

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre.....
Série.....

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de
DOCTORAT 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Analytique et Environnement

Par

Imene Chaabna

Thème

**Etude de l'Elimination des ions Cr(VI) par
des Procédés Physico-chimiques
Application aux Eaux de Chromage**

Devant le jury

Président :	Pr. Tahar Sehili	Université Mentouri Constantine
Rapporteur :	Pr. Chahrazed Boukhalfa-Djebbar	Université Mentouri Constantine
Examineur:	Pr. Laurent Duclaux	Université Savoie Mont Blanc France
Examineur :	Pr. Kamel Ezzine Djebbar	Université Mentouri Constantine
Examineur :	Dr. Mustafa. Chikhi	Université Constantine 3

Soutenue le: 01/03/2017

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mon mari Sohaib

A mes aimables soeurs Ines et Loubna

A mes frères Amar et Mohi Eddine

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est vraiment agréable de remercier toutes celles et ceux qui ont participé à sa réalisation.

Tout d'abord je tiens à remercier Madame **Chahrazed Boukhalfa Djebbar**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'encadrant durant ma licence, mon master et en m'accueillant comme doctorante et membre au sein de son équipe, je tiens à lui exprimer aussi mes sincères remerciements pour son aide et ses conseils utiles qu'elle m'a toujours apportés.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur **Laurent Duclaux** et Madame **Laurence Reinert**, Professeurs au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie Mont Blanc, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe durant mon stage de courte durée, pour leur aide précieux et pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements à Monsieur **Tahar Sehili** Professeur à l'Université Mentouri de Constantine de bien vouloir examiner ce travail et présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Kamel Ezzine Djebbar** professeur à l'Université Mentouri de Constantine et Monsieur **Mustapha Chikhi** Maître de Conférences à l'Université Constantine 3 d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.

Mes remerciements aussi aux Professeurs **Ammar Mennour** et **Hocine Ali Khoudja**.

Je remercie mes amies du laboratoire B3.

Merci à tous, Chaabna Imene.

Résumé

Le présent travail s'inscrit dans le cadre du développement des procédés physico-chimiques efficaces, pratiques et non coûteux pour la dépollution des eaux contenant les ions Cr(VI).

L'élimination par adsorption est expérimentée en utilisant un charbon actif commercial, une ferrihydrite préparée et des composites (charbons actif/fer) préparés par précipitation des ions Fe(III) en présence du charbon à des rapports massiques (1/10) et (1/5). Ces adsorbants sont caractérisés par DRX, ATR-FTIR, analyse BET, analyse thermique et par des analyses physicochimiques. L'élimination par échange d'ions est réalisée en utilisant la résine Amberlite A21 (type base faible) et la résine Amberlite IRN78 (type base forte). Le rendement d'élimination des ions Cr(VI) par précipitation après réduction est évalué en utilisant l'acide ascorbique et le sulfite de sodium comme réducteurs et la soude et la chaux comme précipitants.

Dans des solutions synthétiques, des essais macroscopiques de l'élimination des ions Cr(VI) sont réalisés en absence et en présence des ions compétiteurs en batch et en colonne (selon le cas). Des études, cinétique, d'équilibre et thermodynamique sont réalisées. La fixation des ions Cr(VI) par adsorption est aussi étudiée à travers des analyses spectroscopiques. Dans des eaux de chromage, l'élimination des ions Cr(VI) par ces procédés est évaluée en fonction du pH.

Les composites synthétisés sont caractérisés par la prédominance des mésopores. Leurs surfaces spécifiques se rapprochent de celle de la ferrihydrite. L'augmentation de la quantité du fer, implique l'augmentation de la teneur des fonctions basiques et de la formation de l'hématite.

Les résultats des essais macroscopiques, montrent que quelque soit le procédé utilisé, le maximum d'élimination des ions Cr(VI) est enregistré à pH acide. L'efficacité du sulfite de sodium dans la réduction des ions Cr(VI), diminue rapidement avec l'augmentation du pH. L'élévation de la température, implique une augmentation de l'élimination dans le cas des résines et une diminution dans le cas des adsorbants. La présence des ions compétiteurs, implique une diminution des domaines du pH optimal de l'élimination et un ralentissement des processus d'adsorption et d'échange. L'efficacité d'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite, les composites et les résines est fortement influencée par la présence des ions sulfate.

Les résultats de l'analyse spectroscopique (ATR-FTIR), suggèrent que le mécanisme de fixation des ions Cr(VI) sur la ferrihydrite et les composites dépend du pH et de la présence des ions compétiteurs. A $\text{pH} < 6$, les ions Cr(VI) forment des complexes de surface de type sphère interne. Quelque soit le pH, en présence des ions compétiteurs, l'interaction des ions Cr(VI) est essentiellement électrostatique.

Dans les eaux de chromage, les efficacités des solides utilisés pour l'élimination des ions Cr(VI) à $\text{pH}:3$, suivent l'ordre: IRN78 > CAC > CACFe(1/5) > Ferrihydrite.

Mots-clés: Cr(VI); traitement des eaux; adsorption; échange d'ions; réduction; charbon actif; ferrihydrite; composite (charbon actif/fer); Amberlite A21; Amberlite IRN78; eaux de chromage

Abstract

The present work focuses on the development of effective, practical and inexpensive physico-chemical processes for the decontamination of water containing Cr (VI) ions. Adsorption removal was carried out using commercial activated charcoal, prepared ferrihydrite and composites (activated carbon/iron) prepared by precipitation of Fe (III) ions in the presence of coal at mass ratios (1/10) and 1/5). These adsorbents are characterized by DRX, ATR-FTIR, BET analysis, thermal analysis and by physicochemical analysis. The ion exchange removal is carried out using the Amberlite A21 resin (weak base type) and the Amberlite IRN78 resin (strong base type). The removal efficiency of Cr (VI) ions by precipitation after reduction is evaluated using ascorbic acid and sodium sulfite as reducing agents and soda and lime as precipitants.

In synthetic solutions, macroscopic experiments of Cr (VI) ions removal are carried out in the absence and in the presence of competitive ions in batch and in column (according to the case). Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies are carried out. The binding of Cr (VI) ions by adsorption is also studied through spectroscopic analysis. In chrome-plating waters, removal of Cr (VI) ions by these methods is evaluated as a function of pH.

The synthesized composites are characterized by the predominance of mesopores. Their specific surfaces are similar to that of ferrihydrite. Increasing the amount of iron involves increasing the content of basic functions and the formation of hematite.

The results of macroscopic experiments show that whatever the method used, the maximum elimination of Cr (VI) ions is recorded at acidic pH. The effectiveness of sodium sulfite in reducing Cr (VI) ions decreases rapidly with increasing pH. The increase in temperature implies an increase in the elimination in the case of the resins and a decrease in the case of the adsorbents. The presence of competitive ions implies a decrease in the optimum pH range of the removal and a slowing down of adsorption and exchange processes. The removal efficiency of Cr (VI) ions by ferrihydrite, composites and resins is strongly influenced by the presence of sulfate ions.

The spectroscopic analysis (ATR-FTIR) suggests that the mechanism of Cr (VI) uptake by ferrihydrite and composites depends on pH and the presence of competitive ions. At pH <6, Cr (VI) ions form inner-sphere surface complexes. Whatever the pH, the interaction of the Cr (VI) ions is essentially electrostatic in the presence of the competitive ions.

In chrome-plating waters, the efficiencies of Cr (VI) removal by the used solids at pH: 3 follow the order: IRN78 > CAC > CACFe (1/5) > Ferrihydrite.

Keywords: *Cr (VI); water treatment; adsorption; ion exchange; reduction; activated carbon; ferrihydrite; composite (activated carbon/iron); Amberlite A21; Amberlite IRN78; chrome plating water*

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير طرق فيزيوكيميائية فعالة و منخفضة التكلفة لمعالجة المياه الملوثة بالكروم السداسي.

ثلاث مواد صلبة استخدمت في إزالة الكروم السداسي عن طريق الإدمصاص : فحم منشط تجاري، الفيريدريث و مركب مزيج (فحم - حديد) حضر في المخبر عن طريق ترسيب أيونات الحديد في وجود الفحم المنشط. نتائج تحليل هذه المواد الادمصاصية أظهرت أن المساحة الكتلية للصلب المركب (فحم منشط/حديد) قريبة من المساحة الكتلية للفيريدريث مع غلبة التجويفات من نوع mesopores. زيادة كمية الحديد في المركب تؤدي إلى تشكل الهيماتيت. بالنسبة للتبادل الأيوني، استرجعت أيونات الكرومات عن طريق استخدام راتنجات تجارية : A21 Amberlite (نوع قاعدة ضعيفة) و IRN78 Amberlite (نوع قاعدة القوية) . إزالة أيونات الكروم السداسي بالترسيب بعد الإرجاع تم تقييمها باستخدام حمض الاسكوربيك وكبريتيت الصوديوم كمعاد مرجعة و الصودا والجير كمعاد مرسبة.

في المحاليل الاصطناعية، تمت دراسة إدمصاص أيونات الكروم السداسي باستعمال تحاليل عيانية و أخرى طيفية. أجريت التجارب العيانية لدراسة تأثير درجة الحموضة و درجة الحرارة و الدراسات الحركية والتوازن في وجود وغياب الأيونات المنافسة. في المياه الصناعية الناتجة عن المعالجة السطحية بالكروم، أنجزت إزالة الكروم السداسي عند مختلف درجات الحموضة.

نتائج التجارب العيانية تبين:

مهما كانت طريقة المعالجة المستعملة، فإن إزالة أيونات الكروم تكون احسن في وسط حامضي. فعالية كبريتيت الصوديوم لإرجاع أيونات الكروم السداسي تتناقص بسرعة مع زيادة درجة الحموضة. الارتفاع في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة نسبة الإزالة في حالة الراتنجات وانخفاضها في حالة المواد الصلبة. وجود الأيونات المنافسة يؤدي إلى انخفاض مجال درجة الحموضة الأمثل لإزالة الكروم السداسي و تباطؤ عملية الإدمصاص و التبادل الأيوني. إزالة الكروم السداسي باستخدام الفيريدريث ، مركبات (فحم - حديد) والراتنجات تتأثر بشدة في وجود أيونات الكبريتات.

نتائج التحليل الطيفي (ATR-FTIR)، تشير إلى أن ميكانيزم تثبيت أيونات الكروم السداسي على الفيريدريث و على المركب (فحم- حديد) يتعلق بدرجة الحموضة وبوجود الأيونات المنافسة. عند $pH < 6$ ، يتشكل معقد خارجي. في وجود الأيونات المنافسة، تثبيت أيونات الكروم السداسي يتم بقوة كهروساكنة.

