

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master**

En Chimie

**Spécialité : Chimie inorganique**

Thème

N° d'Ordre

**Etude de l'élimination de cations métalliques par adsorption sur charbon actif préparé. Analyse de données expérimentales et optimisation.**

Présenté par :

■ **M<sup>elle</sup> : SEBIAT Fatima Zohra**

Soutenu le : 21/06/2023

Devant le jury composé de :

**Président**

**Mr KAID M'hamed**

**Pr Univ MT Saida**

**Examinatrice**

**M<sup>elle</sup> MISSAOUI Djallila**

**Dr Univ MT Saida**

**Rapporteur**

**Mr. MEDJAHED Baghdad**

**Dr Univ MT Saida**

**Année universitaire 2022/2023**

# Dédicaces

*J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :*

*À ma très chère Mère et à l'homme le plus chère au monde mon père, qui m'ont montré la voie de la réussite et qui ont fait tant de sacrifices pour me permettre de réussir ;*

*À ma très chère et ma seule sœur Amina ;*

*À Mes très chers frères : Nour Eddine et Mohamed ; je vous souhaite une bonne continuation dans vos études ;*

*À mes chers grands-parents maternels et chers grands-parents paternels pour leur amour, leur soutien, et leurs prières tout au long de ma vie. Puisse Dieu me les garder ;*

*À mes chères tantes, particulièrement Hanane et Djamila et ses enfants ;*

*À mes adorables oncles, cousins et cousines, veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère ;*

*À Toute ma famille SEBIAT et MAZARI sans exception ;*

*À mes meilleures amies, MEGLALI.Z et BOUTALEB .F.Z qui m'ont toujours encouragé et qui me souhaitent plus de succès ;*

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

*À toute la promotion chimie inorganique et environnementale 2022/2023.*

**SEBIAT Fatima Zohra**

# Remerciements

*Tout d'abord je remercie Dieu le Tout Puissant pour la bonne santé, la volonté et la patience qu'Il m'a données pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université Dr Moulay Tahar de Saida.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance, ma haute considération et mon profond respect à mon encadrant, Dr MEDJAHED Baghdad, qui m'a guidé et encouragé au cours de ce travail, également pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je tiens à remercier Pr KAID M'hamed d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Je tiens à remercier également Dr MISSAOUI Djallila pour l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail en acceptant de l'examiner*

*Mes sincères mercîments à Dr IKHOV Djamila de m'avoir aidé et orienté principalement dans le domaine expérimentale.*

*Enfin, je remercie chaleureusement mes parents et toute ma famille pour leur amour, leur soutien, leur encouragement et leur assistance aussi bien morale que matérielle.*

## Abréviations

**A** : absorbance ou densité optique

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbat

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

**CA** : Charbon préparé par les pelures de pommes de terre

**PPTH** : Charbon Pelure de pomme de terre activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

**PANI@PPTH**: Nanocomposite (PPTH+Polyaniline)

**K<sub>1</sub>** : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

**K<sub>2</sub>** : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

**m** : masse de l'adsorbant

**pH<sub>i</sub>** : pH initial de la phase aqueuse.

**q<sub>e</sub>** : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**q<sub>t</sub>** : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

**R** : Rendement d'adsorption.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation

**V** : volume de la solution

**λ** : la longueur d'onde

**DRX** : Diffraction des rayons X

**IRTF** : infrarouge à Transformée de Fourier

### Liste des tableaux

<b>N</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Toxicité de certains métaux lourds	<b>7</b>
<b>2</b>	Propriétés physico-chimiques du chrome	<b>9</b>
<b>3</b>	Etats d'oxydation des lanthanides	<b>13</b>
<b>4</b>	Propriétés physico-chimiques du Dysprosium	<b>15</b>
<b>5</b>	Caractéristiques des deux types d'adsorption	<b>23</b>
<b>6</b>	Caractéristiques des principaux adsorbants	<b>33</b>
<b>7</b>	Comparaison entre le CAP et le CAG	<b>41</b>
<b>8</b>	Classification des pores selon l'IUPAC	<b>42</b>
<b>9</b>	Récapitulatif des réactifs utilisés	<b>56</b>
<b>10</b>	Paramètres du plan d'expériences.	<b>65</b>
<b>11</b>	paramètres caractéristiques du matériau adsorbant PPTH	<b>73</b>
<b>12</b>	Paramètres cinétiques pour la biosorption du Cr (VI) sur les deux matériaux	<b>77</b>
<b>13</b>	Paramètres des isothermes d'adsorption et coefficients de détermination	<b>81</b>
<b>14</b>	Comparaison des capacités de sorption du chrome hexavalent sur les adsorbants utilisés dans cette étude avec celles de la littérature	<b>81</b>
<b>15</b>	Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques	<b>85</b>
<b>16</b>	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du cation métallique Cr (VI)	<b>87</b>
<b>17</b>	Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken	<b>89</b>
<b>18</b>	Paramètres cinétiques pour l'adsorption du Dy(III) sur le nanocomposite	<b>94</b>
<b>19</b>	Paramètres des isothermes d'adsorption et coefficients de détermination	<b>97</b>
<b>20</b>	Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques	<b>99</b>

## Liste des figures

N	Titre	Page
<b>1</b>	Effluents aqueux pollués	<b>5</b>
<b>2</b>	Cristaux de chrome extrêmement pur	<b>9</b>
<b>3</b>	Les lanthanides dans la classification périodique	<b>12</b>
<b>4</b>	La monazite	<b>12</b>
<b>5</b>	La bastnaésite	<b>12</b>
<b>6</b>	Dysprosium à l'état métallique	<b>15</b>
<b>7</b>	Phénomène d'adsorption	<b>22</b>
<b>8</b>	Classification des isothermes d'adsorption	<b>26</b>
<b>9</b>	Modèle d'adsorption en monocouche et multicouche	<b>28</b>
<b>10</b>	Structure poreuse du charbon actif	<b>38</b>
<b>11</b>	Charbon actif en grains	<b>40</b>
<b>12</b>	Charbon actif extrudé	<b>41</b>
<b>13</b>	Groupements fonctionnelles de la surface du charbon actif	<b>43</b>
<b>14</b>	Domaine du facteur	<b>51</b>
<b>15</b>	Domaine d'étude	<b>51</b>
<b>16</b>	Surface de réponse	<b>52</b>
<b>17</b>	Plan de Box-Behnken	<b>52</b>
<b>18</b>	Loi de Beer Lambert	<b>57</b>
<b>19</b>	Pelures de pomme de terre	<b>58</b>
<b>20</b>	Organigramme de la méthode de synthèse du charbon actif PPTH	<b>60</b>
<b>21</b>	Organigramme de la méthode de synthèse du nanocomposite	<b>61</b>
<b>22</b>	Acide chromotropique	<b>66</b>
<b>23</b>	Acide 3 o-aminophenylarzonique	<b>66</b>
<b>24</b>	Arzénazo (III)	<b>67</b>
<b>25</b>	Spectre IRTF des échantillons à base de charbon activé par l'acide phosphorique	<b>71</b>
<b>26</b>	Isothermes d'adsorption/désorption du matériau adsorbant préparé	<b>72</b>
<b>27</b>	Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde	<b>74</b>
<b>28</b>	Courbe d'étalonnage Cr (VI)	<b>75</b>
<b>29</b>	Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact	<b>75</b>

<b>30</b>	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PPTH	<b>76</b>
<b>31</b>	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PANI@PPTH	<b>76</b>
<b>32</b>	Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PPTH.	<b>76</b>
<b>33</b>	Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PANI@PPTH	<b>76</b>
<b>34</b>	Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption du Cr (VI) sur PPTH	<b>77</b>
<b>35</b>	Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption du Cr (VI) sur PANI@PPTH	<b>77</b>
<b>36</b>	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du rapport m/V	<b>78</b>
<b>37</b>	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale	<b>79</b>
<b>38</b>	Evolution de $q_e$ en fonction de $C_e$	<b>79</b>
<b>39</b>	Ajustement à la loi de Freundlich	<b>80</b>
<b>40</b>	Représentation linéaire du modèle de Temkin	<b>80</b>
<b>41</b>	Représentation linéaire du modèle de Dubinin-Rudshkevich	<b>80</b>
<b>42</b>	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH <sub>i</sub> de la solution aqueuse	<b>82</b>
<b>43</b>	pHpzc de l'adsorbant PANI@PPTH	<b>83</b>
<b>44</b>	Effet de la force ionique	<b>83</b>
<b>45</b>	Effet de la force ionique	<b>84</b>
<b>46</b>	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température	<b>84</b>
<b>47</b>	Variation de Ln k en fonction de 1/T	<b>85</b>
<b>48</b>	Surfaces des réponses estimées $R = f(X_1, X_2)$	<b>89</b>
<b>49</b>	Surfaces des réponses estimées $R = f(X_1, X_3)$	<b>90</b>
<b>50</b>	Surfaces des réponses estimées $R = f(X_2, X_3)$	<b>90</b>
<b>51</b>	Surfaces des réponses estimées $R = f(X_1, X_4)$	<b>90</b>
<b>52</b>	Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde	<b>91</b>
<b>53</b>	Courbe d'étalonnage du Dy (III)	<b>92</b>
<b>54</b>	variation du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact	<b>92</b>
<b>55</b>	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Dy (III) sur PANI@PPTH	<b>93</b>
<b>56</b>	Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du Dy (III) sur PANI@PPTH	<b>93</b>
<b>57</b>	Modèle cinétique Elovich	<b>93</b>
<b>58</b>	Modèle cinétique diffusion intraparticulaire (Weber et Moriss)	<b>93</b>
<b>59</b>	Evolution du rendement d'adsorption en fonction rapport m/v	<b>94</b>

<b>60</b>	Evolution du rendement d'adsorption sur PANI@PPTH en fonction de la concentration initiale	<b>95</b>
<b>61</b>	Variation du $q_e$ en fonction de $C_e$	<b>95</b>
<b>62</b>	Ajustement à la loi de Freundlich	<b>96</b>
<b>63</b>	Représentation linéaire du modèle de Temkin	<b>96</b>
<b>64</b>	Représentation linéaire du modèle de Dubinin-Rudshkevich	<b>96</b>
<b>65</b>	Effet du pH sur l'adsorption du Dy (III)	<b>97</b>
<b>66</b>	Effet de la force ionique sur l'adsorption du Dy (III)	<b>98</b>
<b>67</b>	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température	<b>99</b>
<b>68</b>	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$	<b>99</b>

## Résumé

Ce travail porte sur la valorisation d'un charbon actif préparé à partir de la pelure des pommes de terre pour l'adsorption de deux cations métalliques Cr (VI) et Dy(III).

Des études expérimentales paramétriques ont été menées pour deux types d'adsorbants PPTH (Charbon préparé et activé par  $H_3PO_4$ ) et PANI@PPTH (PPTH greffé par Polyaniline). Les résultats expérimentaux ont montré que le matériau PANI@PPTH présente des capacités d'adsorption nettement supérieures par rapport à celles du matériau PPTH en plus de l'avantage du temps d'équilibre réduit. L'étude thermodynamique a permis de déduire que le processus d'adsorption étudié est spontané et que le processus est endothermique. Une étude d'optimisation d'adsorption du cation métallique Cr (VI) a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences afin de déduire les effets combinés des paramètres étudiés sur le rendement d'adsorption. L'étude de la rétention du Dy (III) sur le matériau PANI@PPTH a montré que le temps d'équilibre est de 30 minutes. Une étude paramétrique a été menée dans ce cas permettant de déterminer les conditions optimales d'adsorption.

**Mots clés :** Charbon actif, Adsorption, Chrome, Dysprosium, Optimisation.

## Abstract

This work concerns the valorization of an activated charcoal prepared from potato peelings for the adsorption of two metal cations Cr (VI) and Dy(III).

Experimental parametric studies were carried out for two types of adsorbent, PPTH (prepared carbon activated with  $H_3PO_4$ ) and PANI@PPTH (polyaniline-grafted material). Experimental results showed that the PANI@PPTH material exhibits significantly higher adsorption capacities than the PPTH material, in addition to the advantage of reduced equilibration time. The thermodynamic study deduced that the adsorption process studied is spontaneous and endothermic. An adsorption optimization study for the metal cation Cr (VI) was carried out using experimental design methodology to deduce the combined effects of studied parameters on adsorption performance. The study of Dy (III) retention on PANI@PPTH material showed that equilibrium time is 30 minutes. A parametric study was carried out in this case to determine the optimum adsorption conditions

**Keywords:** Activated charcoal, Adsorption, Chromium, Dysprosium, optimization.

## ملخص

يركز هذا العمل على تثمين الكربون المنشط المحضر من قشر البطاطس لامتماز اثنين من الكاتيونات المعدنية Dy (III) و Cr (VI). تم إجراء الدراسات التجريبية لممتزين PPTH ( الفحم الذي تم تحضيره و تنشيطه بواسطة  $H_3PO_4$  و PANI@PPTH (المعزز بالبوليانيلين). أظهرت النتائج التجريبية أن الممتز PANI@PPTH تعرض قدرات امتزاز أعلى بكثير مقارنة بقدرات الممتز PPTH بالإضافة إلى ميزة قصر وقت التوازن. أتاحت دراسة الديناميكية الحرارية استنتاج أن عملية الامتماز المدروسة تلقائية و أنها ماصة للحرارة. تم إجراء دراسة تحسين الامتماز للكاتيون المعدني Cr (VI) باستخدام منهجية تصميم التجارب لاستنتاج التأثيرات المجمعدة للعوامل المدروسة على كفاءة الامتماز . أظهرت دراسة امتزاز Dy (III) على الممتز PANI@PPTH أن زمن التوازن هو 30 دقيقة. أجريت دراسة تأثير العوامل في هذه الحالة لتحديد ظروف الامتماز المثلى.

الكلمات المفتاحية : الكربون المنشط، الامتماز، الكروم Cr، الديسبروزيوم Dy، التصميم التجريبي.

# *Sommaire*

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<i>Chapitre I : Pollution métallique</i>	
Introduction	5
I.1 Définition	5
I.2 Sources de la pollution du milieu aquatique	4
I.3 Les métaux lourds	6
I.4 Sources d'émission des métaux lourds	6
I.5 Impact des métaux lourds sur l'environnement	7
I.6 Le Chrome	8
I.7 Généralités sur les terres rares	11
I.8 Le dysprosium	14
I.9 Impact des terres rares sur l'environnement	15
Conclusion	16
Références bibliographiques	17
<i>Chapitre II : Généralité sur l'adsorption</i>	
Introduction	22
II.1 Historique	22
II.2 Définition de l'adsorption	22
II.3 Description du mécanisme d'adsorption	24
II.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	25
II.5 Différents types d'isothermes d'adsorption	25
II.6 Cinétique d'adsorption	30
II.7 Thermodynamique d'adsorption	31
II.8 Matériaux adsorbants	32
II.9 Domaines d'application de l'adsorption	34
Conclusion	34
Références bibliographiques	35
<i>Chapitre III : Notions théoriques sur les charbons actifs</i>	
Introduction	38
III.1 Définition	38
III.2 Procédés de fabrication du charbon actif	38
III.3 Différentes formes du charbon actif	40
III.4 Propriétés physiques	41
III.5 Propriétés chimiques	42
III.6 Régénération du charbon actif	43
III.7 Utilités des charbons actifs	43
Conclusion	45
Références bibliographiques	46
<i>Chapitre IV : Plans d'expérience</i>	
Introduction	50

IV.1 Définition d'un plan d'expérience	50
IV.2 Choix de la méthode d'expérimentation	50
IV.3 Terminologie	50
IV.4 Plans de Box-Behnken	52
IV.5 Analyse statistique	53
Conclusion	53
Références bibliographiques	54
<b><i>Partie expérimentale</i></b>	
Introduction	56
1. Réactifs, appareils et méthodes utilisés	56
2. Synthèse des matériaux	58
3. Caractérisation des adsorbants préparés	62
4. Détermination du pH du point de charge zéro des adsorbants	62
5. Etude de l'adsorption du chrome (VI) sur les matériaux préparés	62
6. Réalisation de l'adsorption	63
7. Etude paramétrique d'adsorption	64
8. Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences	65
9. Etude de la rétention du Dy(III) sur l'adsorbant PANI@PPTH	66
10. Réalisation de l'adsorption	67
Références bibliographiques	69
<b><i>Partie résultats et discussions</i></b>	
Introduction	71
I. Caractérisation	71
I.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)	71
I.2 Analyse par la méthode de Brunauer, Emmettet et Teller (BET)	72
II Etude de l'adsorption du chrome (VI) sur les matériaux préparés	74
II.1 Détermination expérimentale de la longueur d'onde maximale	74
II.2 Courbe d'étalonnage	75
II.3 Etude cinétique	75
II.3.1 Effet du temps d'agitation	75
II.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	76
II.4 Effet du rapport m/v	78
II.5 Effet de la concentration initiale du colorant	78
II.5.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	80

II.6 Effet du pH initial de la solution aqueuse	82
II.7 Effet de la force ionique	83
II.8 Etude thermodynamique	84
II.8.1 Effet de la température	84
II.8.2 Calcul des fonctions thermodynamiques	85
II.9 Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	86
II.9.1 Présentation des résultats	86
II.9.2 Résolution de la matrice	88
II.9.3 Optimisation des variables	91
III Etude de l'adsorption du Dysprosium (III) sur le PANI@PPTH	91
III.1 Détermination expérimentale de la longueur d'onde maximale	91
III.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	92
III.3 Etude paramétrique de l'adsorption du Dy (III)	92
III.3.1 Effet du temps de contact	92
III.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	93
III.4 Effet du rapport m/V sur le rendement d'adsorption	94
III.5 Effet de la concentration initiale du cation métallique	95
III.5.1 Variation du rendement en fonction de la concentration initiale	95
III.5.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption	95
III.6 Effet du pH initial de la solution aqueuse	97
III.7 Effet de la force ionique	98
III.8 Etude thermodynamique	98
III.8.1 Effet de la température	98
III.8.2 Calcul des fonctions thermodynamiques	99
Références bibliographiques	100
<b>Conclusion générale</b>	<b>101</b>

# *Introduction Générale*

Le problème de la pollution environnementale est une menace persistante pour l'humanité et le monde entier. Les principales causes sont liées à l'urbanisation croissante, à l'explosion démographique et surtout au développement des activités industrielles et agricoles qui se sont accélérées depuis le 19<sup>e</sup> siècle. Parmi les différents types de pollutions (organiques, minérale, radioactive etc.), celle due aux métaux lourds reste primordiale car elle peut provoquer des phénomènes complexes nocifs pour les organismes vivants.

Afin de résoudre ce problème urgent et complexe, plusieurs techniques ont été mises au point pour traiter ces eaux usées industrielles comme par exemple : procédés d'adsorption, la précipitation chimique, la floculation et l'électrolyse ainsi que les procédés membranaires qui sont très efficaces pour traiter une variété des pollutions.

L'étude de l'élimination des cations métalliques par adsorption sur charbon actif préparé est un sujet important et intéressant dans le domaine de la science environnementale. L'adsorption est une technique largement utilisée pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques, y compris les métaux lourds, des eaux usées industrielles.

Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation d'un charbon actif préparé dans le domaine de traitement des eaux usées. Ce document est structuré en trois parties :

- La première partie, consacrée à une revue bibliographique constituée de trois chapitres :
  - ✓ Chapitre I : Le premier chapitre est dédié aux polluants émergents présents dans l'eau et notamment, les métaux lourds et les lanthanides, particulièrement le chrome et le dysprosium, ses propriétés, sa présence et sa toxicité dans l'environnement aquatique,
  - ✓ Chapitre II : un rappel sur l'adsorption et sa théorie (type, mécanisme, cinétique, isotherme, thermodynamique, paramètres d'influence).
  - ✓ Chapitre III : une présentation du charbon actif, sa fabrication, ses propriétés, ses applications industrielles et sa régénération,
  - ✓ Chapitre IV : une revue bibliographique sur les plans d'expériences.
- La seconde partie :

Dans cette partie, on a présenté les essais d'adsorption du chrome hexavalent et du dysprosium III sur deux matériaux à base du charbon des épluchures de pomme de terre (conditions opératoires, et du matériel expérimentale utilisé).

## *Introduction Générale*

---

- La troisième partie : la présentation des résultats trouvés ainsi que leurs interprétations essentiellement les résultats trouvés à partir de l'étude paramétrique ainsi que celle de la méthodologie des plans d'expériences.

Enfin, cette étude est achevée par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats.

# Chapitre I

## La Pollution Métallique

### Introduction

L'eau est une ressource vitale pour tous les êtres vivants. Malheureusement, elle est aujourd'hui devenue rare et précieuse. Elle est menacée par une pollution qui prend des dimensions de plus en plus importantes, liée notamment aux activités humaines, à l'industrialisation, à l'urbanisation et à l'agriculture qui utilise le lisier et les pesticides comme fertilisant. L'objet de ce chapitre est de définir les différentes sources et effet de la pollution de l'eau, les polluants organiques et inorganiques et les procédés de traitement des eaux usées.

### I.1 Définition

La pollution de l'eau est la détérioration physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses propriétés naturelles causée par les activités humaines. Elle perturbe les conditions de vie de la faune et de la flore aquatiques ; menace l'utilisation de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique[1].



**Figure 1:** Effluents aqueux pollués.

### I.2 Sources de la pollution du milieu aquatique

La pollution de l'eau a diverses sources : naturelle, domestique, industrielle et agricole[2].

- Par origine naturelle, nous entendons un phénomène comme la pluie lorsque par ex. B. les eaux de ruissellement traversent des zones riches en métaux lourds ou lorsque les précipitations transportent des polluants de l'atmosphère vers le sol.
- L'origine domestique désigne les eaux usées domestiques (salle de bain, cuisine, etc.), les eaux usées (toilettes...etc.), ainsi que les eaux usées des hôpitaux, des magasins, ...etc.
- D'origine agricole et industrielle, par exemple des plans d'eau surchargés en produits d'application (engrais, pesticides) ou des plans d'eau contaminés par des résidus de

traitements métallurgiques et plus généralement par des substances chimiques telles que les métaux lourds, les hydrocarbures, etc.

### **I.3 Les métaux lourds**

Parmi les contaminants pouvant nuire à la qualité de l'eau, l'accent a été mis ces dernières années sur les micropolluants métalliques, et en particulier les métaux lourds [3].

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme "métaux lourds" désigne des éléments métalliques naturels, des métaux ou partiellement des semi-métaux, avec une densité élevée supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup> [4].

D'un autre point de vue biologique, on distingue deux types selon leurs effets physiologiques et toxiques : les métaux essentiels et les métaux toxiques.

#### **I.3.1 Les métaux essentiels**

Ce sont des oligo-éléments essentiels à de nombreux processus cellulaires et ils sont présents en très petites quantités dans les tissus biologiques [5]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque les concentrations dépassent un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn) en concentration millimolaire est un oligo-élément impliqué dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénase, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [6].

#### **I.3.2 Les métaux toxiques**

Ils sont polluants et toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet positif connu sur la cellule. C'est le cas du Plomb (Pb), du Mercure (Hg), du Cadmium (Cd) [7].

### **I.4 Sources d'émission des métaux lourds**

Quelques métaux lourds sont naturellement présents dans l'eau, l'air et le sol. Ils proviennent principalement des altérations des roches hôtes du socle rocheux ou d'autres phénomènes géochimiques naturels [8]. La plupart des sources de métaux dans l'environnement (sol, eau, etc.) sont liées aux activités humaines (agriculture, industrie, exploitation minière, etc.).

### I.4.1 Les sources naturelles

Les sources naturelles importantes comprennent l'activité volcanique, l'altération continentale et les incendies de forêt. La contribution des volcans peut prendre la forme d'émissions importantes provenant d'une activité explosive ou d'émissions continues de faible volume résultant en particulier de l'activité géothermique et du dégazage du magma[9].

### I.4.2 Les sources anthropiques

Les métaux anthropiques se présentent sous des formes chimiques assez réactives et présentent donc un risque beaucoup plus important que les métaux naturels, qui sont souvent immobilisés sous des formes relativement inertes[10].

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques;
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations);
- Incinération de déchets;
- Produits (électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents);
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères, agricoles).

### I.5 Impact des métaux lourds sur l'environnement

La pollution métallique est un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables. Certains sont également concentrés dans les tissus vivants et peuvent atteindre des concentrations très élevées dans la chaîne alimentaire[11].

