tableau VI.1: Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption de chrome (VI).

Tableau IV.2: Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre

Tableau IV.3: Paramètres thermodynamiques du processus D'adsorption du Cr(VI) sur les billes ALG/EPT.

Liste des abréviations

ADN : Acide Désoxyribonucléique

ALG : Alginate de sodium

Cr (III) : Chrome trivalent

Cr (VI) : Chrome hexavalent

EPT: Epluchure de pomme

EPTB : Épluchure de pomme de terre brute

ETM : Éléments en Traces Métalliques

IRTF : Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier

OMS : l'Organisation Mondiale de la Santé

PH : potentiel d'hydrogène

Ppm : parties par million = mg/L

PZC : point zéro charge

UMA : Unité de masse atomique

UV : ultra violet –visible

λ_{\max} : La longueur d'onde maximale

Introduction générale

Introduction Générale

La protection et la préservation de l'environnement sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Actuellement, l'humanité se trouve devant une croissance alarmante de la pollution du milieu naturel par des matières organiques ou inorganiques diverses : des pesticides, des détergents, des métaux lourds, et autres substances toxiques...

Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées des industries sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. Mieux produire et moins pollué sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur.

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet de métaux lourds qui a fait l'objet d'une attention toute particulière. En raison de leur persistance, les métaux ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. Certains de ces métaux se transforment en composés très stables, capables d'être bio-accumulés dans la chaîne trophique, entraînant des problématiques de santé publique importantes.

Les éléments traces métalliques présentant des taux de pollution et de toxicité élevés à l'échelle de traces sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn) et le chrome (Cr). Le chrome est considéré comme un élément de traces métalliques intéressant dans le présent travail.

En effet, le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation et sa toxicité dépend de sa forme chimique. Sous sa forme trivalente, le Cr(III) est un oligoélément essentiel [1]. Il se trouve sous cette forme dans l'alimentation. Le chrome hexavalent Cr(VI) est, en revanche, la forme la plus toxique, sa solubilité dans l'eau lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le Cr(VI) représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa grande toxicité et de son potentiel carcinogène. L'exposition répétée et/ou prolongée à cet élément chimique peut causer des dommages au foie, des diarrhées, des ulcères et des irritations de la peau et des yeux [2, 3].

Diverses technologies sont disponibles pour l'élimination de ses polluants toxiques des effluents industriels tels que la précipitation, l'extraction par solvant, l'échange d'ions et les technologies de séparation membranaire [4]. Néanmoins, la plupart de ces technologies présentent des coûts d'exploitation élevés, des exigences énergétiques et en réactifs et/ou la production de boues toxiques ou autres déchets qui nécessitent des processus adéquats d'élimination. Ces technologies usuelles peuvent également être inefficaces ou extrêmement coûteuses lorsque les concentrations des métaux initiaux sont de l'ordre de 10 à 100 mg/L [5].

Par conséquent, la technique d'adsorption sur les supports biologiques de faible coût, assez disponibles biodégradables et fabriqués à partir des sources naturelles peut être à l'origine d'un processus de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement viable. Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés ces dernières années avec toute une panoplie d'adsorbants potentiels de Cr(VI). Parmi ces matrices adsorbants, on peut citer l'algue verte Spirogyres, les cônes de pin, les semences d'Ocimum basilicum, des biomasses fongiques, les déchets d'araucaria angustifolia, etc [6].

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif dans une première étape, la synthèse et caractérisation physico-chimique des billes composites Alginate de sodium/Epluchures de pomme de terre. Dans une deuxième étape, l'étude de l'adsorption des ions du chrome(VI) par les billes ALG/EPT. Ces études ont été réalisées en fonction de plusieurs paramètres (la masse, le pH, la vitesse d'agitation, la concentration initiale, et la température). En outre, la modélisation des isothermes et la cinétique d'adsorption selon la méthode de la régression non linéaire et l'étude thermodynamique permettant d'avoir la compréhension du comportement de ce genre de polluants à l'interface entre les particules d'adsorbant et la solution aqueuse.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les métaux lourds leur importance et origine ainsi que le chrome.
- Le deuxième chapitre traite les méthodes d'élimination du chrome (VI) telle que l'adsorption et la biosorption.
- Le troisième chapitre décrit la procédure expérimentale. En commençant par la synthèse des billes composites et les différentes techniques de caractérisation adaptées pour la détermination des propriétés physico-chimiques de ce matériau naturel. Après, un aperçu sur les méthodes de dosage et le protocole expérimental d'adsorption des ions métalliques du Cr(VI).
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur les billes composites préparées. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer ce métal. Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du Cr(VI) et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir. Enfin, nous avons effectué les études cinétiques et thermodynamiques afin de déterminer respectivement l'ordre de réaction d'adsorption de ce métal et sa nature endothermique ou exothermique.

Cette étude est complétée par une conclusion générale, des suggestions et des recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.

Chapitre I

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et chrome hexavalent

I.1. Introduction

Parmi les substances chimiques susceptibles d'être à l'origine de la dégradation de la qualité des eaux, les métaux lourds, composés stables et hautement persistants, sont des contaminants de l'environnement qui peuvent être accumulés et transférés aux organismes supérieurs des réseaux trophiques. Ils se distinguent des autres polluants chimiques, par leur non biodégradabilité et leur important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique entraînant de sérieux problèmes écologiques et de santé publique [7].

I.2. Histoire des métaux lourds

L'histoire des métaux lourds paraît être étroitement liée à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le jaune de Naples, à base de plomb, le vermillon de mercure...), ni vitraux dans les cathédrales, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure. L'homme a utilisé les métaux lourds et continue de les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants [8].

Le terme métaux lourds a été introduit historiquement au début du XX^{ème} siècle et ne comportait à l'époque que le mercure, le plomb et le cadmium. Depuis, leur toxicité a été abondamment démontrée ainsi que celle de nombreux autres métaux appelés métaux traces comme par exemple l'étain, le titane et l'aluminium ou le nickel qui peuvent également avoir des effets dévastateurs sur l'organisme quand ils y sont accumulés.

Les sources potentielles de pollution par les métaux lourds, sous formes d'ions, proviennent des effluents provenant des industries, des activités domestiques et de l'érosion de dépôts naturels. Toutefois, si ces ions métalliques sont continuellement dans la biosphère, ils peuvent avoir inévitablement une incidence sur les organismes terrestres et aquatiques. Les ions des métaux lourds sont présents dans des concentrations relativement faibles (identifié comme trace). Ils sont en outre classés comme essentiels ou non essentiels [9]. Le cobalt, le zinc et le nickel sont des oligo-éléments essentiels, ayant un rôle important dans de nombreuses fonctions de l'organisme. Ces éléments sont nécessaires en quantités infimes, alors qu'ils sont toxiques en grande quantité [10]. L'ingestion chronique de cobalt (Co) dans l'alimentation quotidienne peut provoquer certains effets toxicologiques [11]. Le cadmium, le

chrome et le plomb sont bien connus pour être des éléments hautement toxiques et dangereux pour la santé humaine [12]. L'analyse des traces d'ions métalliques lourds est également importante pour l'identification et le suivi des problèmes sanitaires et environnementaux [9].

La croûte terrestre ou lithosphère est composée de 80 éléments : 12 éléments majeurs et 68 éléments traces ou éléments mineurs [13]. Par convention, les éléments majeurs sont ceux dont la teneur dans la croûte terrestre est supérieure à 1 pour mille et les éléments mineurs, ceux dont la teneur est inférieure à cette valeur [14]. Cette définition ne prend en compte, ni l'abondance de ces éléments dans les organismes vivants, ni la nature des effets (toxiques ou bénéfiques) qu'ils pourraient engendrer sur ces derniers.

I.3. Définitions des métaux lourds

Les métaux lourds sont des corps simples, solides, cristallins caractérisés par une conductivité thermique et électrique [15]. Ils sont définis comme étant tout élément métallique ou semi métallique ayant une masse volumique relativement élevée (supérieure à 5g/cm³) (Tableau I.1) et caractérisé par sa haute toxicité même à de faibles concentrations [16-17]. Par définition les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine, ont un fort impact toxicologique. Ils sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb, silicium, le nickel, germanium, l'actinium, polonium et le mercure. Dans le tableau ci-dessous, sont illustrés les métaux lourds existants.

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.

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

I.4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux, ils sont caractérisés par une bonne conductivité thermique et électrique. Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [18]. Le tableau ci-dessous comprend les principales caractéristiques physico-chimiques de quelques métaux lourds.

Tableau I.2 : Les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds.

	Pb	Zn	Cd	Cu	Fe
Numéro atomique	82	30	48	29	26
Masse atomique (g/mol)	207,2	65,37	112,4	63,54	55,846
Masse volumique (20°C) (g/cm ³)	11,44	7,13	8,7	8,9	7,874
Température de fusion (°C)	260	420	321	1083	1538
Température d'ébullition (°C)	1755	907	767	2595	2861
Rayon atomique (Van der Waals)(nm)	0,145	0,138	0,154	/	/
Rayon ionique	0,132(+II) 0,084(+IV)	0,074(+II)	0,097(+II)	/	/

I.5. Les origines des métaux lourds

La plupart des métaux et des métalloïdes se trouvent dispersés dans la nature. Dans les roches, les filons de minerai, le sol, l'eau et l'air ; leur distribution est hétérogène, les teneurs sont, généralement basses dans le sol, l'eau et l'air [19].

A l'échelle du globe, Al, Fe, Mn, Ti et Co sont essentiellement d'origine naturelle alors que Pb, Cu, Zn, As, Se et Ag sont essentiellement d'origine anthropique ; Cr, Hg, V, Ni, Cd ont, quant à eux, une double d'origine [20].

Tous ces éléments ont des sources naturelles telles que les volcans, les océans, les feux de forêts, etc. Ils entrent tous dans la composition de la croûte terrestre et sont alors regroupés sous le terme d'éléments traces car ils représentent 0,6 % (en masse) du total des constituants de la croûte terrestre [21]. Ces éléments traces métalliques définis précédemment ont également des sources anthropiques qui sont :

- ✓ L'agriculture (amendements, engrais minéraux, pesticides).

- ✓ Les résidus industriels et urbains (boues d'épuration, composts urbains, effluents).
- ✓ La combustion de combustibles fossiles et du bois.
- ✓ La production de métaux ferreux et non-ferreux.
- ✓ Les cimenteries.
- ✓ Les transports, etc

I.6. Sources d'émission

I.6.1. Les sources naturelles

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique [22]. La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge [23]. Par définition le fond géochimique est la teneur naturelle en microéléments présents dans le sol sans intervention humaine; elle dépend d'abord de la teneur présente dans la roche, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément [24]. Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions: l'exploitation et l'utilisation, l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux, et les sédiments, lors du prélèvement d'eau, on peut tomber sur une roche très chargée en métaux ; les activités tectoniques et les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines [25].

I.6.2. Les sources anthropiques

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

- ✓ L'agriculture et de l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage de boues d'épuration, des lisiers [26]. L'industrie et ses rejets de poussières contenues dans les fumées émises, ou ses rejets d'effluents gazeux ou liquides, ...
- ✓ L'urbanisation et ses décharges de déchets urbains, l'augmentation de la circulation automobile [27] et de la combustion de sources d'énergie fossile...

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

Tableau I.3 : Les origines des métaux lourds.

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

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

(2) Élément toxique et/ou phyto-toxique au-delà d'une certaine limite.

I.7. Impact des métaux lourds sur l'environnement

La pollution de l'environnement pose un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables. En outre, certains se concentrent dans les tissus vivants et peuvent atteindre par le biais de la chaîne alimentaire des taux très élevés [28].

I.8. Classification des métaux lourds

I.8.1. Les métaux essentiels : sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil, c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe) [29].

I.8.2. Les métaux toxiques : ont un effet toxique sur les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) [30].

I.9. Toxicité des métaux lourds

En général, les effets toxiques des métaux résultent de leurs réactions avec des compositions intracellulaires. Pour qu'un métal soit toxique, il doit pénétrer dans la cellule.

Le passage membranaire est facilité s'il est lipophile, comme par exemple le méthyle mercure. Quand il est lié à une protéine, il est absorbé par endocytose, qui est une autre forme de passage des métaux (par exemple le plomb) [31].

Un toxique n'affecte pas tous les organes avec la même intensité. Ils agissent plus spécifiquement sur certains organes (organes cibles) du fait d'une plus grande sensibilité de ces organes ou d'une concentration plus élevée de la molécule inchangée et/ou de ses métabolites à leur niveau. Les organes cibles des métaux lourds sont le plus souvent la peau, l'appareil respiratoire, le système nerveux central et périphérique, le foie et les reins (**Tableau I.4**) [32].

Après pénétration dans la cellule, les métaux affectent différents organites :

- Les ions métalliques se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, CH₃Hg).
- Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins (Organes vascularisés).
- Les dents et les os accumulent le Pb.

D'autre part les métaux solubles dans les peptides comme le tétra éthyle de plomb ou le méthyle mercure peuvent pénétrer dans le système nerveux central. Les effets toxiques des métaux lourds dépendent de leur dose (à l'exception du Pb, Cd et Hg toujours toxiques) et de leur forme chimique. Ces effets sont multiples chez les végétaux et les animaux, et se traduisent par exemple par une diminution de la formation de reproduction (Cr), des baisses de croissance, de productivité ou de biodiversité (As, Cd, V), une apparition de chloroses (Ni), ou encore des troubles neurologiques, digestifs, cardiovasculaires, ou rénaux (Hg) [33].

Les effets des métaux lourds sur l'écosystème ne peuvent pas toujours être bien établis en raison de l'émergence d'organisme résistante ou adaptés [33]. Bien que des différences soient observées selon les métaux, beaucoup sont susceptibles d'être bio-accumulés. Parmi les facteurs environnementaux influençant la bioaccumulation, l'acidité est certainement le plus important puisqu'elle favorise la dissolution et le lessivage des métaux, augmente leur biodisponibilité et dans certain cas, l'émergence de formes chimiques plus toxiques [33].

Après la libération de ces ETM (Éléments en Traces Métalliques), dans l'environnement suite à leur emploi direct (nickel et cadmium dans les accumulateurs Ni-Cd par exemple) ou comme sous-produits (libération de mercure lors de la combustion du charbon par exemple), ces éléments peuvent se retrouver :

- Dans l'air.
- Dans les eaux.
- Dans les sols et les sédiments.

- Dans les organismes végétaux et animaux.

De plus, chacun de ces compartiments environnementaux peut à son tour entraîner la contamination d'un autre compartiment, **la figure I.1** illustre ainsi de façon très simplifiée le cycle des éléments traces métalliques depuis leurs émissions jusqu'à l'exposition humaine.

Tableau I. 4. Toxicité de quelques éléments traces métalliques [32].

Particules	Toxicité
Plomb	Troubles du système nerveux, affections du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

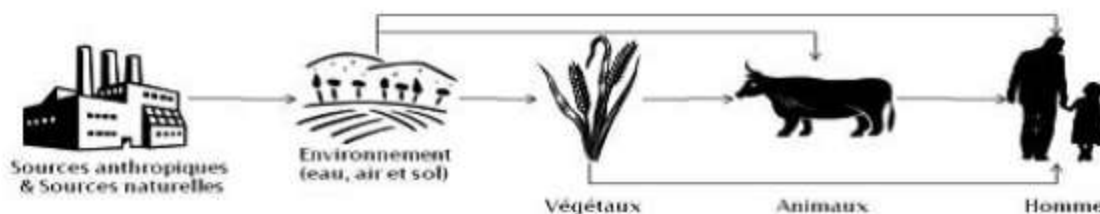


Figure I.1: Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.

Enfin, une des particularités de ces éléments est d'entraîner des effets majeurs sur la santé humaine (caractère toxique des substances) et/ou sur les écosystèmes (caractère écotoxique des substances) en cas d'exposition (**Tableau I. 5**).

Tableau I.5: Effets majeurs toxiques et écotoxiques des éléments traces métalliques [34]

Eléments traces métalliques	Effet(s)
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommages sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, écotoxique envers

	les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aiguë
Ni	Allergies de la peau, maladies respiratoires, possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentiel à faibles doses, toxique à doses élevées
Zn	Ecotoxique pour les végétaux à de fortes teneurs

I.10. Utilisation

Une plus grande variété de métaux est utilisée aujourd'hui dans l'industrie, l'agriculture et la médecine. Par exemple, le mercure est utilisé dans l'industrie comme cathode dans l'électrolyse des solutions aqueuses de sel pour la production de chlore et d'hydroxyde de sodium, tous les deux importants matériaux de base de l'industrie chimique. Le plomb est toujours utilisé dans les batteries et l'industrie du câble, mais l'utilisation de différents dérivés du plomb en tant qu'insecticides, qu'additifs de carburants et pigments de peintures diminue progressivement [31].

Tableau I.6: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans L'environnement [35].

Metaux	Utilisations
Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,	Batteries et autres appareils électriques
Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe	Pigments et peintures
Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu	Alliages et soudures
As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn	Biocides(pesticides,herbicides,conservateurs)
Ni, Hg, Pb, Cu, Sn	Agents de catalyse
As, Sn, Mn	Verre
Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn	Engrais
Cd, Sn, Pb	Matières plastiques
Sn, Hg	Produits dentaires et cosmétiques
Cr, Fe, Al	Textiles
Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn	Raffineries
Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd	Carburants

I.11. Effets des métaux lourds

I.11.1. Effet sur le milieu aquatique

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité [36].

I.11.2. Effets sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres [37] :

Tableau I. 7 : Les effets des métaux lourds sur la santé humaine

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes	Irritabilité, Peur, Nervosité, Inquiétude, instabilité émotionnelle, perte de confiance, timidité (symptôme principal chez les adolescents). Indécision, perte de la mémoire immédiate, toutes les sortes d'insomnies, Dépression.
Symptômes neurologiques	Fourmillement des mains, sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs (symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure), léger tremblement des mains.
Symptômes de la tête	Saignement des gencives, gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu, dents qui bougent, mauvaise haleine, sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage, abcès buccaux, vertiges. Sifflement dans les oreilles, troubles de l'audition, difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet).
Symptômes digestifs	Allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait, Coliques
Symptômes cardiaques	Arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque, problèmes de pression [38].

I.11.3. Effet sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [39].

I.12. Normes des métaux lourds

Les métaux émis dans l'environnement se présentent sous différentes formes (ions, complexes et composés variés de sels). Les rejets industriels et urbains de métaux lourds ont fait l'objet de plusieurs recensements. Le **tableau I.8** résume les quantités de métaux émis dans les trois compartiments de l'environnement (eau, sol, air).

Tableau I.8 : Quantités de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an

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

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Dans le **tableau I.9**, nous avons mentionné les normes de certains métaux en Algérie.

Tableau I.9 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [40].

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

I.13. Généralités sur le chrome (VI)

I.13.1. Définition

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996uma, il appartient au groupe 6 (ou VIb) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté [41]. Comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr (VI). Cependant Cr(I), Cr(II), Cr(IV), Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement.

Le chrome est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou l'acide nitrique (HNO₃) concentré ou dilué. Le tableau suivant met en relief certaines de ses propriétés physico-chimiques [42].

I.13.2. Abondance du chrome dans la nature

Le chrome se retrouve dans les trois compartiments de l'environnement, l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Le chrome peut être présent en forte quantité de manière naturelle suite à l'altération des massifs riches en ETM (Éléments en Traces Métalliques), mais également suite aux activités anthropiques comme la prospection minière, le traitement du bois, la métallurgie, la chimie (comme catalyseur) et l'industrie (tannerie et chromage) [43].

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125mgKg⁻¹ (mg de chrome/Kg de sol) avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200mgKg⁻¹ [44]. Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (+VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel. Le chrome trivalent Cr(III) est présent dans la nature sous plusieurs formes ioniques peu mobiles : Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃ et Cr(OH)₄⁻ [45-46].