في المياه الصناعية للمعالجة السطحية بالكروم، فعالية تطبيق طرق المعالجة بالإدمصاص و التبادل الأيوني عند $pH:3$ تتبع الترتيب: IRN78Amberlite < فحم منشط < مركب (فحم/حديد(5/1)) < فيريدريث

كلمات البحث: الكروم السداسي، معالجة المياه، الإدمصاص، التبادل الأيوني، الإرجاع، فحم منشط، فيريدريث، مركب (فحم- حديد) ، Amberlite A21، Amberlite IRN78

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Elimination des ions Cr(VI) par adsorption	5
I.1 Synthèse bibliographique	5
I.1.1 Types d'adsorption	5
I.1.2 Matériaux adsorbants utilisés dans le traitement des eaux	6
I.2 Expérimentation	10
I.2.1 Produits chimiques	10
I.2.2 Adsorbants utilisés	10
I.2.3 Caractérisation des adsorbants utilisés	12
I.2.4 Essais d'élimination des ions Cr(VI)	18
I.2.4.1 Essais en batch	18
I.2.4.2 Essais en colonne	19
I.2.5 Dosage des ions Cr(VI).....	20
I.3 Résultats et discussions	21
I.3.1 Elimination des ions Cr(VI) par adsorption sur le charbon actif	21
I.3.1.1 Caractérisation du charbon actif	21
I.3.1.2 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif	27
I.3.1.3 Mécanisme de la fixation des ions Cr(VI) par le charbon actif-Analyse spectroscopique	45
I.3.2 Elimination des ions Cr(VI) par adsorption sur la ferrihydrite	48
I.3.2.1 Caractérisation de la ferrihydrite	48
I.3.2.2 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur la Ferrihydrite	52
I.3.2.3 Mécanisme de la fixation des ions Cr(VI) par la ferrihydrite-Analyse spectroscopique	62
I.3.3 Elimination des ions Cr(VI) par les composites CAC/Fe	65
I.3.3.1 Caractérisation des composite	65

I.3.3.2 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par le composite CAC/Fe en mode statique	70
I.3.3.3 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par le composite CAC/Fe en mode dynamique	84
I.3.3.4 Mécanisme de la fixation du Cr(VI) par le composite CAC/Fe-Analyse spectroscopique	85
Conclusion	88
Chapitre II : Elimination des ions Cr(VI) par échange d'ions	89
II.1 Synthèse bibliographique	89
II.1.1 Généralités	89
II.1.2 Application des résines échangeuses d'anions dans l'élimination des métaux	92
II.2 Expérimentation	93
II.2.1 Produits chimiques	93
II.2.2 Caractérisation et régénération des résines	93
II.2.3 Essais d'élimination	94
II.2.3.1 Essais en batch	94
II.2.3.2 Essais en colonne	94
II.3 Résultats et discussions	95
II.3.1 Elimination des ions chromate par la résine Amberlite A21.....	95
II.3.2 Elimination des ions chromates par la résine Amberlite IRN78.....	107
II.3.2.1 Elimination des ions chromate en mode statique	107
II.3.2.2 Elimination des ions Cr(VI) par la résine IRN78 en mode dynamique.....	122
Conclusion	128
Chapitre III : Elimination des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage	129
III.1 Synthèse bibliographique et site d'étude	129
III.1.1 Le traitement de surface-chromage	130
III.1.2 Le traitement des eaux dans le traitement de surface	134
III.2 Expérimentation.....	136

III.2.1 Analyse des eaux	136
III.2.2 Essais d'élimination des ions Cr(VI).....	137
III.2.2.1 Essais d'élimination des ions Cr(VI) par précipitation après réduction	138
III.2.2.2 Essais d'élimination des ions Cr(VI) par adsorption et échange d'ions	138
III.3 Résultats et discussion	139
III.3.1 Elimination des ions Cr(VI) par précipitation après réduction	139
III.3.1.1 Réduction des ions Cr(VI).....	139
III.3.1.2 Précipitation des ions Cr(III).....	143
III.3.2 Elimination des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage par adsorption et échange d'ions	146
Conclusion	148
Conclusion générale	149
Références bibliographiques	151

Liste des figures

Introduction

Figure 1: Cycle biogéochimique du chrome

Chapitre I

Figure 2: Diagramme Eh/pH des espèces du chrome

Figure 3: Diagramme énergétique de Lennard-Jones du phénomène d'adsorption

Figure 4: Structures possibles des fonctions dans le charbon actif

Figure 5: Présentation schématique des voies de formation et de transformation des oxydes et oxyhydroxyde de fer

Figure 6: Structure de la ferrihydrite two-Line (Fh-2L)

Figure 7: Charbon actif commercial utilisé

Figure 8: Ferrihydrite synthétisée

Figure 9: Composites CAC/Fe synthétisés

Figure 10: Principe de l'analyse par diffraction des rayons X

Figure 11: Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Figure 12: Spectromètre Nicolet iS10 Thermo Scientific

Figure 13: Micromeritics, ASAP 2020

Figure 14: Setaram Labsys TG

Figure 15: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau et photo du spectrophotomètre SHIMADZU 1650 PC

Figure 16: Spectre de diffraction X du Charbon actif commercial utilisé

Figure 17: Spectre ATR-FTIR du charbon actif commercial utilisé

Figure 18: Isothermes d'adsorption – désorption de N₂ par le charbon actif utilisé

Figure 19: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption

Figure 20: Classification des boucles d'hystérésis d'adsorption-désorption

Figure 21: Spectre ATG du Charbon actif commercial utilisé

Figure 22: Groupes de surface des charbons actifs et leurs températures de décomposition (déterminés par thermodésorption programmée sous atmosphère inerte)

Figure 23: pH_{pzc} du charbon actif commercial (CAC) utilisé

Figure 24: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

Figure 25: Diagramme de spéciation de Cr(VI) à faible concentration

Figure 26: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé en présence des ions compétiteurs

Figure 27: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé en absence des ions compétiteurs

Figure 28: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé en absence des ions compétiteurs

Figure 29: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé en absence des ions compétiteurs

Figure 30: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé en absence des ions compétiteurs

Figure 31: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé en absence des ions compétiteurs

Figure 32: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé en absence des ions compétiteurs

Figure 33: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Figure 34: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Figure 35: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Figure 36: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Figure 37: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Figure 38: Cinétique de film de diffusion pour l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Figure 39: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Figure 40: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Figure 41: Les classes d'isotherme d'adsorption proposées par Giles et al., (1960)

Figure 42: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Figure 43: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Figure 44: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Figure 45: Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Figure 46: Complexes de surface de sphère interne et de sphère externe

Figure 47: Représentation schématique des structures des espèces de Cr(VI)

Figure 48: Spectre de diffraction X de la ferrihydrite préparée

Figure 49: Spectre ATR-FTIR de la ferrihydrite préparée

Figure 50: Isothermes d'adsorption – désorption de N₂ par la ferrihydrite préparée

Figure 51: Spectre ATG de la ferrihydrite préparée

Figure 52: pHPZC de la ferrihydrite préparée

Figure 53: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée en absence des ions compétiteurs

Figure 54: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée en présence des ions compétiteurs

Figure 55: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 56: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 57: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 58: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 59: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 60: Cinétique de diffusion Intraparticulaire pour l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 61: Cinétique de film de diffusion pour l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 62: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 63: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 64: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 65: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 66: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 67: Effet de la température sur d'élimination du Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 68: Spectres ATR-FTIR de la ferrihydrite après fixation des ions Cr(VI)- Effet du pH

Figure 69: Complexe de sphère interne monodentate de Cr(VI) avec la ferrihydrite

Figure 70: Spectres ATR-FTIR de la ferrihydrite après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs

Figure 71: Spectres ATR-FTIR de la ferrihydrite après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions sulfate

Figure 72: Spectres de diffraction X des composites

Figure 73: Spectres ATR-FTIR des composites

Figure 74: Isothermes d'adsorption – désorption de N₂ par les composites

Figure 75: Spectres ATG des composites (CAC/Fe)

Figure 76: pH_{PZC} des composites

Figure 77: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 78: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 79: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites

Figure 80: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 81: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 82: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 83: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 84: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 85: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 86: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 87: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 88: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 89: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 90: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 91: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 92: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 93: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 94: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 95: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 96: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 97: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 98: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 99: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 100: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 101: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Figure 102: Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites

Figure 103: Evolution de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en mode dynamique

Figure 104: Spectres ATR-FTIR du composite CAC/Fe(1/10) après fixation des ions Cr(VI)- Effet du pH

Figure 105: Spectres ATR-FTIR du composite CAC/Fe(1/5) après fixation des ions Cr(VI)- Effet de pH

Figure 106: Spectres ATR-FTIR des composites après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions

Figure 107: Spectres ATR-FTIR des composites après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions sulfate

Chapitre II

Figure 108: Formation des matrices polymères des échangeurs d'ions

Figure 109: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Figure 110: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 111: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions chromate par la résine A21

Figure 112: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate dans par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Figure 113: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Figure 114: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Figure 115: Cinétique de la diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Figure 116: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Figure 117: Cinétique du deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Figure 118: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 119: Cinétique de film de diffusion de la fixation des ions Cr(VI) par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 120: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 121: Cinétique de la diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 122: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 123: Cinétique du deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 124: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Figure 125: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Figure 126: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Figure 127: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Figure 128: Effet de la température sur l'élimination des ions chromate par la résine A21

Figure 129: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 130: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 131: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Figure 132: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 133: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 134: Cinétiques de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 135: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 136: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 137: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 138: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 139: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 140: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 141: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 142: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 143: Cinétique du deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 144: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 145: Isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 146: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 147: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Figure 148: Effet de la concentration initiale sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 149: Isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 150: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 151: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Figure 152: Effet de la température sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Figure 153: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en colonne

Figure 154: Modèle cinétique de Thomas de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Figure 155: Modèle cinétique de Yoon-Nelson de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Figure 156: Modèle cinétique d'Adams-Bohart de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Figure 157: Courbes d'échange et d'élution des ions chromate par la résine IRN78

Chapitre III

Figure 158: Description générale d'une chaîne de traitement de surface

Figure 159: Cellule électrolytique de réduction du chrome hexavalent

Figure 160: Localisation de l'entreprise SOMATEL.

Figure 161: Schéma du processus de chromage de l'entreprise SOMATEL

Figure 162: Schéma de principe d'un appareil d'absorption atomique et photo du spectromètre A-A-7000 Shimadzu.

Figure 163: Effet du pH sur la réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique

Figure 164: Effet du pH sur la réduction des ions Cr(VI) par le sulfite de sodium

Figure 165: Effet du temps sur la réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique

Figure 166: Effet du temps sur la réduction des ions Cr(VI) par le sulfite de sodium

Figure 167: Cinétique du pseudo premier ordre de la réduction des ions Cr(VI)

Figure 168: Cinétique du pseudo deuxième ordre de la réduction des ions Cr(VI)

Figure 169: Evolution de la réduction des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage

Figure 170: Diagramme de spéciation des espèces de Cr(III)

Figure 171: Effet du pH sur la précipitation des ions Cr(III)

Figure 172: Effet du temps sur la précipitation des ions Cr(III) par l'hydroxyde de sodium

Figure 173: Cinétique du premier ordre de la précipitation des ions Cr(III)

Figure 174: Cinétique du deuxième ordre de la précipitation des ions Cr(III)

Figure 175: Evolution de la précipitation des ions Cr(III) dans les eaux de chromage

Figure 176: Evolution de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption dans les eaux de chromage

Figure 177: Evolution de l'élimination des ions Cr(VI) par la résine IRN78 dans les eaux de chromage

Figure 178: Comparaison des rendements d'élimination des ions Cr(VI) par les solides utilisés dans les eaux de chromage à pH: 3

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1: Oxydes et oxyhydroxydes de fer

Tableau 2: Produits chimiques utilisées dans les essais d'adsorption

Tableau 3: Caractéristiques du charbon actif utilisé

Tableau 4: Caractérisation physico-chimique de l'eau de robinet utilisée

Tableau 5: Valeurs de la surface spécifique des charbons actifs commerciaux dans la littérature.