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. À l'état de trace, de nombreux métaux sont toxiques et d'autres sont considérés comme essentiels à la vie[11]. D'après le tableau ci-dessous on peut résumer la toxicité de certains métaux lourds comme suit [12] :

**Tableau 1:** Toxicité de certains métaux lourds.

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur la fois
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Hg	Toxicité chronique
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possibles cancérigène
Pb	Toxique
Zn	Toxiques pour les végétaux à fortes teneurs

### **I.6 Le Chrome**

#### **I.6.1 Généralités**

La découverte en Sibérie, à Ekaterinbourg, d'un minéral rouge orangé appelé crocoïte ou plomb rouge de Sibérie ( $PbO \cdot CrO_3$ ) remonte à 1765. En 1795, le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin étudie ce minéral, dont il extrait le plomb par l'action du carbonate de potassium et des acides minéraux. En chauffant "l'acide de plomb rouge" résultant (acide chromique  $CrO_3$ ) en présence de charbon de bois, il découvrit un métal gris clair qui réagissait avec le borax pour former des globules verts. Selon la légende, des amis de Vauquelin auraient proposé de nommer ce nouveau métal chrome (khrôma signifie couleur en grec) en hommage aux couleurs vives qu'il confère à ses composés. Par exemple, les couleurs du rubis et de l'émeraude sont dues à la présence de Cr(III). Le chrome a été utilisé dans les procédés de pigmentation au bicarbonate développés pour la photographie par Alphonse Louis Poitevin au début du XIXe siècle. Le chrome a maintenant trouvé de nombreuses applications industrielles qui tirent parti de ses couleurs ainsi que de nombreuses autres propriétés telles que la ténacité, la dureté et la résistance à la corrosion. Compte tenu de ses propriétés, il n'est pas surprenant que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans divers procédés industriels, entraînant la production de grandes quantités de chrome et son rejet éventuel dans l'environnement. Bien que le chrome soit essentiel à la vie humaine en très petites quantités, une exposition répétée et régulière aux composés du chrome peut avoir des effets néfastes sur la santé. De plus, même les quantités très importantes de chrome libérées par certaines activités industrielles constituent une réelle menace pour les écosystèmes[13], [14].

#### **I.6.2 Définition et propriétés**

Le chrome est un élément chimique métallique de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique  $51.996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , il appartient au groupe 6 (ou VIB) du tableau périodique des éléments. Cet élément est un métal de transition de couleur gris acier dur et argent[13]. Comme tous les éléments de transition, il existe dans différents états d'oxydation de Cr(0), la forme métallique, à Cr(VI). Cependant, Cr(I), Cr(II), Cr(IV), Cr(V) n'ont pas de valences stables et sont donc très rares dans l'environnement.



**Figure 2:** Cristaux de chrome extrêmement pur.

Le chrome est soluble dans les acides minéraux non oxydants mais insoluble dans l'eau froide ou l'acide nitrique concentré ou dilué (HNO<sub>3</sub>). Le tableau ci-dessous montre quelques-unes de ses propriétés physico-chimiques[14].

**Tableau 2:** Propriétés physico-chimiques du chrome.

Symbole chimique	Cr	
Aspect	Métal blanc, brillant, dur et cassant	
Masse atomique	51,996 u.m.a	
Numéro atomique	24	
Point de fusion	1857 °C	
Point d'ébullition	2672 °C	
Densité (20 °C)	7,2 g/cm <sup>3</sup>	
Isotopes stables	50	4,3 %
	52	83,76 %
	53	9,55 %
	54	2,38 %
Minerai d'origine	Le Chromite : minérale de fer et de chrome	

### I.6.3 Abondance du chrome dans la nature

Le chrome est présent dans trois éléments de l'environnement : l'eau, l'air et le sol, mais également dans les organismes vivants. Le chrome peut bien sûr être présent en grande quantité après le mouvement de masses solides riches en ETM (éléments traces métalliques), mais aussi après des activités anthropiques telles que l'exploitation minière, le travail du bois, la métallurgie, la chimie (catalyseur) et l'industrie (tannage, chromage)[15]. La concentration moyenne en chrome dans la croûte continentale est de 125 mg.kg<sup>-1</sup> avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.kg<sup>-1</sup> (mg chrome/kg de sol)[16]. Bien que le chrome puisse avoir neuf états d'oxydation différents, de (+II) à (+VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont présents naturellement. Le chrome trivalent Cr(III) est naturellement présent sous diverses formes ioniques difficiles à déplacer : Cr<sup>3+</sup>, Cr(OH)<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>3</sub> et Cr(OH)<sup>4-</sup> Cr(III) [17][18].

D'autre part, le taux du Cr(VI) est faible dans l'environnement (air, sol et eau), la plupart des composés de chrome (VI) sont formés intentionnellement ou non en tant que sous-produit des activités humaines. Dans les sols, il s'adsorbe difficilement à la surface des phases secondaires et forme des complexes très labiles.[19]. Le Cr(VI) ainsi adsorbé est facilement déplacé par des anions comme les phosphates et les sulfates[20], et par conséquent considéré comme disponible au sein des sols.

### **I.6.4 Domaines d'utilisation du chrome**

De nombreuses industries utilisent le chrome. Depuis la fin du XIXe siècle, le chrome a amélioré la dureté des métaux et leur résistance lors de l'alliage et du traitement des métaux contre la corrosion et d'autres attaques oxydatives[21].

Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques[22], dans l'industrie des peintures et colorants[23], dans l'industrie du bois, du pétrole[24], les industries agroalimentaires[12].

### **I.6.5 Pollution par le chrome**

La pollution par les métaux lourds est connue pour être une menace sérieuse pour l'environnement. Le chrome peut polluer l'air, l'eau et le sol sous forme de chrome III et VI en raison de sa large gamme d'utilisations résultant de processus naturels et d'activités humaines. La majeure partie du chrome dans l'air se retrouve dans l'eau ou le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et ne pénètre donc pas dans les eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé par les sédiments et devient immobile. Le chrome VI est beaucoup plus toxique et mobile dans les eaux souterraines que le chrome trivalent, qui est relativement immobile [25].

#### **I.6.5.1 Effet du chrome sur la santé humaine**

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; Le chrome(VI) est très toxique, mais sous cette forme il est également très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été identifié comme l'un des polluants les plus toxiques en raison de ses propriétés cancérigènes et tératogènes chez l'homme. Une association a été systématiquement observée entre l'exposition au chrome et les cancers des voies respiratoires et des reins. En plus des propriétés cancérigènes, le chrome provoque de graves diarrhées, des ulcères, une irritation de la peau et des yeux[26]. La pollution chronique chez l'homme peut être : la dégénérescence cellulaire, la

pathologie physique et mentale, l'anémie, les troubles dermatologiques et les troubles de la fertilité.

### **1.6.5.2 Effet du chrome sur l'environnement**

Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer le cancer. Les usines disposent d'un système de contrôle de la consommation de chrome. Cependant, à mesure que la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut entraîner des concentrations plus élevées dans les cultures. Les plantes n'absorbent généralement que le chrome (III). Bien qu'il s'agisse de la forme de base du chrome, si la concentration dépasse un certain niveau, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. On ne sait pas si le chrome s'accumule dans le corps des poissons, mais de fortes concentrations de chrome provenant des rejets de produits métalliques dans les eaux de surface peuvent endommager l'ouïe des poissons nageant dans les eaux proches du site[27].

### **1.6.6 Procédés d'élimination du chrome (VI)**

Plusieurs voies d'élimination et de récupération du chrome ont été décrites dans la littérature. Ci-dessous, nous développons les principaux processus [28]:

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

### **1.7 Généralités sur les terres rares**

Le nom de métaux de terres rares fait référence à un groupe de dix-sept éléments métalliques aux propriétés physico-chimiques similaires. Dans le tableau périodique, ces éléments forment le groupe des lanthanides avec le scandium et l'yttrium. De plus, ces éléments sont souvent présents ensemble dans les minéraux dans des proportions différentes[29].

Les terres rares sont souvent divisées en deux groupes : les terres rares légères (TRLE) et les terres rares lourdes (TRLO). Cette division est basée sur la configuration électronique de chaque élément.

1																	2																																																																																																																																																																																																																						
H 1,008																	He 4,003																																																																																																																																																																																																																						
3	4											10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																																																																																																																																			
Li 6,941	Be 9,012											B 10,811	C 12,011	N 14,007	O 15,999	F 18,998	Ne 20,180																																																																																																																																																																																																																						
11	12											19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30																																																																																																																																																																																																																
Na 22,990	Mg 24,305											Al 26,981	Si 28,086	P 30,974	S 32,065	Cl 35,453	Ar 39,948																																																																																																																																																																																																																						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																																																																																																																																																																																						
K 39,098	Ca 40,078	Sc 44,956	Ti 47,88	V 50,942	Cr 51,996	Mn 54,938	Fe 55,845	Co 58,933	Ni 58,693	Cu 63,546	Zn 65,38	Ga 69,723	Ge 72,64	As 74,922	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,798																																																																																																																																																																																																																						
85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300																
Rb 85,468	Sr 87,62	Y 88,906	Zr 91,224	Nb 92,906	Mo 95,94	Tc 98	Ru 101,072	Rh 101,065	Pd 106,421	Ag 107,868	Cd 112,412	In 114,818	Sn 118,710	Sb 121,760	Te 127,605	I 126,905	Xe 131,29																																																																																																																																																																																																																						
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300
Cs 132,905	Ba 137,327	Lanthanoids																La 138,905	Ce 140,12	Pr 140,908	Nd 144,242	Pm 145	Sm 150,36	Eu 151,964	Gd 157,25	Tb 158,925	Dy 162,50	Ho 164,930	Er 167,259	Tm 168,930	Yb 173,054	Lu 174,967	Actinoids																																																																																																																																																																																																						
Fr 223	Ra 226																	Ac 227	Th 232,038	Pa 231,036	U 238,029	Np 237	Pu 244	Am 243	Cm 247	Bk 247	Cf 251	Es 252	Fm 257	Md 258	No 259	Lr 260																																																																																																																																																																																																							

Figure 3: Les lanthanides dans la classification périodique.

- La première catégorie comprend des éléments allant du lanthane, de numéro atomique 57, au gadolinium, de numéro atomique 65.
- Le deuxième groupe comprend des éléments entre le terbium, de numéro atomique 65, et le ce dernier lanthanide, le lutétium, avec le numéro atomique 71. L'yttrium, numéro atomique 39, appartient également à ce groupe. Il est inclus dans ce groupe parce que ses propriétés chimiques et son rayon ionique sont similaires à cette catégorie. Alors que le scandium est classé comme TR, il n'est pas classé comme TRLE ou TRLO[30].

Malgré leur nom, les éléments de terres rares ne sont pas rares. Le cérium (Ce), plus commun, est plus commun que le cuivre dans la croûte terrestre, tandis que le thulium (Tm), plus rare, est quatre fois plus commun que l'argent. Les ETR sont naturellement présents dans un très grand nombre de minéraux. On peut citer deux types principaux : la monazite (orthophosphate de terres rares et de thorium) et la bastnaésite (fluorocarbonate à forte teneur en ETR, notamment en Ce). La signature ETR dans les masses d'eau est héritée en partie de l'interaction entre les masses d'eau et leur environnement (roches et sédiments), provoquant leur rejet dans les masses d'eau[31].



Figure 4: La monazite.



Figure 5: La bastnaésite.

### I.7.1 Propriétés des lanthanides

Les lanthanides se caractérisent par le remplissage des couches 4f [32]. Il est intéressant de rappeler leurs propriétés physico-chimiques.

#### a- Propriétés électroniques :

Les lanthanides sont composés de lanthane et des quatorze éléments suivants du tableau périodique et se caractérisent par l'ajout successif d'un électron 4f à la configuration du lanthane. Parce que les électrons 4f sont proches du noyau, ils ne sont pas impliqués dans la formation de liaisons chimiques[33]. Le remplissage des orbitales 4f étant la seule différence électronique entre les lanthanides, leurs rayons ioniques sont donc assez proches.

#### b- Etats d'oxydation :

Les électrons 4 f des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable (+3) est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons 6s et 5d[34]. Certains lanthanides ont des états d'oxydation autres que +III, à savoir +II et +IV. Ce comportement s'explique par l'influence des orbitales f inoccupées, à moitié remplies ou entièrement remplies sur la stabilité de l'élément étudié.

**Tableau 3:** Etats d'oxydation des lanthanides[35].

Série des lanthanides															
Numéro atomique	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Elément	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Degré d'oxydation			II	II		II	II			II	II		II	II	
	III														
		IV	IV	IV					IV	IV					

#### c- Rayon ionique :

Le rayon ionique des terres rares est lié au remplissage de l'orbitale 4f. Il diminue progressivement le long de la série à mesure que le nombre d'électrons dans l'orbite 4f augmente. Cette réduction est appelée contraction des lanthanides[36].

### **d- Propriétés magnétiques des lanthanides :**

Tous les ions lanthanides avec des électrons 4f non appariés sont paramagnétiques. Seuls les cations du lanthane ( $4f^0$ ) et du lutétium ( $4f^{14}$ ) sont des éléments diamagnétiques. Parmi eux, l'ion Gd(III) est particulièrement intéressant, situé au milieu de la série, où ses sept électrons non appariés lui confèrent un moment magnétique élevé et la symétrie de son état S lui permet d'avoir un long temps de relaxation. par rapport aux autres lanthanides paramagnétiques(Eu, Yb et Dy)[37].

### **I.7.2 Domaines d'utilisation**

Les catalyseurs utilisés dans les industries pétrochimiques et automobiles pour le nettoyage des émissions constituent le principal marché des terres rares (notamment le lanthane et le cérium). Ils sont également utilisés dans les batteries des véhicules hybrides, des éoliennes et dans les industries nucléaire et militaire. Les terres rares ont aussi des applications médicales : Le gadolinium est le produit de contraste le plus utilisé en IRM pour l'examen des tumeurs. En combinaison avec les luminophores, ces métaux sont utilisés dans les techniques d'éclairage à faible puissance, les fibres optiques et les lasers en cosmétique, en dentisterie et en chirurgie. On les trouve également en petites quantités dans de nombreux produits de consommation, notamment les disques durs, les écouteurs, les écrans plats, les téléviseurs et les moniteurs [38].

## **I.8 Le dysprosium**

### **I.8.1 Généralités et propriétés**

Le dysprosium a été découvert en 1886 par le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran[39]. Il l'a identifié à partir de l'oxyde d'yttrium, un élément rare découvert en 1794. Le nom "dysprosis" vient du mot grec "dysprositos" qui signifie "difficile à atteindre". Le dysprosium est un élément rare de la famille des terres rares qui est utilisé pour une variété d'applications, notamment les aimants, l'éclairage et les réacteurs nucléaires. La Chine est actuellement le plus grand producteur mondial de dysprosium, mais les États-Unis, l'Australie et le Canada possèdent également d'importants gisements de ces éléments de terres rares.



Figure 6: Dysprosium à l'état métallique

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du Dysprosium[40].

Symbole chimique	Dy	
Aspect	métal lourd gris argenté	
Masse atomique	162.5	
Numéro atomique	66	
Point de fusion	1 412 °C	
Point d'ébullition	2 567 °C	
Densité (20 °C)	8,559 g/cm <sup>3</sup>	
Isotopes stables	156	0.056%
	158	0.095%
	160	2.329%
	161	18.889%
	162	25.475%
	163	24.896%
	164	28.26%
Minerai d'origine	la bastnaésite et la monazite	
Abondance naturelle	5,2 ppm	

### I.8.2 Applications du dysprosium

Le dysprosium a de fortes propriétés magnétiques. Le dysprosium est également un composant des aimants permanents utilisés dans les générateurs pour produire de l'électricité et dans les voitures électriques. Il est utilisé comme agent de protection pour les réacteurs nucléaires et les lampes à économie d'énergie. De plus, des matériaux pour lasers, verre, lampes halogènes et CD sont fabriqués.

Dans l'aviation, le dysprosium est ajouté aux alliages de magnésium utilisés dans l'aviation. Il augmente la dureté du matériau et facilite sa transformation[41]

### I.9 Impact des terres rares sur l'environnement

Les terres rares pénètrent généralement dans l'environnement principalement à partir de l'industrie pétrolière (catalyseurs de craquage, additifs, etc.). Nous rejetons également des terres rares dans l'environnement lorsque nous nous débarrassons de certains appareils

électroménagers tels que : (télévisions, ordinateurs, etc.). Les terres rares ont généralement tendance à s'accumuler dans le foie après absorption et peuvent provoquer une embolie pulmonaire, en particulier en cas d'exposition prolongée chez l'homme. L'extraction ou la séparation des terres rares peut également avoir des conséquences graves sur la santé (leucémies, malformations) [38].

### **Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de ressortir les causes et les mécanismes de la contamination des eaux. Une attention particulière a été portée sur les polluants inorganiques, dans notre cas on a pris l'exemple des métaux lourds et des lanthanides, en expliquant le danger qu'ils apportent à l'environnement et à tous les êtres vivants. A ce titre, les principales sources de pollution qui affectent les eaux restent les rejets sans traitement ou mal traités. C'est dans ce contexte qu'on s'est intéressé au procédé de traitement des eaux usées qui est l'adsorption.

### Références bibliographiques :

- [1] B. Mokhtar, D. Nassima, and B. Nadia, “Usage efficace des argiles anioniques pour traiter l’eau polluée par des traces médicamenteuses d’un anti-inflammatoire”.
- [2] M. Chartier, “Les types de pollutions de l’eau,” *Norois*, vol. 82, no. 1, pp. 183–193, 1974.
- [3] M. Babut *et al.*, “Évaluation des risques écologiques causés par des matériaux de dragage: proposition d’une approche adaptée aux dépôts en gravière en eau,” *Revue des Sciences de l’Eau*, vol. 15, no. 3, pp. 615–639, 2002.
- [4] M. R. Abderrahmane, A. Salhi, and F. Mebarki, “Toxicité des métaux et leurs effets sur la santé humaine et l’environnement.” Université Larbi Tébessi-Tébessa, 2022.
- [5] A. Loué, “Micronutrients in agriculture [Oligo-éléments en agriculture],” *SCPA-NATHAN: Antibes, France*, 1993.
- [6] A. Kabata-Pendias and H. Pendias, “Trace Metals in Plants and Soils.” CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2001.
- [7] G. J. Behanzin, E. S. Adjou, A. G. Yessoufou, E. D. Ahoussi, and A. Sezan, “Effet des sels de métaux lourds (chlorure de Cobalt et chlorure de Mercure) sur l’activité des hépatocytes,” *Journal of Applied Biosciences*, vol. 83, pp. 7499–7505, 2014.
- [8] A. H. Meniai and N. B. F. Nekaa, “Etude expérimentale de l’effet de l’enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels,” 2017.
- [9] J. Jung, “Étude ab initio de molécules aimants à base d’ions lanthanides.” Rennes 1, 2015.
- [10] D. Weiss, W. Shotyk, and O. Kempf, “Archives of atmospheric lead pollution,” *The Science of Nature*, vol. 6, no. 86, pp. 262–275, 1999.
- [11] L. de J. Nogueira Duarte, “Extraction à deux phases aqueuses à l’aide d’alcools polyéthoxylés en vue de l’élimination de polluants organiques et d’ions métalliques.” 2005.
- [12] N. NORDINE, “Etude expérimentale du potentiel d’adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique.” 2018.

- [13] A. J. M. Baker, “Heavy metals in soils: Edited by BJ Alloway, Blackie Academic & Professional, London (2nd edn), 1995, ISBN 0-7514-0198-6. 368 pp. Price:£ 78.00.” Elsevier, 1995.
- [14] J.-F. Chiffolleau, “Le chrome en milieu marin,” *Repères océans*, no. 8, 1994.
- [15] T. Henderson, “May–June 1994.,” *Geochemical Reduction of Hexavalent Chromium in the Trinity Sand Aquifer*,” *Groundwater*, vol. 32, no. 3, pp. 477–486.
- [16] M. E. Losi, C. Amrhein, and W. T. Frankenberger Jr, “Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil,” *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, vol. 13, no. 11, pp. 1727–1735, 1994.
- [17] S. Aziri, “Utilisation des déchets agro-industriels pour l’élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse.” Université Mouloud Mammeri, 2018.
- [18] J. M. Stellman, *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*, vol. 2. International Labour Organization, 2000.
- [19] J. M. Zachara, C. C. Ainsworth, C. E. Cowan, and C. T. Resch, “Adsorption of chromate by subsurface soil horizons,” *Soil Science Society of America Journal*, vol. 53, no. 2, pp. 418–428, 1989.
- [20] D. Rai *et al.*, “Chromium reactions in geologic materials: Palo Alto, CA,” *Electric Power Research Institute*, 1988.
- [21] B. J. Alloway, “Sources of heavy metals and metalloids in soils,” *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, pp. 11–50, 2013.
- [22] F. C. Richard and A. C. M. Bourg, “Aqueous geochemistry of chromium: a review,” *Water research*, vol. 25, no. 7, pp. 807–816, 1991.
- [23] C. Tonetti and R. Innocenti, “Determination of heavy metals in textile materials by atomic absorption spectrometry: Verification of the test method,” *AUTEX research journal*, vol. 9, no. 2, p. 66, 2009.
- [24] F. Meziane, “Etude de microrésonateurs optiques polymères en anneaux en vue de leur intégration sur une plateforme de microfluidique digitale: application à la détection d’ions métalliques de Cr (VI) dans l’eau.” Bordeaux, 2016.

- [25] J. Guertin, J. A. Jacobs, and C. P. Avakian, *Chromium (VI) handbook*. CRC press, 2004.
- [26] A. Kapoor, T. Viraraghavan, and D. R. Cullimore, “Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*,” *Bioresource technology*, vol. 70, no. 1, pp. 95–104, 1999.
- [27] J. Marie-Danielle, “Thérèse: Le chien, Bioindicateur d’exposition à des contaminants minéraux et organiques d’origine environnementale.” ALFORAT, 2009.
- [28] I. M. Trifi, “Étude de l’élimination du chrome VI par adsorption sur l’alumine activée par dialyse ionique croisée.” Université Paris-Est, 2012.
- [29] K. Champagne, “Cadre de référence sur l’exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable.” éditeur non identifié, 2014.
- [30] G. R. Choppin and E. N. Rizkalla, “Solution chemistry of actinides and lanthanides,” *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol. 18, pp. 559–590, 1994.
- [31] K. H. Johannesson, X. Zhou, C. Guo, K. J. Stetzenbach, and V. F. Hodge, “Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA,” *Chemical Geology*, vol. 164, no. 3–4, pp. 239–257, 2000.
- [32] G. T. Seaborg, “Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements,” *Radiochimica acta*, vol. 61, no. 3–4, pp. 115–122, 1993.
- [33] N. M. Edelstein, “Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 223, no. 2, pp. 197–203, 1995.
- [34] D. Hannachi, “Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type  $[ML_n] 2$  ( $\mu-n 2: N_2$ ) L: ligand donneur d’électrons; M: Lanthanide.” UB1, 2011.
- [35] B. Gannaz, “Molecular and supramolecular speciations of solvent extraction systems based on malonamide and/or dialkyl-phosphoric acids for An (III)/Ln (III); Speciations moléculaire et supramoléculaire de systèmes d’extraction liquide-liquide à base de malonamide et/ou d’acides dialkylphosphoriques pour la séparation An (III)/Ln (III),” 2006.
- [36] E. Pourtier, “Les lanthanides dans les fluides géologiques: étude expérimentale des propriétés thermodynamiques standard et des solubilités.” Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2006.

[37] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, and R. B. Lauffer, “Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications,” *Chemical reviews*, vol. 99, no. 9, pp. 2293–2352, 1999.

[38] J. Sabot and P. Maestro, “Lanthanides,” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.

[39] C. H. Evans, *Episodes from the history of the rare earth elements*, vol. 15. Springer Science & Business Media, 2012.

[40] J. S. Coursey, D. J. Schwab, J. J. Tsai, and R. A. Dragoset, “Atomic weights and isotopic compositions with relative atomic masses,” *NIST Physical Measurement Laboratory*, 2015.

[41] C.-A. Paillard, “La question des minerais stratégiques, enjeu majeur de la géoéconomie mondiale,” *Geoeconomie*, vol. 59, no. 4, pp. 17–32, 2011.

## Chapitre II

### Généralités Sur L'adsorption

### Inrtoduction

Le processus de séparation par adsorption est l'une des technologies les plus importantes de nos jours et est largement utilisé pour éliminer et purifier les polluants dans de nombreux domaines différents, tels que les applications pétrolières, pétrochimiques, chimiques, environnementales et pharmaceutiques.