En revanche, le Cr(VI) est peu présent dans l'environnement (air, sol et eau), la plupart des composés du chrome (VI) sont produits soit intentionnellement, soit de manière non intentionnelle comme sous-produits par les activités humaines. Au sein des sols, il est faiblement adsorbé à la surface des phases secondaires formant des complexes très labiles [47]. Le Cr(VI) ainsi adsorbé est facilement déplacé par des anions comme les phosphates et les sulfates [48], et par conséquent considéré comme disponible au sein des sols.

I.13.3. Origine et Source de chrome

Le chrome dans l'environnement peut avoir une origine naturelle ou anthropique (tannage, industrie de colorants...etc), cette dernière constituée l'apport majoritaire dans l'environnement. Le chrome se trouve dans la nature dans divers compartiments, notamment le sol, les sédiments [49] les aérosols et les débris volcaniques [50]. Les précipitations et l'érosion de roche sont des sources naturelles majeures de libération du chrome dans l'eau [51].

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage...etc. La teneur en chrome dans les eaux polluées est due essentiellement à la décharge des eaux usées de diverse industrie. Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets Algériens est fixé à 0,5mg/L [52].

I.13.4. Propriétés physiques et chimiques du chrome

I.13.4.1. Propriétés chimiques

Le chrome résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution de fer (rayons ioniques très proches Fe (III)=0,067nm, Cr(III)=0,061nm, Cr(VI)=0,044nm). Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge de rubis [53-50].

Il forme uniquement des liaisons de covalence. C'est un élément de la famille des métaux de transition. Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI). La **figure I.2**, illustre l'aspect du chrome.



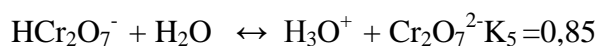
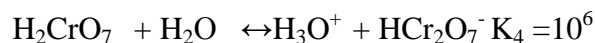
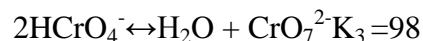
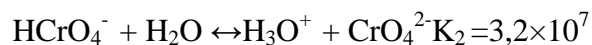
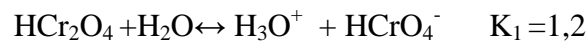
Figure I.2: Aspect du Chrome

a. Chrome trivalent Cr (III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Il forme notamment de nombreux complexes de coordination souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul OH^- se complexe de façon significative avec le chrome(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome(III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions [51].

b. Chrome hexavalent Cr(VI)

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxo-anions qui sont très solubles dans l'eau. En solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate CrO_4^{2-} et les différentes formes acides. Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome(VI) en milieu acide ont décrits par les équations suivantes [52]:



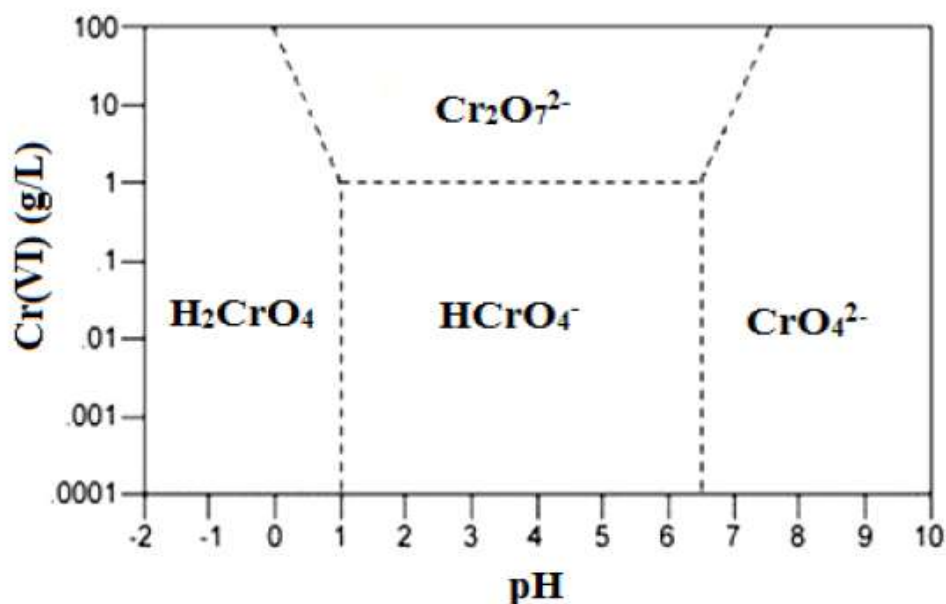


Figure I.3 : Diagramme de spéciation du chrome hexavalent [53].

I.13.4.2. Propriétés physiques

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

Tableau I.10: Propriétés physiques du chrome métallique [51]

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

I.13.5. Domaines d'application du chrome

Dans le monde, les plus grands pays producteurs de chrome sont l'Afrique du Sud avec 1490 milliers de tonnes de métal pour l'année 1995, le Kazakhstan avec 1200.103 tonnes/an puis le Zimbabwe (550.103 tonnes/an), l'Inde (260.103 tonnes/an), la Turquie et l'Albanie (250.103 tonnes/an), la Finlande et le Brésil (175 et 160.103 tonnes/an respectivement). La France produisait environ 60.103 tonnes/an jusqu'à 1991 en Nouvelle Calédonie dans les mines de Tiebaghi et Alice-Couse, principalement exporté vers la Chine et le Japon [53]. Ces mines sont fermées depuis dix ans, d'où l'importation de 90 000 tonnes de ce minerai sous forme de sels hexavalent, totalement solubles, utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux, le contrôle de la corrosion, le tannage, la finition du cuir et la production de pigments [53].

I.13.6. Toxicité du chrome

La libération du chrome et de ses dérivés dans l'environnement contamine les sols, les eaux et les sédiments d'où l'apparition des problèmes sur l'environnement aussi bien que sur la santé humaine en raison de leur toxicité et mutagénicité [54]. La forme hexavalente du chrome est la plus dangereuse et est considérée comme polluant majeur dans l'écosystème en raison de sa grande solubilité dans l'eau et de sa mobilité qui le rendent accessible à plusieurs organismes aquatiques et terrestres [55].

I.13.6.1. Chez l'homme et les animaux

A l'état de trace, le chrome est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux dans certaine limite, il est associé au métabolisme du glucose par son action sur l'insuline, il est bien connu que la forme trivalente est la forme nutritionnelle [56]. Cependant, la forme hexavalente est hautement toxique et cancérigène capable de pénétrer dans le corps humain ou animal soit par inhalation, ingestion des aliments ou de l'eau, soit par adsorption cutanée principalement à travers les membranes cellulaires ce qui conduit au

développement des stress oxydatifs [57]. Il peut s'accumuler dans le foie, les reins, les glandes thyroïdes et la moelle osseuse [58]. Une fois à l'intérieur des cellules, le chrome hexavalent se lie au glutathion et grâce au soufre présent dans cette molécule, il est réduit en chrome(V) puis (IV) ou en (III) [59]. Les réactions de réduction naturelle du Cr(VI) sont schématisées dans la **figure I.4**:

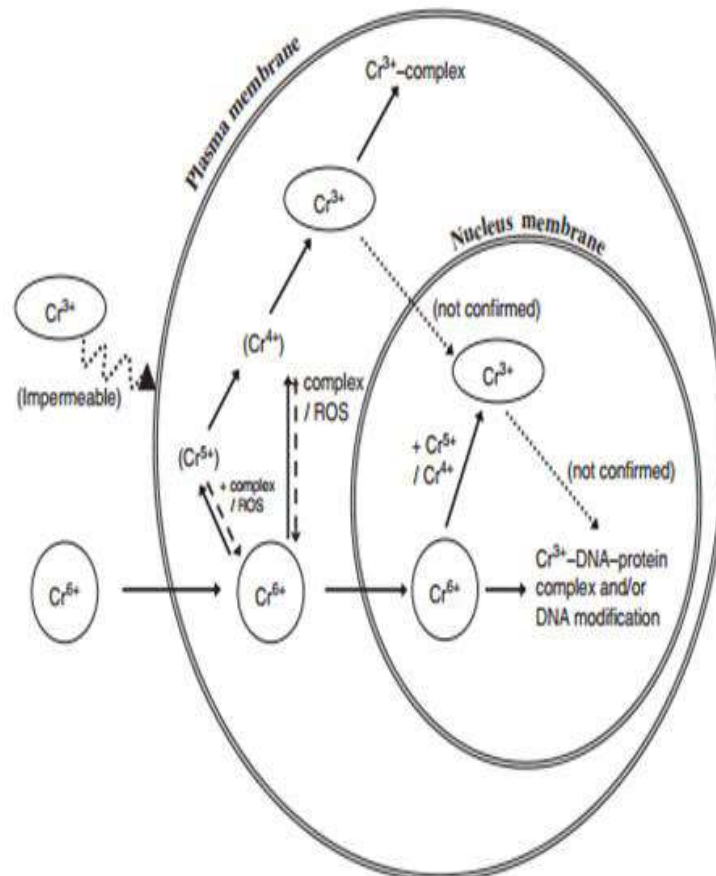


Figure I.4 : Diagramme de toxicité et mutagénicité du chrome Hexavalent chez l'homme [60].

Des études récentes ont suggéré que l'ingestion ou l'exposition professionnelle au Cr(VI) provoque des effets physiologiques sur la santé humaine (**tableau I.12**)[61].

Tableau I.11 : les majeurs effets physiologiques du chrome chez l'homme [62]

Effets cutanés	- Les réactions allergiques, éruptions cutanées, irritants de la peau, sécheresse et gonflement.
Effets sur le système respiratoire	- Une ulcération et perforation du tympan, une irritation de la pharynx et larynx, bronchite asthmatique, irritation du nez et cancer du poumon.
Effets gastro-intestinaux	- Le chagrin estomac et ulcères
Effets rénaux	- Nécrose tubulaire aiguë et une insuffisance rénale chronique
Les effets cardiovasculaires	- Les changements dans l'altération du myocarde
Les effets cancérogènes et effets mutagènes	- Les aberrations chromosomiques et les échanges de chromatides sœurs, dommages d'ADN, mutations des gènes

I.13.6.2. Chez les microorganismes

Dans l'environnement, les microorganismes sont exposés de façon continuée à divers métaux lourds qui peuvent être bénéfiques ou nuisibles à leur croissance, en fonction de la nature physico-chimique et de l'état d'oxydation des ions métalliques. Le chrome est considéré comme un nutriment essentiel pour les microorganismes vivants grâce à son activité notable pour les réactions de transport d'électrons dans les systèmes biologiques [63].

La présence de ce métal dans l'environnement peut être tolérée par différents groupes de microorganismes. La forme hexavalente du chrome exerce un effet toxique et mutagène sur les bactéries, les algues, et les champignons qui peut provoquer des allongements, agrandissements et enfin inhibition de la croissance cellulaire [66]. Chez *Saccharomyces cerevisiae*, les dommages oxydatifs aux protéines ont été bien établis comme un mécanisme central de la toxicité du Cr(VI).

Le chrome intracellulaire pourrait produire des effets toxiques sur les microorganismes par différentes voies: inactivation de l'enzyme par la liaison au site actif de la phosphatase alcaline et peut avoir des effets délétères sur la structure et la fonction de la membrane [65].

Une concentration de 10-12mg par litre de Cr(VI) peut inhiber la croissance de la plupart des bactéries du sol, principalement les saprophytes et les bactéries nitrifiantes [66].

I.13.6.3. Chez les végétaux

Les études de la croissance des plantes vis-à-vis des faibles teneurs en chrome indiquent que ce composant ne semble pas essentiel pour sa survie mais une concentration supérieure à 100µg/Kg du poids sec est principalement toxique pour la plante [67]. Les effets toxiques du Cr(VI) sur les différentes espèces végétales comprennent la chlorose, la diminution de l'antioxydant, des stress oxydatifs et des altérations dans le processus de

germination ainsi que dans la croissance des racines, des tiges et des feuilles qui peuvent affecter la production et le rendement en poids sec total [68]. Des effets néfastes sur les processus physiologiques des plantes ont également été notés. La complexation du chrome avec des composés organiques est impliquée dans la disponibilité du chrome dans les plantes. La translocation et l'accumulation du chrome à l'intérieur des tissus dépendent principalement de l'état d'oxydation, de l'alimentation et de la concentration [69-70] ont été constaté que 40ppm de Cr(VI) réduisaient d'environ 23% de la capacité des graines de luzerne (*Medicago sativa*) à germer et à croître dans le milieu contaminé.

I.13.7. Procédé d'élimination du chrome

Traditionnellement, les méthodes de traitement physico-chimiques ont été développées pour réduire les concentrations élevées du chrome (VI) à des niveaux conformes aux normes statutaires [70]. Ces méthodes impliquent le principe fondamental de la précipitation chimique, traitement électrochimique, filtration membranaire, l'adsorption (charbon, charbon actif), l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'électrodialyse, la nano filtration et l'ultrafiltration ...etc.[71]. Les principales méthodes utilisées pour le traitement sont décrites ci-dessus:

I.13.7.1. Osmose inverse

L'osmose inverse (l'inverse du processus classique d'osmose membranaire) est un processus axé sur la pression osmotique. L'eau peut passer à travers une membrane semi-perméable qui permet seulement le passage de l'eau, alors que les métaux lourds sont retenus [72]. Les membranes couramment employées sont asymétriques, peuvent consister en des solides secs, des gels, ou des matériaux immobilisés. L'acétate de cellulose et le permasep sont les principales membranes utilisées [73].

I.13.7.2. Echange d'ions

L'échange d'ions est un processus essentiel par lequel les ions d'une solution donnée sont diffusés à travers la surface d'un matériau solide insoluble (résine échangeuse d'ions) [74]. Ce procédé est utilisé comme masse filtrante pour le traitement des eaux et des autres solutions aqueuses [75].

Pour l'élimination du chrome, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont: Dow ex 2-X4, Ambersep 132, Amber lite IR 120, toutefois, le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est issu de la combinaison de deux composés, la résine cationique « forte » et la résine anionique « faible ». Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination très élevé [76].

I.13.7.3. Précipitation chimique

La précipitation chimique implique un processus en deux étapes:

- La réduction du Cr(VI) dans des conditions acides habituellement pH (2-3)
- La précipitation de l'hydroxyde de Cr(III) à une solution dont le pH est situé entre (8-10).

Dans ce procédé, plusieurs agents réducteurs sont couramment utilisés; le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux [77]. En plus du fer (II) étant un réducteur, le fer (III) qui est formé est un précipitant efficace pour le Cr (III). Cet effet du fer (III) semble être dû à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui se précipite avec l'hydroxyde de Cr(III) [78].

I.13.7.4. L'adsorption

L'adsorption est une méthode très simple, efficace et plus utile pour le traitement des eaux usées en raison de leur efficacité dans l'élimination des polluants persistants qui se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant)[79]. Une variété de matériaux naturels et synthétiques est utilisée comme adsorbant pour le Cr(VI) y compris: le charbon actif, des matériaux biologiques, des zéolites et du chitosane...etc.

En particulier, le charbon actif est considéré comme l'adsorbant de choix dans l'adsorption du chrome en particulier le chrome hexavalent[80].

Généralement, ces méthodes présentent certains inconvénients sont résumés dans le **tableau**.

I.13:

Tableau I.12: Inconvénients de quelques méthodes conventionnelles.

Méthodes de traitement	Les inconvénients	Référence
Osmose inverse	Equipement coûteuse, systèmes de surveillance coûteux, exigences énergétiques élevées.	[81]
Echange d'ions	Elimination incomplète du chrome des solutions à haute teneur en sel, n'est pas sélective et très sensible au pH de la solution.	[82]
Adsorption	Faible sélectivité, production des déchets	[83]

Chapitre II

Chapitre II :Généralités sur l'adsorption et les biosorbants

II.I. Généralités sur adsorption

II.1.1. Introduction

La technique de traitement des effluents par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Il est important de décrire et discuter d'abord le processus d'adsorption comme outil de dépollution des eaux, indépendamment du type de support solide considéré.

L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les argiles et le charbon étaient déjà connus pour la purification des huiles ou la désalinisation d'eau. Les premiers pas des recherches dans ce domaine s'appuient sur l'étude des propriétés des matériaux adsorbants et leurs applications industrielles. Historiquement le charbon actif a été le premier matériau adsorbant utilisé pour ses propriétés médicinales [72].

II.1.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface par lequel des molécules présentes dans les effluents liquides ou gazeux, se fixent spontanément sur la surface d'un solide adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses. On appellera « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe, « adsorbant » le solide sur lequel l'adsorption a lieu et « sites actifs » les sites où se fixent les molécules d'adsorbat (Figure II.1). Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [73].

II.1.3. Principe de l'adsorption

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

D'une manière générale, cette opération est un processus de transfert de matière de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface d'un adsorbant solide, qui met en jeu des forces, de faible intensité, appelées forces de Van-der-Waals et de Coulomb. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle [74].

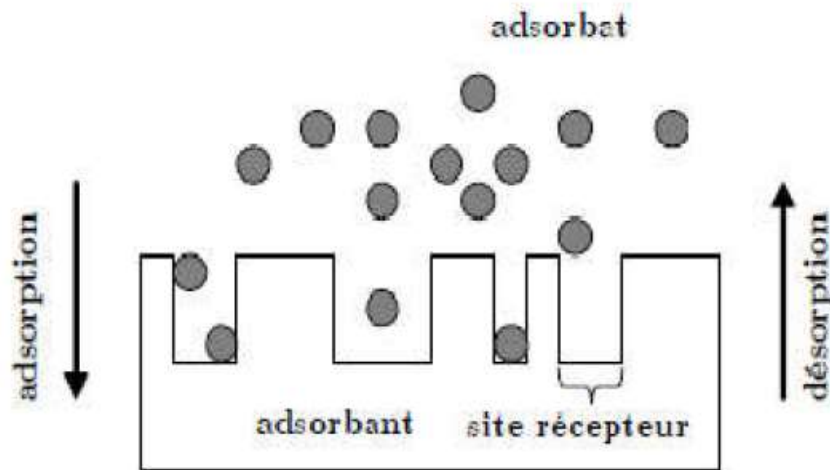


Figure II.1. Représentation schématique de l'adsorption

Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent généralement, soit sous la forme d'une couche en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées (**Figure II.2**). Dans le premier cas les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du substrat. Dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules [75].



Figure II.2. Arrangement des couches

D'adsorbat : (a) en monocouche, (b) en multicouches.

II.1.4. Nature de l'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [76-77].

II.1.4.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas les énergies d'interactions sont élevées (de 40KJ/mol à 400KJ/mol) et il y a création de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant [78-79]. Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le

réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide [76]. La chimisorption est généralement irréversible.

II.1.4.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van- Der-Waals [77 - 79]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés [76]. La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est faiblement énergétique

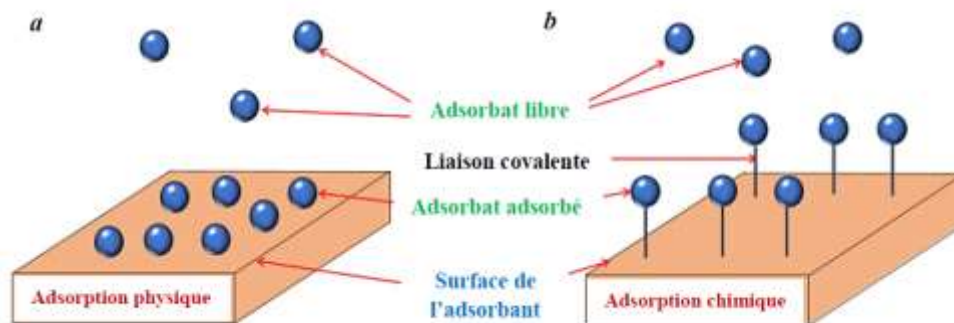


Figure II.3: Schéma de l'adsorption physique (a) et chimique (b) [81].