Tableau 6: Distribution de la taille des pores du charbon actif utilisé

Tableau 7: Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif utilisé

Tableau.8 Valeurs de pH_{PZC} des charbons actifs commerciaux dans la littérature

Tableau 9: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

Tableau 10: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Tableau 11: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Tableau 12: Comparaison des capacités d'adsorption maximale des ions Cr (VI) par des charbons actifs commerciaux

Tableau 13: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) par le charbon actif

Tableau 14: Positions des bandes actives en infrarouge des espèces de Cr(VI) en solution aqueuse

Tableau 15: Positions des bandes infrarouge du charbon actif utilisé après adsorption des ions Cr(VI)

Tableau 16: Valeurs de la surface spécifique de la ferrihydrite dans la littérature

Tableau 17: Valeurs de pH_{PZC} de la ferrihydrite dans la littérature

Tableau 18: Paramètres des modèles cinétiques d'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite préparée

Tableau 19: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination de Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Tableau 20: Comparaison de la capacité d'adsorption de la ferrihydrite préparée avec d'autres oxyhydroxyde de fer cité dans la littérature

Tableau 21: Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur la ferrihydrite préparée

Tableau 22: Propriétés texturales du composite CAC/Fe

Tableau 23: Pertes de masse déterminées par les analyses ATG pour les composites CAC/Fe

Tableau 24: Fonctions de surface des composites CAC/Fe

Tableau 25: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Tableau 26: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Tableau 27: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Tableau 28: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Tableau 29: Comparaison de la capacité d'adsorption de Cr(VI) par des composites

Tableau 30: Paramètres thermodynamique de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites préparés

Tableau 31: Caractéristiques de la colonne d'élimination des ions Cr(VI) par les composites

Chapitre II

Tableau 32: Valeurs de pK_a des groupes fonctionnels les plus courants des échangeurs d'ions

Tableau 33: Groupements fonctionnels des résines chélatantes et complexantes

Tableau 34: Caractéristiques des résines échangeuses d'anion A21 et RNI78

Tableau 35: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions chromate par la résine Amberlite A21 en absence des ions compétiteurs

Tableau 36: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions chromate par la résine Amberlite A21 en présence des ions compétiteurs

Tableau 37: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Tableau 38: Comparaison de la capacité d'échange maximal des ions chromate par d'autres résines de type base faible

Tableau 39: Paramètres thermodynamique de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Tableau 40: Comparaison de l'effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par des résines fortement basiques

Tableau 41: Paramètres des modèles cinétique de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Tableau 42: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Tableau 43: Paramètres des modèles d'isothermes l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Tableau 44: Comparaison de la capacité d'échange maximal des ions chromate par d'autres résines de type base forte

Tableau 45: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Tableau 46: Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Tableau 47: Données de la colonne de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Tableau 48: Paramètres des modèles cinétiques d'éliminations des ions chromate par la résine IRN78 en mode dynamique

Chapitre III

Tableau 49: Utilisations industrielles des composés du chrome VI

Tableau 50: Etapes de traitement de surface

Tableau 51: Liste des polluants par type de traitement de surface

Tableau 52: Analyse des eaux de chromage- Paramètres mesurés et méthodes d'analyse utilisés

Tableau 53: Analyse des eaux du bain de chromage de l'entreprise SOMATEL

Tableau 54: Produits chimiques utilisés dans les essais de réduction et précipitation

Tableau 55: Paramètres cinétiques de la réduction des ions Cr(VI)

Tableau 56: Paramètres cinétiques de la précipitation de Cr(III)

Introduction

Introduction

Indispensable à la vie, l'eau douce est une ressource dont la disponibilité a depuis toujours guidé le développement des formes de vie sur la terre. Elle a également conditionné la présence et les activités humaines. Cependant, le développement économique s'accompagne d'une augmentation de la consommation d'eau douce qui suscite l'apparition de problèmes liés à la disponibilité ou à la qualité de la ressource. L'eau douce est devenue une denrée rare à cause des différentes substances toxiques chimiques et biologiques (Soutter et al., 2007).

Les éléments métalliques sont présents normalement à de faibles teneurs dans les sols, les sédiments et les eaux de surfaces. Ils peuvent être répartis selon deux grandes catégories. La première réunit tous les éléments indispensables à la vie des organismes. Ils sont rassemblés sous le terme d'oligo-éléments (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, V, Mo, Se, Sn). La deuxième catégorie regroupe tous les éléments inutiles à la vie des organismes vivants dans les milieux aquatiques. Ils entraînent des nuisances même s'ils sont rejetés en quantités très faibles, à cause de l'existence du phénomène de bioaccumulation (Rudy, 2005; Sigg et al., 1992). Ils ne sont pas biodégradables et ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Du point de vue éco-toxicologique, les métaux les plus dangereux sont: le mercure, le plomb, le cadmium et le chrome (VI) (Ahluwalia, Goyal, 2007).

Le chrome est le 21^{ème} élément le plus abondant dans la nature (Ebdon, 2001). Il ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt combiné avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocinite (PbCrO_4) (Guertin et al., 2004). Les processus d'altération, d'érosion des roches ainsi que le lessivage des sols par la pluie sont des sources importantes de libération du chrome dans l'environnement et de son acheminement vers les eaux de surface et les nappes phréatiques. Le chrome est émis dans l'atmosphère sous forme d'aérosols terrigènes à partir de sources naturelles et industrielles. La vapeur de chrome se condense rapidement sur les particules atmosphériques, qui se déposent progressivement sur les sols et les milieux aquatiques (Meziane, 2016). Le chrome est utilisé dans diverses industries telles que l'industrie de fabrication de produits chimiques (colorants, peintures, caoutchouc, produits pharmaceutiques) et l'industrie de la finition des métaux (Owlad et al., 2009).

Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés de chrome suivant le nombre d'oxydation. Seuls les composés trivalents (Cr(III)) et hexavalents (Cr(VI)) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives (Pan et al., 2015). Le comportement des espèces de chrome dans l'environnement est complexe et peut être résumé selon le cycle biogéochimique illustré dans la Figure 1. Dans les sols, le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. Le chrome hexavalent est la plupart du temps introduit dans l'environnement par les activités industrielles (Amiard, 2011). Le Cr (III) est relativement inerte, il forme des précipités et il peut s'adsorber sur des phases solides. Mais, il peut aussi former des complexes solubles avec les ligands organiques qui peuvent exister dans les eaux naturelles (Kotas et Stasicka, 2000).

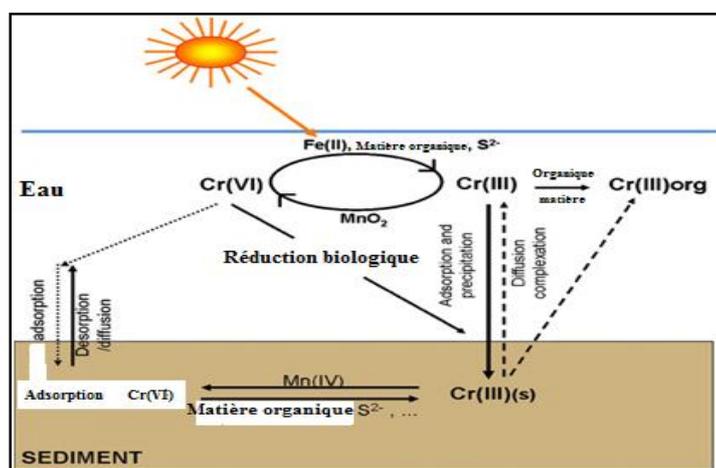


Figure 1: Cycle biogéochimique du chrome (Unceta et al., 2010).

Le Cr (VI) peut être présent sous forme de minéraux solides en association avec différents cations : Na_2CrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4 et PbCrO_4 (Kotas et Stasicka, 2000; Richard et Bourg, 1991). Il a une faible affinité pour les charges négatives des colloïdes du sol. Par conséquent, il est plus mobile et plus biodisponible que le Cr(III) dans les systèmes sol-eau (Unceta et al., 2010).

La spéciation du chrome (III) et (VI) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, la concentration et la disponibilité des ligands. Le Cr(III) peut facilement se complexer à des ligands organiques ou inorganiques. En présence de Fe(III), le Cr(III) peut précipiter sous forme d'un hydroxyde mixte amorphe $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$. Il semble que les hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ contrôlent la solubilité du Cr(III) dans le milieu naturel (Wniczak, 1999). A des potentiels d'oxydoréduction élevés, le Cr(VI)

apparaît sous les formes: acide chromique (H_2CrO_4), dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), bichromate (HCrO_4^-) et chromate (CrO_4^{2-}) (Figure 2).

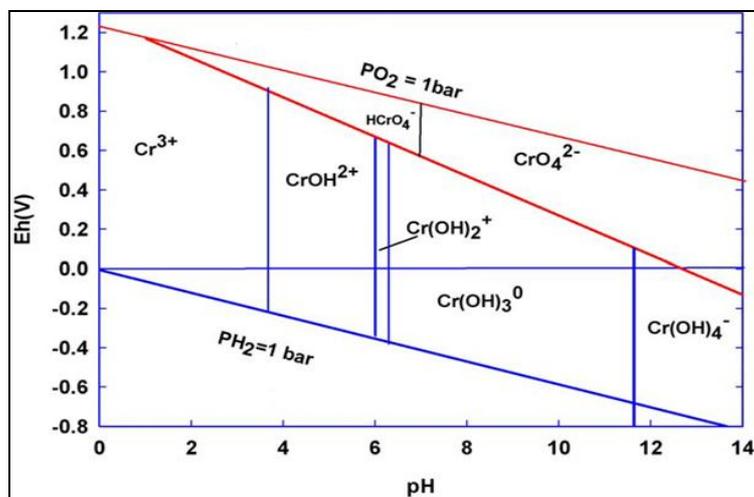


Figure 2: Diagramme Eh/pH des espèces du chrome (SenGupta, 1995)

La toxicité du chrome dépend de sa concentration et de son état d'oxydation. Le chrome (III) a une grande importance dans la physiologie humaine (Lilien et al., 1970). C'est un oligoélément essentiel pour les êtres humains. Il est impliqué dans le métabolisme glucidique et lipidique (Sugiyama, 1992). Le Cr (VI) est hautement toxique et peut facilement être diffusé dans les membranes cellulaires et provoquer des effets néfastes sur la santé humaine (Kahu et al., 2016). Sa toxicité est due à sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et à ses propriétés mutagènes et de puissant oxydant. Une fois le Cr(VI) pénètre à l'intérieur de la cellule, il est rapidement réduit en Cr (III) par les réducteurs cellulaires tels que l'ascorbate, le glutathion et la cystéine, conduisant à son accumulation intracellulaire élevée. Pendant le processus de réduction, d'autres espèces dans des états d'oxydation intermédiaires sont générées, telles que le Cr (V) et le Cr (IV) qui sont soupçonnées de réagir avec l'ADN et l'endommager (Zhitkovich, 2011). Dans l'eau potable, l'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration maximale admissible de chrome de 0,05 mg/L (OMS, 2006).