### II.1 Historique

Les solides poreux sont connus depuis longtemps pour leur capacité à piéger des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables. En 1777, Fontana remarqua que le charbon, fraîchement brûlé puis refroidi, était capable d'absorber plusieurs fois son volume de gaz divers. La même année, Scheele a remarqué que l'air libéré du même carbone lorsqu'il est chauffé peut être récupéré en refroidissant le solide. Saussure introduit respectivement en 1814 et Mitscherlich (1843) les notions de surface exposée et de volume poreux en usage aujourd'hui. Le terme adsorption apparaît en 1881 et est utilisé par Kayser pour décrire le phénomène de condensation de gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui désigne une molécule de gaz pénétrant dans un solide sans interagir.[1]

### II.2 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881 pour faire la distinction entre la condensation de gaz sur une surface et l'absorption de gaz, le processus par lequel les molécules de gaz pénètrent dans une masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide ou un gaz de sortie adhèrent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette limite de phase et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat[2].

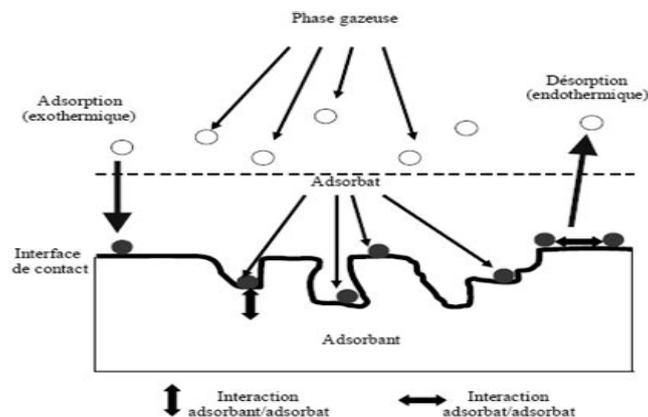


Figure 7: Phénomène d'adsorption.

Ce phénomène résulte de la présence de forces de nature physique ou chimique à la surface d'un solide. Ces forces se traduisent respectivement par deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

### II.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est causée par les forces de van der Waals responsables de l'attraction moléculaire dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de cristaux liquides ou moléculaires. La formation du film physisorbé peut être comparée à la condensation de vapeur dans un liquide[3]. C'est un processus instantané car le taux d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par l'abaissement de la température, car il se caractérise par une réversibilité rapide.

### II.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un phénomène d'adsorption impliquant une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées. Ils ne peuvent pas être empilés sur plus d'une monocouche[4]

**Tableau 5 :**Caractéristiques des deux types d'adsorption[5].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature de liaison	physique	chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Cinétique	Rapide et réversible	Lente et irréversible
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Type de formation	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

L'adsorption physique, qui ne modifie pas la structure moléculaire du produit adsorbé, est la méthode la plus couramment utilisée car elle offre également la possibilité réversible de récupérer ces molécules. Cette fonctionnalité permet également à l'utilisateur final de restaurer facilement les propriétés d'origine du matériau adsorbant sans avoir besoin d'un nouveau produit ou d'une expérimentation coûteuse.

### II.3 Description du mécanisme d'adsorption

Pour une meilleure détermination qualitative et quantitative de la rétention, il faut prêter attention aux phénomènes se produisant au niveau moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composées/adsorbant sont de deux types :

- Liaisons de fortes énergies ( $> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- Liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués[6]

#### 1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne s'applique qu'aux produits qui existent sous forme cationique ou peuvent devenir cationiques, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre une molécule et des groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans le squelette carboné. Ces fixations sont généralement peu réactives

#### 2. Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent avoir de multiples fonctions à leur surface (oxygénée, hydroxyle, etc.) qui peuvent interagir par liaison hydrogène avec des groupes complémentaires de molécules d'adsorbat, bien qu'il existe une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

#### 3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des dipôles attractifs faibles qui agissent sur de courtes distances. Dans le cas des molécules non ioniques et apolaires, leur contribution à la rétention n'est pas sans importance. Lorsque la molécule est suffisamment grande pour tenir à la surface de l'adsorbant, ces forces s'additionnent et leur rôle peut devenir important.

#### 4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme est particulièrement vrai pour les composés non ioniques et non polaires. Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites porteurs hydrophobes tels que les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec de multiples groupes fonctionnels). Ces endroits sont relativement faciles d'accès car il n'y a presque pas de concurrence avec molécules d'eau.

### II.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont:

Le phénomène d'adsorption liquide-solide repose sur la séparation du soluté entre l'adsorbant et la solution et dépend donc des propriétés des trois composants du système (adsorbat, adsorbant, solution) dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition, il faut donc considérer les différentes interactions qui peuvent se produire dans le système ternaire adsorbant-adsorbat-solution. En effet, l'efficacité de la technique dépend non seulement des propriétés de l'adsorbant, mais aussi des différentes interactions qui se produisent entre matière et contaminant, matière et solvant, contaminant et solvant, et enfin entre les molécules contaminantes. Il convient de noter que dans un système ternaire, chaque composant a ses propres propriétés. La capacité d'adsorption d'un adsorbant dépend donc de plusieurs paramètres:

**La nature de l'adsorbant** : Les groupements fonctionnels présents, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores ;

**La nature de l'adsorbat** : La présence des groupements fonctionnels, la polarité, l'hydrophobicité, le poids moléculaire, la taille de la molécule, la solubilité et le  $pK_a$  ou  $pK_b$  des électrolytes ;

**Les conditions du milieu** : Le pH, la température, la concentration de l'adsorbat et la présence de solutés en compétition.

Ces paramètres sont les principaux facteurs affectant et régulant les propriétés d'adsorption dans les solutions aqueuses[7]. L'effet détaillé de ces paramètres va être étudié dans la partie expérimentale.

### II.5 Différents types d'isothermes d'adsorption

#### II.5.1 Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales montrant les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par rapport à la masse de l'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Ils sont généralement exprimés sous forme d'équations mathématiques non cinétiques dérivées d'expériences de réacteurs statiques[8]. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant par un adsorbat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

### II.5.2 Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide

La forme de la courbe d'isotherme change en fonction du couple adsorbant-adsorbant testé. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et all [9] en quatre principales classes . Ces isothermes ont été réalisées de façon assez précise à l'aide de diverses méthodes de fixation.

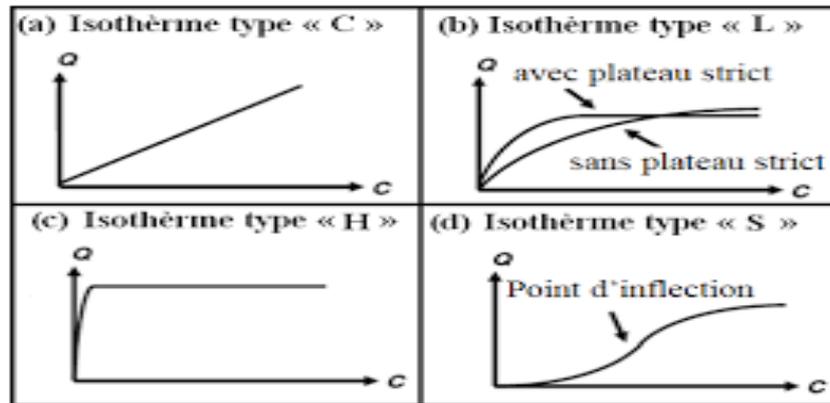


Figure 8: Classification des isothermes d'adsorption.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [10]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### a. Les isothermes de type L (Langmuir) :

Les isothermes de classe L se produisent lorsqu'un solide adsorbe une seule couche d'adsorbant et pendant l'adsorption chimique [11]. Ce type d'isotherme montre une concavité vers le bas à faible concentration en solution, reflétant une diminution des lacunes au fur et à mesure que l'adsorption progresse [12].

#### b. Les isothermes de type S (Sigmoide) :

Les isothermes de cette classe ont des concaves vers le haut à faible concentration. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative)[12].

**c. Les isothermes de type H (haute affinité) :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée semble être importante à une concentration de soluté presque nulle dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les particules adsorbées et la surface solide sont très fortes.[12].

**d. Les isothermes de type C (partition constante) :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une distance constante entre la solution et le substrat jusqu'à un plateau. La linéarité montre que le nombre de postes vacants reste constant pendant l'adsorption [12].

**II.5.3 Modélisation des isothermes d'adsorption**

La capacité des adsorbants à adsorber différents composants du mélange est le facteur clé affectant le déroulement de la plupart des processus d'adsorption. Par conséquent, une bonne compréhension des propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant est nécessaire pour concevoir et mettre à l'échelle correctement les processus d'adsorption[13].

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

Sachant que :

**q**: Capacité d'adsorption du support (mg/g),

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat (mg/l) à l'instant t = 0,

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption,

**V** : Volume de la solution (l),

**m** : Masse du support (g).

**a) Modèle de Langmuir**

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte son nom. Elle est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces parfaitement homogène et repose sur les hypothèses suivantes [14] :

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide.

- Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent une seule couche des molécules peut être adsorbée.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivant :

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

Avec :

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

$q_e$  : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g),

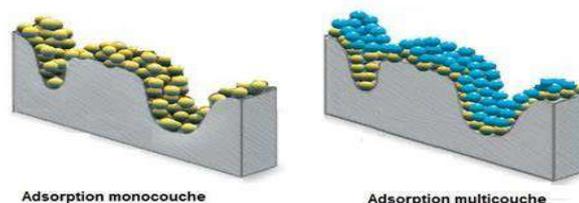
$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g),

$K_L$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

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

On obtient l'équation d'une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(K_L \cdot q_m)$



**Figure 9:** Modèle d'adsorption en monocouche et multicouche.

### b) Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a développé un modèle décrivant l'adsorption en milieu liquide ou gazeux dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), pas de mobilité des molécules en surface, et pas

d'interactions entre adsorbants. Son équation est représentée par deux paramètres ( $K_f$  et  $1/n$ ). Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation suivante[15]

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

Avec :

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

$q_e$  : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g),

$K_f$  : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide,

$1/n$  : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$ .

### c) Modèle de Temkin

Temkin et Pyzew (1940) ont proposé un modèle prenant en compte l'influence indirecte des interactions adsorbant/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption. En effet, du fait de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules décroît linéairement avec la couche déposée.[16].

$$q_e = B_T \log(K_t C_e) \quad (6)$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \log K_t + B_T \log C_e \quad (7)$$

Avec :

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \quad (8)$$

$R$  : La constante des gaz parfaits (8.31 J/mol.K),

$T$  : La température absolue (K),

$K_T$  : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg),

$B_T$  : Constante liée à la chaleur d'adsorption,

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite  $q_e=f(\ln C_e)$ ,

### d) Modèle de B.E.T :(Brunauer, Emmett, Teller)

L'isotherme de B.E.T, proposée en 1838, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant,
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant,
- Chaque site est indépendant des sites voisins,
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes[17].

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{B \left( \frac{C}{C_0} \right)}{\left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) \left[ 1 + (B - 1) \left( \frac{C}{C_0} \right) \right]} \quad (9)$$

$q_e$  : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g),

$q_m$  : capacité de rétention monomoléculaire (mg/g),

$C_0$  : concentration initiale du soluté (mg/L),

$C$  : concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant  $t$  (mg/L),

$B$ : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

## II.6 Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption du soluté, tel que le taux d'adsorption et la diffusion intramoléculaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour analyser les résultats expérimentaux.

### II.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Dans ce modèle, on a supposé que le taux d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité adsorbée  $q_t$  à cet instant, et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est dérivée d'un modèle développé par Lagergren [18]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Avec :

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g),

$t$ : le temps de contact (min),

$k_1$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min).

L'intégration de l'équation donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (11)$$

### II.6.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [19]. Ce pseudo-modèle de second ordre permet la caractérisation de la cinétique d'adsorption, en prenant en compte à la fois la liaison rapide du soluté aux sites les plus réactifs et la liaison lente aux sites à faible énergie.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de l'équation donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (13)$$

Avec :

$K_2$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min),

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité de l'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et la constante du pseudo second ordre  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

### II.7 Thermodynamique d'adsorption

En général, l'adsorption s'accompagne toujours d'un processus thermique qui peut être soit exothermique, soit endothermique. Les fonctions thermodynamiques impliquées sont l'enthalpie d'adsorption ou chaleur d'adsorption et l'entropie d'adsorption[20]. La relation qui relie ces fonctions est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

Où :

$\Delta G^\circ$  : Variation d'enthalpie libre standard (J/mol),

$\Delta H^\circ$  : variation d'enthalpie standard (j/mol),

$\Delta S^\circ$ : variation d'entropie standard (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Elle exprime la modification et l'arrangement des molécules dans les deux phases adsorbant (solide) et adsorbat (liquide ou gaz).

La relation thermodynamique associée à la relation de Vant'Hoff ( $\Delta G^\circ = - RT \ln K_d$ ) permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

Où :

$K_d$  : constante de distribution de sorption,

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (16)$$

$R$  : constante des gaz parfaits (8.314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>),

$T$  : température (K).

Dans une réaction spontanée, la valeur de  $\Delta G^\circ$  est négative (l'entropie libre diminue au cours de la réaction). Ce paramètre thermodynamique est souvent utilisé pour confirmer l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

## II.8 Matériaux adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux poreux avec des tailles de pores allant de quelques angströms à plusieurs centaines d'angströms. Les adsorbants couramment utilisés sont le gel de silice, l'aluminium activé, le charbon actif et les adsorbants à tamis moléculaire tels que les zéolithes. La caractéristique la plus importante des adsorbants est leur grande capacité d'adsorption, qui résulte de la structure microporeuse de la surface de l'adsorbant, qui peut être décrite par divers paramètres physiques. En particulier, la distribution du volume des pores et la surface[21].

### II.8.1 Choix de l'adsorbant

Les propriétés complètes de l'adsorbant peuvent être considérées comme la connaissance de quatre unités :

- la surface spécifique,
- la distribution de tailles des grains,
- le facteur de forme ou de rugosité,
- La distribution des tailles de pores.

Ces quatre grandeurs ne sont pas indépendantes a priori. Par exemple, la surface spécifique peut être dérivée de trois autres paramètres. En pratique, la détermination de ces grandeurs est relative et dépend de la méthode de mesure, les relations sont donc assez approximatives. D'un point de vue pratique, chacune de ces grandeurs apporte une information de nature différente. La surface spécifique est une mesure du pouvoir absorbant de l'adsorbant. La distribution granulométrique détermine les facteurs de processus tels que la chute de pression pendant l'écoulement. Le rapport d'aspect est lié aux propriétés mécaniques d'un solide, en particulier sa résistance à l'attention. La distribution de la taille des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption[22]

Le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques des principaux adsorbants industriels

**Tableau 6:** Caractéristiques des principaux adsorbants[23].

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

### **II.9 Domaines d'application de l'adsorption**

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption, on cite [24] :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

### **Conclusion**

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

### Références bibliographiques

- [1] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions technip, 2001.
- [2] N. Barka, “L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté,” *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc*, 2008.
- [3] M.-R. Babaa, “Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbon mono-et multiparois,” *Université Henri Poincaré, Nancy-I*, vol. 7, 2004.
- [4] M. A. Slasli, “Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale.” Université de Neuchâtel, 2002.
- [5] N. Bougdah, “étude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite, mémoire de magister,” *Université de Skikda*, 2007.
- [6] H. Montacer, “Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau,” *Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat*, 1999.
- [7] L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, and J. Rivera-Utrilla, “Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions,” *Chemistry and physics of carbon*, pp. 227–406, 2001.
- [8] V. Bolis, “Fundamentals in adsorption at the solid-gas interface. Concepts and thermodynamics,” *Calorimetry and thermal methods in catalysis*, pp. 3–50, 2013.
- [9] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.
- [10] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, and H. W. Salzberg, “Adsorption surface area and porosity,” *Journal of The electrochemical society*, vol. 114, no. 11, p. 279Ca, 1967.
- [11] M. Abbas, S. Kaddour, and M. Trari, “Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 3, pp. 745–751, 2014.
- [12] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, and C. Moreno-Castilla, “Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones,”

*Microporous and mesoporous materials*, vol. 92, no. 1–3, pp. 64–70, 2006.

[13] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, and F. Garin, “Statu quo sur la méthanation du dioxyde de carbone: une revue de la littérature,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 21, no. 3–4, pp. 427–469, 2018.

[14] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.

[15] M. Amourache, “Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études.” 2019.

[16] A. O. Al-Abdullatif, Y. Abd Hamid, Y. Rosiyah, and H. A. Al-Aoh, “Isotherm parameters of methylene blue adsorption on coconut husk fiber based-activated carbon.,” *World Applied Sciences Journal*, vol. 31, no. ARSEM), pp. 1–4, 2014.

[17] F. Edeline, *Epuration biologique des eaux résiduaires*. 1979.

[18] S. K. Lagergren, “About the theory of so-called adsorption of soluble substances,” *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.

[19] Y.-S. Ho and G. McKay, “Sorption of dye from aqueous solution by peat,” *Chemical engineering journal*, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, 1998.

[20] C. E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Office des publications universitaires, 2004.

[21] N. Sana, “Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau.” Université Badji Mokhtar, 2015.

[22] S. E. Chitour, “Chimie des Surfaces; Introduction à la Catalyse,” *Edition OPU Alger*, 1981.

[23] I. M. Trifi, “Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée.” Université Paris-Est, 2012.

[24] M. SAFA, “Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels.,” 2015.

## Chapitre II

# Notions Théoriques Sur Les Charbons

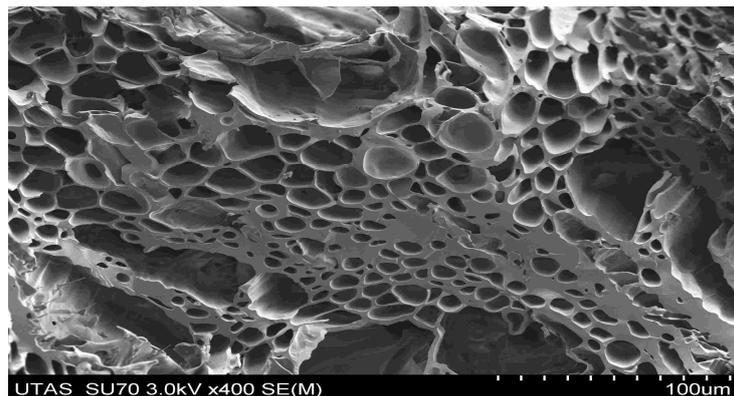
## Actifs

### Introduction

L'utilisation des charbons actifs pour le traitement physico-chimique conventionnel offre une alternative simple et économique. Les charbons actifs présentent un intérêt particulier dans le traitement des eaux de rejets industriels, en raison de la grande surface d'échange qu'ils développent qui permet à ces matériaux d'avoir un haut pouvoir adsorbant. Cela rend les charbons actifs très efficaces pour lutter contre la pollution et améliorer la qualité des eaux usagées.

#### III.1 Définition

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption[1].



**Figure 10:** Structure poreuse du charbon actif.

#### III.2 Procédés de fabrication du charbon actif

La qualité du charbon actif est fortement influencée par la matière première d'origine et par les différents traitements effectués. Les études et les synthèses de la production de charbon actif montrent donc de grandes différences dans les surfaces spécifiques et les volumes de pores[2][3].

##### III.2.1 Matières premières

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de diverses sources de carbone fossiles telles que le lignite, la tourbe et les résidus de pétrole, mais l'épuisement de ces ressources encourage les scientifiques à utiliser des ressources renouvelables dérivées de la biomasse[4] par exemple, des charbons actifs obtenus à partir des restes de cultures

vivrières[5], ou d'algues marines[6]proposent, avec un bas coût de fabrication, des caractéristiques rivalisant avec les produits commerciaux. A ce titre, Suzuki a montré que des charbons actifs préparés à partir de sous-produits de la culture du riz présentaient des caractéristiques économiques prometteuses. En effet, avec l'utilisation des pertes agricoles, leur production pour le traitement des eaux usagées a été réalisée à un coût raisonnable de 20 \$US par kilogramme[7]. Grâce à cette évolution, les producteurs s'inscrivent dans une démarche qui favorise le recyclage et la réduction des déchets, tout en réduisant l'utilisation des ressources mondiales.

### **III.2.2 La carbonisation (pyrolyse)**

La carbonisation est la décomposition thermique des matériaux carbonés :les espèces autres que le carbone sont éliminés. Cette étape est réalisée à des températures inférieures à 700°C et sous un flux continu de gaz inerte (pas d'oxygène).[8]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur augmente, l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation conduit également à une évolution structurale du précurseur vers l'état cristallin du graphite, en fonction des conditions de traitement du matériau.[9].

### **III.2.3 Activation**

L'activation a pour but d'augmenter le volume et d'élargir les pores créés lors de la carbonisation. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure, la largeur et la répartition des pores.[10]. Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

#### **III.2.3.1 Activation physique**

L'activation physique aide à élargir les pores existants et à en créer de nouveaux. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub> ou d'un mélange de ces gaz.[11].

#### **III.2.3.2 Activation chimique**

L'activation chimique est un processus alternatif impliquant un agent chimique tel que l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> qui favorise la déshydratation, puis réorganise la structure à une température plus basse que le processus ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores du charbon actif est finalement déterminée par le degré d'imprégnation. Plus il est élevé, plus le diamètre du pore est grand.[12].

### III.3 Différentes formes du charbon actif

Le charbon actif se présente principalement sous quatre formes différentes : en poudre (pulvérulent), en grains ou en extrudats (bâtonnets).

#### III.3.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le CAP est un réactif en poudre avec des particules très fines de 10 à 50  $\mu\text{m}$ . Sa densité varie selon la fluidisation et le tassement du matériau, elle varie entre 200 et 600  $\text{Kg.m}^{-3}$ . La mise en œuvre du CAP est simple et nécessite des coûts d'investissement assez faibles. Toutefois, son utilisation de façon continue et à des taux importants peut entraîner des coûts d'exploitation élevés. Il est donc surtout utilisé pour lutter contre des pollutions légères et/ou de courte durée. Néanmoins, il représente un traitement de sécurité appréciable pour faire face à une pollution accidentelle[13]. La surface spécifique du charbon actif en poudre est comprise entre 1500 et 2500  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [14].

#### III.3.2 Le charbon actif en grains (CAG)

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique, est le défi majeur de l'utilisation du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques. Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulés (CAG). Sa cinétique d'adsorption est très rapide, mais le charbon actif granulaire est généralement préféré car il peut être facilement séparé de l'eau après application. [13]. La surface spécifique du charbon actif en grain est comprise entre 500 et 1300  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [14].



Figure 11: Charbon actif en grains.

Le tableau ci-dessous présente une comparaison entre le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain[15].

**Tableau 7:** Comparaison entre le CAP et le CAG.

Avantages	Inconvénients
- Le CAP coûte moins cher que le CAG.	- Le CAP ne peut pas être régénéré.
- Des quantités supplémentaires de CAP peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	- Une quantité très importante de CAP est nécessaire pour enlever toutes les traces d'impureté.
- Pour les deux types de charbon, l'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	- La cinétique d'adsorption du CAG est plus lente.
- L'adsorption en lit fixe sur CAG implique une perte de charge acceptable et facile à manipuler.	- L'adsorption en lit fixe sur CAP implique une perte de charge importante et difficile à manipuler.

### **III.3.3 Charbon actif extrudé (CAE)**

Le charbon actif extrudé a une forme cylindrique avec des tailles de 0,8 à 5 mm. Il est utilisé dans le traitement des gaz. Sa structure permet de limiter la perte de charge lors du passage du gaz à travers le lit. Il a une résistance mécanique élevée et contient peu de poussières[16].



**Figure 12:** Charbon actif extrudé.

## **III.4 Propriétés physiques**

### **III.4.1 Structure du charbon actif**

La structure du charbon actif est similaire à celle du graphite. En effet, la structure cristalline de ce dernier est constituée d'un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, disposées en hexagone régulier, assimilables à des cycles aromatiques. L'analyse par diffraction des rayons X montre que sa structure est du graphite, mais il existe quelques

différences, notamment en raison de la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone dans un arrangement désordonné et en raison de la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métal, hydrogène, etc.) [17]. Ces modifications structurales peuvent induire des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant. [18][19].

### III.4.2 Texture du charbon actif

La texture du charbon actif est essentiellement caractérisée par deux paramètres qui sont la surface spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination de la capacité et de la cinétique d'adsorption. La classification des pores a été proposée par DUBININ et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles[20]. Trois catégories de pores ont été définies dans le tableau suivant,

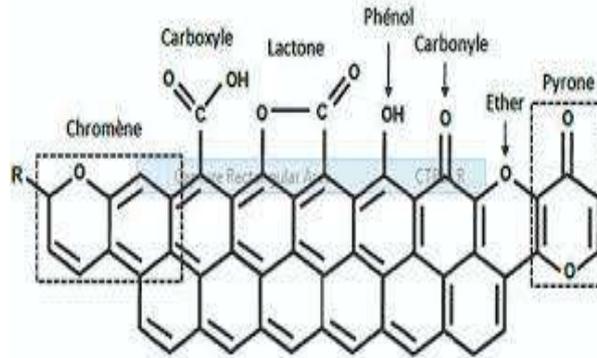
**Tableau 8:** Classification des pores selon l'IUPAC.