II.1.4.3. Comparaison entre les deux types d'adsorption

La variation de la quantité de chaleur lors de l'adsorption constitue un paramètre du premier ordre dans la caractérisation du phénomène. Dans le cas de chimisorption, l'énergie du processus est beaucoup plus importante, par contre la physisorption n'exige pas l'énergie d'activation et de ce fait elle s'établit rapidement [82]. Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau ci-après.

Tableau II.1 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [84].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10Kcalmol ⁻¹	20 à 100Kcal.mol ⁻¹
Température de processus	Inferieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche

II.1.5. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes isothermes ou plus simplement isothermes. Ces courbes décrivent la relation existante, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité d'adsorbat retenue par gramme d'adsorbant et la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre à une température donnée constante. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation II.1:

$$q_e = (C_i - C_e) \times V/m \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g);

C_i: Concentration initiale de soluté en (mg/L);

C_e: Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L);

V: Volume du soluté en litre (L);

m: Masse d'adsorbant en gramme (g);

La majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure, il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [85].

II.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [86-87](Figure II.4).

▪ Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono-moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 \AA .

▪ Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macro-pores de diamètre supérieurs à 500 \AA

▪ Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire.

▪ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 \AA . La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

▪ Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly- couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

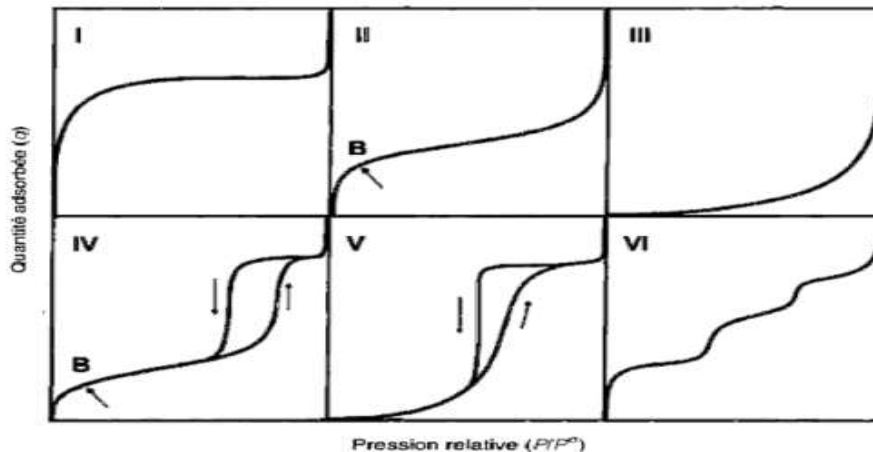


Figure II.4: Différents types d'isothermes d'adsorption.

II.1.5.2. Modélisation des isothermes

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant adsorbé. Les deux modèles à trois paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

II.1.5.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ✚ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini;
- ✚ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée;
- ✚ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_1 \times q_m \times C_e} \quad (\text{II.2})$$

Avec:

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).

C_e : Concentration du substrat en adsorbé à l'équilibre (mg/l).

K_1 : La constante de Langmuir.

II.1.5.2.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [88]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \times C_e^{1/n} \quad (\text{II. 3})$$

K et **1/n** sont les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis à vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (\text{II. 4})$$

En traçant **Ln q_e** en fonction de **Ln C_e**, on obtient une droite de pente **1/n** et d'ordonnée à l'origine **ln K** [89].

II.1.6. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se produit principalement en quatre étapes [89] :

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

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [90-91], nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solution en solution liquides [92 - 93].

II.1.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{II. 5})$$

Où :

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t .

k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

Après intégration de l'équation (II.5) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (\text{II.6})$$

II.1.6.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

Où :

q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement, k_2 est la constante de vitesse d'adsorption ($g/mg.mn$)

Après intégration de l'équation (II.7) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{II.8})$$

II.1.7. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [94-95]. Il s'agit des facteurs suivants :

➤ pH

L'adsorption dépend fortement du pH car il est attribué l'état ionique et la distribution de différentes espèces adsorbées dans le milieu ainsi que la charge de surface et le degré d'ionisation d'adsorbant. L'ionisation a une influence considérable sur l'adsorption, puisque les cations, les anions et les molécules non ionisées ont des comportements totalement différents. Dans la plupart des cas, le milieu acide favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations[96].

➤ Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique ou endothermique. Elle est donc

conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [96].

➤ Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en:

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon actif, du graphite, du talc, etc.);
- Adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi, selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires, on cite comme exemple le gel de silice et les argiles diverses [96].

➤ Nature de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Ainsi, les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone [96].

➤ Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances à adsorber [97].

➤ Temps de contact

La durée de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant détermine le taux d'élément adsorbé. Ainsi, la durée de contact favorise l'adsorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [98].

➤ Solubilité

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. Plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [99].

➤ Polarité

Une solution polaire aura plus d'affinité pour un solvant (ou pour l'adsorbant) polaire [100].

II.1.8. Etudes thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de chaleur d'adsorption est le principal critère

qui permet de différencier la chimie-sorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation Gibbs Helmholtz [101]:

$$\Delta G = RT \ln K_c \quad (\text{II. 9})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II. 10})$$

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (\text{II. 11})$$

Avec

$$K_c = \frac{(C_i - C_e)}{C_e}$$

K_c : Constante d'équilibre

ΔG : Variation enthalpie libre (Cal/mole)

ΔH : Variation d'enthalpie (Cal/mole)

ΔS : Variation de l'entropie (Cal/mole K)

C_i : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

T : Température absolue (K)

II.2. Biosorbants

II.2.1. Introduction

Les biosorbants sont des matériaux naturels ou synthétiques qui sont utilisés pour éliminer les polluants de l'eau ou de l'air. Ces matériaux peuvent être fabriqués à partir de matières organiques telles que des épiluchures de pomme de terre ou de matières inorganiques telles que des argiles ou des zéolithes. Les biosorbants sont une alternative écologique et économique aux technologies de traitement de l'eau et de l'air plus traditionnelles.

II.2.2. Définition des biosorbants

Les biosorbants sont des matériaux d'origine biologique ou naturelle capables de retenir et d'éliminer des substances indésirables de l'environnement, telles que les métaux lourds, les composés organiques volatils, les colorants, les pesticides, etc. Ils sont largement utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées, de la dépollution environnementale et de la purification des effluents industriels [102].

L'utilisation de biosorbants présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes conventionnelles de dépollution, comme l'adsorption sur charbon actif ou les techniques de

traitement chimique. Les biosorbants sont généralement peu coûteux, facilement disponibles, biodégradables et présentent une faible toxicité pour l'environnement. De plus, ils peuvent être régénérés et réutilisés dans certains cas.



Figure II.5: Les déchets agricoles.

II.2.3. Origine des biosorbants

Les origines des biosorbants remontent à plusieurs décennies. Les premières recherches sur les matériaux naturels à capacité d'adsorption ont débuté dans les années 1970, principalement axées sur l'utilisation de la lignine, un composant présent dans les résidus de bois et d'autres matières végétales. Depuis lors, de nombreux autres biosorbants ont été identifiés et étudiés, notamment la cellulose, la chitine, les coques de fruits, les bactéries, les algues, les champignons et les déchets agricoles.

Il convient de noter que les biosorbants peuvent être utilisés sous différentes formes, telles que des poudres, des granulés, des fibres ou des membranes, en fonction de l'application spécifique et des propriétés du polluant à éliminer [103].

II.2.4. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur origine biologique, de leur structure et de leurs propriétés d'adsorption. Voici une classification générale des biosorbants:

- **Biosorbants d'origine végétale :** Ce sont des biosorbants dérivés de matières végétales, tels que les coques de fruits, les déchets de bois, les écorces, les feuilles, les graines, etc. Ils peuvent être utilisés sous forme de poudres, de fibres ou de granulés [106].

- **Biosorbants d'origine animale** : Ils proviennent de sources animales, comme la chitine et la chitosane dérivées des carapaces de crustacés, les déchets de poisson, les coquilles d'œufs, etc. Ces matériaux sont souvent utilisés pour l'élimination des métaux lourds [106].
- **Biosorbants d'origine microbienne** : Ils sont dérivés de microorganismes tels que les bactéries, les levures, les algues et les champignons. Les biomasses microbiennes peuvent être utilisées directement ou sous forme d'extrait cellulaire pour l'adsorption des polluants [106].
- **Biosorbants d'origine mixte** : Ces biosorbants sont des mélanges de plusieurs sources biologiques, par exemple des composites de polymères naturels et de matériaux inorganiques, des matrices biopolymères renforcées par des nanoparticules, etc [107].
- **Biosorbants modifiés** : Ce sont des biosorbants qui ont subi des modifications chimiques ou physiques pour améliorer leurs propriétés d'adsorption. Par exemple, des groupes fonctionnels peuvent être introduits sur les biomasses pour accroître leur affinité avec les polluants ciblés [108].

II.2.5. Propriétés des biosorbants

II.2.5.1. Propriétés physiques

II.2.5.1.1 La structure poreuse

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en m^2g^{-1} et Cm^3g^{-1} respectivement [109]. Le **tableau II.2** Regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

II.2.5.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche [110].

Tableaux II.2 : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Les biosorbants	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_t (cm ³ .g ⁻¹)	ρ (kg/m ³)
Ecorces de mandarine	119,3	0,38	/ [112]
Noyau d'olive	0,187	/	1,25 [113]
Déchets de maïs	37-43	0,31-0,65	/ [114]
Coquilles de graine	614,01	0,4722	/ [115]

II.2.5.2. Propriétés chimiques

II.2.5.2.1. Composition élémentaire

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le **tableau II.3**. 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 deux 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.

Tableau II.3: Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.

Les biosorbants	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
Déchets de maïs	46,1 ± 0,04	6,1 ± 0,04	/	1,2 ± 0,02 [114]
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30 [116]
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	[117]
Charbon actif	97,05	/	1,48	1,625
Charbon actif commercial	88,17	0,80	3,34	[115]

II.2.5.2.2. Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes

oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [118]. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption et le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pH_{PCZ}), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente.

II.2.5.2.3. Point de charge nulle (pH_{pzc})

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

II.2.6. Quelques exemples de bioadsorption

II.2.6.1. Epluchure de la pomme de terre

La pelure de pomme de terre est un sous-produit obtenu lors de la transformation des pommes de terre en produits à valeur ajoutée. Elle constitue environ un quart de l'intrant de l'usine de transformation de la pomme de terre. Bien qu'elle soit considérée comme un produit de valeur nulle, la peau de la pomme de terre contient toute une série de composants importants sur le plan nutritionnel qui peuvent être utilisés dans les industries alimentaire et pharmaceutique. Elle est une excellente source de fibres alimentaires, composés phénoliques, de glycoalcaloïdes et d'anthocyanines (dans les variétés colorées) ainsi que de vitamines et de minéraux, notamment les vitamines C et B1, B2, B3, le calcium, le phosphore et le fer [119]. La composition chimique d'épluchures de la pomme de terre est donnée dans le **tableau II. 4.**



Figures II.6: Epluchure de pomme de terre.

Tableau II.4: Composition chimique d'épluchure de la pomme de terre [119].

Composition	qConcentration (%)
Eau	85,1
Protéines	2,3
Lipides	0,1
Glucides	12,4
Amidon	7,8
Fibres	2,5

L'utilisation des épluchures de pomme de terre comme bioadsorbant est une pratique intéressante et écologique dans le domaine de la dépollution environnementale. Les épluchures de pomme de terre contiennent des composés naturels tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, qui ont une capacité d'adsorption élevée pour de nombreux polluants. Elles peuvent être utilisées pour éliminer des substances indésirables telles que les métaux lourds, les colorants et les polluants organiques présents dans l'eau ou les sols [120].

II.2.6.2. Coquille d'Amande

La coquille d'amande est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier qui présente plus de 50% du poids total de la graine. Elle constitue par ce pourcentage une quantité importante de l'exploitant, par exemple comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs. Les propriétés chimiques de la coquille d'amande sont regroupées dans le **tableau II.5**.



Figures II.7: Les coquilles d'amande.

Tableau II.5: Composition chimique des coquilles d'amandes [121].

Composé	Composition(g/100g)
Humidité	7,02 ± 0,5
Protéine	2,03 ± 0,06
Cendre	0,91 ± 0,04
Matières grasses	0,27 ± 0,0
Minéraux	Na: 1,88 K: 11,16 Ca: 130,34 Mg: 27,8
Sucre réducteur	0,19 ± 0,08
Carbohydrates	89,77 ± 0,038

II.2.6.3. Coquille d'œuf

Une coquille d'œuf est une enveloppe minéralisée externe plus ou moins résistante recouvrant les œufs amniotiques. Secrétée par la glande coquillière de l'oviducte, elle est composée de carbonates de calcium et le magnésium. Elle permet les échanges gazeux respiratoires à travers ses pores, mais limite la pénétration des microbes tout en augmentant la résistance aux chocs et à l'écrasement. Elle est également une source de minéraux pour le futur squelette de l'embryon.



Figure II.8: Les coquilles des œufs.

Tableaux II.6. La composition des coquilles des œufs.

composé	composition
Eau	2%
Protéines	3%
Carbonate de calcium	95%
Magnésium	37,3%
Sel	/
Phosphore	/

II.2.7. Alginate de sodium

II.2.7.1. Introduction

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du XIX^{ème} siècle. En 1883, il découvre une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela « algine ». Leur production industrielle s'est développée ensuite aux USA dans les années 1930. L'alginate est un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique [122] car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant et gélifiant.

II.2.7.2. Extraction et préparation des alginates

Les alginates présents dans tous les types des algues brunes, sont des polysaccharides structuraux capables non seulement d'apporter la rigidité à l'algue mais aussi d'en prévenir le

dessèchement dû à l'exposition à l'air à marée basse [123]. On trouve les alginates dans le mucilage des algues brunes, sous la forme d'un sel insoluble en termes de propriétés physiologiques de la cellulose des plantes terrestres. Les principales espèces à partir desquelles sont extraits les alginates sont:

- ✓ *Macrocystis Pyrifera*, récoltée sur les côtes Australiennes et du Sud de la Californie.
- ✓ *Laminaria Hyperborea*, *Laminaria Digitata* et *Ascophyllum Nodosum*, récoltées sur les côtes Européennes.



Figure II.9: Photo des algues brunes de gauche à droite: *Macrocystis Pyrifera* (a), *Laminaria Hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c).

L'acide alginique fut découvert par Stanford dans les années 1880. Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide [124]. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée [125]. L'analyse des hydrolysats d'alginate révèle alors la présence d'acides Mann uronique, la nature des liaisons entre les unités d'acide Mann uronique étant la même que dans la cellulose soit (1→4)[126].

Cependant, en 1955, lors d'une étude des acides uroniques et des polyuronides par chromatographie sur couches minces, Fisher et Dörfel [127] ont montré la présence d'un acide uronique différent de l'acide Mann uronique dans un hydrolysats d'alginate: l'acide α -L-guluronique. L'acide alginique est donc un copolymère ayant pour motifs les acides α -L-guluronique et β -D-mannuronique (Figure II.10).

II.2.7.3. Structure de la chaîne des alginates

Les alginates sont constitués d'unités d'acide α -L-guluronique (G) et β -D-mannuronique (M) dont la séquence varie (Figure II.10).

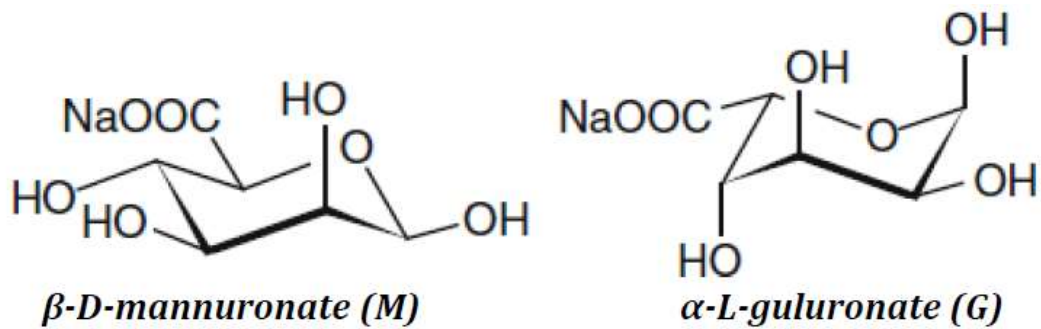


Figure II.10: Structure des blocs: (1 \rightarrow 4)- β -D-mannuronate (M) et (1 \rightarrow 4)- α -L-guluronate (G) d'alginate de sodium.

En effectuant une hydrolyse acide partielle de l'alginate, il est possible de séparer celui-ci en trois fractions caractéristiques [128]:

- a. Deux d'entre elles contiennent quasi-exclusivement des ensembles homopolymères de motifs G et M respectivement.
- b. Une troisième possède des proportions presque égales des deux monomères sous la forme majoritaire de dimères MG.

Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à blocs composés de régions homopolymères de M (blocs MM) et G (blocs GG) séparées par des zones aux structures alternées (MG). La conformation des cycles monomères peut être déterminée par diffraction des rayons X [129].

Chapitre III

Chapitre III. Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

III.1 Introduction

Ce chapitre englobe les procédures et les techniques expérimentales adoptées pour la réalisation de cette étude. Le protocole de synthèse des billes d'alginate, des billes composites et les matériaux entrant dans leur composition (alginate, épluchure de pomme de terre) est décrit dans ce chapitre. Il présente aussi les différentes techniques de caractérisation des adsorbants ainsi que les méthodes de dosage utilisées pour quantifier le métal choisi (chrome VI).

III.2 Les produits utilisés

Les principaux réactifs utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le **Tableau III.1**. Ces produits sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau III.1: Les propriétés des produits utilisés.

Produits	Propriétés	Fournisseur
Dichromate de potassium	- Formule chimique: $K_2Cr_2O_7$ - Masse molaire: 294,18g/mol - Densité: 2,68 - Apparence: cristaux orange	BIOCHEM Chemopharma
Acétone	- Formule chimique: C_3H_6O - Masse molaire: 58g/mol - Densité: 0,790	Honeywell
Diphenylcarbazine	- Formule chimique: $C_{13}H_{12}N_4O$ - Masse molaire: 240,27g/mol	CHIM-OZA
Acide chlorhydrique	- Formule chimique: HCl - Masse molaire: 36,5g/mol - Densité: 1,19 - Pureté: 37-38%	BIOCHEM Chemopharma
Acide sulfurique	- Formule chimique: H_2SO_4 - Masse molaire: 98,079g/mol - Densité: 1,98 - Pureté: 96-98%	BIOCHEM

Hydroxyde de sodium (la soude)	- Formule chimique: NaOH - Masse molaire: 40g/mol - Densité: 2,13 - Pureté: 98%	SIGMA- ALDRICH
Chlorure de sodium	- Formule chimique: NaCl - Masse molaire: 58,44g/mol - Densité: 2,16	SPECILAB
Chlorure de calcium dihydraté	-Formule chimique: CaCl ₂ , 2H ₂ O - Masse molaire : 147,02g/mol - Densité: 1,85	BIOCHEM Chemopharma

III.3 Préparation des solutions

III.3.1. Préparation de la solution mère de Cr(VI) (1000ppm)

La solution mère du Cr (VI) a été préparée par dissolution de la poudre du K₂Cr₂O₇ dans l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Une solution d'une concentration initiale de 1g/L est obtenue. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.

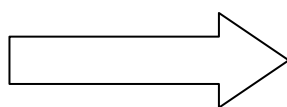


Figure III. 1:Préparation de la solution mère de Cr (VI).