De nombreuses méthodes physico-chimiques sont utilisées pour éliminer les ions Cr(VI) dans les eaux, telles que la précipitation chimique, l'osmose inverse, l'électrolyse, l'échange d'ion et l'adsorption (Dinker et Kulkarni, 2015).

Plusieurs études se sont intéressées à l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur des charbons actifs commerciaux de différentes sources (Hu et al., 2003; Hamadi et al., 2001, Mohan et al., 2005), et sur des oxyhydroxydes de fer tels que l'hématite (Adegoke et al., 2014); la maghémite (Hu al., 2007) et la goethite (Fendorf et al., 1997). Une approche efficace pour améliorer l'utilisation de fines particules d'oxydes de métaux dans le traitement de l'eau est de les imprégner à l'intérieur des matériaux poreux de plus grande taille, tels que le charbon actif, les zéolites, la cellulose, et autres adsorbants de faible coût (Hua et al., 2013). Nous nous sommes intéressés dans la présente étude à préparer et à utiliser un composite à base de charbon et de fer dans l'élimination des ions Cr(VI) en combinant des analyses macroscopique et spectroscopique.

Par ailleurs, la demande croissante pour la récupération des métaux dans les effluents industriels a impliqué le développement et l'expérimentation de plusieurs résines échangeuses d'ions. Dans ce cadre et dans l'objectif d'améliorer l'élimination des ions Cr(VI), les résines Amberlite A21 et Amberlite IRN78 qui à notre connaissance n'ont pas été utilisées pour la fixation des ions Cr(VI), sont expérimentées dans cette étude.

En outre, à quelque exception, la majorité des études expérimentales réalisées sur l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption ou échange d'ions, concernent l'ion seul; aucune référence n'est citée dans la littérature sur son élimination en présence de plusieurs ions simultanément.

Les travaux de recherche présentés dans la présente étude concernent l'élimination des ions Cr(VI) dans des solutions synthétiques en absence et en présence des ions compétiteurs et dans des eaux industrielles de chromage.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre, concerne l'élimination des ions Cr(VI) dans les solutions synthétiques par adsorption en utilisant un charbon actif commercial, une ferrihydrite et des composites (Charbon actif/Fer) préparés au laboratoire.

Le deuxième chapitre, concerne l'élimination des ions Cr(VI) dans les solutions synthétiques par échange d'ions en utilisant les deux résines commerciales Amberlite A21 et Amberlite IRN78.

Le troisième chapitre se rapporte à l'élimination des ions Cr(VI) dans des eaux de chromage prélevées au niveau de l'entreprise SOMATEL de la wilaya de Constantine, par précipitation après réduction, par adsorption et par échange d'ion.

Chapitre I

Elimination des ions Cr(VI) par adsorption

I.1 Synthèse bibliographique

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide ou gazeuse appelée adsorbat sur la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux. Le processus d'adsorption offre une grande flexibilité dans sa conception et son exploitation pour produire des effluents traités de bonne qualité (Nomanbhay, 2005). En plus, quand l'adsorption est réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par désorption appropriée.

I.1.1 Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption:

L'adsorption physique se produit lorsque l'adsorbat est retenu à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals ou de forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation ayant lieu lorsque l'adsorbant possède une structure ionique. L'énergie des liaisons créées entre l'adsorbat et l'adsorbant est comprise entre 1 et 10 kcal.mol⁻¹, ce qui est considéré comme faible. En raison de leur faible niveau d'énergie, les interactions qui lient l'adsorbat à l'adsorbant sont réversibles et la désorption des molécules peut être totale. L'adsorption physique est rapide. Elle peut s'effectuer en monocouche ou multicouches, et n'est généralement limitée que par les phénomènes de diffusion (Lynch, 2001).

La Chimisorption implique la formation d'une liaison chimique entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide. C'est une véritable réaction chimique. L'existence d'une telle réaction impose des conditions de localisation de l'adsorption à l'endroit où la formation de la liaison est la plus favorable (Scacchi, 2011). Dans la chimisorption, l'énergie de liaison est plus forte et le processus est moins réversible et parfois même irréversible (Jardine et al., 1999; Hlavackova, 2005).

Le diagramme de lennard- jones représente les différents domaines d'énergie correspondants à l'adsorption physique et à l'adsorption chimique (Figure 3).

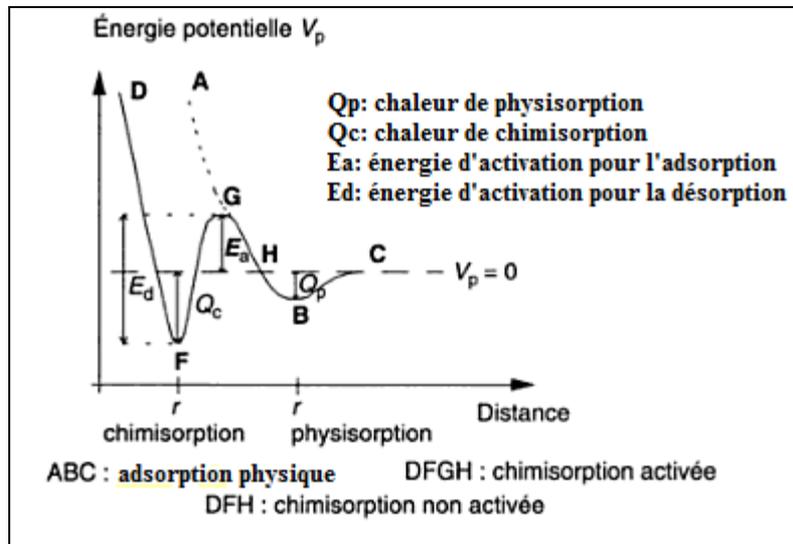


Figure 3: Diagramme énergétique de lennard- jones du phénomène d'adsorption
(D'après Lynch, 2001)

I.1.2 Matériaux adsorbants utilisés dans le traitement des eaux

Le choix d'un adsorbant dépend de sa capacité d'adsorption, de la cinétique d'adsorption, de la concentration de l'adsorbant, des conditions opératoires et de ses propriétés mécaniques et thermiques. Le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix (Ettlili, 2008).

Le charbon actif

Le charbon actif regroupe une gamme étendue de substances carbonées, présentant des caractéristiques qui sont dues à l'origine du matériau et à son procédé de fabrication (Baup, 2014). Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (>50 nm) (Sun, Meunier, 2003). Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils contribuent à l'essentiel de la surface offerte à l'adsorption. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores: les premiers, essentiellement ouverts vers l'extérieur, jouent un très faible

rôle, tandis que les seconds influencent la cinétique d'adsorption (Benhamed, 2015). Sur la base de sa taille et sa forme, le charbon actif est classé en cinq types: poudre, grains, fibres, tissu et nanotube (Babel, Kurniawan, 2004). La composition chimique du charbon suggère un caractère hydrophobe, mais la dispersion de sa poudre dans l'eau montre un caractère hydrophile bien prononcé dû à l'existence des fonctions acido-basiques au niveau de sa surface (Zeroual et al., 2011). Les charbons actifs peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus faibles. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface (Figure 4) (Rand et al., 2001).

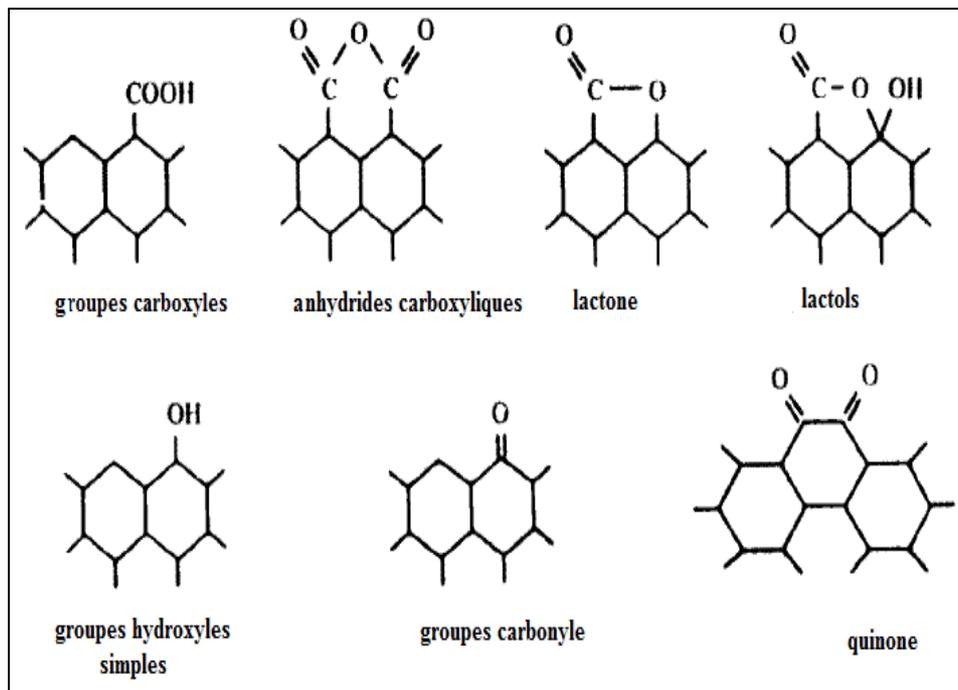


Figure 4: Structures possibles des fonctions dans le charbon actif (Boehm, 1994)

Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé dans le traitement des eaux dans les stations de potabilisation des eaux dans l'étape de finition. C'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants (Cabuil, 2014). Cependant, son utilisation se heurte à certaines difficultés comme la régénération (Karabacakoglu et Savlak, 2014).

Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

L'application de nanomatériaux à base d'oxyde de fer est plus attrayante pour éliminer la contamination par les métaux lourds dans l'eau, en raison de leurs caractéristiques importantes telles que la surface spécifique élevée et les propriétés magnétiques (Dave et Chopda, 2014).

La structure minéralogique de base des oxydes et des oxyhydroxydes de fer est un octaèdre, dans lequel chaque atome de fer est entouré par un atome d'oxygène et/ou un ion hydroxyle (Adegoke et al., 2013). Ils sont très répandus dans la nature, le Tableau 1 résume les oxydes et les oxyhydroxydes de fer les plus connus.