Type des pores	Taille des pores (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
Micropores	< 2	600-1500	0.2-0.6
Mésopores	2-50	20-70	0.02-0.1
Macropores	>50	0.5-2	0.2-0.8

### III.5 Propriétés chimiques

#### III.5.1 Propriétés superficielles du charbon actif

L'irrégularité de la structure microcristalline du charbon actif et la présence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, métaux, etc.) permet la formation de groupements fonctionnels à la surface du matériau dont la nature est importante en fonction du matériau de départ et du processus d'activation[21]. Ces groupements fonctionnels confèrent les propriétés acido-basiques du charbon actif. Bien que la nature des fonctions chimiques basiques soit encore très hypothétique, différentes techniques (titrage, polarisation, spectroscopie) ont permis de décrire certains groupements fonctionnels. Les groupements carboxylique, phénolique, carbonyle (type quinone) et lactone sont les plus courants. Ces groupes de surface interfèrent spécifiquement avec les propriétés hydrophiles du charbon actif et son potentiel électrodynamique.



**Figure 13:** Groupements fonctionnelles de la surface du charbon actif.

### III.6 Régénération du charbon actif

La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation, et son coût obligera l'utilisateur à le régénérer après usage. [22].le charbon actif en grain est régénérable, tandis que le charbon actif en poudre est incinéré ou placé en décharge après utilisation.

Le procédé de régénération dépend de l'origine de charbon actif, de la méthode d'activation et des molécules précédemment retenues par le charbon[23]la régénération peut s'effectuer de différente façon[24][25].

- La régénération à la vapeur : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils.
- Régénération thermique (par pyrolyse) : ce processus se fait en brûlant de la matière organique qui a été adsorbée par du charbon actif. Elle implique un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à haute température (650 à 980°C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène. Il y aura une perte de charbon de 7 à 10 %.
- La régénération chimique : il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction.

### III.7 Utilités des charbons actifs

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines, notamment [26]:

#### Filtration

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques.

## *Chapitre III: Les Charbons Activés*

---

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).

### **Chimie**

- Déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore :  $\text{Cl}_2$  ; acide hypochloreux :  $\text{HClO}$  ; hypochlorite :  $\text{ClO}$ ) est réduit en chlorures ( $\text{Cl}$ ) par une action catalytique.
- Traitement des effluents liquides.
- Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc), les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin.
- Décoloration du sucre.
- Décaféination du café : avec de l'eau.
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

### **Industrie**

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).

#### **Conclusion**

L'adsorbant le plus utilisé demeure le charbon actif en raison de son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique, à sa texture microporeuse très développée et à la nature chimique de sa surface.

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence les différentes données concernant les charbons actifs, nous abordons l'étude de l'élaboration du charbon (la carbonisation, la pyrolyse) et les différents types d'activation en plus l'utilisation du charbon actif.

#### Références bibliographiques:

- [1] F. Rodriguez-Reinoso, “The role of carbon materials in heterogeneous catalysis,” *Carbon*, vol. 36, no. 3, pp. 159–175, 1998.
- [2] P. J. M. Suhas, “Carrott and MML Ribeiro Carrott,” *Bioresour. Technol*, vol. 98, no. 2301, p. e2312, 2007.
- [3] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo, “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review,” *Journal of environmental management*, vol. 85, no. 4, pp. 833–846, 2007.
- [4] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, “Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review,” *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.
- [5] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, and H. M. H. Gad, “A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 235, no. 1–3, pp. 1–10, 2004.
- [6] R. Aravindhana, J. R. Rao, and B. U. Nair, “Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, no. 2–3, pp. 688–694, 2009.
- [7] R. M. Suzuki, A. D. Andrade, J. C. Sousa, and M. C. Rollemberg, “Preparation and characterization of activated carbon from rice bran,” *Bioresource technology*, vol. 98, no. 10, pp. 1985–1991, 2007.
- [8] Y. M. Slokar and A. M. Le Marechal, “Methods of decoloration of textile wastewaters,” *Dyes and pigments*, vol. 37, no. 4, pp. 335–356, 1998.
- [9] O. Joseph, “Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués.” INSA LYON, 2009.
- [10] M. A. Slasli, “Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale.” Université de Neuchâtel, 2002.
- [11] C. Ayral, “Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon

actif.” 2009.

[12] T. Wigmans, “Industrial aspects of production and use of activated carbons,” *Carbon*, vol. 27, no. 1, pp. 13–22, 1989.

[13] N. Bouchelkia and L. Mouni, “Etude de l’élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba.” Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2015.

[14] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. CRC press, 2005.

[15] S. Hazourli and E. Papires, “Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains.” Université Frères Mentouri-Constantine 1, 1991.

[16] N. Yahiaoui, “Etude de l’absorption des composés phénologiques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.” Tizi Ouzou, 2012.

[17] M. Smisek and S. Cerny, “New books-Active carbon: Manufacture, properties, and applications,” *Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 14, pp. 81A-81A, 1970.

[18] V. L. Snoeyink and W. J. Weber, “The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups,” *Environmental Science & Technology*, vol. 1, no. 3, pp. 228–234, 1967.

[19] J. S. Mattson and H. B. Mark, *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*. M. Dekker, 1971.

[20] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, “Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London.”, *Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. Academic Press, London.*, 1982.

[21] H. P. Boehm, “Chemical identification of surface groups,” in *Advances in catalysis*, vol. 16, Elsevier, 1966, pp. 179–274.

[22] P. Le Cloirec, “Etude des interactions soluté-charbon actif,” *Modélisation de réactions*, 1985.

[23] B. Bozkaya-Schrotter, C. Daines, A.-S. Lescourret, A. Bignon, P. Breant, and J. C. Schrotter, “Treatment of trace organics in membrane concentrates I: pesticide elimination,” *Water Science and Technology: Water Supply*, vol. 8, no. 2, pp. 223–230, 2008.

[24] Z. TEGGUER, “Contribution à l’étude de la régénération du charbon granulaire activé par désorption par Co<sub>2</sub> supercritique.” DAHMANI. A, BENSEBIA. B, 2007.

[25] M. L. SEKIRIFA, “Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d’effluent aqueux.” Université de Annaba-Badji Mokhtar, 2013.

[26] S. A. DEgRéMoNT, “Mémento technique de l’eau, édition du cinquanteaire.” LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, tomes, 1989.

*Chapitre IV*  
*Plans d'expériences*

### **Introduction**

Le travail présenté dans cette partie du présent mémoire porte sur la modélisation de l'adsorption des cations métalliques par le charbon actif préparé. Pour effectuer cette modélisation, nous avons décidé d'utiliser des méthodes de conception expérimentale. En particulier, ces méthodes de modélisation permettent la création de modèles mathématiques incorporant différents paramètres influençant l'évolution de la réponse cible. Ils sont basés sur l'expérience.

### **IV.1 Définition d'un plan d'expérience**

La méthode des plans d'expériences est une méthodologie expérimentale basée sur la minimisation du nombre d'expériences nécessaires pour étudier simultanément les effets de différents facteurs sur différentes quantités d'intérêt, appelées réponses.

### **IV.2 Choix de la méthode d'expérimentation**

La méthode d'expérimentation choisie doit faciliter l'interprétation des résultats. Elle doit également minimiser le nombre des essais sans toutefois sacrifier la qualité. La théorie des plans d'expériences assure les conditions pour lesquelles on obtient la meilleure précision possible avec le minimum d'essais. On a donc le maximum d'efficacité avec le minimum d'expériences et par conséquent le coût minimum.

### **IV.3 Terminologie**

#### **IV.3.1 Facteur**

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [1].

#### **IV.3.2 Domaine d'un facteur**

Un facteur peut prendre n'importe quelle valeur entre une limite haute (+1) et une limite basse (-1), représentées sur un axe gradué et orienté. La graduation peut être en grandeurs normales spécifiques à chaque domaine d'expérience, ou en grandeurs codées qui confèrent aux plans d'expériences une présentation unifiée et générale. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre un facteur entre ces deux bornes est le domaine de variation [2].

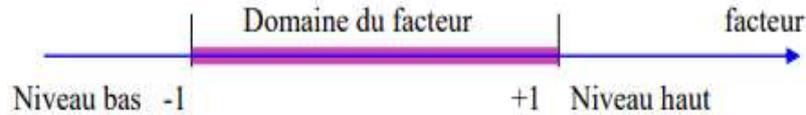


Figure 14: Domaine du facteur.

### IV.3.3 Réponses

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [3].

### IV.3.4 Espace expérimental

Pour présenter l'espace expérimental nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera les représentations graphiques. Il est ensuite facile d'étendre les notions introduites à des espaces multidimensionnels. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental. L'espace expérimental comprend tous les points du plan «facteur 1  $\times$  facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience[4].

### IV.3.5 Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude. Ce domaine est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs[4].

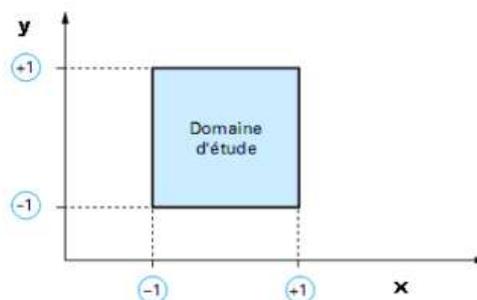
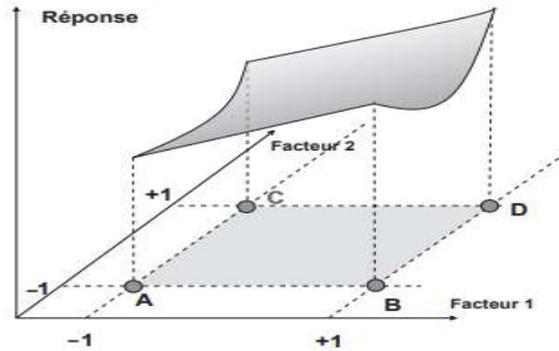


Figure 15: Domaine d'étude.

**IV.3.6 Surface de réponse**

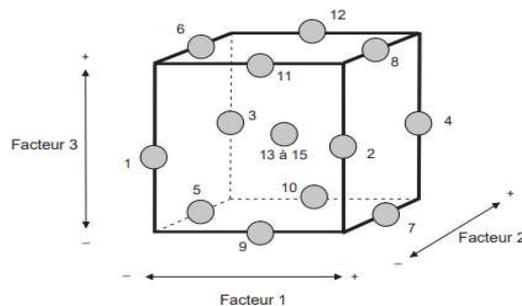
À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse



**Figure 16:** Surface de réponse.

**IV.4 Plans de Box-Behnken**

Les plans de Box-Behnken sont facile de mise en œuvre car tous les facteurs ne prennent que trois niveaux : - 1, 0 et + 1, en variables codées. Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube. Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central[5]. Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier.



**Figure 17:** Plan de Box-Behnken.

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination  $R^2$  tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (17)$$

Avec :

$\hat{y}_i$  : Réponse calculée

$y_i$  : Réponse mesurée

$\bar{y}$  : Réponse moyenne

Ce coefficient  $R^2$  est aussi appelé coefficient de détermination. Plus  $R^2$  sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales).

### IV.4.1 Propriétés des plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken possèdent les propriétés suivantes :

- Ils nécessitent 3 niveaux pour chacun des facteurs ; -1, 0 et +1 pour assurer la condition d'orthogonalité.
- Ils possèdent la propriété de séquentialité.
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales[6].

### IV.5 Analyse statistique

Une fois les données recueillies selon le modèle choisi, les résultats doivent être analysés à l'aide de méthodes statistiques afin de pouvoir tirer des conclusions objectives. De nombreux logiciels sont disponibles pour aider à accomplir cette opération, y compris ceux qui aident les utilisateurs à choisir une conception et ceux qui effectuent une analyse statistique, rapportent les résultats et génèrent un modèle mathématique.

### Conclusion

Les méthodes adoptées sont bien définies, tel que les préparations de notre échantillon, et l'utilisation de certaines formules de calcul, test cinétique, et après l'optimisation par le plan d'expérience qui facilite d'obtenir une modélisation et simulation du procédé de biosorption des cations métalliques avec un maximum de précision et un minimum d'expériences.

### **Références bibliographiques**

- [1] J.-J. Rousselle, “Les contours actifs, une méthode de ségmentation: application à l'imagerie médicale.” Tours, 2003.
- [2] K.-T. Fang, R. Li, and A. Sudjianto, *Design and modeling for computer experiments*. CRC press, 2005.
- [3] J.-J. Dreesbeke, J. Fine, and G. Saporta, *Plans d'expériences: applications à l'entreprise*. Editions technip, 1997.
- [4] J. Goupy and L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom*. Hachette, 2006.
- [5] A. FARIK, “Analyse numérique des déformations des culées de pont en sol renforcé”.
- [6] K. Kimouche and Z. Gheribi, “Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse.” Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.

# *Partie Expérimentale*

**Introduction**

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques, les techniques expérimentales, les techniques d'analyses utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos produits. On s'est intéressé à la préparation et la caractérisation des adsorbants, les protocoles expérimentaux relatifs aux essais d'adsorption ainsi que la méthode de dosage des polluants.

**1. Réactifs, appareils et méthodes utilisés****A- Réactifs utilisés**

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau 9:** Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Nitrate de dysprosium (III) hydraté	$Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	SIGMA-ALDRICH	99.9
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Panreac	99
Diphénylcarbazine	$C(NH)_4O(C_6H_6)_2$	Merck	100
Arsenazo III	$C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$	Honey well	99
Ethanol	$C_2H_5OH$		96
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	BIOCHEM CHEMOPHARMA	98
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	BIOCHEM CHEMOPHARMA	100
Acide chlorhydrique	$HCl$	Honey well	36.5-38
Chlorure de sodium	$NaCl$		
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	Panreac	99.99
Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	labosi	
Aniline	$C_6H_7N$	Riedel-de Haën	99.5
Persulfate d'Amonium	$(NH_4)_2S_2O_8$	Prolabo	97.5
Solution Ammoniacale	$NH_4OH$	BIOCHEM CHEMOPHARMA	25
Acide phosphorique	$H_3PO_4$	SIGMA-ALDRICH	85-88
Acétate de sodium	$CH_3COONa$	Merck	99
Acide acétique	$CH_3COOH$	Honey well	99-100
Acide nitrique	$HNO_3$	SIGMA-ALDRICH	$\geq 69$
Diiodure	$I_2$	Honey well	99.8-100
Blue de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Fluka	$\geq 95$
Iodure de potassium	$KI$	Fluka	$> 99$
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	Fluka	$\geq 98$

## B- Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 »,
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu a transformé de fourier (FTIR-8036),
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquestirer )
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.
- Four modele « Naberther».
- L'étuve modèle «Memmert ».

## C- Méthode de Dosage

### C.1 Analyse par spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption visible ou ultraviolette est une méthode d'analyse quantitative très utile pour déterminer les concentrations d'ions dans des solutions, même à l'état de traces, en présence d'autres éléments. Son principe est de mesurer l'absorption des ions métalliques dans une solution lorsqu'un rayonnement correspondant à leur longueur d'onde de résonance exacte les traverse. Lorsque la solution est placée dans le spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'une intensité de  $I_0$ . Comme déjà expliqué, certains se dispersent, d'autres absorbent. L'intensité ( $I$ ) du rayonnement du réservoir est donc inférieure à l'intensité de rayonnement initiale ( $I_0$ )[1][2].

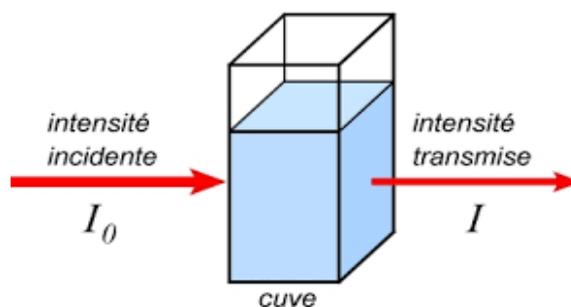


Figure 18: Loi de Beer Lambert.

Le taux d'élimination des cations métalliques est défini comme le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport entre la quantité du cation métallique adsorbée à un instant  $t$  donné et la quantité initialement présente dans la solution aqueuse.

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (18)$$

Avec :

$A_i$  : l'absorbance mesuré avant l'adsorption.

$A_f$  : l'absorbance mesuré après l'adsorption.

R : le rendement d'extraction (%).

## **2. Synthèse des matériaux**

### **2.1 Synthèse du charbon actif à partir des épluchures de pommes de terre [PPTH]**

#### **Déchet végétal utilisé (précurseur)**



**Figure 19** : Pelures de pomme de terre.

Les peaux de pommes de terre collectées sont lavées à l'eau du robinet pour éliminer toutes sortes d'impuretés adhérentes. Rincez ensuite à l'eau distillée. Enfin, ils sont séchés à l'air.

#### **a- Carbonisation:**

Le résidu résultant est ensuite carbonisé à 450°C dans un four à moufle pendant une durée déterminée de 2 heures. Après carbonisation, le matériau résultant a été broyé dans un mortier d'agate.

#### **b- Activation chimique :**

Ce charbon subit un processus très important, à savoir une activation chimique à l'aide d'activateurs appropriés dans différentes proportions. Nous avons choisi l'acide phosphorique en raison de son caractère ignifuge.

#### **c- Activation avec l'acide phosphorique :**

Le protocole expérimental de la préparation de l'adsorbant qu'on a utilisé est le suivant[3]:

On a mélangé une quantité de 30g de chaque échantillon brute avec 60 g d'une solution de  $H_3PO_4$  (40% en poids), le mélange a été agité pendant 10 heures puis placé dans un four à 110°C pendant 24 heures. °C Les produits sont ensuite introduits dans un four de calcination à une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenus à 450°C pendant une heure. Les produits

obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du surnageant soit amené à 6,5. Les produits sont ensuite séchés à 110°C pendant 24 heures.

## **2.2 Synthèse du nanocomposite polyaniline/renfort [PANI@PPTH]**

Dans cette étude, le nanocomposite a été préparé à partir d'Aniline par polymérisation oxydante in-situ, la préparation chimique du nanoadsorbant PANI@PPTH a été réalisée selon la méthodologie proposée par Mahi et al[4]. Le protocole expérimental est le suivant :

Des dispersions de 1 g de PPTH dans 100 ml de solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) sous agitation magnétique pendant 30 min. ensuite, 1 ml de monomère d'aniline (ANI) a été ajouté à la solution sous agitation magnétique constante pendant 1 h. Puis la polymérisation oxydante commence par l'ajout progressif de APS comme suit : 50 ml d'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) constitué de persulfate d'ammonium (APS) ont été ajoutés goutte à goutte à la solution sous agitation continue, le mélange est laissé sous agitation vas et vient pendant 24h à température ambiante. Le précipité (nanocomposite) est recueilli par filtration simple et ensuite lavé d'abord avec l'eau distillée jusqu'à disparition de la couleur du surnageant pour éliminer les oligomères en excès contenant l'oxydant puis avec une solution d'ammonium NH<sub>4</sub>OH (0.5M) pour éliminer toutes traces d'oxydant. Enfin, l'adsorbant PANI@PPTH final a été séché à 70°C pendant 24 h.

Le schéma ci-dessous récapitule les procédés de synthèse cités auparavant :

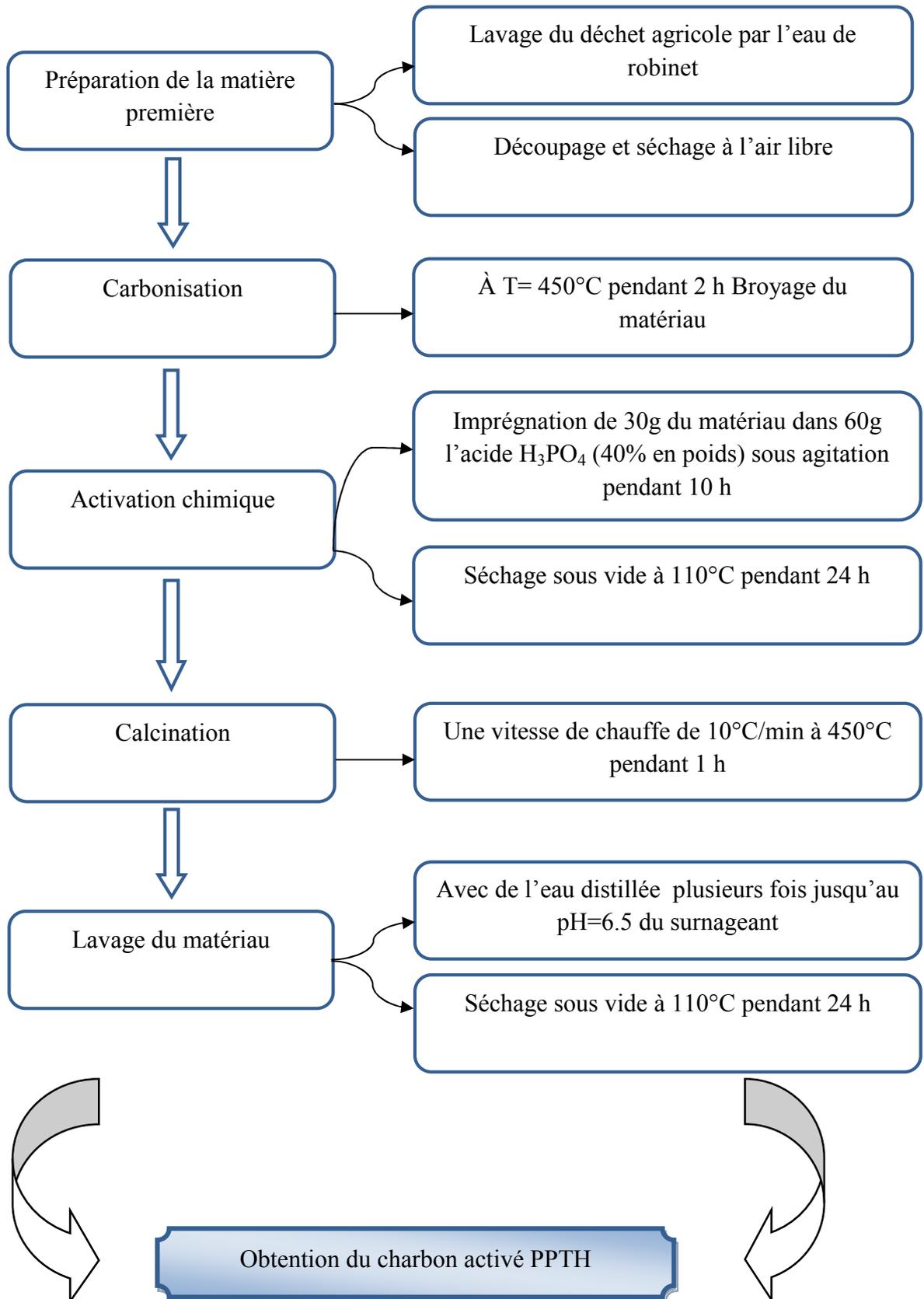


Figure 20: Organigramme de la méthode de synthèse du charbon actif PPTH.

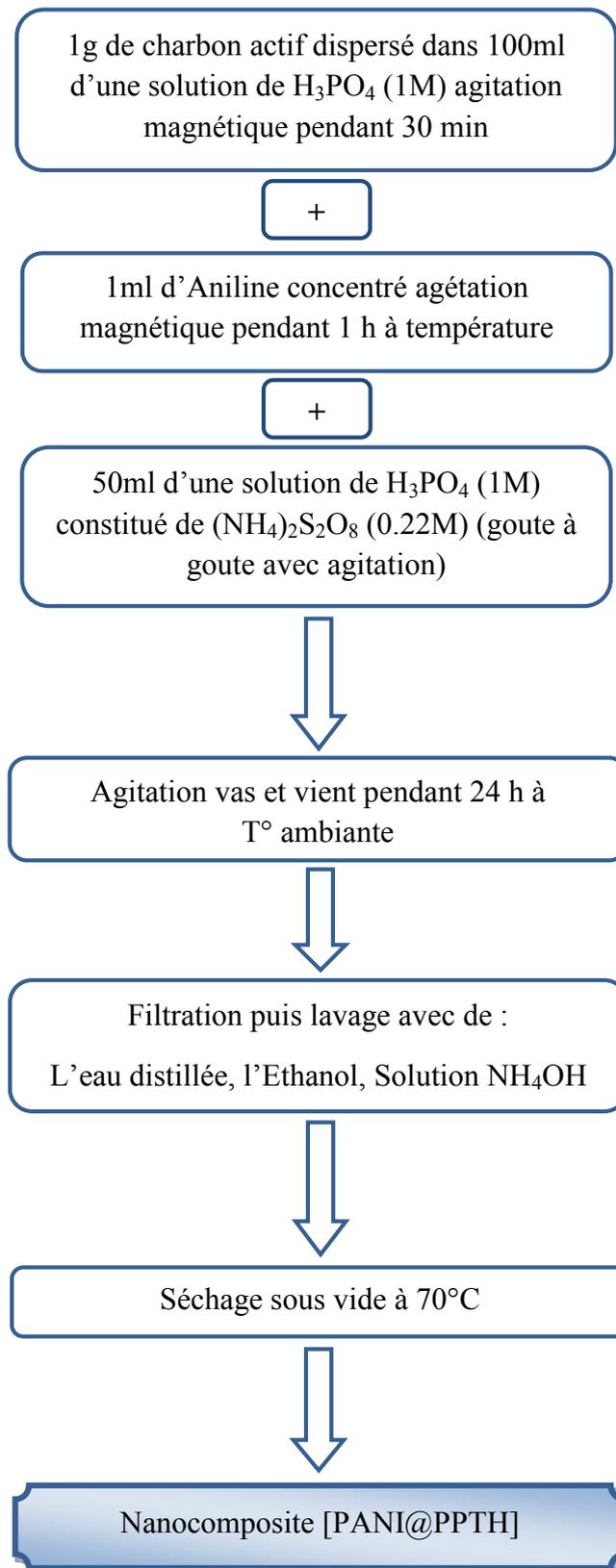


Figure 21: Organigramme de la méthode de synthèse du nanocomposite.