III.3.2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage

Les gammes d'étalonnage (0,05-2ppm) sont préparées à partir d'une solution mère de chrome de 1000 mg/l. Nous avons calculé les volumes à prélever de la solution mère suivant la loi de la dilution:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{III. 1})$$

C_1 : La concentration de la solution mère (ppm)

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

C_2 : La concentration de la solution étalon (ppm)

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



Figure III. 2: Les échantillons de la courbe d'étalonnage.

III.3.3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage sert à déterminer les concentrations Cr(VI) restante à l'équilibre, pour cela on a préparé par dilution plusieurs solutions filles à partir de la solution mère pour couvrir un domaine de concentration variant de 0,05mg/l jusqu'à 2mg/l puis on a mesuré les absorbances correspondantes en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible et en fixant la longueur d'onde du maximum d'absorption de Cr(VI) ($\lambda_{\max}=542\text{nm}$).

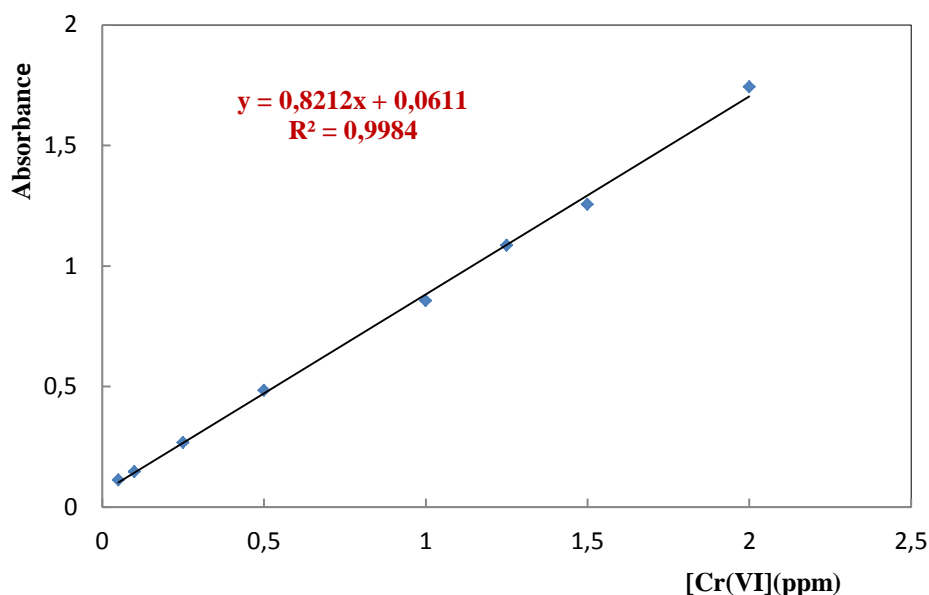


Figure III.3: La courbe d'étalonnage du Cr(VI).

III.4 Méthode de dosage du Cr(VI)

Les ions de chrome (VI) sont dosés par l'ajout d'un agent de complexation qui est le 1,5-diphényl carbazide pour former une coloration rose violet. La concentration est déterminée par spectroscopie UV-Visible avec une longueur d'onde 542nm.

III.5 Préparation de support

Les épluchures de la pomme de terre ont été récupérées auprès d'un restaurant dans le mois de février 2023. Pour la préparation des épluchures de pomme de terre (EPT), nous avons opté pour un traitement physique, sur la base de données bibliographique.

Avant son utilisation, les épluchures de pomme de terre (EPT) ont subi les opérations suivantes :



Figure III. 4: Les épluchures de pomme de terre à l'état brut.

a. Le lavage

Les épluchures de pomme de terre ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau du robinet pour l'élimination de la poussière et de l'amidon, puis une autre fois lavage avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention des eaux de rinçage claires.



Figure III.5: Lavage des épluchures de pomme de terre.

b. Le séchage

Le séchage du matériau brut a été réalisé dans une étuve à 50°C pendant 3-4 jours [130] en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques de l'adsorbant et faciliter le broyage.



Figure III.6: Séchage dans l'étuve.

c. Le broyage

Après refroidissement, les épluchures sont broyées afin d'obtenir un matériau homogène pour les besoins des essais d'adsorption, donnant des grains de petite taille.



Figure III.7: Broyeur utilisé pour le broyage.

d. Le tamisage

La taille des particules d'adsorbant sélectionnée pour les essais d'adsorption est entre (0,2 et 0,75 mm). L'étape finale consiste à conserver l'adsorbant préparé dans des flacons jusqu'à son utilisation.



Figure III.8: Tamis vibreur électrique utilisé pour le tamisage.

III.6 Synthèse des billes d'alginate

Les billes alginate ont été synthétisées par la méthode de gélification ionique d'une solution d'alginate de sodium dans un bain de chlorure de calcium [131]. La solution d'alginate est préparée en versant progressivement 0,5g d'alginate de sodium (ALG) dans

25mL d'eau distillée sous agitation. Cette agitation est maintenue pendant 1h afin d'obtenir un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue. Pour la formation des billes, la solution aqueuse d'alginate est ensuite versée goutte à goutte dans un bain d'une solution de chlorure de calcium. La gélification dans la solution saline est instantanée et la formation des billes d'alginate se fait par agrégation de chaînes au tour des cations Ca^{2+} . La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation. Cette méthode conduit à la formation des billes de tailles millimétriques ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés. Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24h, durée largement suffisante pour une gélification complète.

Après maturation, les billes sont filtrées, bien lavées avec l'eau distillée et séchées à l'air ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) pour obtenir des billes dites "sèches".



Figure III.9: Billes d'alginate sous forme "hydrogels".

III.7 Synthèse des billes composite d'alginate/épluchures de pomme de terre (ALG/EPT)

Pour la préparation des billes mixtes ALG/EPT (Figures III.11 et III.12), une masse de 1g d'épluchures de pomme de terre est ajoutée lentement à 25ml de la solution aqueuse de l'alginate. Cette suspension est maintenue sous agitation rapide jusqu'à ce qu'elle soit homogène. Pour former les billes, le mélange ALG/EPT est introduit dans une seringue qui est associée à un appareil qui pousse la solution à sortir à travers une aiguille afin de former des gouttelettes. Ces dernières tombent dans 100ml d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 à 0,1mol/l. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Cette méthode conduit à la formation des billes de taille millimétrique. Le mélange (billes d'alginate) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24h, durée largement suffisante pour une gélification complète.

Après maturation, les billes sont filtrées et lavées avec de l'eau distillé à travers un tamis pour éliminer les ions Ca^{+2} en excès se trouvant à leur surface, les billes ont été séchées à l'air libre afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forme réduction de la taille des pores de la matrice alginate [132]. Le protocole est résumé dans la figure III.13.

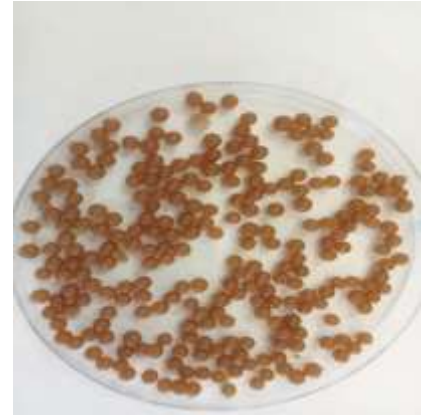


Figure III.10: Billes ALG/EPT précipitées dans une solution de chlorure de calcium(en cours de maturation).

Figure III.11: Billes composites ALG/EPT sous forme hydrogels.

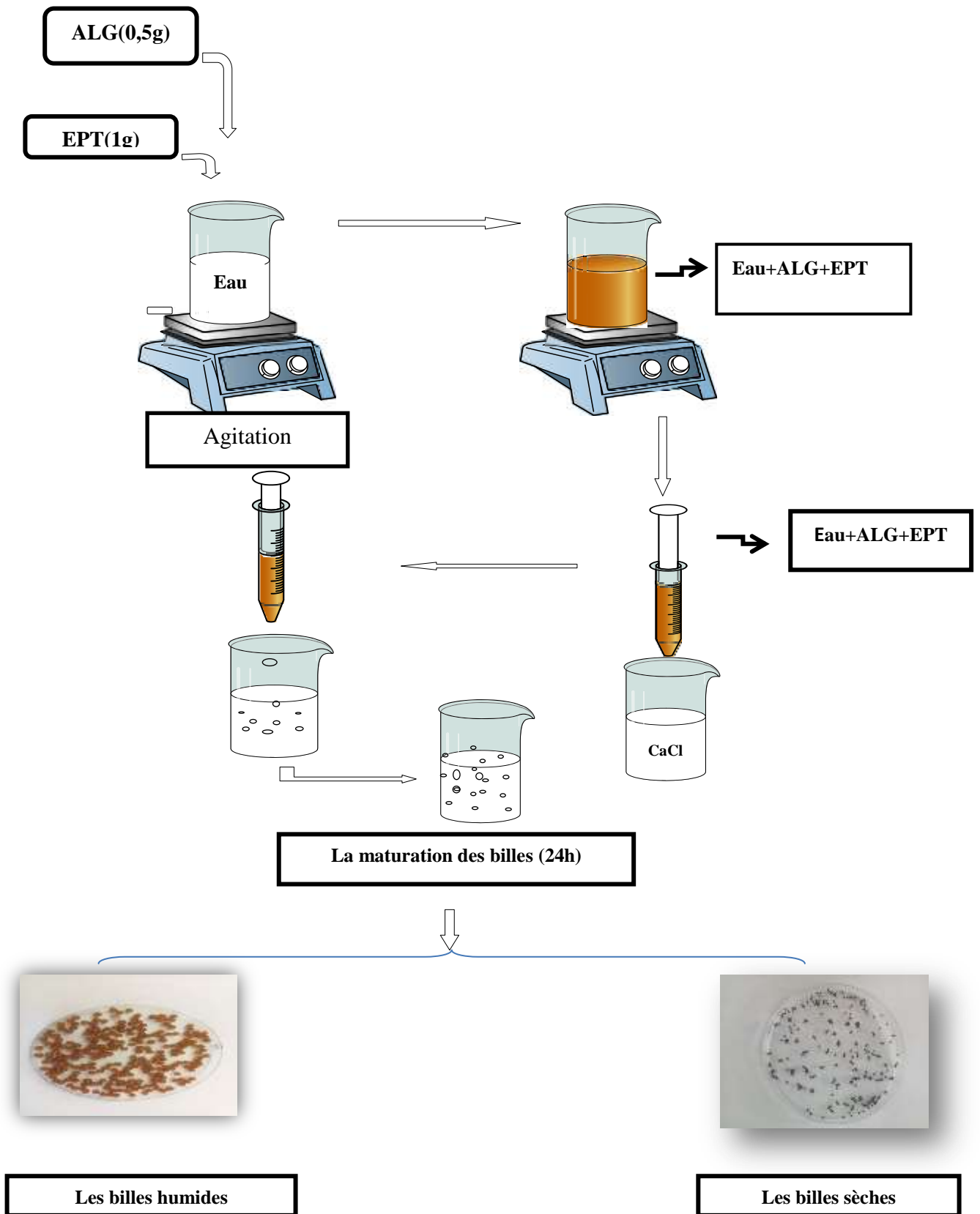


Figure II.12: Montage expérimental pour la synthèse des billes composite Alginate/EPT

III.8 Techniques d'analyse

III.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Le spectre dans l'UV-visible est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du maximum d'absorption (λ_{\max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation 190nm à 800nm dont l'énergie provoque la transition électronique. La longueur du trajet d'absorption est égale à 1 cm. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

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

Avec:

A: Absorbance.

I_0 : Intensité du faisceau incident (A); **I :** intensité du faisceau émergent (A).

ϵ : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{LCm}^{-1}\text{g}^{-1}$).

C : Concentration massique du composé dosé (gL^{-1}).

l : Epaisseur de la cuve (Cm).

Le principe consiste à introduire la solution à analyser (dont la longueur d'onde maximale a été déterminée au paravant avec le même principe) dans une cuve qui à son tour est introduite dans le spectrophotomètre. L'échantillon est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 190 et 800nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent au composé analysé une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude de ce rayonnement permet d'obtenir l'absorbance de l'échantillon d'où la concentration.

Le métal utilisé dans cette étude a été dosé par un spectrophotomètre de marque THERMO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220 UV-Visible Spectrophotomètre) voir la figure III.14 à une longueur d'onde du maximum d'absorption $\lambda_{\max}=542\text{nm}$.



Figure III.13: Spectrophotomètre UV-Visible.

III.9 Technique de caractérisation

III.9.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- ✓ Du type d'atomes de la liaison,
- ✓ Du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges (400-4000 cm^{-1}). Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm^{-1} sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque SHIMADZU IRAFFINITY-1 (Figure III.15) piloté par un micro-ordinateur. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et de KBr. Tous les spectres ont été enregistrés sous air à la température ambiante.



Figure III.14: Spectrophotomètre à transformée de Fourier (IR TF) de modèle (SHIMADZU IRAFFINITY).

III.10 Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Pour étudier la rétention du chrome, plusieurs paramètres réactionnels ont été étudiés en fonction du temps tels que la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration initiale, la température et le pH. Les expériences ont été réalisées en mode batch, dans un erlenmeyer de capacité de 250 ml, une quantité fixée des billes composite alginate/ EPT est mise en contact avec 50ml de la solution (l'adsorbat). Après un certain temps de contact, des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant un spectrophotomètre UV-visible « THERMO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220) » à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=542\text{nm}$.



Figure III. 15: Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch

III.10.1. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t)

La quantité du Cr (VI) adsorbée par les billescomposites, est exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant (poids sec), par la relation suivante:

$$q_{ad} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{III. 3})$$

Où les paramètres suivants représentent:

q_{ad} : Capacité de rétention du chrome (VI) (mg. g⁻¹),

C_0 : Concentration initiale de polluant (mg. L⁻¹),

C_t : Concentration résiduelle de polluant (mg. L⁻¹),

V : Volume de la solution à étudier (L),

m : Masse de l'adsorbant (g)

III.10.2. Détermination du pourcentage d'adsorption du Cr(VI) (R%)

Le calcul du rendement d'élimination des polluants est défini par:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{III. 4})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du Cr (VI) (mg/l),

C_t : Concentration résiduelle du Cr (VI) en solution (mg/l).

Chapitre IV

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Afin de connaître les propriétés des billes composites synthétisées dans ce travail et d'élucider les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbé, une caractérisation physico-chimique est nécessaire.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la capacité des billes composite ALG/APT à adsorber les ions du chrome (VI) en solution aqueuse. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ces ions. Au début, une étude cinétique a été réalisée afin de quantifier le temps nécessaire de mise en équilibre. Deux modèles cinétiques ont été aussi appliqués : pseudo-premier-ordre et celui du pseudo-second ordre. Ensuite l'adsorption du Cr(VI) a été suivie en fonction du pH. Après, une étude thermodynamique a été abordée afin de quantifier l'aspect énergétique des interactions adsorbant/adsorbé. Enfin, afin d'accéder à la capacité ultime d'adsorption, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption qui ont été ensuite modélisés par les deux principaux modèles à savoir celui de Langmuir et de Freundlich.

IV.2. Caractérisation physique-chimique des biosorbants utilisés

IV.2.1. Morphologie des billes

Les billes obtenues après la synthèse sont sphériques, de taille millimétrique. Après le séchage, elles gardent leurs formes sphériques, ceci dépend de la distance de la goutte et la surface du bain de chlorure de calcium. La figure suivante représente les billes obtenues après la synthèse humide et sèche.

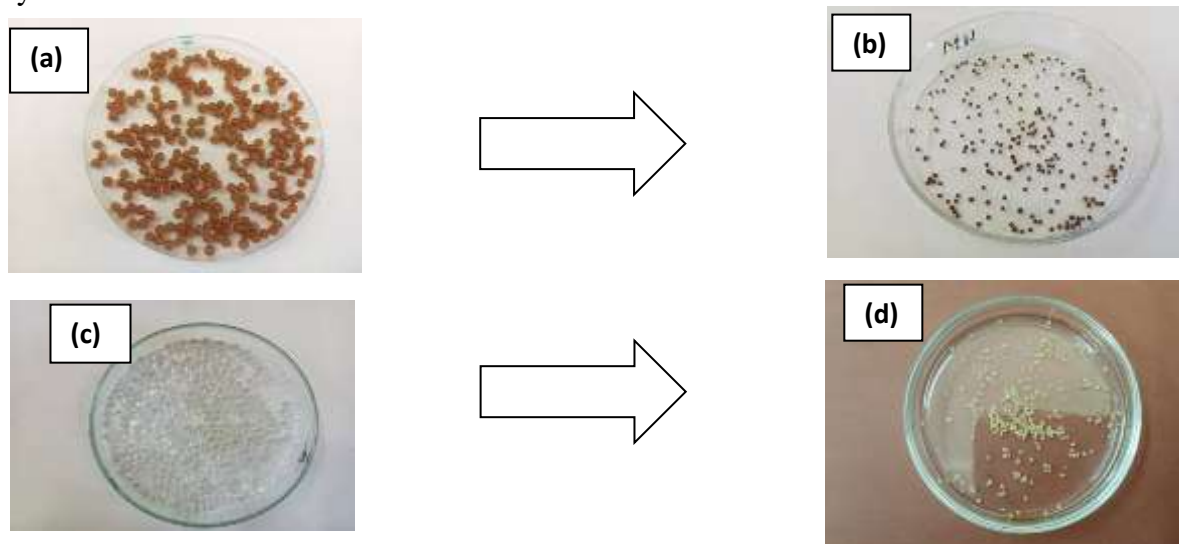


Figure IV.1: Billes ALG/EPT humide (a), Billes ALG-EPT sèche (b), Billes ALG humide (c), Billes ALG sèche (d).

IV.2.2. pH du point de charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Une méthode simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH qui consiste à verser 50ml d'une solution NaCl (0,1M) dans une série de flacons fermés. Le pH initial est par l'addition d'une solution HCl (0,1M) ou NaOH (0,1M). 0,2gd'adsorbant est ensuite ajouté à chaque flacon. Le mélange est mis sous agitation pendant 48h. Le pH_{final} de chaque solution est mesuré. Le pH_{pzc} est le point où la courbe ($pH_{initial} - pH_{final}$) en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_i - pH_f = 0$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.2.

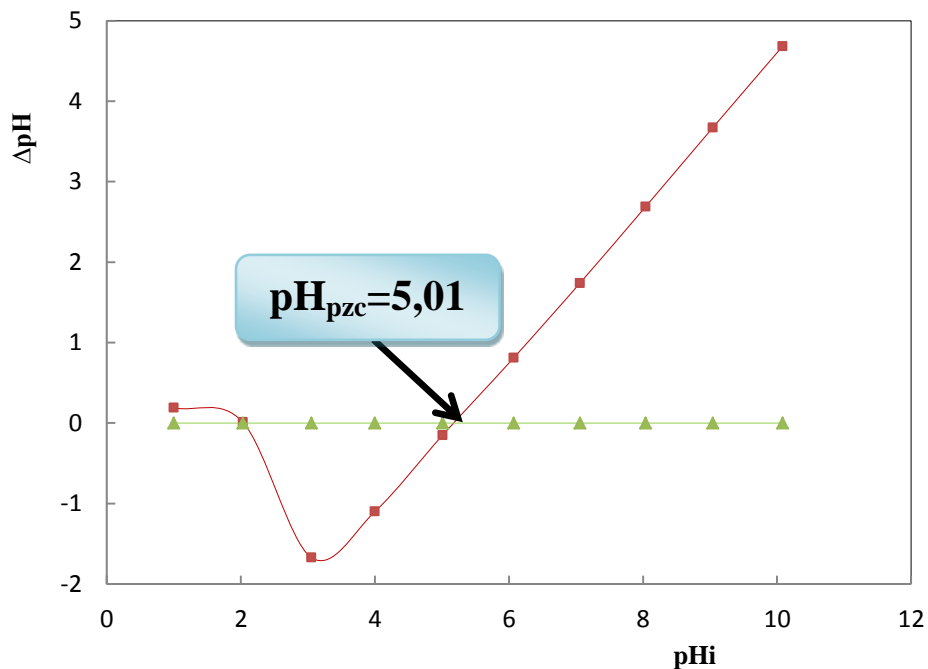


Figure IV.2:Détermination du pH au point de charge nulle des billes ALG/EPT.