Tableau 1: Oxydes et oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell, 2000)

Oxyhydroxyde de fer	Oxyde de fer
Goethite (α -FeOOH)	Wustite FeO
Akaganéite (β -FeOOH)	Hématite α -Fe ₂ O ₃
Lépidocrocite (γ -FeOOH)	Magnétite (Fe ₃ O ₄)
Feroxyhyte (δ' -FeOOH)	Maghémite (γ -Fe ₂ O ₃)
Ferrihydrite (Fe ₅ HO ₈ . 4H ₂ O)	

Les différents types d'oxydes et d'oxyhydroxyde de fer peuvent se transformer entre eux par hydratation/déshydratation et/ou par oxydation/réduction partielle par voie thermique ou sous pression. La Figure 5 illustre les principales méthodes de formation et de transformation des oxydes et des oxyhydroxyde de fer.

La ferrihydrite, est la forme initiale qui se produit typiquement dans les environnements naturels aqueux. C'est aussi la forme qui se produit dans les systèmes de traitement des eaux, quand les sels ferriques sont hydrolysés sous des conditions de pH neutre et alcalin (Boukhalifa, 2006). C'est un oxyhydroxyde de fer (III) de structure désordonnée (Figure 6), rencontré couramment dans les eaux, les sols et les sédiments (Schwertmann et Cornell, 1996). Les deux principaux types de ferrihydrites connus dans la littérature sont nommés selon le nombre de raies de diffraction observé sur leur diffractogrammes de rayons X (two-line Fh2L et six-line Fh6L). La Fh6L possède une structure cristalline ordonnée à plus longue distance que la Fh2L (Cornell et Schwertmann, 2003).

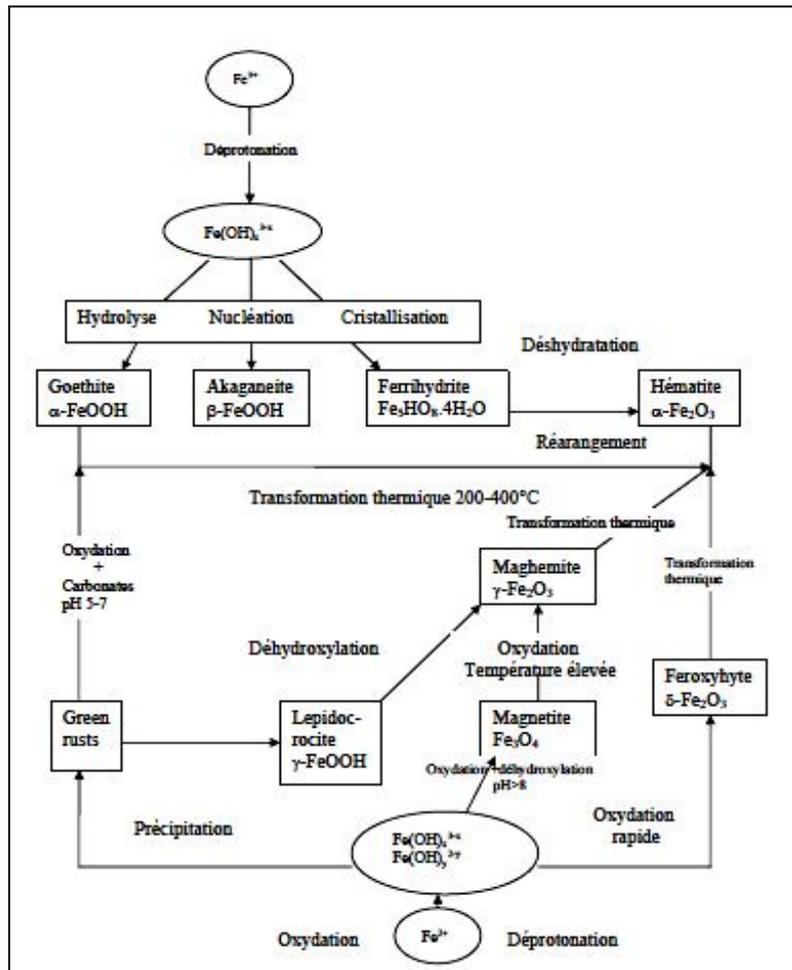


Figure 5: Présentation schématique des voies de formation et de transformation des oxydes et oxyhydroxyde de fer (Schwertmann et Cornell, 2000 dans Boukhalifa, 2006)

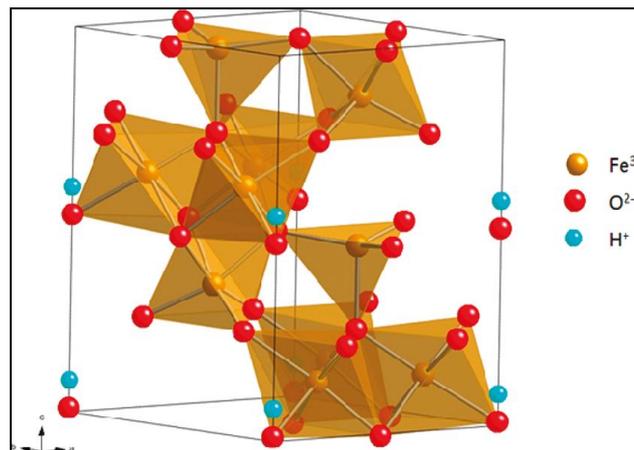


Figure 6: Structure de la ferrihydrite two-Line (Fh-2L) (Harrington et al., 2011)

I.2 Expérimentation

I.2.1 Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique. Ils sont résumés dans le Tableau 2. Toutes les solutions ont été préparées à l'aide de l'eau distillée et maintenues à 4°C une fois non utilisées.

Tableau 2: Produits chimiques utilisées dans les essais d'adsorption

Produit	Formule	Marque
Dichromate de sodium hydraté	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	LABOSI
Nitrate de fer hydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Acide chlohydrique	HCl	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Hydroxide de sodium	NaOH	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Diphenylcarbazine	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	-
Chlorure de sodium	NaCl	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Bicarbonate de sodium	NaHCO_3	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Nitrate de calcium hydraté	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	RIEDEL-DE HAEN
Solution d'iode	I_2	-
Amidon	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	-
Thiosulfate de sodium hydraté	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CODEX

I.2.2 Adsorbants utilisés

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur un charbon actif commercial, une ferrihydrite et un composite à base de charbon et de fer (CAC/Fe).

Le charbon actif commercial

Le charbon actif utilisé au cours de cette étude est un produit commercial (Figure 7) fourni par *Biochem Chemopharma*. Il se présente sous la forme d'une poudre de faible granulométrie. Les caractéristiques données par le fournisseur sont reportées dans le Tableau 3.



Figure 7: Charbon actif commercial utilisé

Tableau 3: Caractéristiques du charbon actif utilisé

Masse molaire	12,01 C
Teneur en humidité (105°C)	Max 5%
Teneur en cendres	Max 5%
Solubilité dans l'acide	Max 1,5%
Solubilité dans l'eau	Max 0,2
Valeur de pH	6- 7,5
Taille des particules 300 mesh	Max 60,0 %
Adsorption de bleu de Méthylène (0,15% solution)	18ml- 0,1g (270 mg/mg)

La ferrihydrite

La ferrihydrite utilisée dans cette étude (Figure 8) a été préparée selon la méthode décrite par Shwertmannite et Cornell, (2000): Dissolution de 40g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 500ml d'eau distillée en présence de quelques gouttes de HNO_3 , puis ajout de 330ml de $\text{NaOH}(1\text{N})$ jusqu' à pH 7-8 sous agitation magnétique. La suspension formée a été filtrée, le solide récupéré a été lavé à l'eau distillée puis séché à l'aire libre et à température ambiante.



Figure 8: Ferrihydrite synthétisée

Le composite CAC/Fe

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison de deux ou plusieurs matériaux (Campbell, 2010; Tucek et al., 2014). Les matériaux composites sont utilisés de façon à compenser les limites d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre (Miyake et al., 2008).

Le composite utilisé dans cette étude a été préparé par précipitation des ions Fe(III) en présence du charbon actif, en utilisant NaOH (pH: 9) sous agitation magnétique. Nous avons préparé deux échantillons de composite avec deux rapports massiques CAC/Fe(1/10) et CAC/Fe(1/5) (Figure 9). Après séparation par filtration, le solide obtenu dans chaque cas a été lavé à l'eau distillée puis séché à 105°C pendant 24h.

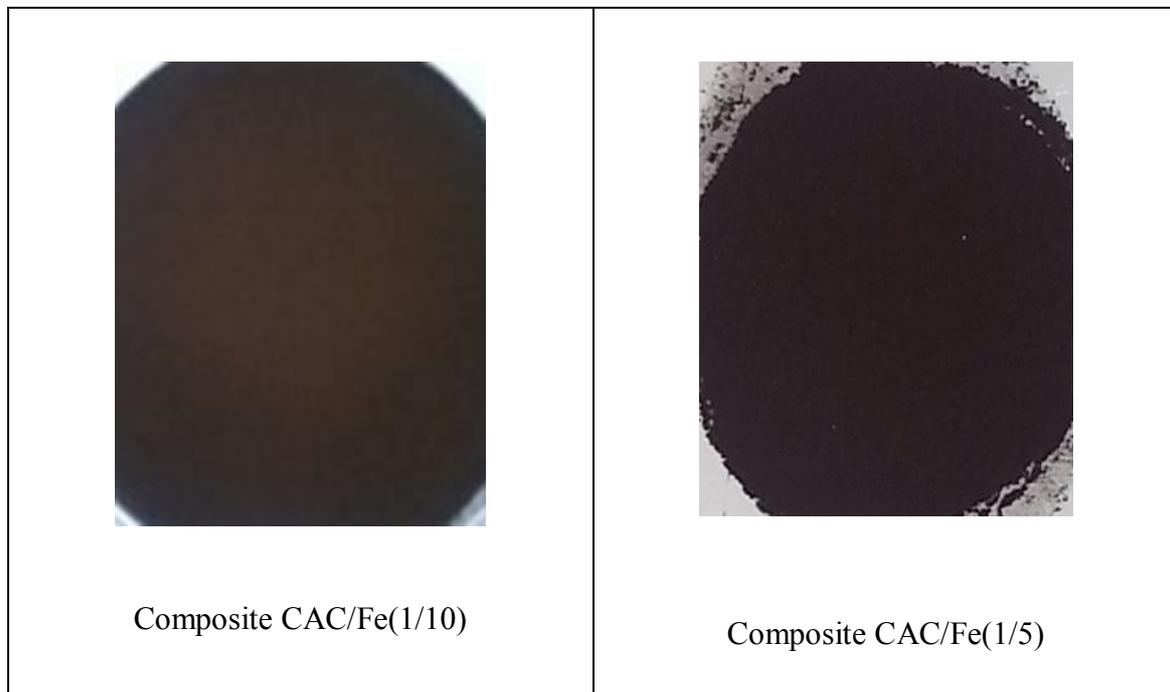


Figure 9: Composites CAC/Fe synthétisés

I.2.3 Caractérisation des adsorbants utilisés

La connaissance des propriétés physico-chimiques, structurales et de texture des solides est nécessaire pour la compréhension du processus d'adsorption. Dans le cadre de ce travail, les solides utilisés ont été caractérisés en utilisant des méthodes d'analyses spectroscopiques (DRX, ATR-FTIR), BET, thermique (ATG) et physico-chimiques.