### **3. Caractérisation des adsorbants préparés**

#### **3.1 Caractérisation des matériaux par spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Les groupes d'atomes, tels que C=C, C=O, C-H etc, absorbent la lumière I.R en des endroits déterminés du spectre. Cette position peut varier légèrement en fonction de l'entourage du groupe. Les différents matériaux sont analysés par FTIR.

#### **3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X par les poudres est une méthode exceptionnelle en ce sens qu'elle est la seule technique analytique capable de fournir des informations qualitatives et quantitatives concernant les composés présents dans un échantillon solide[5].

- **Principe**

Elle consiste à irradier l'échantillon réduit en poudre avec des rayons X dont on regarde l'intensité des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux si l'échantillon présente un arrangement cristallin régulier, l'intensité présente donc des maxima (appelé pics de diffraction) dans certaines directions, ce phénomène est nommé diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau[6].

#### **4. Détermination du pH du point de charge zéro des adsorbants**

Le  $pH_{pzc}$  ou point zéro ou pH à charge nulle est le pH auquel la charge superficielle nette des adsorbants est nulle[7]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le  $pH_{pzc}$  est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M). On ajoute en suite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h et le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le  $pH_{pzc}$  est déterminé à la valeur pour laquelle le  $pH_f$  est égal au  $pH_i$ .

### **5. Etude de l'adsorption du chrome (VI) sur les matériaux préparés**

#### **5.1 Préparations des solutions**

##### **Solution acide de diphénylcarbazine**

On dissout 0,2 g de 1,5- diphénylcarbazine chimiquement pure dans un volume de 100 mL d'alcool éthylique à 95°. En suite, on rajoute 400 mL de la solution d'acide sulfurique de

concentration 176 g /L. On conserve cette solution dans le réfrigérateur dans un flacon teinté (cette solution reste stable pendant un mois environ).

### **Solution mère étalon de chrome (VI) à 1000 mg/L**

On dissout 2,829 g du dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans 1000 mL d'eau distillée. La solution fille étalon de chrome à 5mg/L est obtenue par dilution de 200 fois la solution mère étalon.

## **5.2 Méthode du dosage du chrome (VI)**

La concentration résiduelle de Cr(VI) dans chaque phase a été mesurée à l'aide d'une méthode colorimétrique standard (GREENBERG et al. 1985). Le Cr(VI) de l'échantillon analysé est mélangé avec l'agent complexant 1,5-diphénylcarbazide en milieu acide. Un complexe rose-violet se forme après 10 à 15 minutes, dont l'intensité est mesurée par spectrophotométrie à 540 nm[8][9].

### **5.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale**

Pour sélectionner la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons mesuré l'absorption d'une solution de chrome à 10 mg/L en modifiant la longueur d'onde dans le visible.

### **5.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage du chrome (VI)**

Une solution fille étalon de chrome (VI) à 5 mg/L est obtenue par dilution de 1/200 de la solution mère de chrome dans l'eau distillée. Puis, à partir de cette solution fille, nous avons préparé des dilutions avec un volume final de 50 ml couvrant la gamme de concentrations suivantes : 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 mg/L[10].

10 mL de l'échantillon à tester et 0,6 mL de solution d'acide diphénylcarbazide sont placés dans une série de fioles jaugées bouchées. Après homogénéisation, les flacons sont laissés pendant 10-15 minutes pour permettre à la couleur rouge-violet de se développer pleinement. Ensuite, des mesures au spectrophotomètre sont effectuées à une longueur d'onde de 540 nm. A partir des valeurs des absorbances mesurées à 540 nm pour les solutions étalons, nous avons tracé la courbe d'étalonnage du chrome (VI).

## **6. Réalisation de l'adsorption**

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (vitesse d'agitation fixée à 300 tr/min) contenant 25 ml d'une solution aqueuse de chrome hexavalent et une masse bien définie de phase solide, un temps suffisant pour le soluté passer d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par l'étude cinétique.

Les deux phases sont séparées par centrifugation pendant 10 minutes à 3000 rpm. Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré avec un pH-mètre. La concentration en chrome (VI) après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Vis.

Afin de déterminer les meilleures conditions pour que l'adsorbant absorbe le chrome(VI), nous avons concentré nos recherches sur la variabilité de plusieurs paramètres tels que : le temps de contact, le pH initial, le rapport solide/solution, la force ionique, la teneur initiale en chrome (VI), et la Température.

### **7. Etude paramétrique d'adsorption**

#### **7.1 Etude cinétique**

Les expériences de la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur les deux matériaux (PPTH et PANI@PPTH) sont réalisées en batch dans un erlenmeyer de 250 ml. Une masse de 0.1 g de chaque adsorbant est ajoutée à 100 mL de la solution (m/v = 1 g/L) contenant le chrome (VI) ( $C_0 = 10$  mg/L). Le mélange obtenu est agité avec une vitesse de 300 tr/min et les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

#### **7.2 Effet du rapport solide /solution (m/v)**

L'étude de l'effet du rapport m/v (masse d'adsorbant pour un volume de la phase aqueuse bien défini) sur le rendement d'adsorption du chrome (VI), a été menée. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$C_0=10$  ppm,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{eq}}(\text{PPTH})=60$  min,  $t_{\text{eq}}(\text{PANI@PPTH})=20$  min,  $V_a= 300$  tr/min,  $\text{pH}_i= 5$

#### **7.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du métal**

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale du cation métallique Cr (VI) sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 10 à 100 mg/L ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres constants qui sont les suivants :

$T= 20^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{eq}}(\text{PPTH})= 60$  min,  $t_{\text{eq}}(\text{PANI@PPTH})=20$  min,  $V_a= 300$  tr/min,

$m/v(\text{PPTH})= 4$  g/l,  $m/v(\text{PANI@PPTH})= 0.5$  g/l,  $\text{pH}_i= 5$

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et D-R.

#### **7.4 Effet de la force ionique**

Pour vérifier cet effet, les expériences d'adsorption ont été réalisées en équilibrant 0.1 g d'adsorbant (m/v =4 g/L) avec 10 mg/L du Cr (VI) en présence de différentes concentrations allant de (0,01 à 10 g/L) en sels: NaCl, NaNO<sub>3</sub>, et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 7.5 Effet de la température

L'effet de la température sur le procédé d'élimination du chrome (VI) par les deux échantillons a été examiné à 25, 35, 45, 55, et 65°C pour une concentration initiale et rapport m/v fixés prisent égale 10 mg/L et 4 g/L, respectivement.

### 7.6 Effet du pH

Les expériences des réactions sont suivies pour une concentration initiale constante du chrome (VI)  $C_0=10$  mg/L et une masse bien définie de chaque adsorbant et ce pour un domaine de  $pH_i$  variant [2 à 10] tout en maintenant la température constante égale à 25 °C. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M).

## 8. Optimisation des paramètres d'adsorption du chrome (VI) sur le PANI@PPTH en utilisant la méthodologie des plans d'expériences

L'adsorption du chrome(VI) dans le processus d'extraction liquide-solide est modélisée en examinant les plans factoriels. Ceci a été fait sur la base des résultats d'adsorption préliminaires. La réponse est l'efficacité de l'élimination du chrome (VI).

Les paramètres testés sont : la concentration initiale  $C_0$ , le rapport m/v, le pH initial et la température. Les domaines étudiés sont reportés dans le tableau :

**Tableau 10:** Paramètres du plan d'expériences.

Facteurs	Variables réduites	Niveaux		
		Valeur minimale (-1)	Valeur moyenne (0)	Valeur maximale (+1)
pH	$X_1$	2	5	8
m/V (g/l)	$X_2$	0.2	2.1	4
$C_0$ (mg/l)	$X_3$	4	42	80
T (C°)	$X_4$	25	40	55

Le nombre d'expériences a été optimisé à l'aide d'une matrice de Box-Behnken pour vérifier l'interaction entre les principaux paramètres opératoires et leur impact sur le processus d'élimination des effluents.

## 9. Etude de la rétention du Dy(III) sur l'adsorbant PANI@PPTH

### 9.1 Préparation des solutions

#### a- Solution mère de dysprosium (III) à $10^{-2}$ M

On dissout une masse de 0.35 g de nitrate de dysprosium  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  dans 100 ml d'eau distillée.

#### b- Solution mère d'Arzénazo III à $10^{-3}$ M

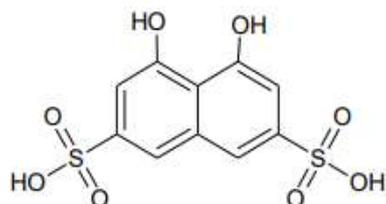
Pour préparer 100 mL d'Arzénazo III ( $M = 776,36$  g/mol) à  $10^{-3}$  M, une masse de 0,078 g est introduite dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

#### c-Préparation d'une solution tampon acétate de pH=3.8

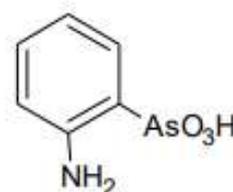
Cette solution a été préparée à partir de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Dans une fiole jaugée de 100 ml, on introduit 6 ml d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0.2 M) et 44 ml d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.2 M) et enfin on complète, jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

### 9.2 Caractéristiques physico-chimiques du complexant Arzénazo (III)

L'Arzénazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. C'est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotropique et l'acide 3 o-aminophenylarzonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6- disulphonique acide-2,7-bis (azo-2) phenylarzonique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles et insoluble dans les acides concentrés. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de terres rares telles que praséodyme, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible. L'avantage d'utilisation de l'Arsénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) et de réduction forts (Na, S, O, Ti(III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments sont à dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction[11].



**Figure 22:** Acide chromotropique



**Figure 23:** Acide 3 o-aminophenylarzonique

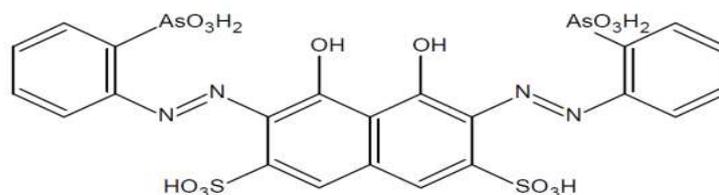


Figure 24: Arzenazo (III)

### 9.3 Dosage de Dysprosium (III)

Le suivi de la concentration de Dy (III) avant et après adsorption a été réalisé par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant l'Arzenazo III comme agent complexant et une solution tampon (pH = 3.8) à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$ .

#### 9.3.1 Détermination de la longueur d'onde maximale

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration  $10^{-4} \text{ M}$  en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible.

#### 9.3.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage du dysprosium Dy(III)

L'étalonnage est effectué à partir des solutions de différentes concentrations, préparées à partir d'une solution mère de concentration  $10^{-3} \text{ M}$  du Dysprosium Dy (III).

## 10. Réalisation de l'adsorption

### 10.1 Etude paramétrique d'adsorption du Dy (III)

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du chrome (VI) par l'adsorbant, notre étude a porté sur la variation de plusieurs paramètres telle que: Le temps d'agitation, le pH initial, le rapport solide/solution, la force ionique, la concentration initiale du chrome (VI) et la température.

#### 10.1.1 Etude cinétique

L'expérience de la cinétique d'adsorption avec le matériau PANI@PPTH est réalisées en batch dans un erlen de 250 ml. Une masse de 0.1 g de l'adsorbant est ajoutée à 100 mL de la solution ( $m/v = 1 \text{ g/L}$ ) contenant le Dysprosium (III) ( $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$ ). Le mélange obtenu est agité avec une vitesse de 300 tr/min et les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 120 min.

### **10.1.2 Effet du rapport solide /solution (m/v)**

L'étude de l'effet du rapport m/v (masse d'adsorbant pour un volume de la phase aqueuse bien défini) sur le rendement d'adsorption du Dysprosium(III), a été menée. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :  $C_0=10^{-4}$  M,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{eq}}=30$  min,  $V_a= 300$  tr/min,  $\text{pH}_i=6.5$

### **10.1.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du métal**

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale des colorants sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de  $10^{-3}$  à  $5.10^{-6}$  M ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres constants qui sont les suivants :

$$T=25^\circ\text{C}, t_{\text{eq}}=30 \text{ min}, V_a= 300 \text{ tr/min}, m/v= 3.2 \text{ g/l}, \text{pH}_i=6.5$$

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et D-R.

### **10.1.4 Effet de la force ionique**

Pour vérifier cet effet, les expériences d'adsorption ont été réalisées en équilibrant 0.08 g d'adsorbant avec  $10^{-4}$  M du Dy (III) en présence de différentes concentrations allant de (0,01 à 10 g/L) en sel  $\text{NaNO}_3$ .

### **10.1.5 Effet de la température**

L'effet de la température sur le procédé d'élimination du Dy (III) par le nanacomposite a été examiné à 25, 35, 45, 55, et  $65^\circ\text{C}$  pour une concentration initiale et rapport m/v fixés prisent égale  $10^{-4}$  M et 3.2 g/L, respectivement.

### **10.1.6 Effet du pH**

Les expériences des réactions sont suivies pour une concentration initiale constante du Dysprosium (III)  $C_0=10$  mg/L et une masse de 0.08g d'adsorbant et ce pour un domaine de  $\text{pH}_i$  variant [2 à 6.28] tout en maintenant la température constante égale à  $25^\circ\text{C}$ . Le pH de la solution est fixé par ajout de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (0.1M).

**Références bibliographiques**

- [1] N. Sedira, “Etude de l’adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes,” *Magister, University of Souk Ahras, Souk Ahras*, 2013.
- [2] A. Delille, “Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d’un biofilm de *Pseudomonas fluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous: application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d’une eau de distribution.” Nancy 1, 2007.
- [3] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blánquez, “Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product,” *Chemical engineering journal*, vol. 211, pp. 310–317, 2012.
- [4] O. Mahi, K. Khaldi, M. S. Belardja, A. Belmokhtar, and A. Benyoucef, “Development of a new hybrid adsorbent from *Opuntia Ficus Indica* NaOH-activated with PANI-reinforced and its potential use in orange-G dye removal,” *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 31, pp. 2095–2104, 2021.
- [5] T. CHOUCANE, “Synthese caracterisation et application de materiaux catalytiques.” 2009.
- [6] M. Bencheikh-Lehocine and N. A. S. Chebira, “Etude expérimentale de l’élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales,” 2017.
- [7] K. Guendouz and T. Mekideche, “Etude de la fabrication, caractérisation et test biologique des carbones activés antiseptiques à base de biomasse.” Université MOHAMED BOUDIAF-M’SILA, 2020.
- [8] M. C. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen, “Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne: *Posidonia oceanica* (L.) delile,” *Revue des sciences de l’eau*, vol. 21, no. 4, pp. 441–449, 2008.
- [9] F. S. Carlos, P. Giovanella, J. Bavaresco, C. de S. Borges, and F. A. de O. Camargo, “A comparison of microbial bioaugmentation and biostimulation for hexavalent chromium removal from wastewater,” *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 227, pp. 1–11, 2016.
- [10] I. M. Trifi, “Étude de l’élimination du chrome VI par adsorption sur l’alumine activée par dialyse ionique croisée.” Université Paris-Est, 2012.
- [11] A. KADOUS, “Extraction de l’ion Uranyle par procédés d’extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée,” 2011.

## *Résultats et discussions*

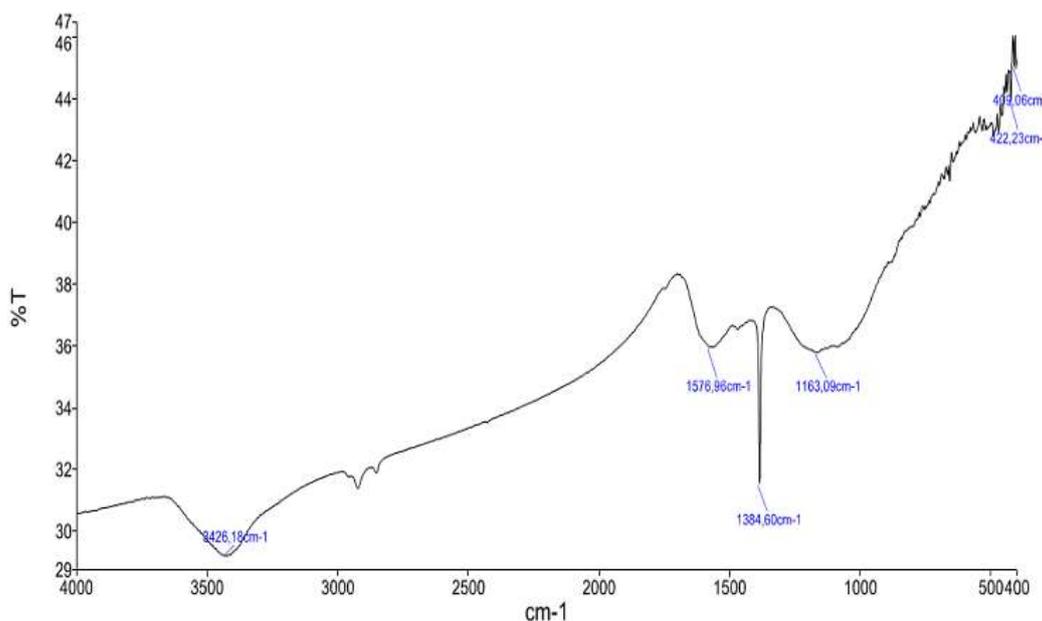
### Introduction

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation des matériaux préparés et utilisés ainsi que ceux des expériences d'adsorption des cations métalliques, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés.

### I. Caractérisation

#### I.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre à transformée, le domaine spectral étudié s'étend de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  après pastillage avec le KBr. Les spectres Infra rouge des trois échantillons (Charon actif, charbon activé par) sont présentés dans les figures ci-dessous.



**Figure 25:** Spectre IRTF des échantillons à base de charbon activé par l'acide phosphorique.

La figure (25) représente le spectre infrarouge de l'échantillon (charbon actif activé par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) mettant en évidence une bande moyennement intense et large comprise entre  $3300$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée. Le spectre montre aussi des bandes d'absorption comprises entre  $2930$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  résultant principalement des vibrations d'élongation des liaisons C–H des molécules aliphatiques.

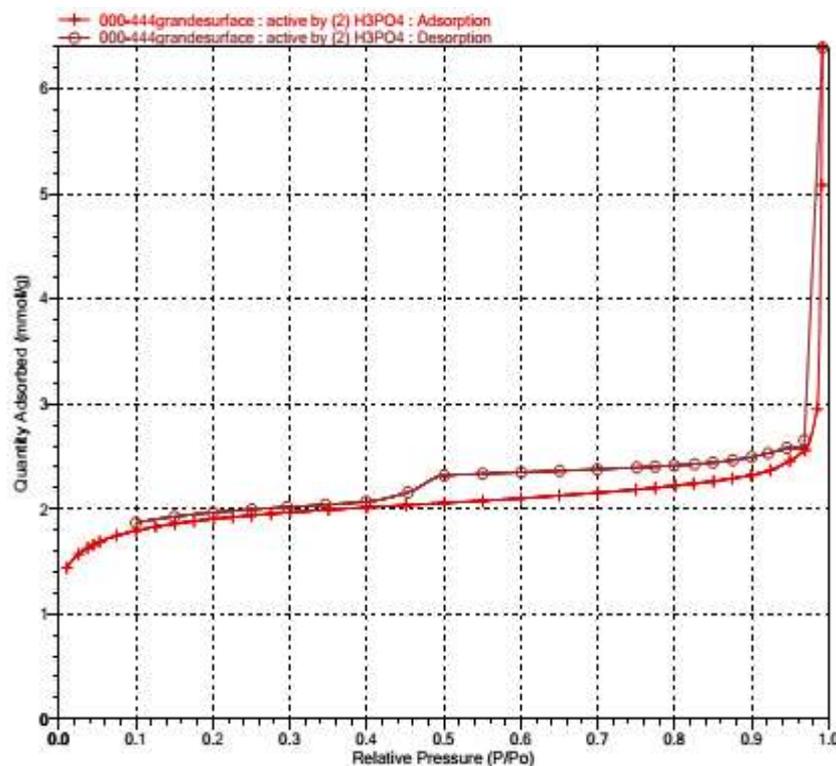
La bande autour de  $1576\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate. La bande à  $1163\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence

de la liaison C-O des groupes lactonique et phénolique. Les bandes comprises entre 1000 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations de déformations des liaisons C-O.

## I.2 Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La mesure texturale (BET) a été effectuée à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote  $\text{N}_2$  à une température de 77 °K. Avant de démarrer les mesures d'adsorption, les échantillons subissent un dégazage pendant plusieurs heures sous vide.

Les isothermes adsorption-désorption par  $\text{N}_2$  de l'échantillon sont présentées dans la figure ci-dessous.



**Figure 26:** Isothermes d'adsorption/désorption du matériau adsorbant préparé.

L'allure de cette isotherme est de type (IV). Elle est caractérisée par les caractéristiques suivantes :

- Hystérésis : L'une des caractéristiques les plus distinctives de l'isotherme de type IV est la présence d'une boucle d'hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. La boucle d'hystérésis est de type H4 qui est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclue des pores dans la région des micropores.

- Surface mésoporeuse : L'isotherme de type IV est souvent associée à des matériaux présentant une distribution de pores relativement étroite dans la plage des mésopores (2 à 50 nm). Les mésopores offrent une surface spécifique élevée et une capacité d'adsorption importante.
- Capacité d'adsorption élevée : L'isotherme de type IV présente généralement une capacité d'adsorption relativement élevée, notamment à des pressions plus élevées. Cela indique que le matériau adsorbant peut adsorber une quantité importante d'adsorbats.

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des principaux paramètres caractéristiques de tout matériau adsorbant à savoir la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des pores. Ces paramètres ont été déduits expérimentalement après analyse de l'échantillon par la méthode BET.

**Tableau 11:** Paramètres caractéristiques du matériau adsorbant PPTH.

	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume des pores (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Taille moyenne des pores (nm)</b>
<b>Matériau adsorbant préparé</b>	<b>137.4800</b>	<b>0.1689</b>	<b>21.0465</b>

**Surface spécifique** : La surface spécifique est de 137.4800 m<sup>2</sup>/g. Cela indique que le matériau a une grande surface par unité de masse, ce qui le rend potentiellement efficace pour l'adsorption de substances ou de molécules spécifiques.

**Volume des pores** : Le volume des pores est de 0.1689 cm<sup>3</sup>/g. Cette mesure indique la quantité d'espace disponible dans le matériau pour adsorber les molécules à l'intérieur de ses pores. Un volume de pores plus élevé peut être bénéfique pour l'adsorption de grandes quantités de substances.

**Taille moyenne des pores** : La taille moyenne des pores est de 21.0465 nm. Elle confirme la déduction faite précédemment qui permet de dire que notre matériau est mésoporeux. Cette valeur renseigne sur la taille typique des pores présents dans le matériau. Une taille de pores spécifique peut être importante pour déterminer quelles molécules peuvent être adsorbées efficacement par le matériau.

En combinant ces caractéristiques, on peut déduire que ce matériau adsorbant possède une grande surface spécifique, un volume de pores significatif et une taille moyenne de pores relativement grande. Cela suggère qu'il peut être utilisé pour l'adsorption de substances spécifiques dans des applications telles que la purification de l'air, la filtration de l'eau ou d'autres processus nécessitant une capacité d'adsorption élevée.