Les phénomènes d'adsorption sont régis par de multiples facteurs, parmi lesquels les forces électrostatiques. La charge électrique de la surface des particules du biosorbant dépend du pH initial de la solution. La valeur du pH_{pzc} obtenue est de 5,01 (figure IV.2). Aux valeurs du $pH_{initial}$ inférieures à celle du pH_{pzc} , la charge extérieure de l'adsorbant est positive. Aux valeurs du pH initial supérieur à celle du pH_{pzc} , la charge extérieure de l'adsorbant est négative.

IV.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Une analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée pour examiner les groupes fonctionnels de la poudre d'alginate de sodium et des billes composites avant et après l'adsorption du Cr(VI). Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} .

L'indexation des bandes caractéristiques des différents échantillons est faite à l'aide des données bibliographiques

IV.3.1 Spectre IR –TF de l'alginate de sodium

Le spectre de l'alginate de sodium a montré quelques pics significatifs (figure IV. 3):

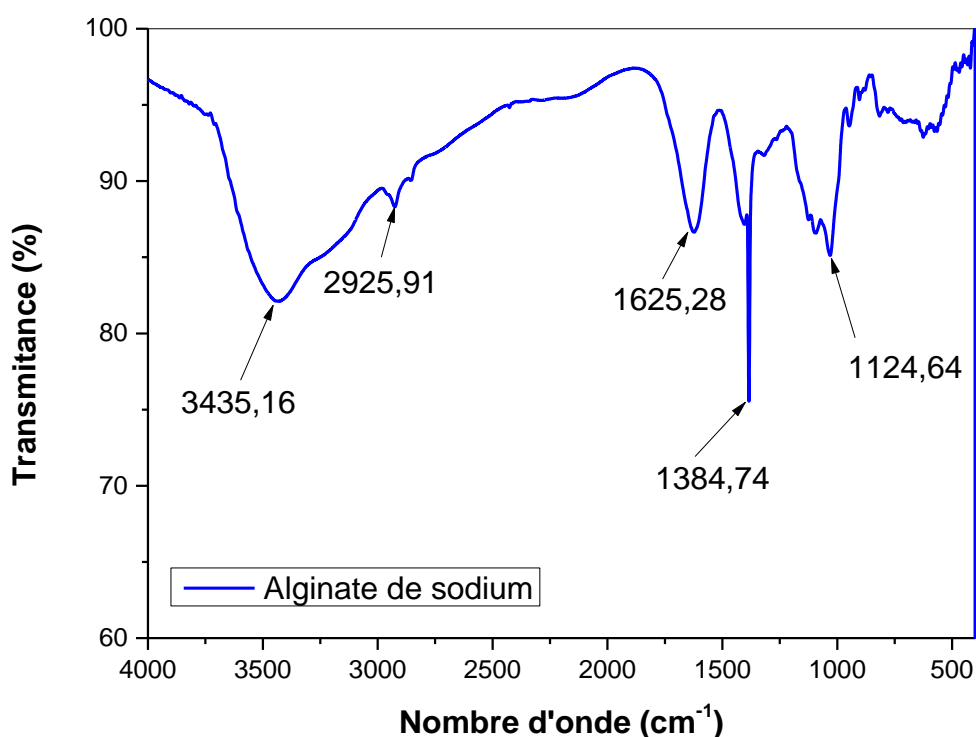


Figure IV.3: Spectre IR-TF de l'alginate de sodium.

- Un pic autour de 3435 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H caractéristiques des polysaccharides naturels [133].
- Un pic observé à 2925 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-H.
- La bande à 1648 cm^{-1} caractéristique des groupements carboxylates, sont attribués aux vibrations C=O asymétriques [132,133].
- Une bande à 1417 cm^{-1} est attribuée à une vibration de déformation C-OH et à une vibration d'élongation symétrique du groupe (COO⁻) [133-134].

- Le pic à 1029cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-C [135].

IV.3.2 Spectre IR-TF des billes ALG/EPT

La figure IV.4 montre le spectre infrarouge des billes composites ALG/APT avant adsorption du Cr (VI). Les pics les plus prédominants sont:

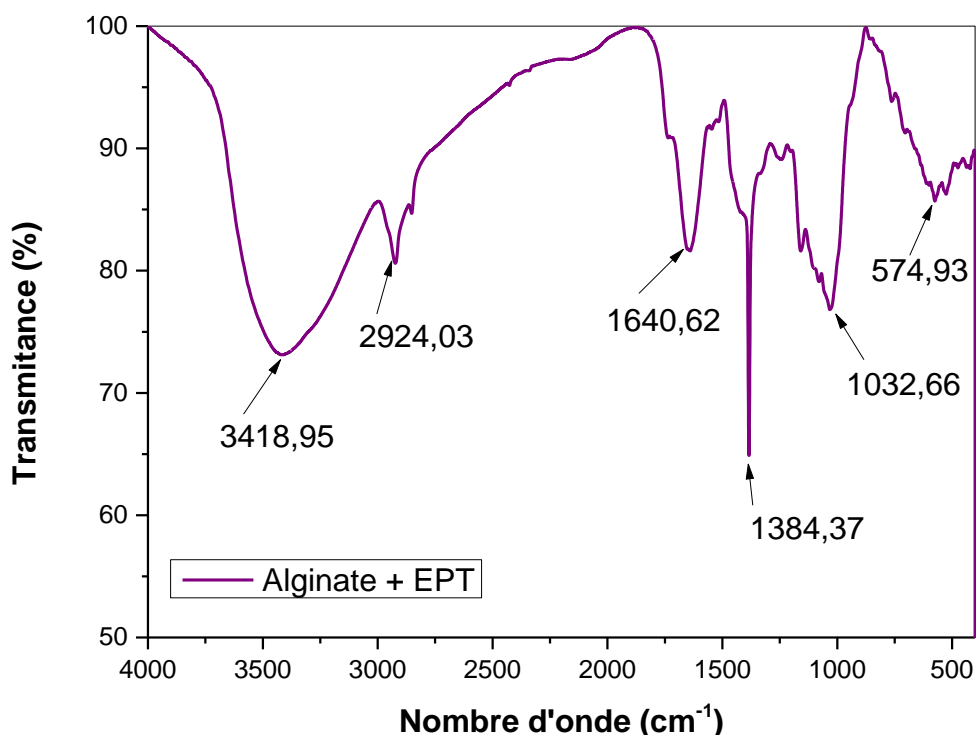


Figure IV.4: Spectre IR-TF des billes ALG/EPT.

- Un pic très large vers 3418cm^{-1} dû aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H associés à la cellulose, la lignine et à l'eau adsorbée.
- Un petit pic observé à 2924cm^{-1} est attribué aux vibrations C-H des chaînes alkyles.
- Un autre pic fin vers 1640cm^{-1} caractéristique des fonctions carbonyles C=C.
- Une bande d'élongation C-O à $1384,37\text{cm}^{-1}$ confirme aussi la structure de la lignine de l'adsorbant.
- Enfin, on observe un pic à 1032cm^{-1} dû aux élongations C-O-C des fonctions cellulosiques présentes dans l'adsorbant. La bande 574cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de C-H aromatique [136].

IV.3.3 Spectre IR-TF des billes ALG/EPT après adsorption du Cr(VI)

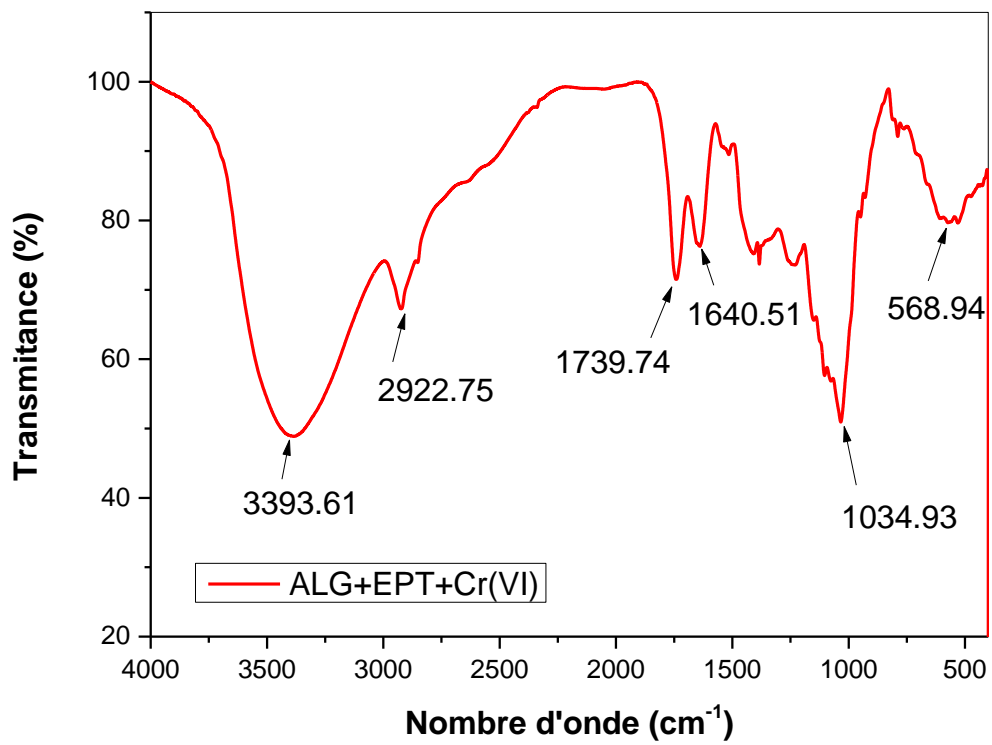


Figure IV.5: Spectre IR-TF de ALG/EPT après adsorption du Cr(VI).

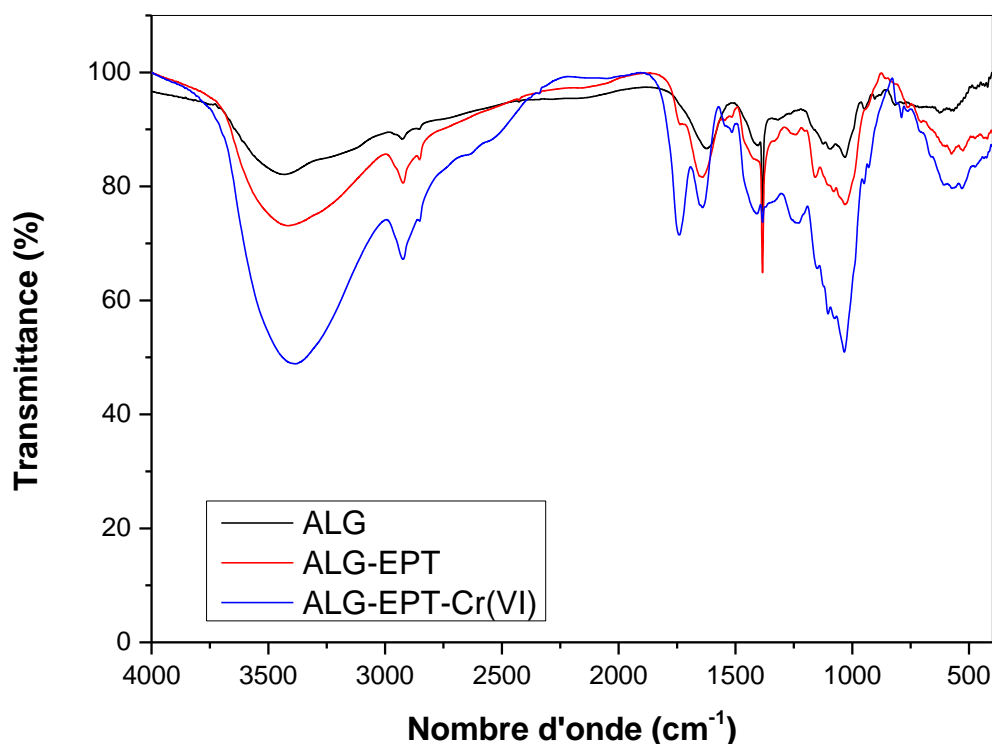


Figure IV.6: Les Spectres IR-TF regroupés.

Les résultats obtenus par IR (Figure IV.5), montrent une nette similitude entre les spectres obtenus. Le pic dominant à 3393cm^{-1} est attribué aux vibrateurs d'élongation de la liaison O-H dans les groupes hydroxyles. Le pic observé autour de 2922cm^{-1} est affecté aux vibrations d'élongation des liaisons C-H asymétrique. Le pic à 1640cm^{-1} est attribué au carbonyle C=O.

L'adsorption du Cr (VI) a induit quelques modifications mineures du spectre IR. En se basant sur les spectres IR sur la figure IV.6, on constate aussi qu'il y'a une modification d'intensité des pics avec un léger décalage autour du pic 1700cm^{-1} attribuée à l'élongation de la double liaison du carboxyl C=O. A partir de ces observations, on peut dire que probablement $-\text{COOH}$ est le groupe fonctionnel principal pour l'adsorption des ions Cr(VI) sur les billes composites.

L'état de protonation de la fonction carboxyle dépend fortement du pH. Dans les solutions acides (cas du chrome), les protons peuvent fortement se lier avec les groupes fonctionnels de surface du matériau et la spéciation dominante des sites carboxyle est la forme protonée ($-\text{COOH}$). Yee et coll [137] ont mentionné une hypothèse selon laquelle le groupe carboxyle était impliqué dans la biosorption des métaux.

IV.4. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption du chrome (VI)

Les études expérimentales d'adsorption du Cr(VI) sur les supports AGT/EPP ont été réalisées en fonction des différents paramètres (masse initiale, le pH, la cinétique d'adsorption, la température, la vitesse d'agitation et la concentration initiale).

IV.4.1. Effet du pH initial de la solution

Dans le processus d'élimination des métaux lourds par adsorption, le pH initial de la solution est un paramètre très important, car il détermine les espèces ioniques présentes en solution et la charge de la surface de l'adsorbant.

L'adsorption des ions Cr(VI) par les billes ALG/EPT a été étudiée en fonction du pH dans un intervalle allant de 1,5 à 5. Des solutions d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) et de soude NaOH(0,1M) sont utilisées pour l'ajustement du pH, selon le pH désiré. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.7.

A partir de ce graphe nous avons remarqué que la capacité ultime d'adsorption est obtenue à pH=1,5, ça est probablement due à la réduction du chrome hexavalent (VI) au chrome trivalent Cr(III), après ce point nous avons remarqué une diminution de la capacité de rétention avec l'augmentation du pH, ce comportement peut être expliqué comme suit:

Dans un milieu acide, la surface de l'adsorbant est très protonée et favorise l'adsorption du Cr (VI) sous sa forme anionique prédominante HCrO_4^- . Comme il a été déjà mentionné, le point de charge nulle pH_{pzc} des billes ALG/EPT correspond à 5,01, ce qui fait que la charge à la surface de l'adsorbant est positive pour $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$. Lorsque le pH augmente, les ions OH^- sont présents dans la solution en compétition avec des ions chromates (CrO_4^{2-}) ce qui diminue la capacité d'adsorption dans cette gamme du pH.

Pour l'étude de l'effet des autres paramètres sur le processus d'adsorption, la valeur du pH initial du milieu est fixée à 1,5.

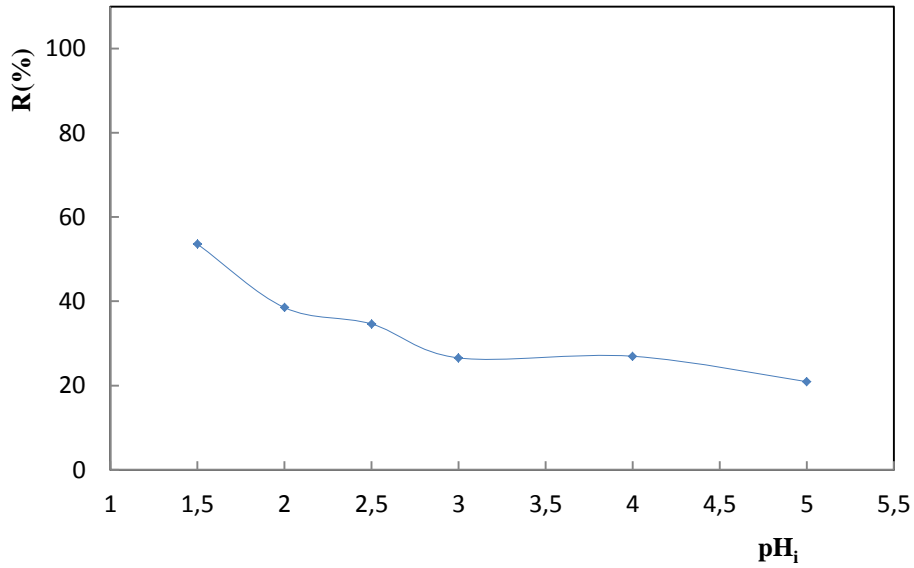


Figure IV.7: Effet de pH initial sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

IV.4.2. Effet du temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre les deux phases a un effet important sur le taux de ce transfert de matière.

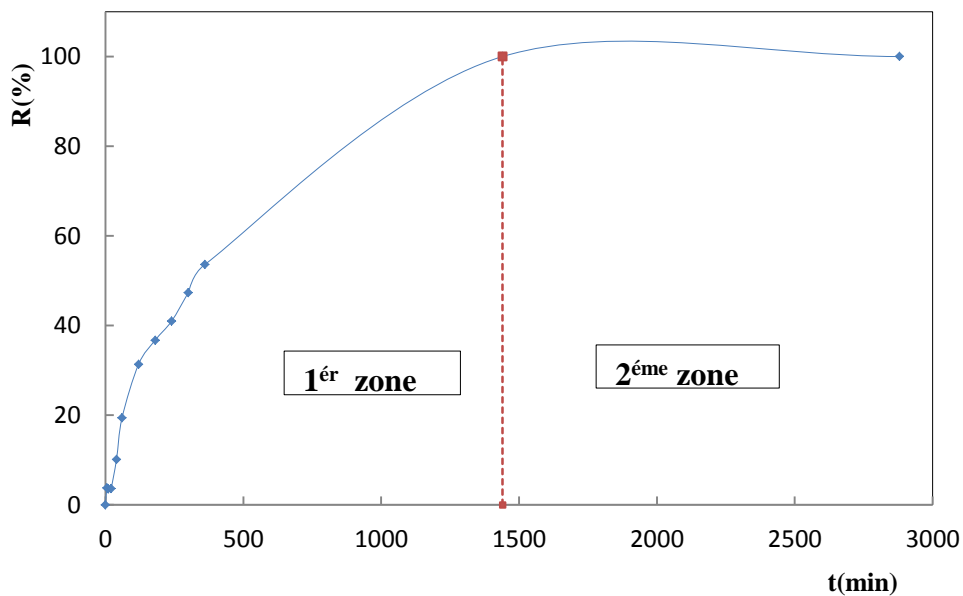


Figure IV.8: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

La cinétique d'adsorption détermine le temps requis pour atteindre l'équilibre entre la quantité du chrome (VI) adsorbé sur le support et la quantité du métal restant en solution.

La détermination de temps de contact a été étudiée dans la gamme de temps variant de 0 à 3000min. Les conditions choisies pour réaliser cette expérience sont comme suit: une vitesse d'agitation de 250tr/min, température ambiante, une masse du support 0,2g et une concentration initiale du chrome $[Cr(VI)]_0=10\text{mg/l}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.8 qui illustre l'évolution du rendement d'adsorption de notre polluant en fonction du temps d'agitation.