Analyse par diffraction des rayons (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique classiquement utilisée pour caractériser et identifier les cristaux. Le matériau irradié par un faisceau de photons X réfléchi selon le processus de diffusion X un faisceau de longueur d'onde égale à celle du faisceau incident (Figure 10). Si les atomes sont ordonnés selon un réseau périodique, les ondes diffusées interfèrent de manière constructive pour donner lieu à des ondes diffractées dans des directions particulières (Ibn ghazala, 2009).

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ (1)

n: l'ordre de diffraction, λ : longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} : distance inter-réticulaire (distance entre deux plans successifs d'atomes), θ : angle d'incidence du faisceau.

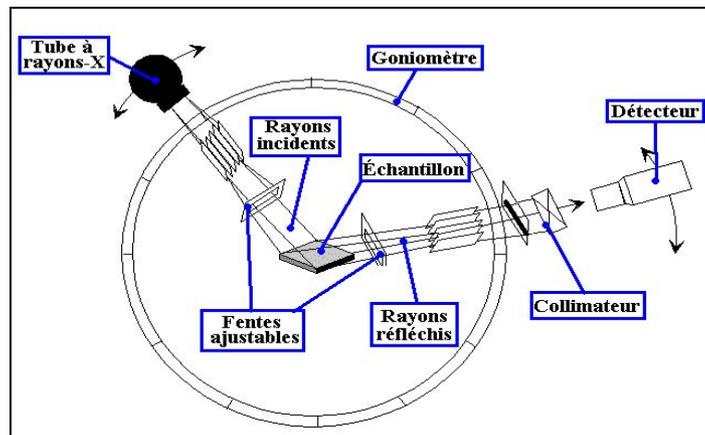


Figure 10: Principe de l'analyse par diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction de poudre est constitué d'une série de cônes de révolution qui, interceptés par un détecteur plan ou ponctuel produisent respectivement une série d'anneaux de Debye Scherrer ou des pics de Bragg. L'analyse de la position des signaux diffractés, leur intensité et leur forme permet d'identifier le matériau et de déterminer sa structure cristalline (Dillmann, Bellot-Gurlet, 2014).

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre à poudre de type Thermo Electron ARL'XTRA. L'appareil est équipé d'une anticathode de cuivre (Radiation $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Afin d'obtenir une bonne résolution, des enregistrements lents sont réalisés à température ambiante avec un pas de $0,05^\circ$ (2θ).

Analyse par spectroscopie (ATR-FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR est une technique d'analyse qui permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse. Elle consiste à soumettre l'échantillon sous analyse à un rayonnement électromagnétique dont le nombre d'onde est compris généralement entre $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Ce rayonnement électromagnétique qui interagit avec la molécule étudiée est à l'origine de vibrations moléculaires qui peuvent être divisées en deux modes : le mode de déformation et le mode d'élongation. L'absorption de l'énergie des radiations émises par les molécules se fait à certaines fréquences caractéristiques, donnant lieu à un spectre de bandes dans lequel chaque bande correspond à la vibration d'une liaison chimique donnée ou d'une fonction. Un spectromètre à transformée de Fourier fonctionne selon le principe schématisé dans la Figure 11.

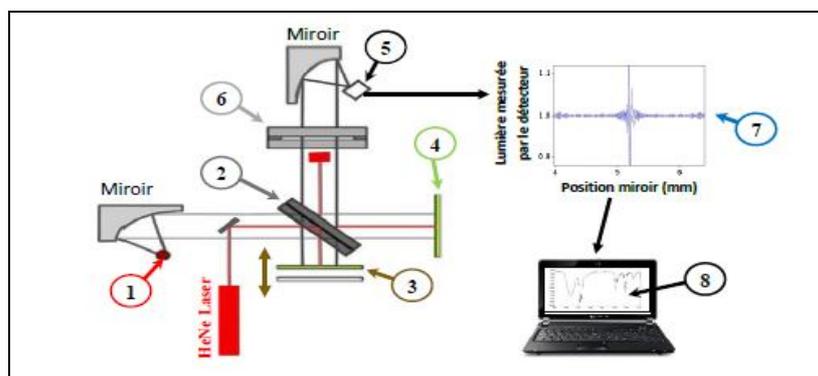


Figure 11: Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Coates, 2000). (1) Source, (2) Lame séparatrice, (3) Miroir mobile, (4) Miroir fixe, (5) Faisceau, (6) Echantillon, (7) Interférogramme, (8) Spectre infrarouge

Le principe des dispositifs de la réflexion totale atténuée, communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection) est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre un cristal d'indice de réfraction élevé et l'échantillon (Keirsse, 2003).

Dans notre étude l'analyse ATR-FTIR a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS10 Thermo Scientific équipé d'un petit cristal de diamant (Figure 12). Un détecteur DTGS KBr a été utilisé et l'angle d'incidence du faisceau était 45° . Tous les spectres ont été collectés avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , 64 balayages ont été accumulés pour chaque analyse.



Figure 12: Spectromètre Nicolet iS10 Thermo Scientific

Analyse BET

L'isotherme d'adsorption définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression p . L'équation $V: f(p/p_0)$, est obtenue dans un premier temps en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbées (V) pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par p/p_0 (p étant la pression d'équilibre et p_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée). Après avoir atteint la saturation ($p/p_0 : 1$), on peut obtenir l'isotherme de désorption en déterminant les quantités de gaz restant adsorbées sur le solide pour les valeurs de pressions relatives décroissantes (Kania, 2010). Dans la plupart des cas, le gaz utilisé est l'azote à 77 K.

La surface spécifique appelée également aire massique, représente la surface totale par unité de masse d'un solide. Elle est souvent déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) (Brunauer et al., 1938) selon la relation:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_M \cdot m} \quad (2)$$

V_m : volume à la monocouche (cm^3), N : nombre d'Avogadro, σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2), V_M : volume molaire du gaz adsorbé ($22400cm^3 \cdot mol^{-1}$), m : masse de l'échantillon analysé (g).

Le volume à la monocouche est déterminé à partir de la relation:

$$\frac{p}{(p-p_0)V} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (3)$$

C : Constante B.E.T (traduit l'énergie d'adsorption de la première couche sur le solide),
 V : volume adsorbé, V_m : volume à la monocouche.

Dans notre étude, l'analyse BET a été réalisée à l'aide d'un appareil de type ASAP 2020, Micromeritics (Figure 12). Les surfaces spécifiques ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N_2 à $77^\circ C$. La distribution des tailles des pores a été étudiée en appliquant le modèle NLDFT (Théorie de la densité fonctionnelle non locale) sur l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K et celle du dioxyde de carbone à 273 K.



Figure 13: Micromeritics, ASAP 2020

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermo-gravimétrique consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température.

Dans notre étude, l'analyse thermique a été réalisée en utilisant un appareil Setaram Labsys TG (Figure 14), de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffage de 20 °C.min⁻¹ sous air d'azote.

Les solides sont placés dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouvent dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.



Figure 14: Setaram Labsys TG

Caractérisation physico-chimique

Mesure de pH et de la conductivité électrique

Le pH et la conductivité électrique du charbon actif utilisé ont été mesurés dans des suspensions formées avec l'eau distillée, sous agitation magnétique durant 60 minutes dans un rapport 1/5.

Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode représente la quantité en milligrammes d'iode adsorbée par un gramme de charbon actif. Il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (Cooney, 1998).

Détermination du pH de point de charge zero (pH_{pzc})

Le pH_{PZC} correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface d'un solide est nulle.

Dans notre étude, nous avons déterminé le point de charge zéro (pH_{pzc}) des solides utilisés en utilisant la méthode d'équilibre drift; qui consiste à suivre l'évolution du pH des suspensions des solides préparées dans une solution de NaCl (0,01 M) à différents pH (2-12). Les suspensions ont été maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final a été alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du pH_{initial} intercepte la ligne pH_{final} = pH_{initial}.

Analyse des fonctions de surface

Les groupes fonctionnels de surface du charbon actif commercial utilisé et des composites CAC/Fe préparés ont été évalués en utilisant la méthode décrite par Boehm, (1994). Les fonctions acides sont neutralisées par un excès de bases de force croissante respectivement: l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO₃), le carbonate de sodium (Na₂CO₃) et la soude (NaOH) avec un temps de contact de 48 heures.

Les fonctions basiques sont neutralisées par un excès d'HCl pour un même temps de contact. L'excès de base ou d'acide est neutralisé par HCl ou NaOH respectivement.

Les teneurs des fonctions acides sont obtenues comme suit :

La quantité de l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO₃) consommée correspond à la réaction de salification des groupements d'acides carboxyliques (R-COOH).

La différence de salification entre Na₂CO₃ et NaHCO₃ correspond à la concentration de la fonction lactone (R-OCO).

La différence de salification entre NaOH et Na₂CO₃ correspond à la concentration de la fonction phénol (Ar-OH).

I.2.4 Essais d'élimination des ions Cr(VI)

1.2.4.1 Essais en batch

Les essais de fixation ont été effectués en batch. Les pH des suspensions formées ont été ajustés en utilisant des solutions de HCl et de NaOH. Les effets du pH, du temps de contact et de la concentration initiale des ions Cr (VI) ont été étudiés en absence et en présence des ions compétiteurs en utilisant une eau de robinet dont les caractéristiques physico-chimique sont résumées dans le Tableau 4. L'effet de la

température a été évalué à pH fixe. Les ions Cr(VI) ont été dosés dans les surnageants récupérés par centrifugation (centrifugeuse Hettich UNIVERSAL) et filtration à l'aide de micros filtre 0,45 μm .

Tableau 4: Caractérisation physico-chimique de l'eau de robinet utilisée

Paramètre	Concentration
pH	7,36 \pm 0,05
Conductivité électrique (us/cm)	1163 \pm 29,52
TAC (°F)	12,07 \pm 0,12
Cl ⁻ (mg/L)	143,5 \pm 1,73
Dureté (°F)	36,9 \pm 0,54
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	140,15 \pm 39,94
NO ₃ ⁻ (mg/L)	7,86 \pm 1,94

1.2.4.2 Essais en colonne

L'élimination des ions Cr(VI) par les composites (CAC/Fe) préparées a été aussi réalisée en mode dynamique, le dispositif expérimental utilisé est constitué d'une burette en verre de 1cm de diamètre et de capacité 10ml. Le composite constitue un lit filtrant retenu par du coton. L'efficacité des composites a été évaluée en fonction du volume du lit et du temps.

I.2.5 Dosage des ions Cr(VI)

Nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible, en se basant sur la loi de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (4)$$

A: Absorbance, ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ou $cm^2 \cdot mol^{-1}$), *l*: Trajet optique (cm), *C*: Concentration de la substance dans la solution (mol/L).

Nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau type SHIMADZU 1650 PC (Figure 15).