### II. Etude de l'adsorption du chrome (VI) sur les matériaux préparés

Dans cette partie, les résultats relatifs à l'adsorption du Cr (VI) sur les matériaux préparés sont présentés:

Une étude paramétrique expérimentale a été menée dans le but de déterminer les conditions optimales d'adsorption du cation métallique Cr (VI) sur nos matériaux adsorbants préparés.

Une étude d'optimisation en utilisant la méthodologie des plans d'expériences a été aussi menée afin de déduire les effets individuels ainsi que combinés des paramètres étudiés sur le rendement d'adsorption du cation métallique.

#### II.1 Détermination expérimentale de la longueur d'onde maximale

La courbe ci-dessous représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, les résultats ont montré qu'une absorbance maximale correspond à une valeur de longueur d'onde égale à 540 nm ce qui concorde avec la valeur trouvée dans la bibliographie. Cette valeur a été maintenue constante par la suite lors des mesures des absorbances des solutions aqueuses à des concentrations différentes en cation Cr (VI).

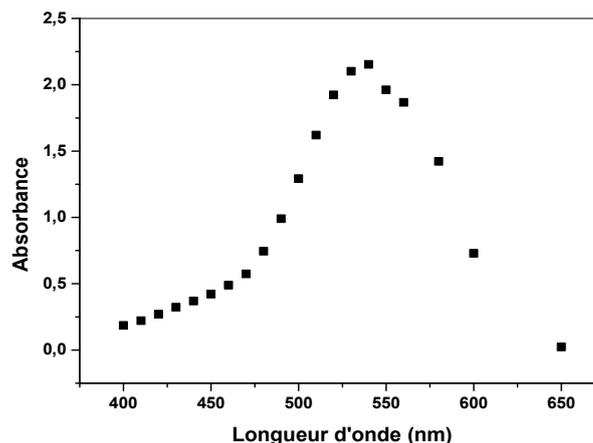


Figure 27: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

## II.2 Courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en Chrome (VI) ceci à la même longueur d'onde maximale correspondante. La courbe d'étalonnage réalisée expérimentale est une droite ( $R^2 = 0.997$ ) ce qui justifie que la loi de Lambert Beer est vérifiée.

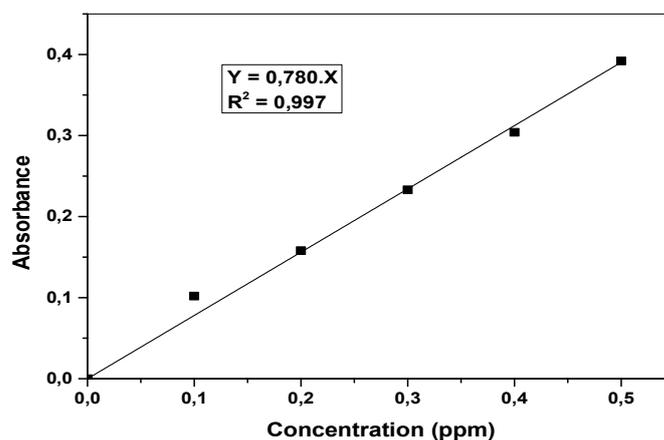


Figure 28 : Courbe d'étalonnage Cr (VI).

## II.3 Etude cinétique

### II.3.1 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du cation métallique Cr (VI) sur les deux types de matériaux adsorbants préparés PPTH et PANI@PPTH, une étude expérimentale de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases ( phase aqueuse et phase solide) a été menée.

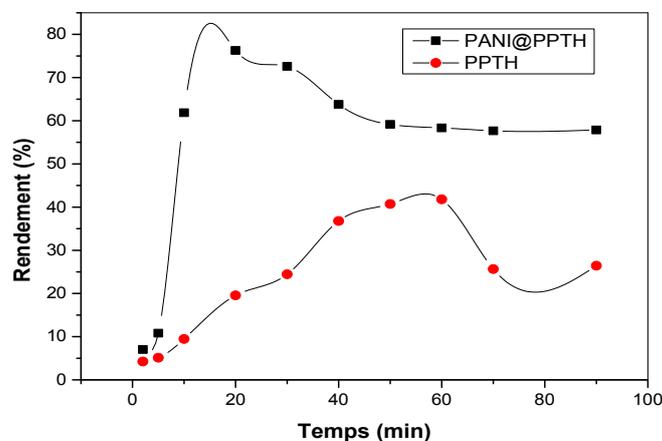


Figure 29 : Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.  
 $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $m/V = 2.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure (29) ont montré que les temps d'équilibre d'adsorption du Cr (VI) sur les deux matériaux PANI@PPTH et PPTH sont respectivement **20 et 60 minutes**.

### II.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi les quelles le modèle de pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation trouvé expérimentalement, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

#### A- Modèle du pseudo-premier ordre

Les graphes trouvés expérimentalement et correspondants à la linéarisation de ce modèle pour les deux matériaux sont représentés ci-dessous :

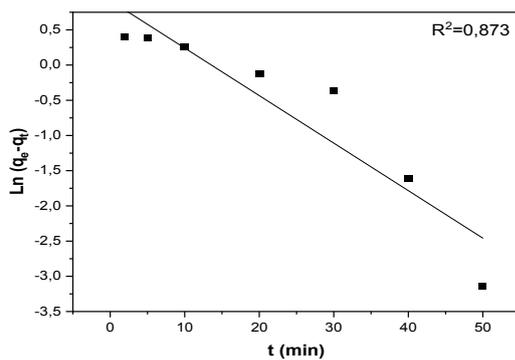


Figure 30 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PPTH

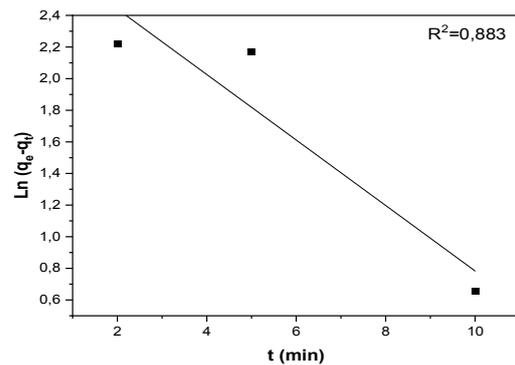


Figure 31 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PANI@PPTH

#### B- Modèle du pseudo-second ordre (PSO)

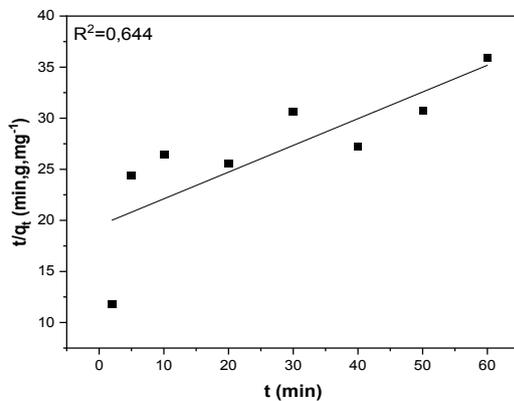


Figure 32: Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PPTH.

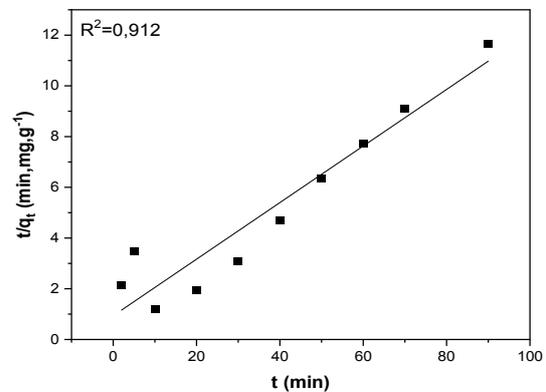


Figure 33 : Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cr (VI) sur PANI@PPTH.

**C- Modèle d'Elovich**

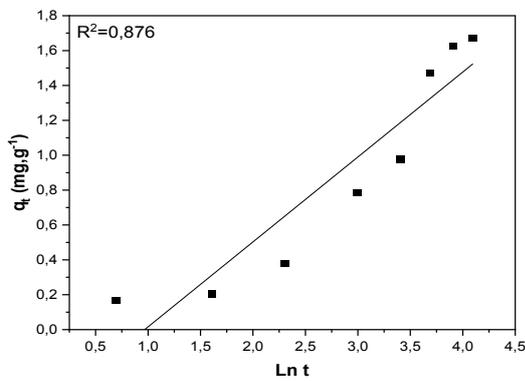
L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat– adsorbant [1]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta \cdot q_t)} \quad (19)$$

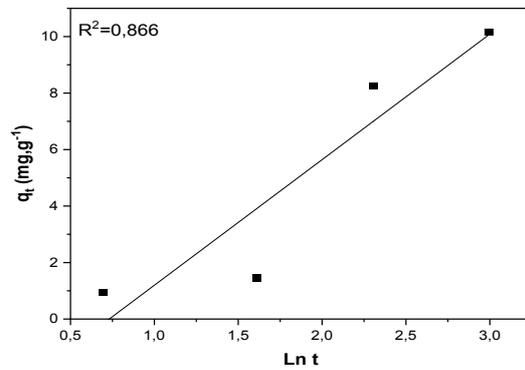
Avec  $q_t$  représente la capacité d'adsorption au temps  $t$  (en mg/g),  $\alpha$  est le taux initial d'adsorption (en mg/g.min) et  $\beta$  est la constante de désorption (en g/mg), liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

La forme intégrée de l'équation (19) est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta + \ln t) \quad (20)$$



**Figure 34:** Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption du Cr (VI) sur PPTH



**Figure 35:** Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption du Cr (VI) sur PANI@PPTH

**Tableau 12:** Paramètres cinétiques pour la l'adsorption du Cr (VI) sur les deux matériaux

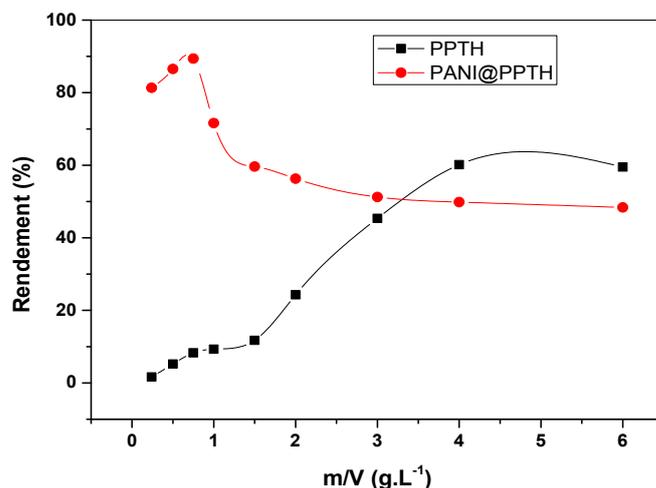
Modèle de la cinétique	Paramètres	Valeur	
		PPTH	PANI@PPTH
Pseudo-premier ordre	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2.50	17.36
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.07	0.207
	$R^2$	0.873	0.883
Pseudo-seconde ordre	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.0035	0.013
	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	3.82	8.965
	$R^2$	0.64	<b>0.912</b>
Elovich	$\beta$ (g. mg <sup>-1</sup> )	2.053	0.225
	$\alpha$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.185	2.139
	$R^2$	<b>0.876</b>	0.866

Le tableau ci-dessus récapitule les différents paramètres cinétiques des modèles étudiés et appliqués. En se référant aux valeurs des facteurs de corrélations trouvées expérimentalement on peut déduire que l'adsorption du Cr (VI) sur le PPTH est contrôlée par le modèle cinétique d'Elovich et même aussi du modèle pseudo-premier ordre.

Pour ce qui concerne le matériau adsorbant PANI@PPTH, le processus d'adsorption du cation Cr (VI) est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo-second ordre ( $R^2 = 0.912$ )

### II.4 Effet du rapport m/V sur le rendement d'adsorption

L'étude de l'effet de la variation de la quantité d'adsorbant (PPTH et PANI@PPTH) pour un volume donné de la solution aqueuse sur le rendement d'adsorption du cation Cr (VI) a été menée en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes. Les résultats expérimentaux de cette évolution sont représentés dans la figure ci-dessous



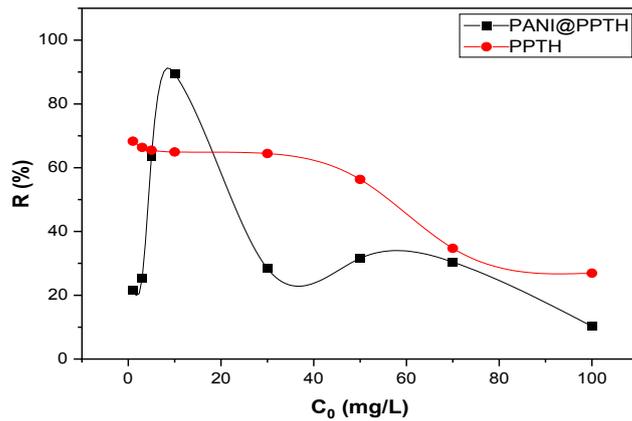
**Figure 36:** Evolution du rendement d'adsorption en fonction du rapport m/V.  
 $C_0 = 10\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{teq (PPTH)} = 60\text{min}$ ,  $\text{teq (PANI@PPTH)} = 20\text{ min}$

Les résultats expérimentaux trouvés ont montré que les valeurs optimales des rapports m/V sont **0.75** pour le matériau PANI@PPTH et **4** pour le PPTH.

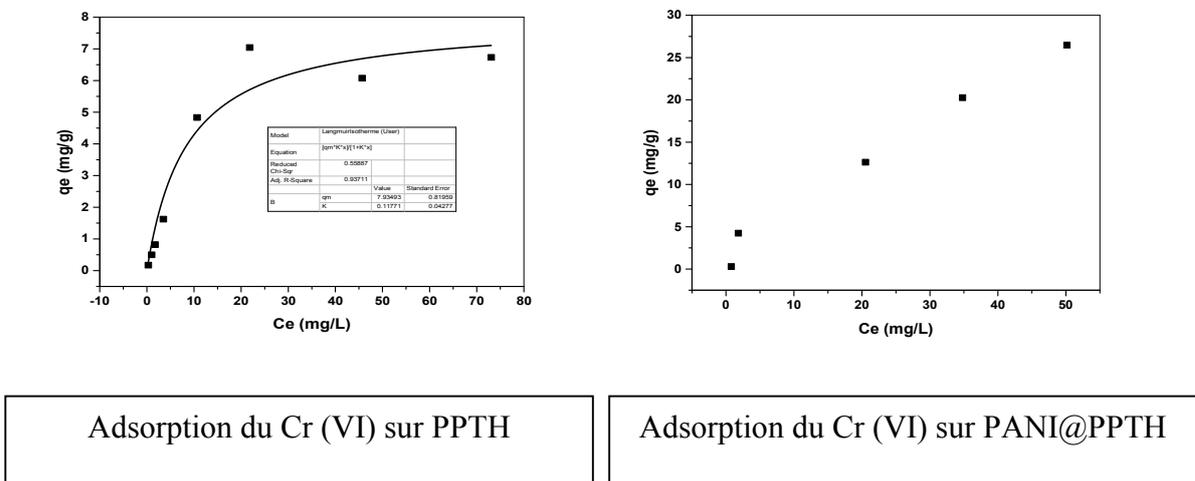
### II.5 Effet de la concentration initiale du chrome (VI)

L'étude de l'effet de la concentration initiale du cation Cr (VI) sur le rendement d'adsorption a été menée en la faisant varier dans le domaine 1 à 100 mg/L et maintenant les valeurs constantes des autres paramètres opératoires.

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure ci-dessous montrent que l'augmentation de la concentration initiale en Cr (VI) est accompagnée par une diminution du rendement pour le matériau PPTH alors que pour celui de PANI@PPTH la valeur de la concentration optimale correspond à 10 mg/L au-delà de cette concentration il y a diminution de la valeur du rendement ceci peut être dû à l'incapacité des sites d'adsorbant à éliminer le cation métallique.



**Figure 37:** Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale  $m/V = 0.75$  (PANI@PPTH),  $m/V = 4$  (PPTH),  $pH=5$ ,  $T = 20^\circ C$ ,  $teq$  (PPTH) = 60min,  $teq$  (PANI@PPTH) = 20 min



**Figure 38:** Evolution de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ .

Pour le matériau adsorbant PPTH, l'allure du tracé de la courbe représentant la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  en fonction de la concentration du cation Cr (VI) à l'équilibre  $C_e$ , est de type L, ce qui correspond au modèle de Langmuir.

La valeur du facteur de corrélation ( $R^2 = 0.937$ ) a été obtenu en appliquant la forme non linéaire de l'équation de Langmuir lors de l'utilisation de logiciel ORIGIN.

### II.5.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

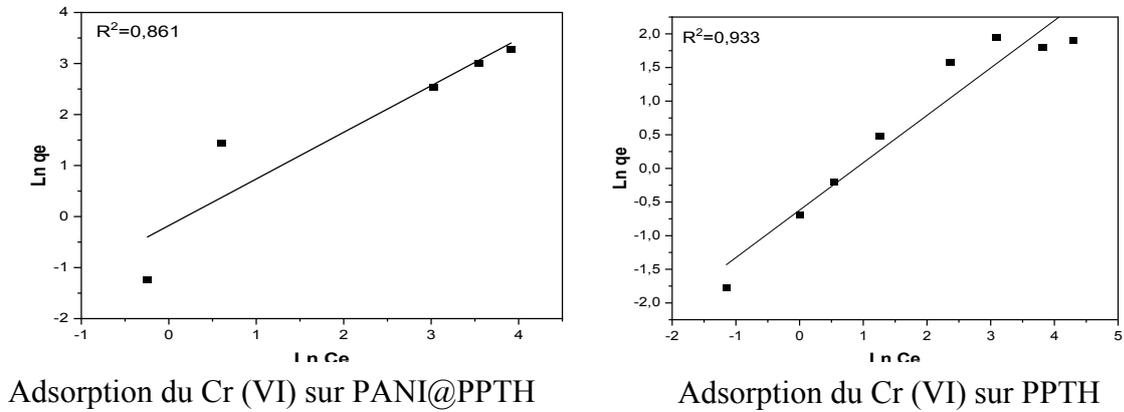


Figure 39: Ajustement à la loi de Freundlich

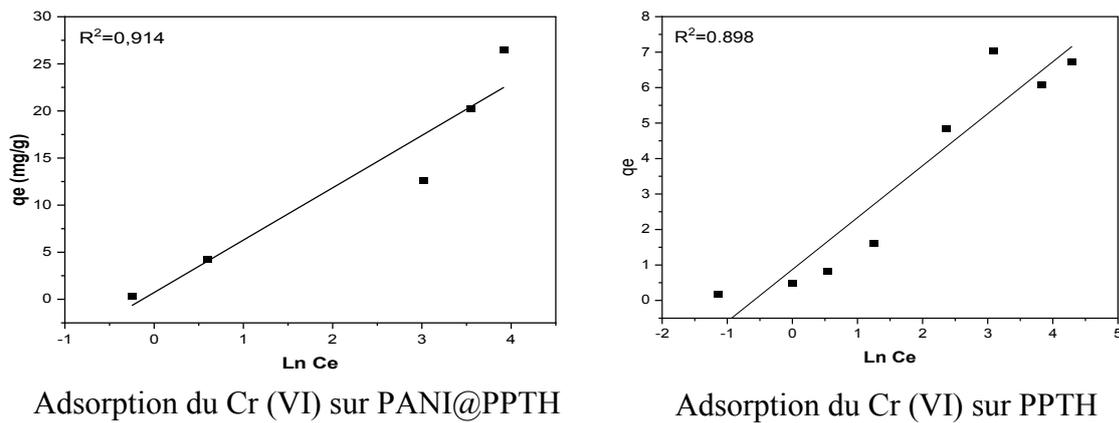


Figure 40: Représentation linéaire du modèle de Temkin

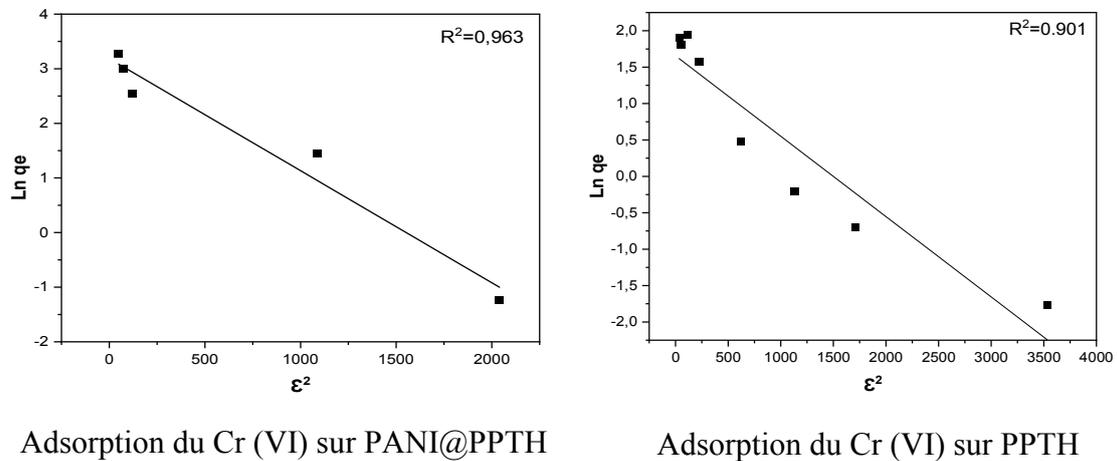


Figure 41: Représentation linéaire du modèle de Dubinin-Radushkevich

**Tableau 13:** Paramètres des isothermes d'adsorption et coefficients de détermination

Modèle d'isotherme	Paramètres	Valeur	
		PPTH	PANI@PPTH
Langmuir	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	7.935	4.651
	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0.118	0.084
	$R^2$	<b>0.937</b>	0.826
Freundlich	$1/n$	0.705	0.914
	$n$	1.42	1.094
	$K_f$	0.54	0.838
	$R^2$	0.933	0.861
Temkin	$B$	1.46	5.557
	$A_T$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1.813	1.140
	$b_T$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1699.81	446.22
	$R^2$	0.898	0.914
Dubinin- Radushkevich (D-R)	$K_{D-R}$ ( $\text{mol}^2\cdot\text{Kj}^{-2}$ )	0.0011	0.002
	$q_{m D-R}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	5.234	24.047
	$E$ ( $\text{Kj}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	21.32	15.61
	$R^2$	0.901	<b>0.963</b>

Les paramètres récapitulés dans le tableau ci-dessus et vu les valeurs des facteurs de corrélations trouvées, on peut déduire que pour le matériau PPTH le modèle d'isotherme le plus adéquat est celui de Langmuir cependant pour le matériau PANI@PPTH c'est celui de Dubinin- Radushkevich (D-R).

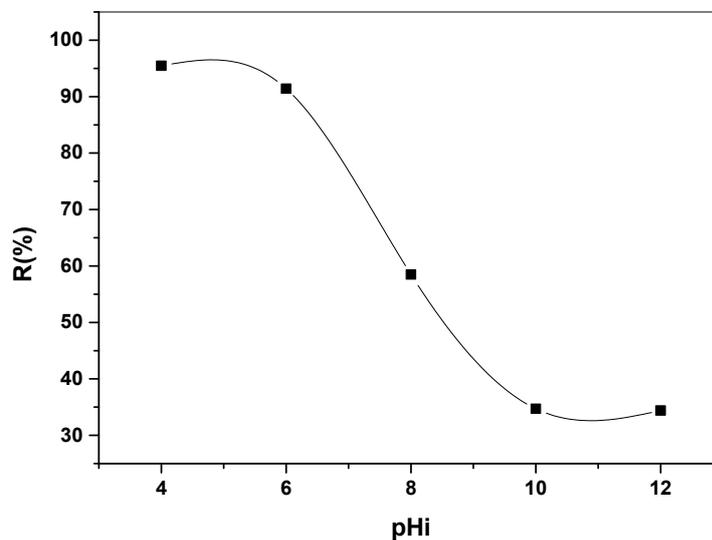
**Tableau 14:** Comparaison des capacités de sorption du chrome hexavalent sur les adsorbants utilisés dans cette étude avec celles de la littérature

Adsorbants	pH	T (°C)	C0 (mg/g)	Qmax (mg/g)	Références
Cladodes de figues de barbarie	2.0	20	10-50	18.5	[2]
Déchets de thé	2.0	60	50-400	54.65	[3]
Coques de céréales	3.0	-	25-250	163	[4]
Aiguilles de pin	3.0	25	50-400	40.00	[5]
Sciure de mangue	2.0	28	10-150	37.73	[6]
<b>PPTH</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>1-100</b>	<b>7.935</b>	<b>Cette étude</b>
<b>PANI@PPTH</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>1-100</b>	<b>24.047</b>	<b>Cette étude</b>

## II.6 Effet du pH initial de la solution aqueuse

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il nous informe sur la charge superficielle de l'adsorbant. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction du Cr (VI) a été réalisée en variant la valeur du pH de la phase aqueuse entre 4 et 12 et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la Figure ci-dessous :



**Figure 42:** Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pHi de la solution aqueuse (cas du PANI@PPTH)

$t=20\text{min}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $m/V = 0.75, \text{ g/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

D'après les résultats, on observe que l'élimination du Cr (VI) par le matériau adsorbant PANI@PPTH est plus favorable en milieu acide. La figure (43) nous montre aussi que le pH, où la charge globale du matériau est nulle, correspond à une valeur égale à 7,3 (point de charge nulle (PZC)). Ce paramètre est important pour décrire la variation de la charge de surface. Suivant le pH de la solution, la charge de surface sera positive si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , nulle pour  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$  et négative si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ .

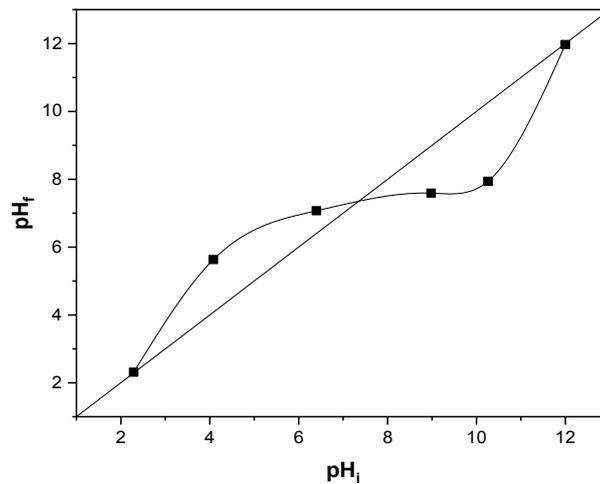


Figure 43: pH<sub>pzc</sub> de l'adsorbant PANI@PPTH.

### II.7 Effet de la force ionique

Afin d'étudier l'effet de la force ionique sur l'efficacité d'adsorption, nous avons ajouté à la phase aqueuse contenant Cr (VI) pour un volume fixé des quantités variables des sels suivants : NaCl, NaNO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaHCO<sub>3</sub>

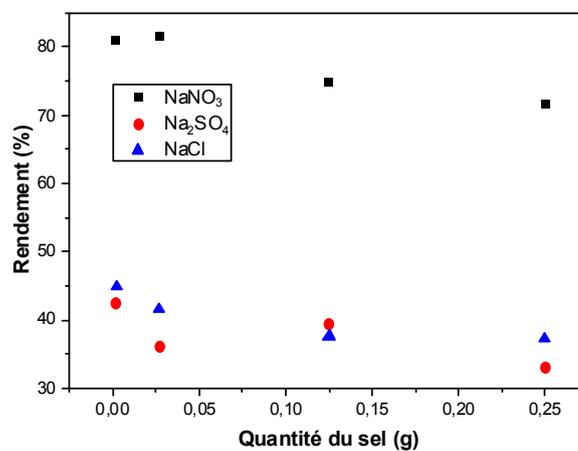


Figure 44: Effet de la force ionique.

T=60min, m/V=4g/L, C<sub>0</sub>=10mg/L, T=25°C

Les résultats expérimentaux montrent que globalement l'augmentation de la force ionique est accompagnée par une diminution relative du rendement d'adsorption néanmoins dans le cas du sel NaNO<sub>3</sub> les valeurs des rendements sont largement supérieures par rapport aux autres cas ceci peut être expliqué aux phénomènes de compétition entre les complexes formés et le cation métallique lors de l'adsorption.

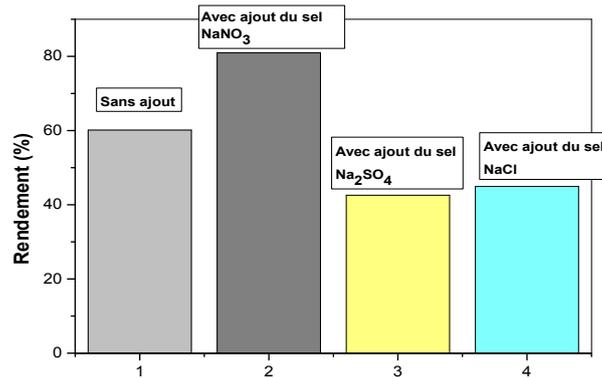


Figure 45: Effet de l'ajout du sel

La diminution de l'efficacité d'adsorption est liée à la nature du sel et elle suit le classement suivant:  $\text{NaNO}_3 > \text{sans ajout} > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$

L'ajout du sel  $\text{NaNO}_3$  à la solution aqueuse a un effet positif sur le rendement d'adsorption pour une concentration donnée **1.08 g/L**.

## II.8 Etude thermodynamique

### II.8.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le processus d'adsorption du cation métallique Cr (VI), a été menée dans le domaine allant de 25°C à 65°C.

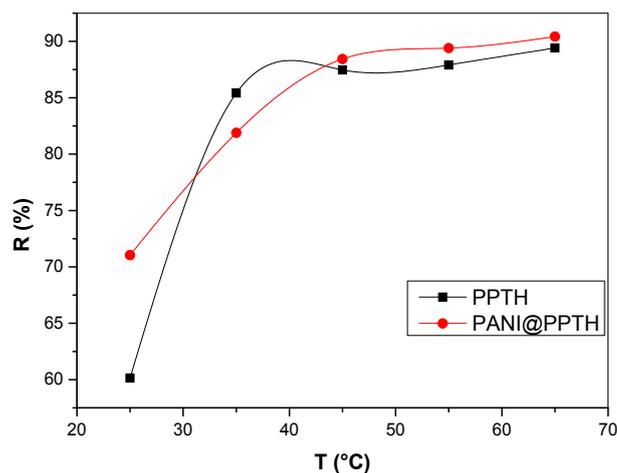


Figure 46: Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température.  $t=20\text{min}$  (PANI@PPTH),  $t=60\text{min}$  (PPTH)  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $m/V = 0.75$  (PANI@PPTH),  $m/V = 4$  (PPTH),  $\text{pH}=5$

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure (46) montrent que le rendement d'adsorption du cation Cr (VI) sur les deux matériaux est favorisé par une augmentation de température.

### II.8.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

Une étude thermodynamique nécessite le calcul des fonctions thermodynamiques standards à savoir l'enthalpie, l'entropie ainsi que l'enthalpie libre. Ceci afin de pouvoir décrire énergétiquement le processus d'adsorption dans notre cas.

Le tracé de la droite figure (35) représentant la variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  nous permet de déduire les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.

La valeur de  $\Delta H^\circ$  à partir de la pente de la droite et  $\Delta S^\circ$  à partir de l'ordonnée à l'origine.

Concernant la valeur de  $\Delta G$ , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation (14) et en remplaçant  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  par leurs valeurs déduites graphiquement.

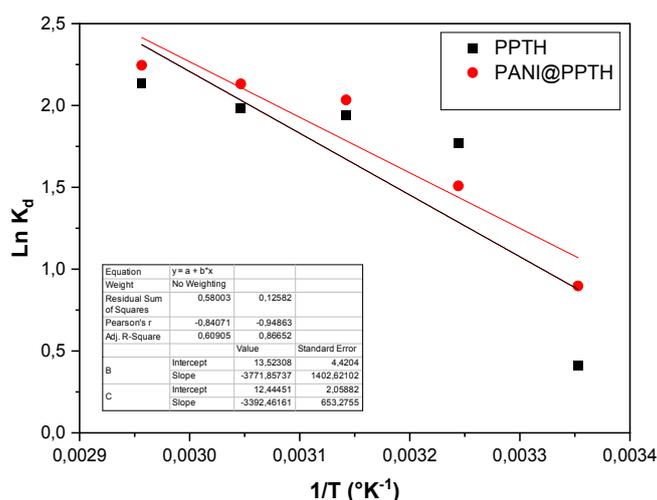


Figure 47: Variation de Ln k en fonction de 1/T.

Tableau 15: Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.

Adsorbants	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (j/K)	T				
			298.25	308.25	318.25	328.25	338.25
PPTH	31.36	112.41	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)				
			-2.17	-3.2	-4.41	-5.54	-6.66
PANI@PPTH	28.20	103.43	-2.65	-3.68	-4.72	-5.75	-6.79

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H$  montre que le processus est endothermique.

## II.9 Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences

### II.9.1 Présentation des résultats

Dans notre étude, nous avons utilisé un modèle qui correspond au plan Box-Behnken pour quatre facteurs, on a donc réalisé 24 expériences d'adsorption plus 3 celles qui correspondent au milieu soit 27 expériences au total dont les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres choisis et étudiés, dont leurs variations influent sur le rendement d'adsorption, sont :

- Le pH initial de la solution aqueuse
- Le rapport masse du nanocomposite sur le volume de la phase aqueuse  $m/V$
- La concentration massique initiale du cation métallique dans la phase aqueuse  $C_0$ .
- La température :  $T$

La relation qui lie ces quatre paramètres ( $Y = f(\text{pH}, m/V, C_0, T)$ ), constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus,  $Y$  étant dans ce cas le rendement de rétention du cation métallique.

Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable  $\text{pH}$ ,  $m/V$ ,  $C_0$  et  $T$  en variables réduites ( $X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$ ) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{\text{pH} - (\text{pH}_{\max} + \text{pH}_{\min})/2}{(\text{pH}_{\max} - \text{pH}_{\min})/2} \quad (21)$$

$$X_2 = \frac{m/v - (m/v_{\max} + m/v_{\min})/2}{(m/v_{\max} - m/v_{\min})/2} \quad (22)$$

$$X_3 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (23)$$

$$X_4 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \quad (24)$$

**Tableau 16** : Matrice de Box-Behnken d'adsorption du cation métallique Cr (VI).

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Rendement (%)
1	-1	0	0	1	88,18
2	0	0	0	0	39,19
3	-1	1	0	0	91,76
4	-1	-1	0	0	36,17
5	0	-1	0	-1	41,48
6	1	0	-1	0	24,14
7	-1	0	1	0	65,41
8	0	1	-1	0	75,01
9	-1	0	0	-1	84,23
10	0	0	0	0	40,37
11	0	-1	1	0	34
12	1	0	0	-1	44,76
13	1	-1	0	0	35,18
14	1	0	0	1	50,06
15	0	0	-1	1	46,88
16	0	1	0	-1	48,23
17	1	1	0	0	40,58
18	0	1	0	1	78,62
19	0	-1	-1	0	14,3
20	1	0	1	0	5,39
21	0	0	0	0	39,57
22	0	0	-1	-1	65,09
23	0	0	1	-1	31,85
24	-1	0	-1	0	87,57
25	0	1	1	0	36,31
26	0	0	1	1	45,85
27	0	-1	0	1	44,99

$X_{\max}$  et  $X_{\min}$  sont les valeurs extrêmes entre lesquelles chaque paramètre doit varier entre (-1 et +1). Dans la présente étude, nous considérons:

L'équation du modèle empirique en variables réduites nous permettra de trouver  $Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ .

Où Y est la réponse prédite représentant le rendement d'adsorption,  $a_0$  est une constante, les autres constantes sont des coefficients estimés de régression.

La détermination des coefficients de l'équation ci-dessus se fait par la résolution de la matrice de Box-Behnken déduite des résultats présentés dans le tableau ci-dessous en utilisant le logiciel Statgraphics.

### **II.9.2 Résolution de la matrice**

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$R = 39,71 - 21,1008*X_1 + 13,6992*X_2 - 7,84833*X_3 + 3,245*X_4 + 11,1554*X_1^2 - 12,5475*X_1*X_2 + 0,8525*X_1*X_3 + 0,3375*X_1*X_4 + 1,55542*X_2^2 - 14,6*X_2*X_3 + 6,72*X_2*X_4 - 4,04833*X_3^2 + 8,0525*X_3*X_4 + 13,2542*X_4^2$$

$$R^2 = 92,01 \%$$

$$R^2 \text{ (ajusté)} = 82,67\%$$

$R^2$  prévu correspond aux valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre  $R^2$  et  $R^2$  (ajusté) doit être dans l'intervalle de 0 à 0.20 (20%) pour un modèle adéquat [7]. Dans le cas de ce travail, la différence entre les deux valeurs de  $R^2$  et  $R_a^2$  est de l'ordre de 0.09 (9 %), le modèle choisi est donc adéquat pour cette étude expérimentale.

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient. Ces valeurs des coefficients définissent la force de l'effet correspondant.

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessous et déduites du modèle mathématique appliqué nous permis de remarquer que l'effet défavorable du pH sur le rendement d'élimination du cation métallique est le plus élevé suivi de l'effet négatif de la concentration initiale. Les paramètres ayant un effet individuel positif sont le rapport m/V et la température. L'interaction combinée entre les paramètres étudiés est aussi significatif, selon le signe des coefficients ( $\beta_{12}$ ,  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{24}$ ,  $\beta_{34}$ ), on constate que l'effet combiné influe d'une manière positive sur le rendement d'élimination du cation métallique, le plus important est celui entre m/v et la concentration initiale.

Tableau 17: Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	$\beta_0$	39.71	Rendement au centre
$X_1$	$\beta_1$	-21.1	(-) Effet important de $X_1$ (défavorable)
$X_2$	$\beta_2$	13.7	(++) Effet important de $X_2$ (favorable)
$X_3$	$\beta_3$	-7.85	(-) Effet négatif de $X_3$ (défavorable)
$X_4$	$\beta_4$	3.25	(+) Effet positif de $X_4$ (favorable)
$X_1X_2$	$\beta_{12}$	-12.55	(-) Interaction défavorable entre $X_1$ et $X_2$
$X_1X_3$	$\beta_{13}$	+0.85	(+) Interaction favorable entre $X_1$ et $X_3$
$X_1X_4$	$B_{14}$	0.34	(+) Interaction favorable entre $X_1$ et $X_4$
$X_2X_3$	$\beta_{23}$	-14.6	(-) Interaction défavorable entre $X_2$ et $X_3$
$X_2X_4$	$B_{24}$	6.72	(+) Interaction favorable entre $X_2$ et $X_4$
$X_3X_4$	$\beta_{34}$	8.05	(+) Interaction favorable entre $X_3$ et $X_4$
$X_1^2$	$\beta_{11}$	11.16	Interaction favorable quadratique de $X_1$
$X_2^2$	$\beta_{22}$	1.56	Interaction favorable quadratique de $X_2$
$X_3^2$	$\beta_{33}$	-4.05	Interaction défavorable quadratique de $X_3$
$X_4^2$	$B_{44}$	13.25	Interaction défavorable quadratique de $X_4$

Des tracés des surfaces de réponse ont été faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour l'élimination maximal du cation métallique.

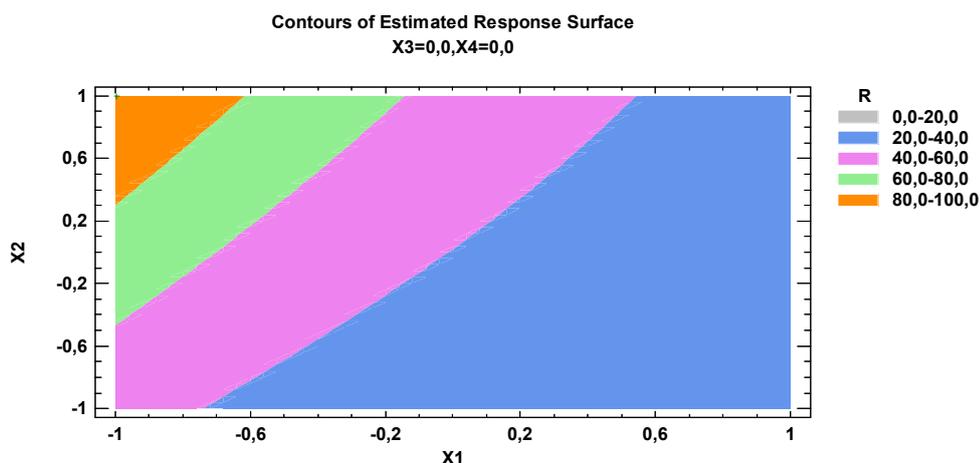
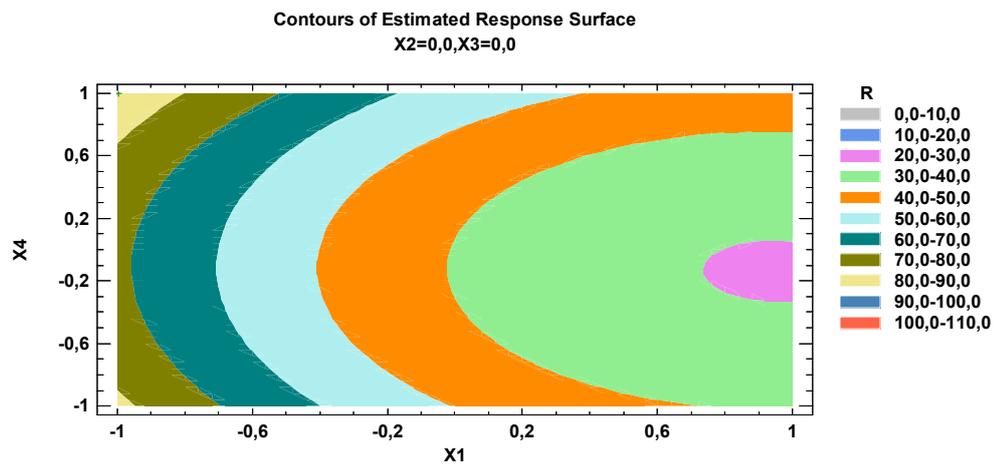
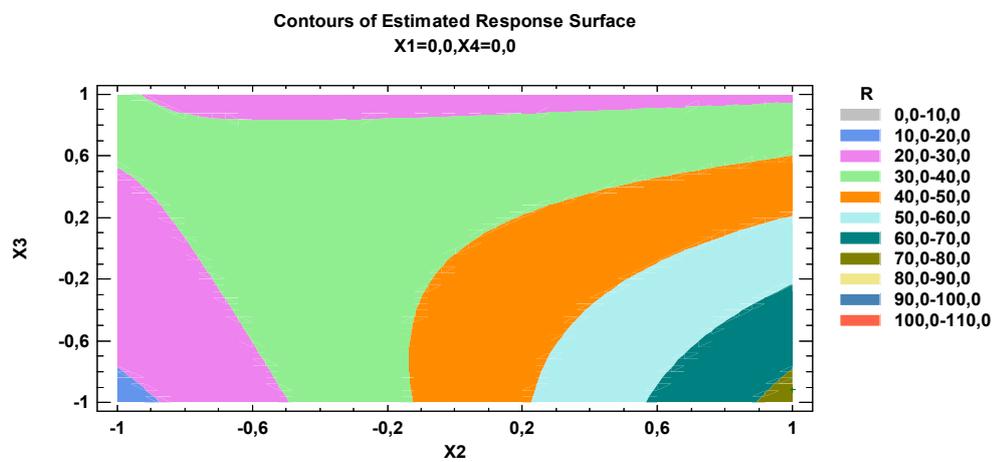
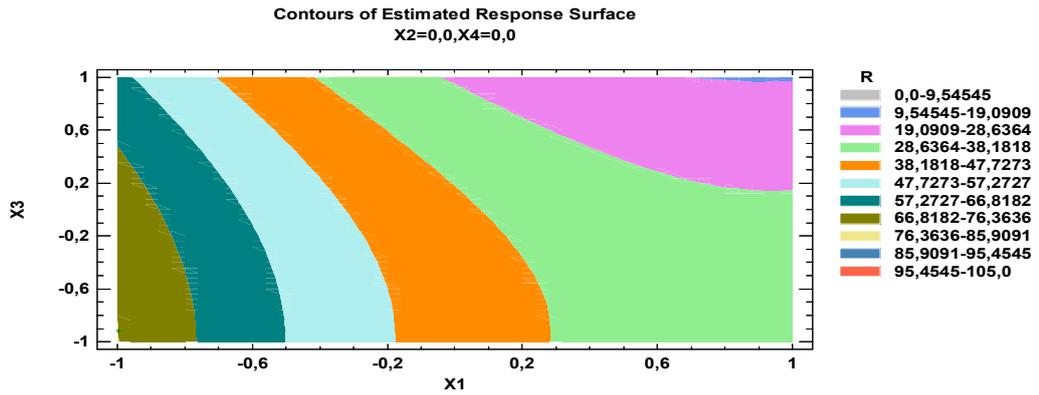


Figure 48: Surfaces des réponses estimées  
 $R = f(X_1, X_2)$



### II.9.3 Optimisation des variables

L'optimisation statistique de l'ensemble des trois paramètres a été réalisée par le logiciel Statgraphics. Les valeurs codées des variables étudiées : pH, m/V,  $C_0$  et T sont respectivement - 0.996, 1, -0.913 et 0.999

Les valeurs réelles correspondantes pour une élimination pratiquement totale ( $R = 100\%$ ) du cation métallique Cr (VI) sont respectivement: 2.012, 4 g/L, 7.306 mg.L<sup>-1</sup> et 54.985°C.

### III. Etude de l'adsorption du Dysprosium (III) sur le PANI@PPTH

Dans cette partie, les résultats relatifs à l'adsorption du Dy (III) sur le PANI@PPTH sont présentés:

Une étude paramétrique expérimentale a été menée dans le but de déterminer les conditions optimales d'adsorption du cation métallique Dy (III) sur le nanocomposite synthétisé.

#### III.1 Détermination expérimentale de la longueur d'onde maximale

La courbe ci-dessous représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, les résultats ont montré qu'une absorbance maximale correspond à une valeur de longueur d'onde égale à 650 nm. Cette valeur a été maintenue constante par la suite lors des mesures des absorbances des solutions aqueuses à des concentrations différentes en cation Dy (III).

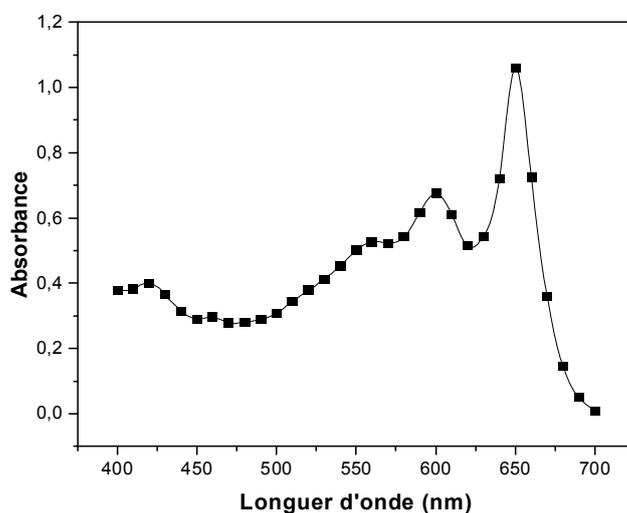


Figure 52: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

### III.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir d'une solution étalon du Dysprosium (III) à  $10^{-3}$  M, nous avons préparé des solutions standards de différentes concentrations pour réaliser la courbe d'étalonnage représentée dans la figure ci-dessous.

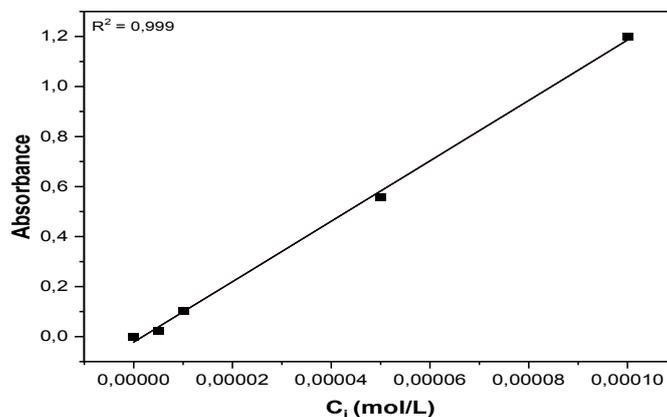


Figure 53: Courbe d'étalonnage du Dy (III).

La courbe d'étalonnage obtenue est une droite avec un facteur de corrélation égale à 0.999 ce qui nous permet de déduire que la loi de Lambert Beer est vérifiée.