Nous avons remarqué que cette courbe possède l'allure des courbes de saturation qui peuvent être divisées en deux phases: une première lente et transitoire, tandis que la deuxième représentée par un palier, correspond à l'établissement d'un pseudo-équilibre. A ce niveau, un taux d'adsorption de 100% a été noté au bout de 1440minutes où le régime permanent est atteint. La lenteur de la première phase est due à la concurrence entre les ions H^+ (pH=1,5) qui ont une affinité élevée pour les anions $HCrO_4^-$ chargés négativement et les sites actifs d'adsorbant utilisé.

IV.4.3. Effet de la masse d'adsorbant

La masse d'adsorbant est considérée comme affectant de manière significative l'élimination des métaux en solution aqueuse. Dans le but d'examiner l'influence de la masse nous avons varié la quantité du support en gardant le volume de la solution constant 50mL. Ces tests ont été effectués sous des conditions expérimentales identiques: concentration initiale du chrome égale à 10 mg/L, pH initiale de la solution à traiter de l'ordre de 1,5. Les masses du support considérées sont: 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 et 0,4g. Le tout a été mis sous agitation de 250tr/mn à température ambiante. Les résultats obtenus sont illustrés graphiquement sur la figure IV.9.

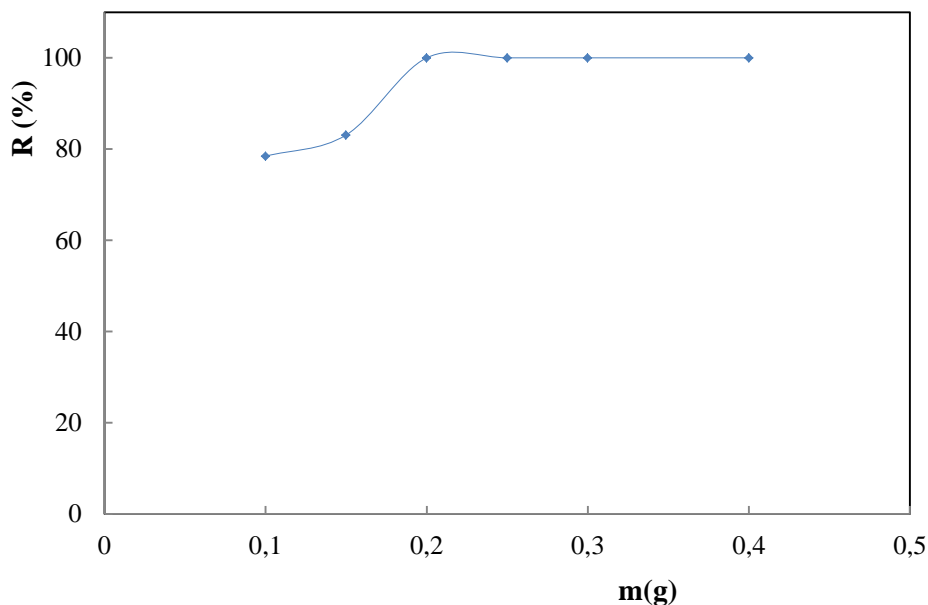


Figure IV.9: Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

La figure IV.9 montre que pour une augmentation de la masse d'adsorbant a entraîné au moins un taux d'élimination de 78,43% à 100% respectivement, le taux d'adsorption devient stable au-delà de cette masse. 0,2g d'adsorbant suffisent pour atteindre l'équilibre. L'augmentation de la dose des billes ALG/EPT affecte l'augmentation du taux d'élimination du Cr(VI). Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface de contact ou d'échange adsorbant-adsorbé et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [136-137].

IV.4.4. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Une faible agitation rend difficile, voire extrêmement lent, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbé, alors qu'une agitation forte favorise ce contact. La dépense énergétique est alors plus importante dans ce cas.

La vitesse d'agitation a été étudiée pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination des cations métalliques et aussi dans le but de se fixer une vitesse d'agitation qui nous permet de réaliser une analyse correcte de l'adsorption. Sur ce, on a varié la vitesse dans l'intervalle de 50 à 600tr/min. Les essais sont réalisés sous les conditions optimales à température ambiante, $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}=1,5$ et $V=50\text{ml}$.

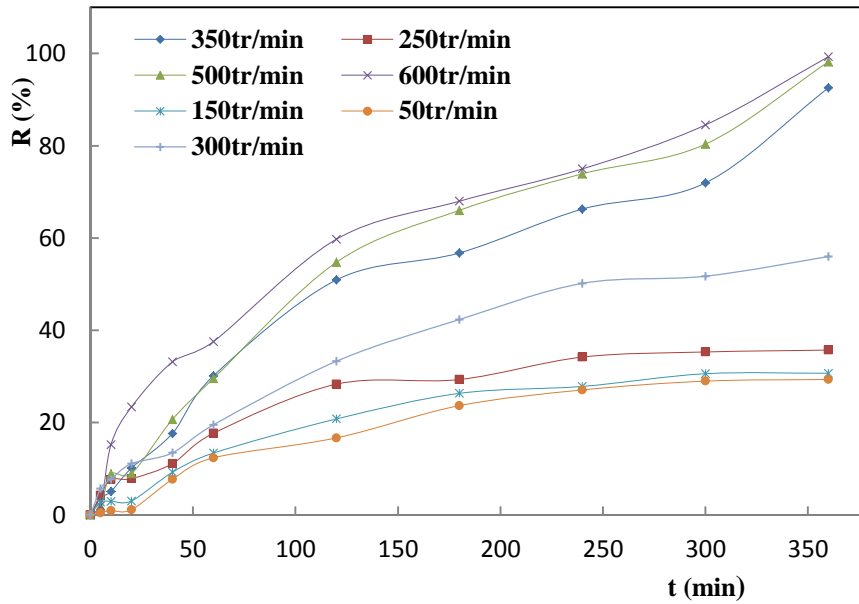


Figure IV.10 : Effet de la vitesse sur la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur les billes composites ALG/EPT.

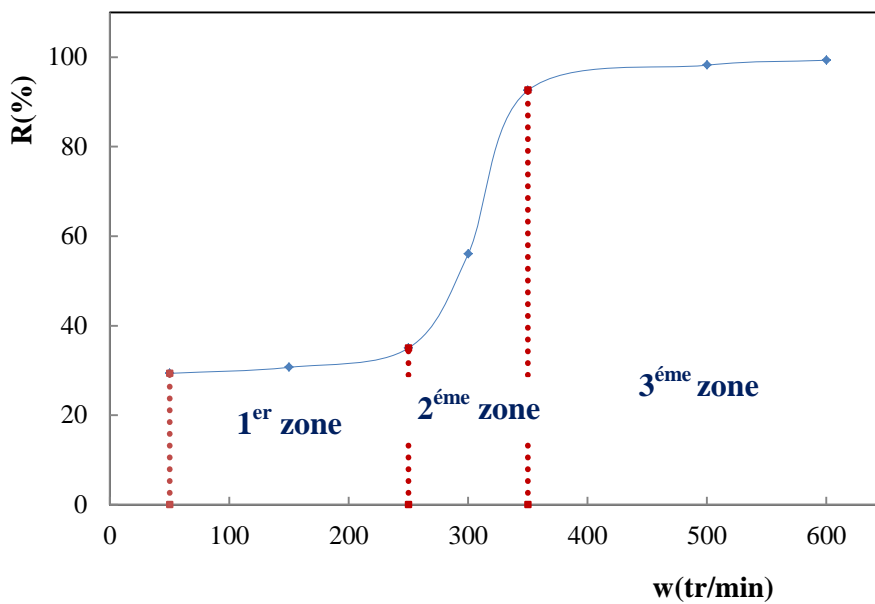


Figure IV.11: Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

Les courbes de la figure IV.10 montrent que la quantité du chrome adsorbée augmente avec l'augmentation de vitesse d'agitation et l'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement.

L'allure de cette courbe de la figure IV.11, met en évidence trois zones :

- **La 1^{ère} zone:** le rendement d'adsorption du Cr(VI) reste pratiquement constant lorsque la vitesse d'agitation augmente pour l'intervalle de vitesse compris entre 50 et 250 tr/min ($R \approx 30\%$). Cela est due une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat introduisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide.
- **La 2^{ème} zone:** c'est un saut, car on remarque que le rendement augmente d'une manière très rapide dans l'intervalle de 250 à 350tr/min. Cette croissance s'explique par l'accélération du transfert diffusionnels sous l'effet d'agitation qui se traduit par une diminution de l'épaisseur des films diffusionnels.
- **La 3^{ème} zone:**représentée par un palier ($R=100\%$), Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'une vitesse d'agitation importante fournit suffisamment d'énergie pour que l'adsorption des ions du chrome hexavalent soit totale sur la surface de l'adsorbant.

Comme conclusion, l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions plus favorables au transfert du polluant vers la surface des particules du support et l'équilibre serait atteint plus rapidement.

IV.4.5. Effet de la concentration

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans le but d'étudier son effet on a réalisé l'expérience dans l'intervalle de concentration allant de 10 à 100mg/l, avec les conditions suivantes: $V=50\text{ml}$, température ambiante, $\text{pH}=1,5$ et $m_{\text{support}}=0,2\text{g}$.

Les résultats, illustrés dans la figure ci-dessus, montrent une augmentation de la quantité de Cr(VI) adsorbée en fonction du temps à différentes concentrations du chrome en solution aqueuse.

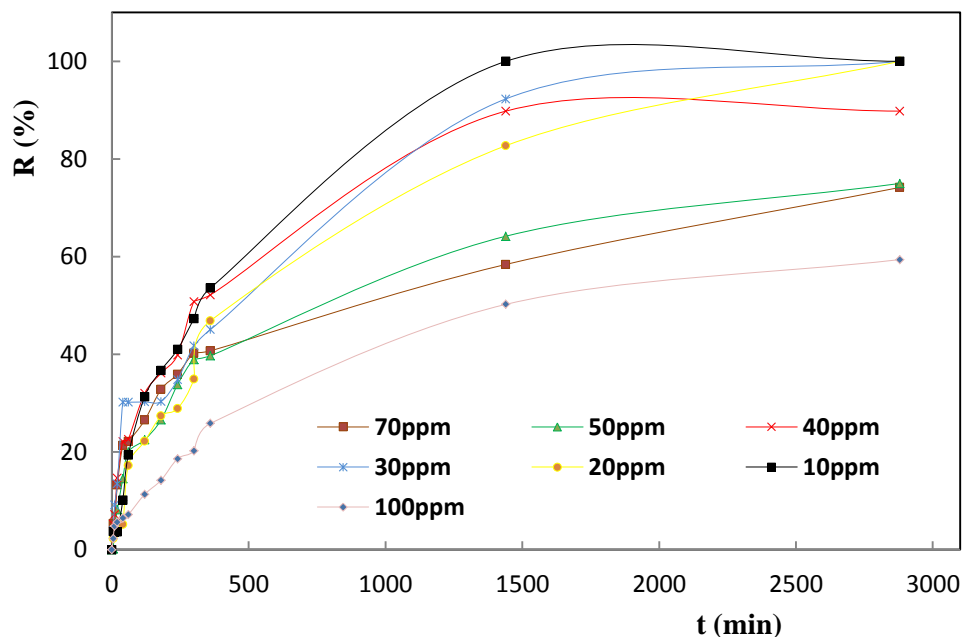


Figure VI.12: Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur les billes composites ALG/EPT.

Les résultats de la figure VI.13 montrent l'effet de la variation de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Cr(VI) par les billes composites ALG/EPT. Nous avons constaté que la capacité d'adsorption est presque constante quand la concentration initiale du Cr(VI) augmente de 10 à 30mg/L. Au-delà de cette dernière concentration, la quantité de Cr (VI) adsorbée par support diminuée tandis que la concentration initiale augmente de 30 à 100mg/L. La réduction de la quantité du Cr (VI) adsorbée est probablement due à l'augmentation du nombre d'ions du chrome dans la solution pour le même nombre desites et la même surface d'adsorbant. En effet, comme les biomasses offrent un nombre limité de sites d'adsorption, une concentration en ions métalliques très élevée provoque la saturation de la surface du biosorbant et donc une diminution du taux d'élimination.

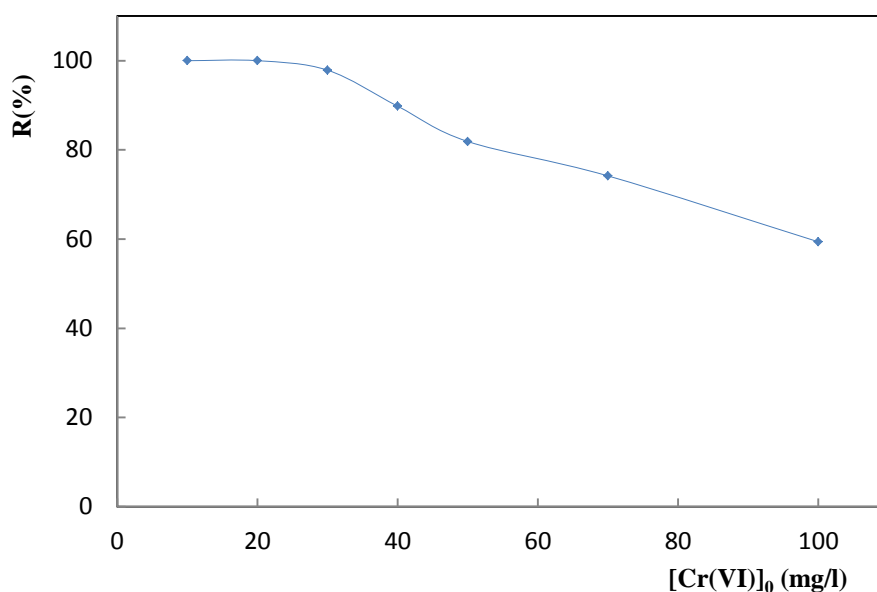


Figure IV.13: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT

IV.4.6. Effet de la température

La température joue un rôle clé dans le processus d'adsorption car elle influence la mobilité et la solubilité des molécules du chrome hexavalent dans la solution aqueuse et les propriétés de surface des adsorbants.

L'influence de ce paramètre a été étudiée avec des solutions du chrome (VI) de concentrations égales à 10mg/L à pH d'environ 1,5 et une masse d'adsorbants de 0,2g. Le mélange réactionnel a été mis sous agitation dans un bain thermostaté pour fixer la température désirée. Cinq valeurs de température (15, 20, 25, 30 et 40°C) ont été considérées. Les valeurs de température étudiées étaient : 15, 20, 25, 30 et 40°C. Les résultats expérimentaux sont représentés graphiquement sur les figures suivantes.

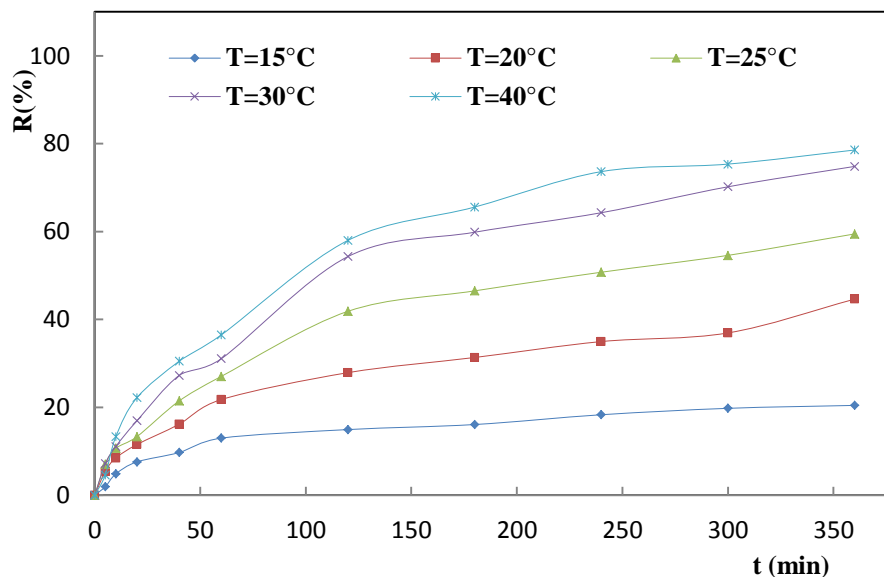


Figure IV.14: Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur les billes composites ALG/EPT.

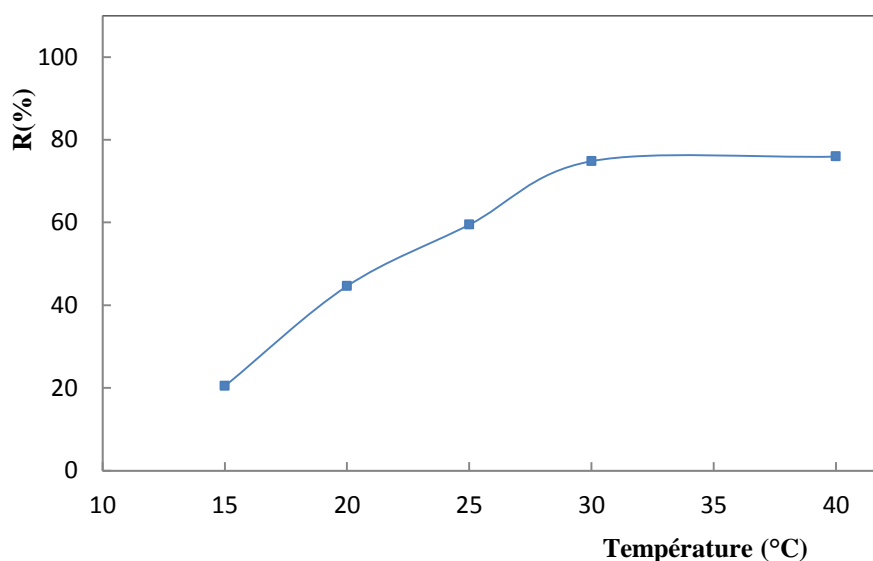


Figure IV.15: Effet de la température sur le taux d'adsorption du chrome hexavalent par les billes composites ALG/EPT.

Au stade initial du contact solide-liquide, l'adsorption est rapide vu la disponibilité des sites d'adsorption et les ions métalliques peuvent interagir facilement de sorte qu'un taux d'adsorption plus élevé est obtenu. Dans ce cas, une augmentation de la température favorisera la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, ceci est expliqué par la diminution de la viscosité de la solution

Au vu du tracé graphique IV.14, le taux d'adsorption à l'équilibre des ions métalliques augmente par augmentation de la température, ce qui justifie qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption endothermique. Un tel comportement peut être attribué à une chimisorption. De même, les résultats reportés sur la figure IV.15 indiquent l'évolution du taux d'adsorption en fonction de la température, on remarque que la capacité d'adsorption du matériau est proportionnelle à la température du milieu aqueux. L'adsorption du chrome (VI) est donc favorisée à température élevée.

IV.5. Isothermes d'adsorption

IV.5.1. Détermination de type d'isotherme

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. Elle est utilisée pour établir la capacité maximale d'adsorption des adsorbats sur des adsorbants en mg/g.

L'étude de l'isotherme d'adsorption de Cr(VI) sur notre support est effectuée dans les conditions optimales fixées en traçant la courbe q_e (mg/g) en fonction de C_e (mg/L) pour différentes concentrations en Cr(VI) variant de 10 à 150 mg/L. Les résultats sont illustrés dans la figure IV.16.