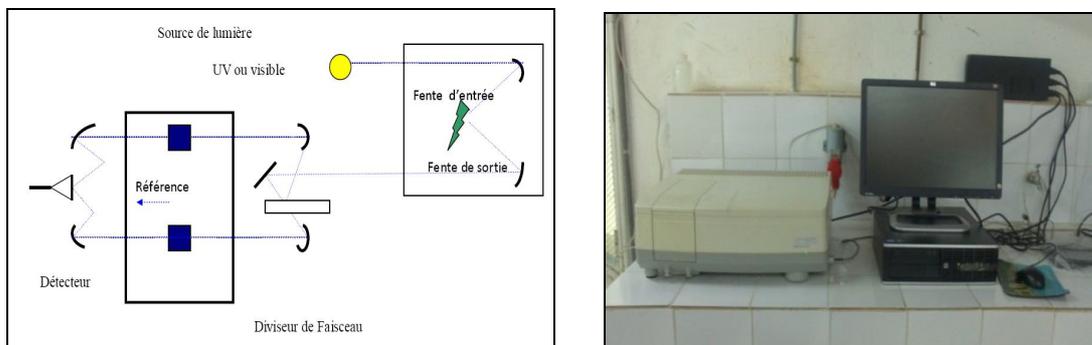


Figure 15: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau et photo du spectrophotomètre SHIMADZU 1650 PC

Les ions Cr(VI) ont été dosés par la méthode au diphénylcarbazine. Dans cette méthode, le chrome hexavalent réagit avec la diphénylcarbazine en solution légèrement acide, pour donner une coloration rouge violet susceptible d'un dosage par spectrométrie d'absorption moléculaire à 540nm.

I.3 Résultats et discussions

I.3.1 Elimination des ions Cr(VI) par adsorption sur le charbon actif

I.3.1.1 Caractérisation du charbon actif

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction du charbon actif utilisé (Figure 16) montre sa nature amorphe. Il est caractérisé par la présence des deux larges bandes observées dans plusieurs études (Shang et al., 2015, Gottipati et Mishra, 2010).

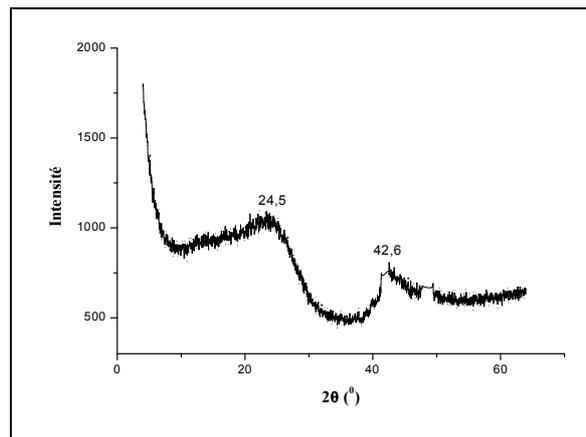


Figure 16: Spectre de diffraction X du Charbon actif commercial utilisé

Analyse infrarouge ATR-FTIR

L'infrarouge est une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des charbons actifs car elle permet d'observer les fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, l'interprétation des spectres reste difficile en raison de la nature du corps noir du charbon (Crini, Badot, 2007).

Les bandes d'absorption observées dans le spectre ATR-FTIR du charbon actif utilisé (Figure 17) montrent la présence des vibrations d'étirement des OH dans les groupes phénoliques dans le domaine $2500-3620\text{ cm}^{-1}$ (Biniak et al., 1997). La bande à 1538 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement du groupement aromatique C=C (Zhang et al., 2007). La bande large observée au nombre d'onde entre 1620 cm^{-1} et 2110 cm^{-1} est en relation avec la présence des groupements carbonyles tels que les cétones, les aldéhydes, les lactone et les groupements carboxyliques (Anisuzzaman et al., 2015). Celle observée à 1018 cm^{-1} est due à l'élongation de C-O dans les éthers et les esters (Boehm, 2002). La bande observée à 750 cm^{-1} est due à la vibration de déformation hors plan des groupes C-H dans les structures aromatiques (Moreno-Castilla et al., 2000). La

faible bande observé à 665 cm^{-1} peut être attribuée au pliage des vibrations O-C-O des carboxyles (Baikousi et al., 2012).

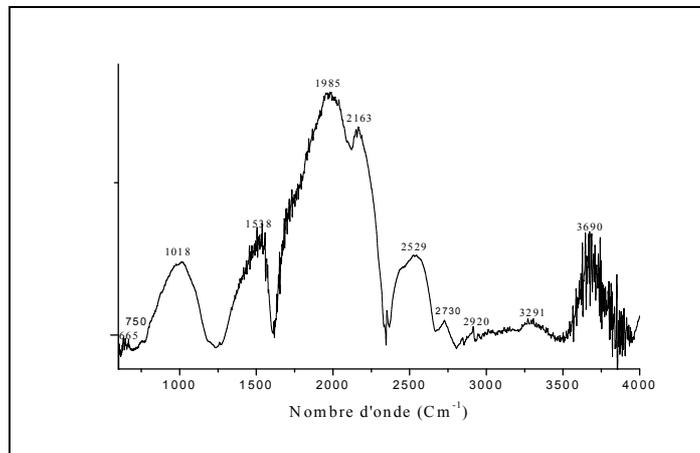


Figure 17: Spectre ATR-FTIR du charbon actif commercial utilisé

Analyse BET

Selon la classification IUPAC (Figure 19), les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 du charbon actif utilisé présente une combinaison d'isothermes de type I et de type II (Figure 18). Ce comportement d'adsorption présente une combinaison de structure microporeuse-mésoporeuse. Ce type d'isotherme atteint une valeur limite représentée par un plateau (Arash et al., 2011) avec la formation d'une hystérésis H4 qui présente des branches parallèles à l'axe de pression (Figure 20) (Gottipati et Mishra, 2012). C'est le cas pour d'autres charbons actifs commerciaux (Khezami et capart, 2005).

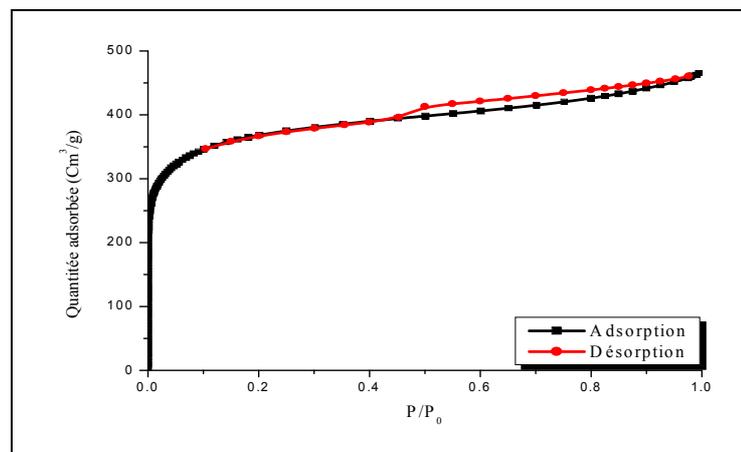


Figure 18: Isothermes d'adsorption – désorption de N_2 par le charbon actif utilisé

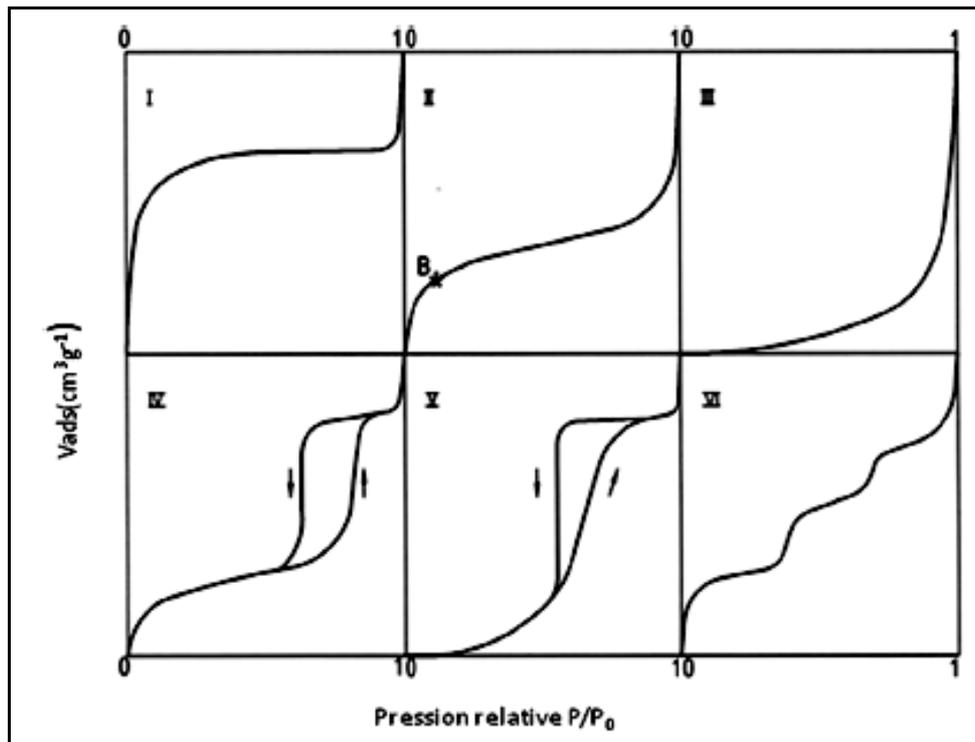


Figure 19: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (Brunauer et al., 1938)

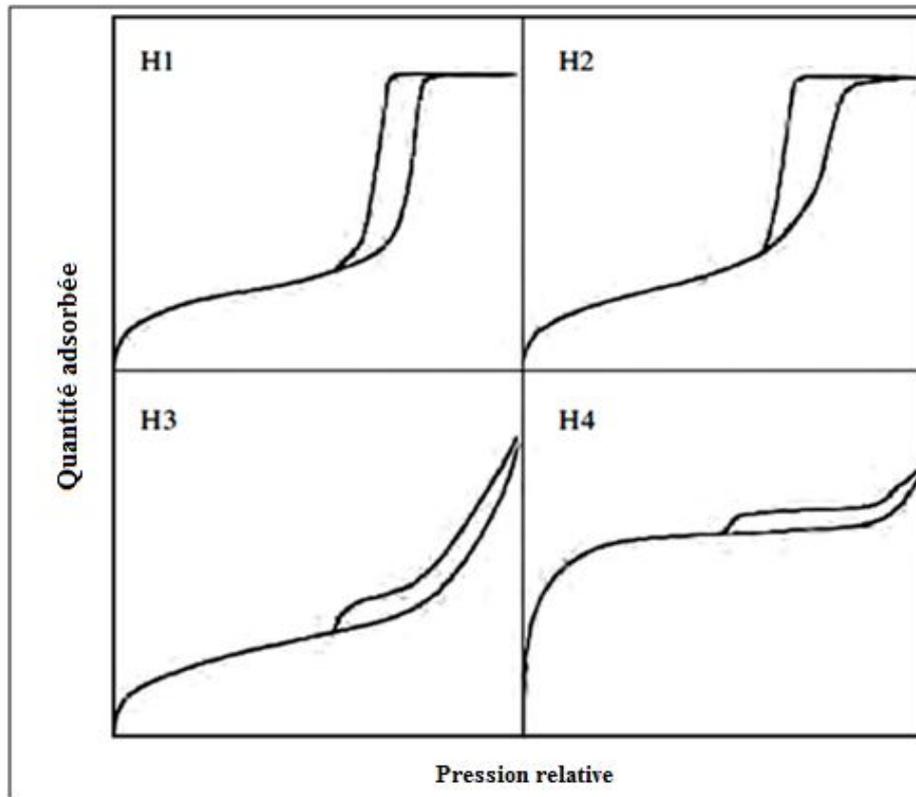


Figure 20: Classification des boucles d'hystérésis d'adsorption-désorption (Sing et al., 1985)

Le charbon actif utilisé dans la présente étude est caractérisé par une surface spécifique élevée ($1372\text{m}^2/\text{g}$) supérieure à celles rapportées dans la littérature pour certains charbons actifs commerciaux (Tableau 5).