### III.3 Etude paramétrique de l'adsorption du Dy (III)

#### III.3.1 Effet du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du cation métallique Dy (III) sur le PANI@PPTH, une étude expérimentale de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide) a été menée.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure ci-dessous :

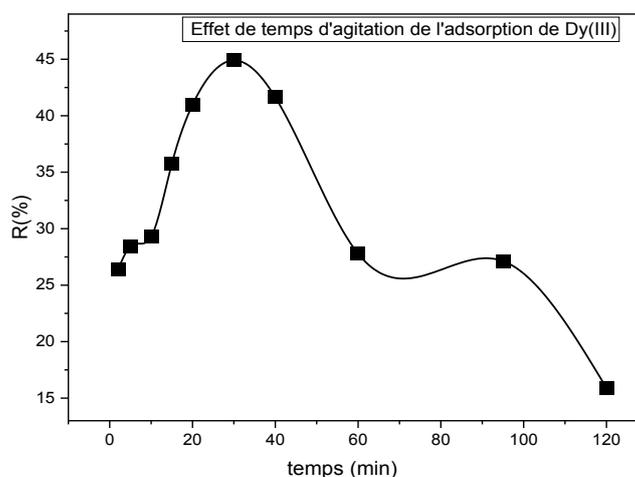


Figure 54: variation du rendement d'adsorption en fonction du temps de contact.  
 $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $m/V=1$  g/L,  $C_0=10^{-4}$  M,  $\text{pH}_i=6.28$

Les résultats expérimentaux ont montré que les temps d'équilibre d'adsorption du Dy (III) sur le matériau adsorbant est **30 minutes**.

### II.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les graphes trouvés expérimentalement et correspondants à la linéarisation des deux modèles du pseudo-premier et deuxième ordre pour l'adsorption du Dy (III) sur le nanocomposite sont représentés ci-dessous :

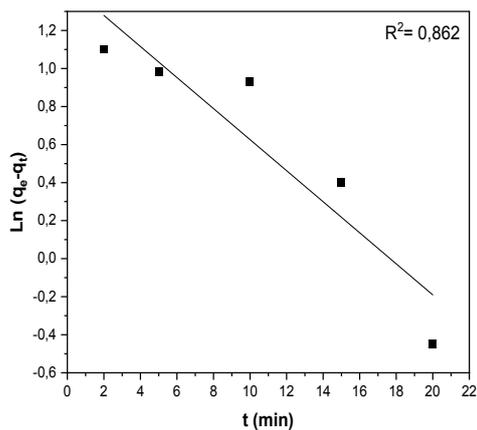


Figure 55: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Dy (III) sur PANI@PPTH.

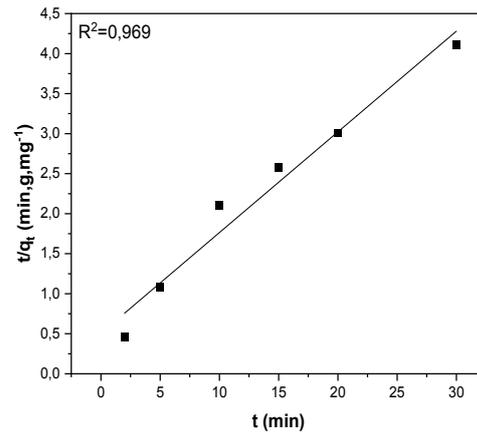


Figure 56: Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du Dy (III) sur PANI@PPTH.

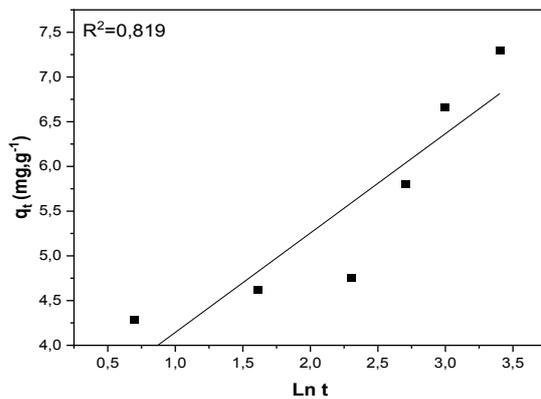


Figure 57: Modèle cinétique Elovich

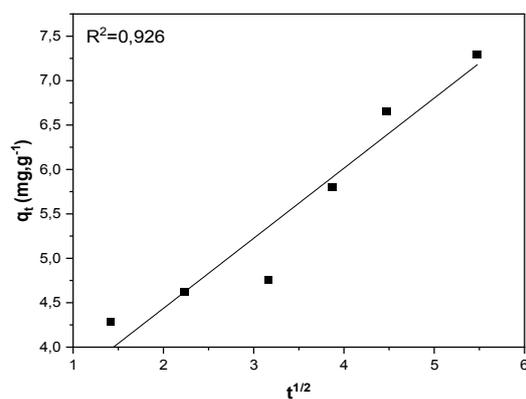


Figure 58: Modèle cinétique diffusion intraparticulaire (Weber et Moriss)

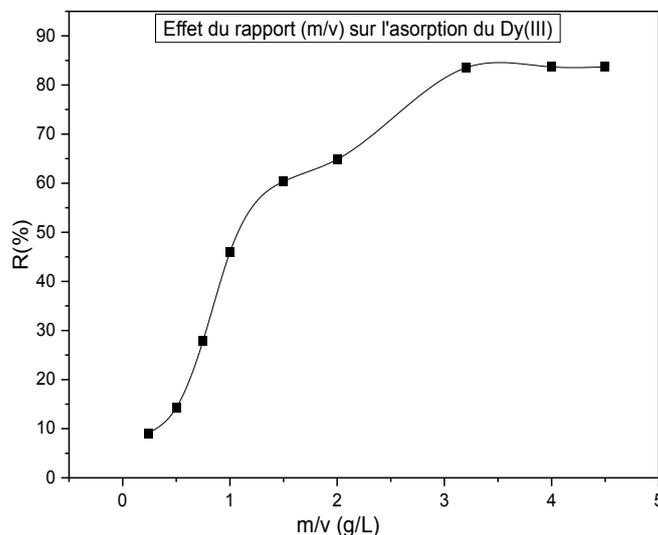
**Tableau 18:** Paramètres cinétiques pour l'adsorption du Dy(III) sur le nanocomposite

Modèle de la cinétique	Paramètres	Valeur
Pseudo-premier ordre	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	4.22
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.082
	$R^2$	0.862
Pseudo-seconde ordre	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	0.033
	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	7.69
	$R^2$	<b>0.969</b>
Elovich	$\beta$ ( $\text{g.mg}^{-1}$ )	0.90
	$\alpha$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	16.99
	$R^2$	0.819
Diffusion intraparticulaire (Weber-Morris)	$K_i$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	0.79
	$C$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	2.86
	$R^2$	0.926

Le tableau ci-dessus récapitule les différents paramètres cinétiques des modèles étudiés et appliqués. En se référant aux valeurs des facteurs de corrélations trouvées expérimentalement on peut déduire que l'adsorption du Dy (III) sur le PANI@PPTH est contrôlée par le modèle cinétique pseudo-second ordre.

### III.4 Effet du rapport m/V sur le rendement d'adsorption

L'étude de l'effet du rapport m/V sur le rendement d'adsorption du Dy (III) a été examinée, les résultats trouvés sont présentés dans la figure ci-dessous.



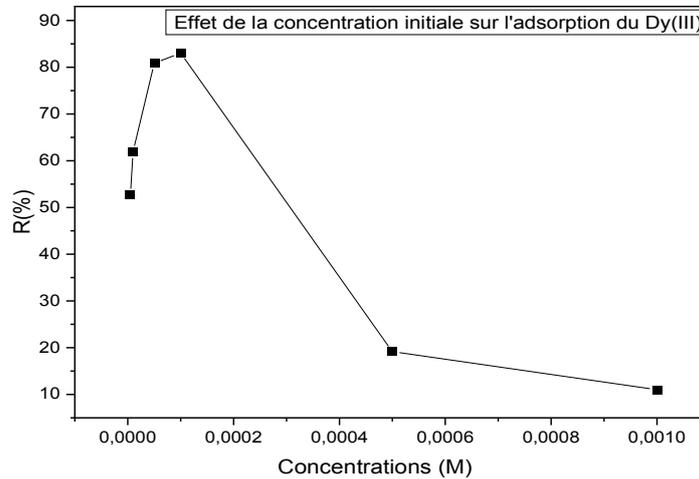
**Figure 59 :** Evolution du rendement d'adsorption en fonction du rapport m/v  
 $t = 30\text{min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 10^{-4}\text{ M}$ ,  $\text{pH}_i = 6.28$

Les résultats ont montrés que le rendement est favorisée par une augmentation du rapport m/V jusqu'à la valeur égale à **3.2 g/L** où le rendement demeure pratiquement constant.

### III.5 Effet de la concentration initiale du cation métallique

#### III.5.1 Variation du rendement en fonction de la concentration initiale

L'étude de l'effet de la concentration initiale en colorant sur le rendement d'adsorption sur charbon actif a été menée en la faisant varier dans le domaine  $5.10^{-6}$  à  $10^{-3}$  M en maintenant les valeurs constantes des autres paramètres opératoires.

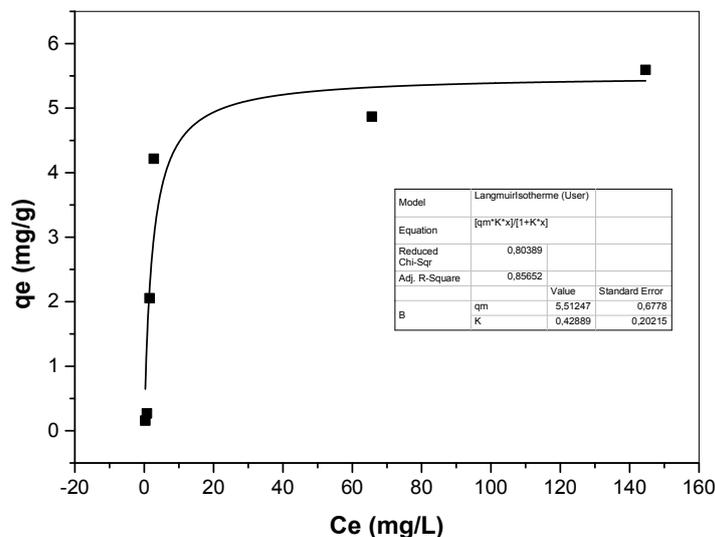


**Figure 60:** Evolution du rendement d'adsorption sur PANI@PPTH en fonction de la concentration initiale

$t = 30\text{min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $m/V = 3.2$ ,  $\text{pHi} = 6.28$

Les résultats expérimentaux ont montré que la concentration optimale correspondant à un meilleur rendement est égale à  $10^{-4}$  M.

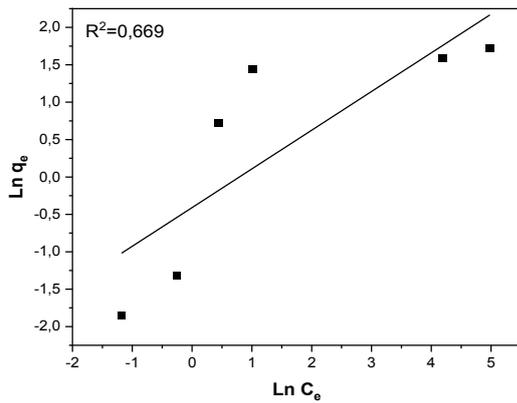
#### III.5.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption



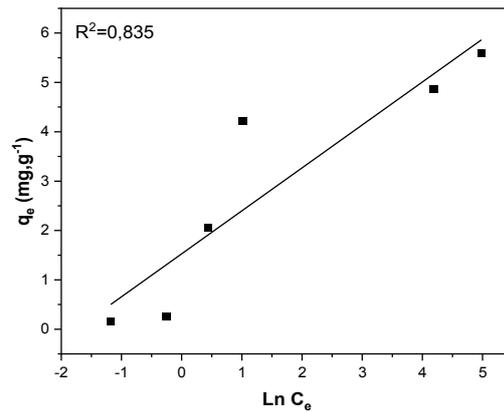
**Figure 61:** Variation du  $q_e$  en fonction de  $C_e$

## Résultats et discussions

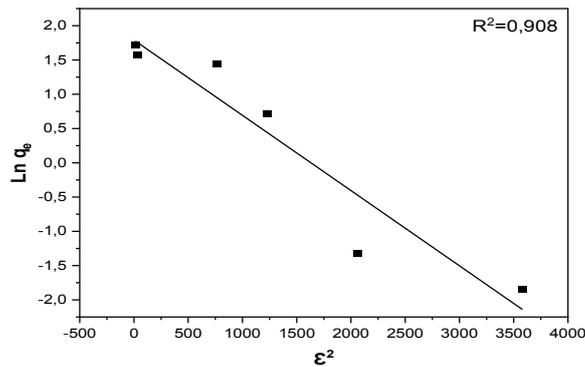
Cette courbe représente la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  en fonction de la concentration du cation Dy (III) à l'équilibre  $C_e$ , le tracé de cette fonction correspond à l'équation de Langmuir avec un facteur de corrélation égale à **0.857**. L'allure de ce tracé correspondant au modèle de Langmuir a été obtenue en utilisant la forme non-linéaire par utilisation du logiciel Origin.



**Figure 62 :** Ajustement à la loi de Freundlich



**Figure 63:** Représentation linéaire du modèle de Temkin



**Figure 64:** Représentation linéaire du modèle de Dubinin-Radushkevich

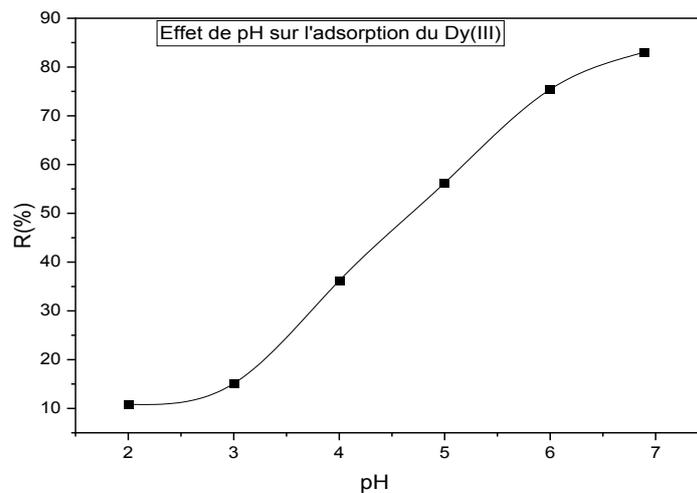
**Tableau 19:** Paramètres des isothermes d'adsorption et coefficients de détermination

Modèle d'isotherme	Paramètres	Valeur
Langmuir	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	5.51
	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0.43
	$R^2$	0.857
Freundlich	$1/n$	0.52
	$n$	1.92
	$K_f$	0.669
	$R^2$	0.67
Temkin	$B$	0.87
	$A_T$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	5.80
	$b_T$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	2850.17
	$R^2$	0.835
Dubinin- Radushkevich (D-R)	$K_{D-R}$ ( $\text{mol}^2\cdot\text{Kj}^{-2}$ )	0.0011
	$E$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	21.32
	$q_{m\ D-R}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	5.98
	$R^2$	<b>0.908</b>

Les paramètres récapitulés dans le tableau ci-dessus et vu les valeurs des facteurs de corrélations trouvées, on peut déduire que le modèle d'isotherme le plus adéquat est celui de Dubinin- Radushkevich (D-R).

### III.6 Effet du pH initial de la solution aqueuse

L'effet du pH sur le rendement d'élimination du Dysprosium (III) sur l'adsorbant PANI@PPTH a été étudié dans l'intervalle de pH allant de 2 à 6.89 en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la Figure ci-dessous :

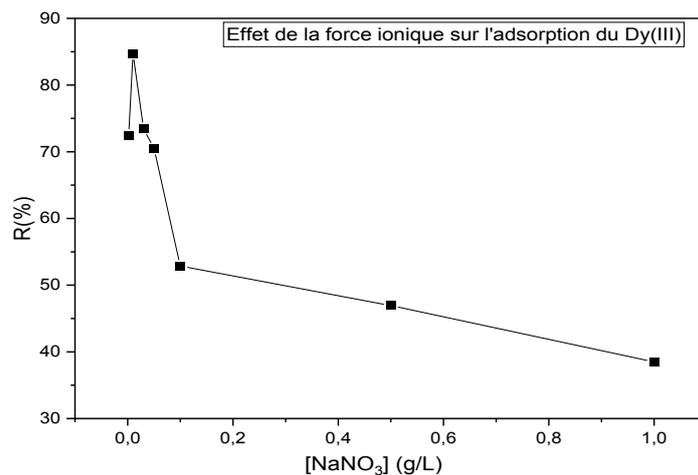


**Figure 65:** Effet du pH sur l'adsorption du Dy (III).  
 $t = 30\text{min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $m/V = 3.2$ ,  $C_0 = 10^{-4}\text{ M}$

Les résultats trouvés ont montré que l'élimination du Dy (III) sur le matériau préparé est favorisée dans un milieu basique.

### III.7 Effet de la force ionique

L'étude de la force ionique sur l'adsorption du Dy (III) a été menée en ajoutant à la solution aqueuse le sel nitrate de sodium à des concentrations différentes. L'évolution du rendement en fonction de la concentration du sel ajouté est représentée dans la figure ci-dessous



**Figure 66:** Effet de la force ionique sur l'adsorption du Dy (III).

$t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $m/V = 3.2$ ,  $\text{pH}_i = 6.89$ ,  $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'évolution du rendement d'adsorption du Dy (III) sur PANI@PPTH ont montré que la concentration optimale du sel ajouté pour un meilleur rendement est égale à **0.03 g/L**.

### III.8 Etude thermodynamique

#### III.8.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur le rendement d'adsorption du Dy(III) sur l'adsorbant PANI@PPTH nous permet d'atteindre les valeurs des grandeurs thermodynamiques de la réaction d'adsorption. Les températures étudiées sont : 25, 35, 45, 55 et 65°C.

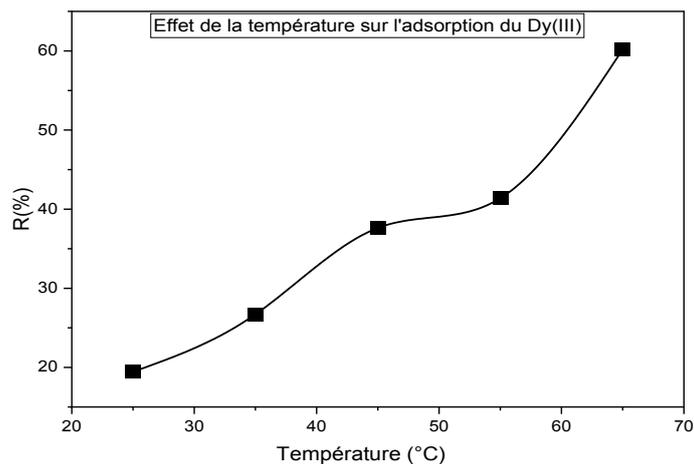


Figure 67: Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température.

D'après le graphique, plus la solution est chaude plus la phase solide adsorbe le cation métallique. Donc le rendement d'adsorption augmente en augmentant la température du mélange.

### III.8.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

Le tracé de la droite figure [49] représentante la variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  nous permet de déduire les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.

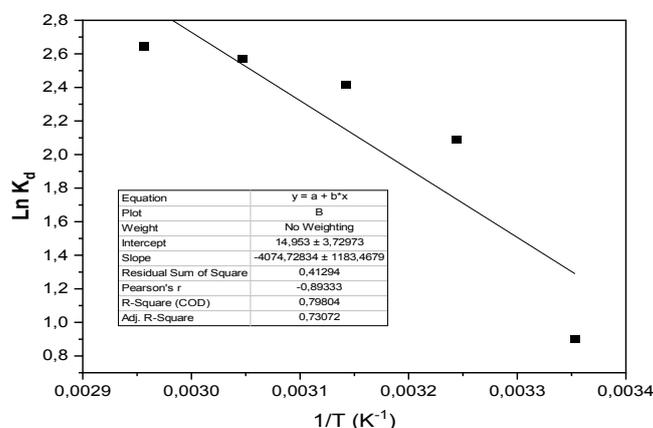


Figure 68: Variation de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ .

Tableau 20: Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (j/K)	T				
		298.25	308.25	318.25	328.25	338.25
33.88	124.32	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)				
		-3.198	-4.442	-5.685	-6.928	-8.171

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H$  montre que le processus est endothermique.

**References bibliographiques:**

- [1] M. J. D. Low, “Kinetics of chemisorption of gases on solids.,” *Chemical Reviews*, vol. 60, no. 3, pp. 267–312, 1960.
- [2] J. A. Fernández-López, J. M. Angosto, and M. D. Avilés, “Biosorption of hexavalent chromium from aqueous medium with opuntia biomass,” *The Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014.
- [3] E. Malkoc and Y. Nuhoglu, “Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies,” *Separation and purification technology*, vol. 54, no. 3, pp. 291–298, 2007.
- [4] H. Šillerová, M. Komárek, V. Chrástný, M. Novák, A. Vaněk, and O. Drábek, “Brewers draff as a new low-cost sorbent for chromium (VI): Comparison with other biosorbents,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 396, pp. 227–233, 2013.
- [5] M. R. Hadjmohammadi, M. Salary, and P. Biparva, “Removal of cr (vi) from aqueous solution using pine needles powder as a biosorbent.,” *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, vol. 6, no. 1, 2011.
- [6] V. Vinodhini and N. Das, “Relevant approach to assess the performance of sawdust as adsorbent of chromium (VI) ions from aqueous solutions,” *International Journal of Environmental Science & Technology*, vol. 7, pp. 85–92, 2010.
- [7] D. Srivastava, “Making or breaking the heart: from lineage determination to morphogenesis,” *Cell*, vol. 126, no. 6, pp. 1037–1048, 2006.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de tester et d'étudier les capacités d'adsorption de deux matériaux préparés à base de charbon actif issu des pelures de pommes de terre. Les deux matériaux étudiés PPTH et PANI@PPTH ont été utilisés pour la rétention du cation métallique Cr (VI). La seconde partie de ce travail concerne l'étude d'adsorption du cation métallique Dy (III) sur le matériau adsorbant PANI@PPTH.

Dans un premier temps, l'étude cinétique expérimentale a montré que les temps d'équilibre d'adsorption du Cr (VI) sur les deux matériaux PANI@PPTH et PPTH sont respectivement 20 et 60 minutes. Les résultats de l'étude paramétrique menée ont révélé que le matériau PANI@PPTH présente des capacités d'adsorption nettement supérieures par rapport à celles du matériau PPTH en plus de l'avantage du temps d'équilibre réduit.

L'étude thermodynamique d'adsorption du cation Cr (VI) sur les deux types d'adsorbants PPTH et PANI@PPTH a montré que le processus est endothermique et spontané.

Etant donnée que l'étude paramétrique d'élimination du Cr (VI) ne permet pas connaître les effets combinés des paramètres expérimentaux, on a appliqué la méthodologie des plans d'expériences afin d'optimiser le processus d'adsorption en le modélisant par la détermination d'une équation mathématique qui relie le rendement avec les paramètres étudiés et surtout pour mettre en évidence les effets individuels et combinés des paramètres dans des domaines bien spécifiques. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination ( $R^2 = 92.01 \%$ ,  $R^2 = 82.67 \%$ ).

Le modèle mathématique déduit de cette étude d'optimisation correspond à la relation qui lie ces quatre paramètres ( $Y = f(\text{pH}, m/V, C_0, T)$ ) avec  $Y$  : rendement d'adsorption :

$$R = 39,71 - 21,1008 * X_1 + 13,6992 * X_2 - 7,84833 * X_3 + 3,245 * X_4 + 11,1554 * X_1^2 - 12,5475 * X_1 * X_2 + 0,8525 * X_1 * X_3 + 0,3375 * X_1 * X_4 + 1,55542 * X_2^2 - 14,6 * X_2 * X_3 + 6,72 * X_2 * X_4 - 4,04833 * X_3^2 + 8,0525 * X_3 * X_4 + 13,2542 * X_4^2$$

Concernant l'étude d'adsorption du cation Dy (III) sur PANI@PPTH, les résultats de l'étude cinétique ont montré que le temps d'équilibre est de 30 minutes et que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre.

Une étude expérimentale a été menée par la suite afin de déduire l'influence de différents paramètres sur le rendement d'adsorption à savoir le rapport  $m/V$ , la concentration initiale du cation métallique, le pH initiale de la solution aqueuse, la force ionique et la température. Cette étude nous a permis de déduire les conditions optimales d'adsorption.

## *Conclusion générale*

---

L'étude thermodynamique d'adsorption du Dy (III) a permis de déduire les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamique, les résultats ont révélé que le processus est spontané vu la valeur négative de l'enthalpie libre et endothermique en raison du signe positif de l'enthalpie.