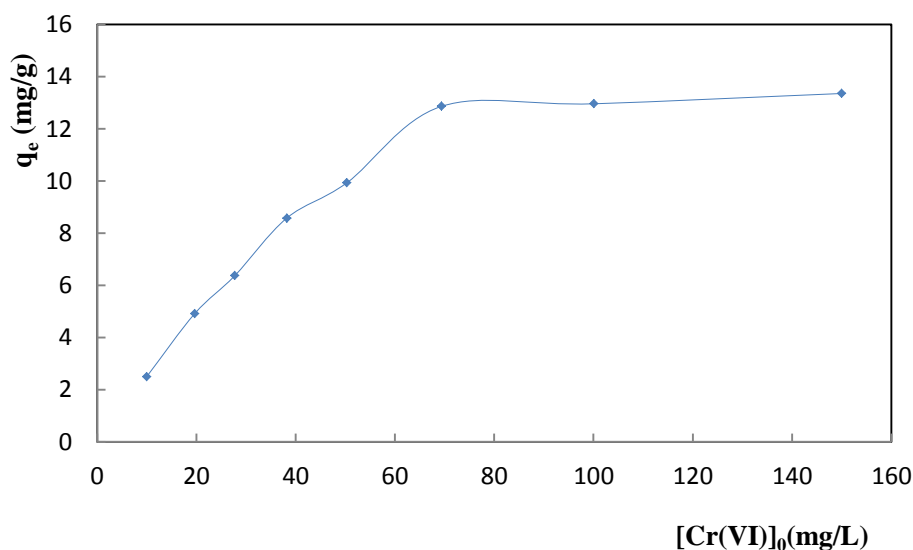


Figure IV.16: Isotherme d'adsorption des ions du chrome (VI) de la solution aqueuse sur les billes ALG/EPT.

La modélisation des résultats expérimentales, montre que la variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e donne une courbe (figure IV.16) de concavité tournée vers le bas. Selon la classification des isothermes

d'adsorption adoptée par GILES et Coll [137] l'isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les billes composites AGT/EPT est compatible avec l'isotherme de "type L". Ce type d'isotherme suggère une saturation progressive du solide jusqu'à la formation complète d'une seule couche d'adsorbat. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le métal pour l'occupation de sites d'adsorption.

IV.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour mieux interpréter les données de l'effet de la concentration initiale en Cr(VI), deux modèles d'adsorption classiques, Langmuir et Freundlich, ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions du Cr(VI) et les billes composite ALG/EPT.

Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le tableau IV.1.

➤ L'isotherme de Langmuir

L'application de l'équation de Langmuir nous permet d'obtenir les valeurs de K_L et q_m , données dans le tableau IV.1, sont obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite (C_e/q_e) en fonction de (C_e) (Figure IV.17).

L'isotherme d'adsorption est simulée très correctement par le modèle linéaire de Langmuir, puisque la quantité adsorbée maximale calculé $q_m(\text{cal})$ selon le modèle de Langmuir est proche de celle trouvé expérimentalement $q_m(\text{exp})$ avec un coefficient de régression $R^2=0,989$.

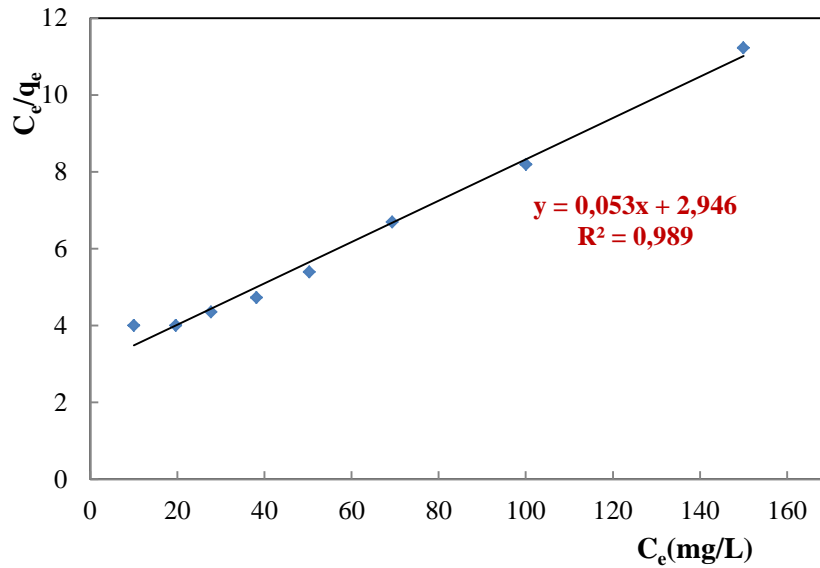


Figure IV.17: Isothermes d’adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Langmuir.

Tableau VI.1: Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d’adsorption de chrome (VI).

Isotherme	Les constants des isothermes	
Langmuir	$q_{m(cal)}$ (mg/g)	18.86
	$q_{m(exp)}$ (mg/g)	13,35
	K_1 (L/mg)	0,018
	R^2	0,989
Freundlich	$1/n_f$	0,606
	K ($mg^{1-1/n}L^{1/n}/g$)	0,772
	R^2	0,939

➤ **L’isotherme de Freundlich**

A partir des résultats du modèle de Freundlich donnés dans le tableau VI.1, la valeur de n était de 1,65 supérieure à 1 ce qui indique une adsorption favorable. Le coefficient de corrélation du modèle de Freundlich ($R^2=0,939$) est inférieure par rapport au modèle de Langmuir ($R^2=0,989$) comme la montre la figure IV.18.

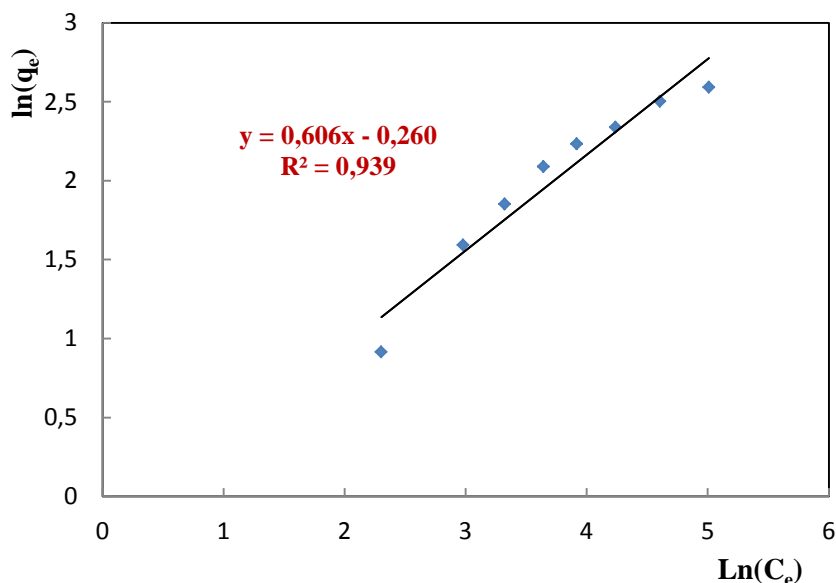


Figure IV.18: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle Freundlich.

Le degré d'adéquation des modèles théoriques appliqués aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation empiriques (R^2). Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus d'adsorption si le coefficient R^2 est supérieur à 95%.

D'après les courbes des deux modèles testés (Langmuir et Freundlich) et suite aux valeurs des coefficients de régression (R^2) très élevés et proches de 1, on note que le modèle de Langmuir convienne pour décrire le phénomène de fixation des ions de Cr(VI) sur le matériau étudié.

Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption car le coefficient de corrélation empirique $R^2 = 0,939 < 0,95$ et cela est confirmé par la valeur de la constante n qui est proche de 1. Ce qui nous laisse dire que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire les isothermes d'adsorption puisque cela rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de Freundlich, ce qui évoque une certaine homogénéité de la surface du matériau testé. En effet, l'équation de Langmuir est généralement applicable pour des adsorbants présentant des surfaces possédant des sites d'adsorption homogènes.

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

Afin d'examiner la cinétique de transfert du Cr (VI) à la surface des billes ALG/EPT, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. La validité de l'équation de la cinétique

d'adsorption du premier ordre et du deuxième ordre est testé simultanément en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps et $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps.

L'application des deux modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction. A partir des figures (IV.19, IV.20), on calcule les constantes de vitesse k_1 et k_2 . Selon les coefficients de corrélation correspondants aux résultats expérimentaux, on peut dire que le système d'adsorption du chrome (VI) confirme mieux le modèle de pseudo-second ordre en raison de la valeur élevée de coefficient de corrélation, c'est-à-dire que la vitesse de la réaction d'adsorption est de l'ordre 2. Les constantes de vitesse de chaque modèle sont représentées dans le tableau VI.2.

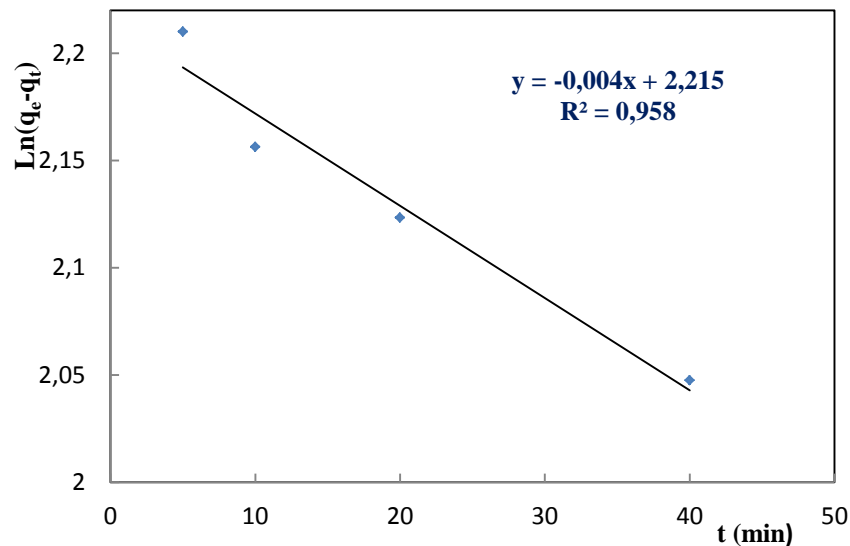


Figure IV.19: Représentation graphique d'une cinétique du premier ordre

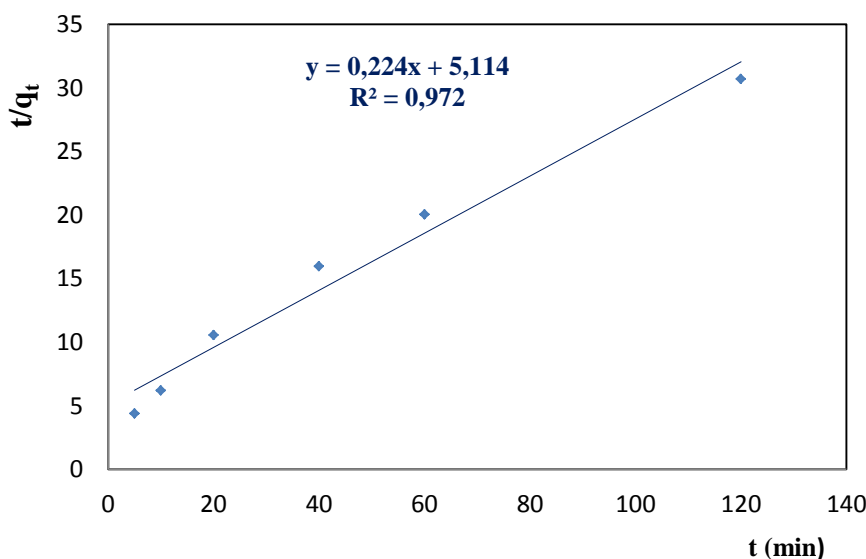


Figure IV.20: Représentation graphique d'une cinétique du second ordre.

Tableau IV.2: Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre

Cinétique du 1 ^{er} ordre		Cinétique du 2 ^{eme} ordre	
K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
0,004	0,958	0,0098	0,972

L'exploitation des résultats nous montre que la cinétique de l'élimination du chrome (VI) est de second ordre. Cela est confirmé par les valeurs de coefficient de corrélation.

On peut déduire donc que le processus d'adsorption du chrome (VI) sur les billes composites ALG-EPT est mieux décrit par le modèle de pseudo second ordre.

IV.7. Estimation des paramètres thermodynamiques

Pour vérifier l'effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI), les paramètres thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en se basant sur les équations citées au paravant.

En traçant le logarithme du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution K_c en fonction de l'inverse de la température, $K_c = f(1/T)$, nous obtenons une droite de pente $-\Delta H^\circ/R$, et une ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$ ce qui nous permet de déterminer les valeurs de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°).

La fonction $\ln K_c = f(1/T)$ est représentée dans la figure IV. 21. Les valeurs du coefficient de

distribution K_c et les paramètres thermodynamiques sont illustrés dans le tableau IV.3.

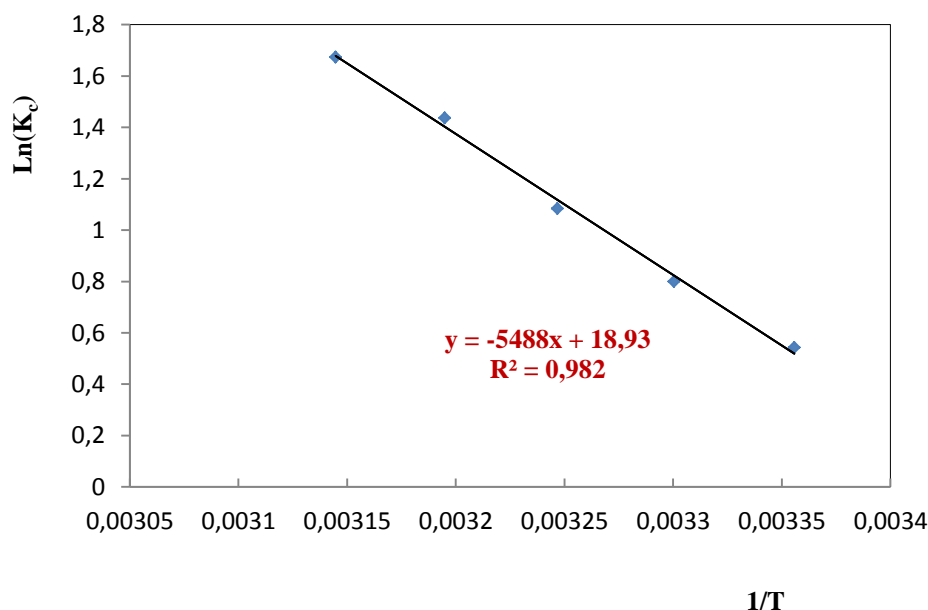


Figure IV.21: Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température, du système Cr(VI)-(ALG-EPT).

Tableau IV.3: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du Cr(VI) sur les billes ALG/EPT.

Température (K)	288	293	298	303	313
ΔG° (KJ/mol)	+0,3	-0,486	-1,273	-2,06	-3,634
ΔH° (KJ/mol)	45,627				
ΔS° (J/mol K)	157,384				
R^2	0,982				

Le tableau IV.3 montre que l'adsorption des ions Cr (VI) par les billes composites donne les paramètres suivants: une enthalpie de 45,627KJ/mol laisse à voir le caractère endothermique de l'adsorption. La valeur élevée de l'enthalpie signifie que les interactions entre les sites positivement chargés du support et les ions du chrome hexavalent sont fortes.

Les valeurs positives de l'entropie standard ΔS° reflètent l'affinité de notre matériau vers les ions du chrome en milieu aqueux et plus ces valeurs de ΔS° sont élevées plus on a une augmentation du désordre à l'interface solide-solution pendant l'adsorption.

La valeur positive de ΔH° indique que le processus d'adsorption du Cr(VI) sur les billes ALG/EPT est de nature endothermique, la valeur relativement élevée de ΔH° indique que l'adsorption des ions du chrome hexavalent sur les billes est de type chimique (chimisorption). Le caractère chimique (chimisorption) de cette adsorption est démontrée par le fait que ces énergies sont inférieures en valeurs absolues à 20KJ/mol. D'autre part, la valeur positive de (ΔS°) indique la bonne affinité de notre adsorbant vis-à-vis des ions de Cr(VI). Elle montre aussi que le désordre est élevé au niveau de l'interface adsorbant/adsorbant lors de la fixation des ions Cr (VI) sur les sites actifs.

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption du Cr(VI) dans le domaine des températures étudiées. Par ailleurs, ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution indiquant que l'adsorption du Cr (VI) est plus favorable à des températures élevées.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau naturel de récupération (les épiluchures de pomme de terre) à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'élimination des ions Cr(VI) en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Ce matériau, de par son origine renouvelable et son caractère biodégradable, rentre dans la problématique du développement durable.

La première partie consiste de la préparation des billes composites à base de l'alginate de sodium et des épiluchures de pomme de terre sous forme de billes sphériques et la caractérisation des biosorbants obtenus par La FTIR.

La deuxième partie consistait d'évaluer les effets des différents paramètres, des expériences macroscopiques système en batch. Les essais effectués, ont démontré que la sorption de Cr (VI) est appréciable en milieu acide pH=3, le chrome hexavalent forme un complexe coloré avec la diphenyl carbazide, ce qui nous a permis de le doser par spectrophotométrie au visible

La cinétique d'adsorption des ions de Cr(VI) par les billes ALG/EPT a été étudié pour les différents paramètres expérimentaux à savoir: le temps de contact, la concentration de l'adsorbat, la quantité de l'adsorbant, le pH du milieu synthétique, la vitesse d'agitation et la température du milieu à traiter. Cette étude nous a permis d'optimiser le processus d'adsorption. Les résultats obtenus nous ont permis de porter des conclusions suivantes:

- Le temps nécessaire à l'équilibre d'adsorption des ions de Cr(VI) sur les billes est nettement plus lent. Il était de 1440min. Les meilleurs résultats concernant l'élimination de Cr 6+ ont été obtenus avec les conditions optimales: pH=1,5; la masse de l'adsorbant est de 0,2g, vitesse d'agitation de >350tr/min, [Cr(VI) <30ppm et une température $\geq 30^{\circ}\text{C}$.
- Le modèle de Langmuir est parfaitement adapté aux données expérimentales pour décrire l'adsorption du Cr(VI) sur les billes ALG/EPT, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,989$. La capacité d'adsorption maximale déterminée à partir de forme linéaire du modèle de Langmuir était de 18,86mg/g.
- L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur les billes composites a permis de préciser l'ordre de la réaction d'échange entre les sites actifs du

support et les ions du chrome (VI) en solution. Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de ce métal, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,972$.

- L'étude thermodynamique nous a prouvé d'une part que le processus de fixation de Cr(VI) sur les billes composites ALG/EPT est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et que les ions du chrome restent moins ordonnés sur l'interface solide/ solution ($\Delta S^\circ > 0$).

Les résultats expérimentaux s'avèrent encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvre certains nombre de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation de cette étude qui porte sur la nécessité de:

- Compléter l'étude avec des caractérisations plus approfondis.
- Investigation de faisabilité du traitement en mode continu (sur colonne).
- Faire une étude sur la régénération de l'adsorbant composite en réacteur continu apparaît importante pour optimiser le cycle de vie des matériaux.
- Etudier la possibilité de réaliser des traitements chimiques afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ces matériaux
- Réalisation des essais sur des eaux réelles provenant des stations de traitement des eaux usées ou des rejets industriels.

Références bibliographiques

- [1] **A.D. Surendhar, S.Sakthivel, S.Yasar Arafat et K. Kumaraguru.** Adsorption of chromium using low cost adsorbent and kinetic modelling. Journal of chemical and pharmaceutical sciences, december 2014, Special Issue 4.
- [2] **J.F. BLAIS, S. Dufresne et G. Mercier.** État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Rev. Sci. Eau.,1999, Vol. 12(4), p. 689-713.
- [3] **M.E. Romero-Gonzalez, C.J. Williams et P.H.E. Gardiner.** Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste. Environ. Sci. Technol., 2001, Vol. 35, p. 3025– 3030.
- [4] **Volesky B., Holan Z. R.,**Biochimie appliquée et biotechnologie Prog. 11 (1995) 50.
- [5] **Schiewer S., Wong M. H.,** Chemosphere. 41 (2000) 282.
- [6] **Niragu J. O., Nieboer E.,** Chromium in the natural and human environments. Env. Sci And Tech. 50 (1988) 571.
- [7] **Benghenima Abdellatif.,** Elimination des métaux lourds par complication adsorption en utilisant un ligand organique mémoire de master Abou bekr belkaid TLEMEN 2015.
- [8] **M. Gérard,** Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Par MIQUEL. 2001.
- [9] **R.B. Christmas ., R.H. Harms,** Poult.Sci.1976, 55, 264.
- [10] **L. Dupoirieux, D. Pourquier and F. Souyris, J.** Max. Fac. Surg., 1995, 23, 187.
- [11] **Chojnacka, K.,** Biosorption of Cr (III) ions by eggshells, J. Hazard.Mater.2005, B 121,167–173.
- [12] **Lowell, S. Lowell, J.E., Shields, M.A., Thommes, M.,** Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Kluwer Academic, Dordrecht, 2004
- [13] **Coïc Y., Coppenet M.,** Les oligo-éléments en agriculture et élevage. INRA, 1989, 114.
- [14] **Juste, C., Feix, I.,** Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, Ademe, 1995, 209.
- [15] **M. Verloo,** « les métaux lourds dans les denrées alimentaires».institut Danone, (2003).
- [16] **Sangsanoh P., and Supaphol P.,** Stability improvement of electro spun chitosan nano

- fibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions. *Bio macromolécules*, 7(2710), (2006).
- [17] **Montgomery D.C.**, Design and analysis of experiments 5th ed, John Wiley and Sons: New York, 2(6), (2001).
- [18] **J.Baptiste Sirven**, « détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser ». Thèse de doctorat université de Bordeaux 1, (2006).
- [19] **Diard P**, Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de biosorption à contrecourant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [20] **Blum, W.**, Pollution des sols par les métaux lourds, Conseil de l'Europe, MEN, 1990,6 (90) 4.
- [21] **Nriagu, J.O., et Pacyna, J.M.**, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 1988, 333, 134-139.
- [22] **Torjussen, W., Andersen, I.**, Nickel concentrations in nasal mucosa, plasma and urine in active and retired nickel workers, *Ann. Clin. Lab. Sci.*, 1979, 9, 289-298.
- [23] **Baize D.**, Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). INRA Ed, Paris, 39(97), (1997).
- [24] **Robert, M. 1996.** Le sol interface dans l'environnement ressource pour le développement. Masson, Paris Milan Barcelone, pp 152-168.
- [25] **Bliefert, C; Perraud, R. 2001.** Chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets. De boeck édition. P 369-389.
- [26] **SPOSITO G.**, The chemistry of soil, New York: Oxford University Press Inc., Springer, 10(14853), (1989).
- [27] **Matthiessen P., Reed J., Johnson M.**, Sources and Potential effects of Cooper and Zinc Concentrations in the Estuarine Waters of Essex and Suffolk, United Kingdom. *Marine Pollutin Bukketin*, 38 (908), (1999).
- [28] **Robert M., et Juste C.**, Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In Club crin Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN, 302(296), (1999).
- [29] **Amer Dehya et Boucherguine Basma**, Etude physico-chimique de l'adsorption du

- chrome hexavalent sur la bentonite activée, mémoire de master 2017.
- [30] **Kabata-Pendias, A. and Pendias, H.**, Trace elements in soils and plants. CRC Press, London. 2001
- [31] **Adriano, D.C.**, Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg. 2001
- [32] **BENGUELLA B., BENAÏSSA H.**, Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. Wat. Res., 2002, 136, 2463-2474.
- [33] **Robert M.**, Le sol, une interface dans l'environnement : les grands types de pollution mettant en cause le sol. Sciences, 1995, 95(1), 23-29.
- [34] **GOMBERT, Sandrine; GALSOMIES, Laurence; RAUSCH DE TRAUBENBERG, Catherine; et al.**, Pollution atmosphérique par les métaux : biosurveillance des retombées. 2005, 108 p.
- [35] **Sparks D.L.**, Environmental soil chemistry. Academic Press, 1998, 267.
- [36] OFEV, Glossaire des polluants Swiss PRTR, www.bafu.admin.ch.
- [37] **Boukrah Hafida**, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de magister l'université Skikda. 2008.
- [38] **Tebessi Soumia**, Etude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption d'un Colorant Organique Sur le Charbon Actif, mémoire de master université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi) 2011.
- [39] **Nora Sedira**, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras 2013,
- [40] **Mohammed Mokrani**. Détermination du niveau de contamination par les métaux lourds dans les poissons d'importation cas de la crevette et filet de merlan, 2014, mémoire de master Abou bekr belkaid TLEMCEN,
- [41] **Braz J.**, Chem. Eng. 26 (2) São Paulo Apr, 26 (2), (2009).
- [42] **Alloway B. J.** Heavy metals in soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, London (1995) 368.
- [43] **Tunali S., et Akar T.**, Zn(II) Biosorption Properties of Botrytis cinerea Biomass. J. Of Hazardous Materials, 131 (137), (2006).

- [44] **Palmer C. D., PuIs R. W.**, Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Ground Water Issue, 27(81), (1994).
- [45] **Jaiswal A., Mani R., Banerjee S., Gautam R. K., Chattopadhyaya M. C.**, Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium (VI) from aqueous solution: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015) 52-61.
- [46] **Cheung, K. H., & Gu, J. D.** Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(1), 8-15 2007.
- [47] **Arif et al., 2014; Carlos et al., 2016; Mishra et Bharagava, 2016. Arab, L., Boutahala, M., & Djellouli, B. (2014).** Étude de l'élimination du Cr (VI) par l'oxyde mixte obtenu par calcination de l'hydroxyde double lamellaire MgAl. *Comptes Rendus Chimie*, 17.
- [48] **Pechova et Pavlata, 2007; Meli, 2009; Mohanty et Patra, 2011; Ahemad, 2014. Pechova, A., & Pavlata, L. (2007).** Chromium as an essential nutrient: a review. *Veterinarni Medicina-Praha*, 52(1), 1
- [49] **Krishna et Philips 2005; Das et Mathew, 2011; Mohanty et Patra, 2011; Ahemad, 2014; Carlos et al., 2016.**
- [50] **Mishra, S., & Bharagava, R. N.** Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*. 34(1), 1-32. 2016.
- [51] **Focardi, S., Pepi, M., & Focardi, S. E.** Microbial reduction of hexavalent chromium as a mechanism of detoxification and possible bioremediation applications. *Agricultural and Biological Sciences, Biodegradation-Life of Science*, 12, 321-347 2013.
- [52] **Cheung, K. H., & Gu, J. D.** Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(1), 8-15. 2007.
- [53] **Das, N., & Mathew, L.** Chromium pollution and bioremediation: an overview. In *Bio-management of Metal Contaminated Soils* (pp. 297-321). Springer Netherlands 2011.
- [54] **Xu, W. H., Jian, H., Liu, Y. G., Zeng, G. M., Li, X., & Zhang, W.** Bioreduction of Chromate by an Isolated *Bacillus anthracis* Cr-4 with Soluble Cr (III) Product. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(3), 82. 2015
- [55] **Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera,**

- H., Torres-Guzmán, J. C., & Moreno-Sánchez, R.** Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, 25(3), 335-347.2001.
- [56] **Mohanty, M. ,& Patra, H. K.** Attenuation of chromium toxicity by bioremediation technology. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 210, 1-34.2011.
- [57] **Avudainayagam, S., Megharaj, M. , Owens, G., Kookana, R. S., Chittleborough, D., & Naidu, R.** Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites .In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 53-91.Springer New York.2003.
- [58] **Das, N., & Mathew, L.** Chromium pollution and bioremediation: an overview. In *Biomangement of Metal-Contaminated Soils* (pp. 297-321).Springer Netherlands.2013.
- [59] **Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J. C., & Moreno-Sánchez, R.** Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, 25(3), 335-347.2011
- [60] **Peralta, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Gomez, E., Arteaga, S., Rascon, E., & Parsons, J. G.** Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bulletin of Environmental Contamination and toxicology*, 66(6), 727-734M.2001
- [61] **Cheung, K. H., & Gu, J. D.** Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(1), 8-15.2007
- [62] **Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W., & Baroutian, S.** Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1-4),59-77.2009
- [63] **Saha, R., Mukherjee, K. ,Saha, I., Ghosh, A., Ghosh, S. K., & Saha, B.** Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (*Citrus limetta*) peel. *Research on Chemical Intermediates*, 39(5), 2245-2257.2013
- [64] **Brandhuber, P., & Frey, M.** Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options. *American Water Works Association*.2005
- [65] **Saha, R., Mukherjee, K., Saha, I., Ghosh, A., Ghosh, S. K., & Saha, B.** Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (*Citrus limetta*) peel. *Research on Chemical Intermediates*, 39(5), 2245-2257.2013

- [66] **Chowdhury, P.** Polymers for the Extraction of Chromium—Role of Polymers in the Removal and Recovery of Chromium from Wastewater. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46(10), 1030-1038.2009
- [67] **Saha, R., Nandi, R., & Saha, B.** Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10), 1782-1806.2011
- [68] **Kyzas, G. Z., Fu, J., & Matis, K. A.** (2013). The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials*, 6(11), 5131-5158
- [69] **Bhateria, R., & Dhaka, R.** Biological strategies for detoxification of hexavalent chromium: Review Article. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 8 (1), 35 – 48.2017.
- [70] **S. Knani**, thèse de Doctorat, Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique Statistique. Université de Monastir, Tunis.2007.
- [71] **Bounaas Meryeme** ,“ Rétention de composés organiques Toxiques par des biosorbants en batch : Etude expérimentale et modélisation . Thèse Doctorat. Université FERHAT ABBAS – SETIF 1 (2020).
- [72] **F.Stoekli, A. Lavanchy et D. Hugli- Cleary.** Dubinin's theory : a versatile tool in adsorption science, in "Fundamentals of Adsorption FOA6". F. Meunier Ed, Elsevier Oxford, 1998, Vol. 6, p. 75-80.
- [73] **J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli.** Chimie-Physique des phénomènes de surface: Application aux oxydes et aux silicates. Ed., Masson et Cie, (1971) Paris.
- [74] **A. H. Berger et A. S. Bhowan.** Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO₂ from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption. *Energy Procedia.*, 2011, Vol. 4, p. 562–567.
- [75] **E. Mechrafi**, thèse de Doctorat, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat, 2002Maroc.
- [76] **A. Slasli**, thèse de Doctorat, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Université de Neuchâtel, 2002 Suisse
- [77] **G. Couderc**, thèse de Doctorat, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les charbons microporeux et poreux. Université de Neuchâtel, 2002 Suisse.
- [78] **W. J. Weber Jr et B. M. Van Vliet.** In: Activated carbon adsorption of organic from

- the aqueous phase. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1980, Vol. 2, p. 417-424.
- [79] **Verwilghen C.**, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, 2006.
- [80] **Dali S.**, Caractérisation D'une Argile "Kaolin" de la région de Annaba pour l'adsorption diphéno. Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Ouargla, 2005.
- [81] **Bougdah N.**, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2007.
- [82] **Montacer H**, Contribution à l'étude du devenir de la therbutylazine dans le sol et l'eau, doctorat d'état, 1999.
- [83] **R.Gaboriaud**. Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. Ed., Ellipses, (1998) Paris.
- [84] **Cherraye R**. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012.
- [85] **Babakhouya N**. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [86] **CHITOUR C**. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, 2013.
- [87] **Oubagha N**. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.
- [88] **Ho Y. S. and McKay G**. Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 5(4), 409-417.1999.
- [89] **Lagergren S**. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24 (4), 1-39. 1898.
- [90] **Oliveira W.E ., Franca A.S., Oliveira L.S. and Rocha, S.D**. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 152, 1073-1081.2008.
- [91] **Subbaiah M. V., Vijaya Y., Kumar N. S., Reddy A. S. and Krishnaiah A.**

- Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74, 260–265.2009.
- [92] **Norh afizah binti A. H, Nurul Aimi binti .R and Wong Chee S.** Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Papaya Seed. *Asian Transactions on Engineering (Volume 01 Issue 05, 49-55)*.
- [93] **Perrat C.**, Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption, Mémoire de DEA, INSA Lyon, 2001.
- [94] **Mekaoui M.**, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, 2001.
- [95] **Chaheb N.**, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2016.
- [96] **Spongberg A. L., Witter J. D.**, Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in 042 Northwest Ohio, *Science of the Total Environment* 397 (2008) 48–157.
- [97] **Chair H.**, Optimisation de la synthèse en continu des phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1993.
- [98] **Meski S.**, Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2007.
- [99] **Ourari H., Karim S.**, Modélisation du procédé d'adsorption du Phénol sur le Charbon actif valorisation d'un déchet solide pour la dépollution des eaux phénolique. Mémoire D'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia, 2003.
- [100] **M.G.A .Vieira ,A.F. Almeida Neto ,M .L. Gimenes ,M.G.C. da silva** , *Journal of Hazardous Matériels* , 177 , 2010 ,362-371.
- [101] Biosorbents: A Promising Solution for Heavy Metal Removal and Recovery" publié dans le journal scientifique "Frontiers in Microbiology" en 2019
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2019.00222/full>.
- [102] **Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., & Hashim, R.** Scavenging behavior of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 377-385.2011.
- [103] **LIU, Y., WANG, M., FANG, G., YANG, H., ZHOU, W., YU, S.** OVERVIEW OF BIOMASS-DERIVED ACTIVATED CARBONS FOR WATER AND WASTEWATER TREATMENT. *MATERIALS*, 10(4), 414.2017.

- [104] **WAN NGAH, W. S., ENDUD, C. S.** REVIEW OF HEAVY METAL IONS ADSORPTION BY CHITOSAN AND ITS DERIVATIVES. *JOURNAL OF APPLIED SCIENCES*, 6(13), 2989-2993.2006.
- [105] **GUPTA, V. K., RASTOGI, A., SAINI, V. K.** BIOSORPTION OF COPPER(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SPIROGYRA SPECIES. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 296(1), 59-63.2006.
- [106] **GÓMEZ-SERRANO, V., ARIAS-ESTÉVEZ, M., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.** REVIEW ON BIOCHAR-BASED COMPOSITES FOR THE REMOVAL OF POLLUTANTS FROM WATER AND WASTEWATER. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 740, 140093.2020
- [107] **CRINI, G., LICHTFOUSE, E.** ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF TECHNIQUES USED FOR WASTEWATER TREATMENT. *ENVIRONMENTAL CHEMISTRY LETTERS*, 17(1), 145-155.2019
- [108] **Mortland M.M., Shaobai S., Boyd S.,** *Clays and Clay Minerals*, 34(581), (1986).
- [109] **Mme khalfaoui amel épouse derbal** « etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur desmatériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane»] thèse du doctorat en sciencesen genie des procedes
- [110] **Flávio A. Pavan, Ilauro S. Lima, ´Ed er 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*, 527–533 (2006).
- [111] **J. C. Igwe; A. A. Abia; C. A. Ibeh,** Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (1), 83-92 Winter (2008).
- [112] **María P. Elizalde-González, W. Geyer, María R.G. Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Pelàez-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, 89–97 (2006).
- [113] **M. Mohammad, S. Maitra, N. Ahmad, A. Bustam, T.K. Sen, B.K. Dutta,** Metal Ion Removal From Aqueous Solution Using Physic Seed Hull, *Journal of Hazardous Materials* (2008).
- [114] **Elmyre Clervil** Projet de Fin d'Etudes «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ».
- [115] **Am Jang, Youngwoo Seo, Paul L. Bishop,** The removal of heavy metals in urban

- runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133, 117–127 (2005).
- [116] **Joseph O. Pignon M. H. Emmanuel E. Gourdon R.** Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, (2007).
- [117] Mahgoub H., Eisa G., Youssef M. et Molecular. biochemical and anatomical analysis of some potato (*Solanum tuberosum*L.) cultivars growing in Egypt. *J. Genet. Eng. Biotechnol*, 13: 39–49.2015.
- [118] **Arapoglou D., Vlyssides A., Haidemenaki K., Malli V., Marchant R., Israilides C., Road C.** Alternative ways for potato industries waste utilisation. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology*, Chania, Crete, Greece, (3–5 September).2009.
- [119] **Guo, X.** Potato peel waste as a low-cost biosorbent for copper ions removal from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 1215-1221.2017.
- [120] **V. S. Sukumaran, A. Ramalingam:** «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72.(2011).
- [121] **Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L.** "Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température." *Rhéologie* 2: 46-51.2002.
- [122] **F. Gheorghe** .Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticules produced with different methods. *Biomaterials*.1999. Romania.
- [123] **P. Vos, R. Haan** . Improved biocompatibility but limited graft survival after purification of alginate for microencapsulation of pancreatic islets.*Diabetologia*, 1997, 40 (3), 262-270.
- [124] **A. Mahmoud** . Production biosurfactant by free and alginate entrapped cells of *Pseudomonas fluorescens*. Springer: *J IndMicrobiolBiotechnol*. 2008, 35:1303-1308.
- [125] **F. Belalia et N.E.Djelali.** Synthèse, caractérisation, et application d'un biopolymère à base d'alginate. Thèse de magister, 2011, 63-73.
- [126] **I. Marzouk Trifi.** Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, 2012.
- [127] **T. Gotoh, K. Matsushima et K. I. Kikuchi.** Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. *Chemosphere*, 2004,55(1): 57-64.

- [128] **M. M. Araujo et J. A. Teixeira.** Trivalent chromium sorption on alginate beads. *Inter Biodeterior. Biodegrad.* 1997, 40(1): 63-74.
- [129] **M. BENKARTOUSSA,** ‘‘UTILISATION DE BIO-SORBANTS DANS L’ADSORPTION DE PLUS D’UN POLLUANT,’’ thèse de doctorat, Université de Constantine 3, 2020.
- [130] **A. BOUCHERDOUD Ahmed,** « Préparation de supports adsorbants par encapsulation pour le traitement des eaux, » Thèse de doctorat, l’université Abdelhamid Ibn Badis, Mostganem, 2019.
- [131] **D. Nassima, B. Nadia, and B. Makhtar,** ‘‘LES ALGINATES ET LEURS APPLICATIONS EN INGENIERIE: APPLICATION A LA CONSTRUCTION D’UN BIOMATERIAU ALGINATES AND THEIR APPLICATIONS IN ENGINEERING/ APPLICATION TO THE CONSTRUCTION OF A BIOMATERIAL , » *Algerian journal of arid environment*, vol. 65, pp. 65-71, 2018.
- [132] **A. Khalfaoui,** ‘‘Etude Expérimentale de L’élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d’Orange et de Banane,’’ Thèse de doctorat, Université Constantine, 2012.
- [133] **S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapolidis, G. E. Romanos et F. K. Katsaros.** Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 2010, Vol. 345, p. 469–473.
- [134] **S. N. A. Abas, M. H. S. Ismail, S. I. Siajam et M. L. Kamal.** Comparative study on adsorption of Pb(II) ions by alginate beads and mangrove-alginate composite beads. *Advanced Materials Research*, 2015, Vol. 1113, p. 248-254.
- [135] **A. ELY,** thèse de Doctorat, (2010), Synthèse et propriétés de biosorbants à base d’argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques.
- [136] **T. Y. Kim, J. H. Chung, S. Y. Choi, S. Y. Cho et S. J. Kim.** Adsorption Characteristics of Chromium Ions onto Composite Alginate Bead. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, WCECS*, October 22 - 24, 2008, San Francisco, USA.
- [13] **A. Karboubi , A. Zouhri et A. Anouar.** The examination of the performance of a natural biomaterial for the elimination of chrome in aqueous. *International Journal of Engineering Sciences & Management Research.*, 2015, Vol. 2, N°4