Tableau 5: Valeurs de la surface spécifique des charbons actifs commerciaux dans la littérature.

Surface spécifique (m^2/g)	Référence
770,4	Zhao et al., 2005
873	Liu et al., 2007
1040	Tang et al., 2014

La distribution des pores (Tableau 6), montre la prédominance des micropores qui se répartissent en ultramicropores et supermicropores. Le volume mésoporeux occupe seulement 21,11% du volume poreux total. Les charbons actifs non graphités sont durs et présentent une structure microporeuse bien développée grâce à la formation d'une forte réticulation entre les éléments cristallins aléatoires voisins. Alors que la graphitisation des charbons présente une faible réticulation et une structure poreuse moins développée (Bansal et al., 1988).

Tableau 6: Distribution de la taille des pores du charbon actif utilisé

V_{micro} $\phi < 2\text{nm}$ (%)	$V_{\text{més}}$ $2 < \phi < 50\text{nm}$ (%)	$V_{\text{ultramicro}}$ $\phi < 0,7\text{nm}$ (%)	$V_{\text{supermicro}}$ $0,7 < \phi < 2\text{nm}$ (%)
78,89	21,11	40,14	59,86

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une perte de masse de 5% est enregistrée à température inférieure à 130°C (Figure 21); elle correspond à l'eau physisorbée. A température plus élevée, la perte de masse est liée à la décomposition des groupes oxygénés de surface (Toledo et al., 2003); qui se décomposent dans les matériaux de carbone à différentes températures en libérant CO et CO_2 (Figure 22).

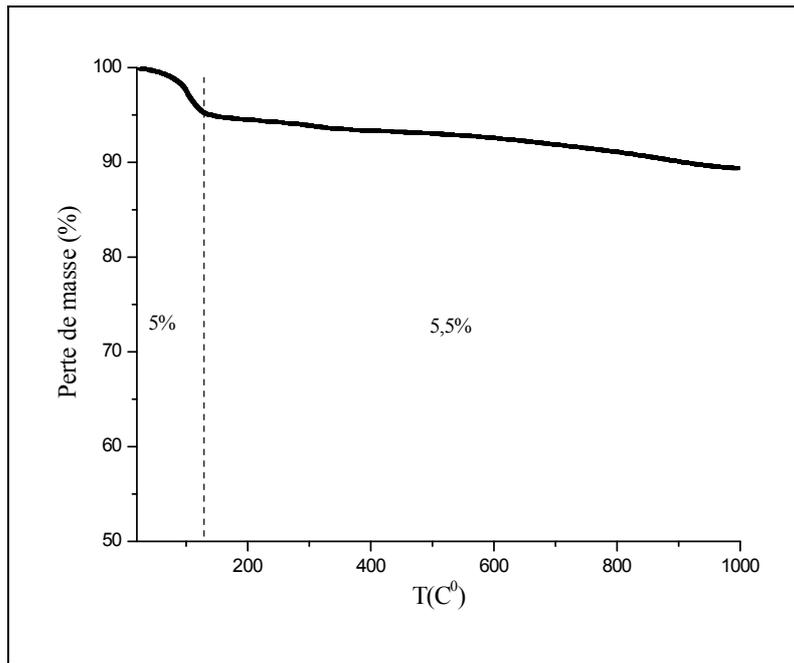


Figure 21: Spectre ATG du Charbon actif commercial utilisé

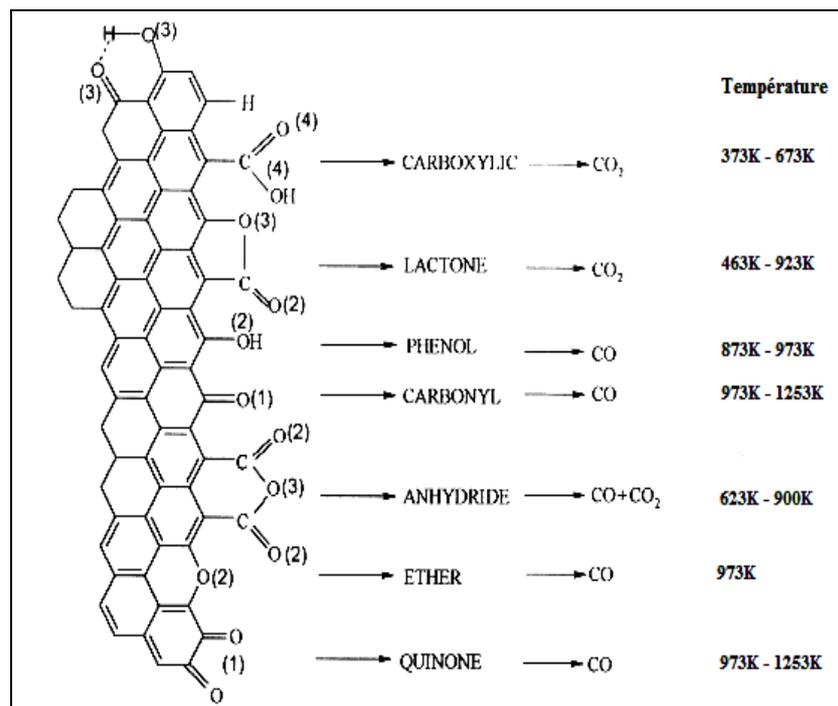


Figure 22: Groupes de surface des charbons actifs et leurs températures de décomposition (déterminés par thermodésorption programmée sous atmosphère inerte)

(Figueiredo et al., 1999)

Caractéristiques physico-chimique et fonctions de surface

Le charbon actif utilisé dans cette étude est caractérisé par un pH légèrement acide et une conductivité électrique élevée. Son indice d'iode dépasse 1000mg/g (Tableau 7).

Selon les titrages de Boehm, la teneur des fonctions basiques est supérieure à celle des fonctions acides (Tableau 7).

Tableau 7: Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif utilisé

pH	Conductivité électrique ($\mu\text{s/cm}$)	ID (mg/g)	Fonctions basiques (meq/g)	Fonctions acides (meq/g)
6,71	629	1148,4	1,7	1,46

Le pH_{pzc} mesuré est de 7,4 (Figure 23). Il est comparable à ceux des charbons commerciaux donnés dans la littérature (Tableau 8).

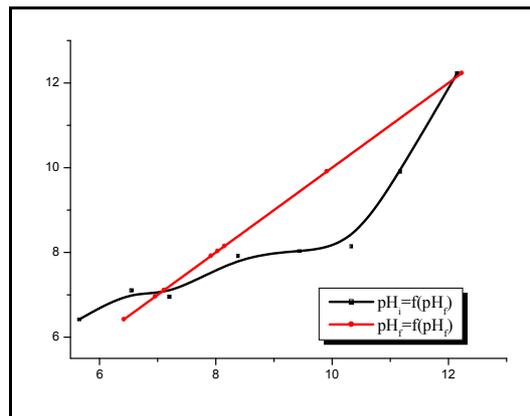


Figure 23: pH_{pzc} du charbon actif commercial (CAC) utilisé

Tableau.8 Valeurs de pH_{PZC} des charbons actifs commerciaux dans la littérature

pH_{pzc}	Référence
7	Ekpete Oand Horsfall, 2011
6,6	Rajeshwar et al., 2012
9	Al-Degs et al., 2007
8,8-6	Valde's et al., 2002
7,91	Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo, 2002
7,89	
6,83	
6,85	
7,41	Cette étude

I.3.1.2 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Effet du pH

Les résultats de l'effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur le charbon actif utilisé (Figure 24) indiquent que le taux d'adsorption augmente avec la diminution du pH. L'élimination maximale (100%) est enregistrée à $\text{pH} < 5$. Ce qui est en bon accord avec les résultats présentés par Fang et al., (2007). Ce domaine de pH est plus large que ceux enregistrés pour d'autres charbons actifs commerciaux (CZ-105, CZ-130, CK-22, CK-26, FS-100) qui ont montré une élimination maximale des ions Cr(VI) seulement à $\text{pH}: 3$ (Hu et al., 2003).

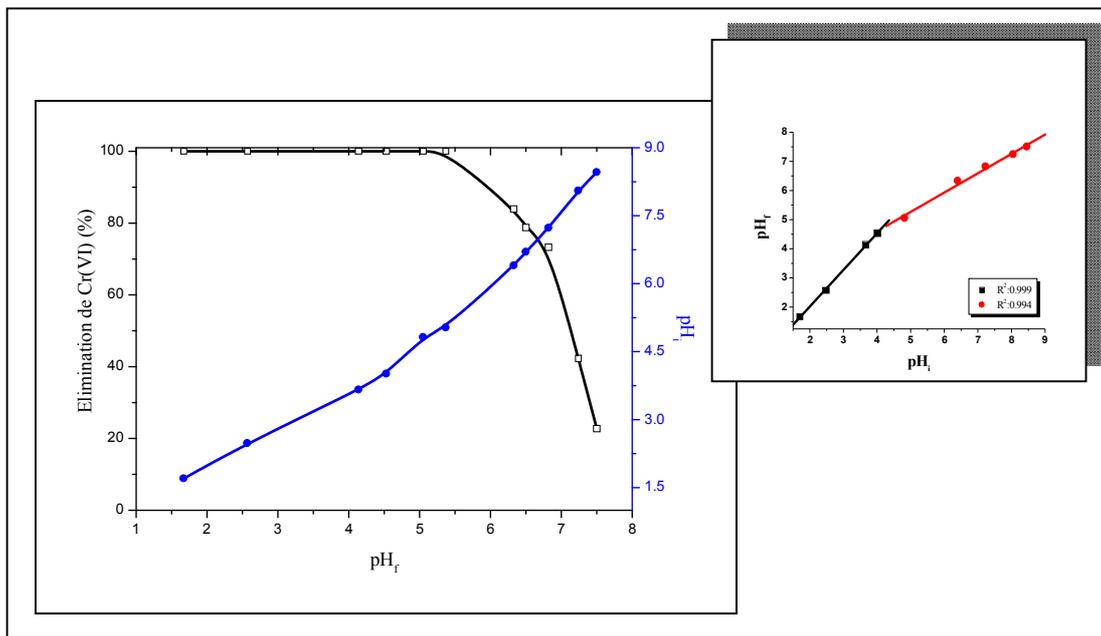


Figure 24: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs ($C_{\text{Cr(VI)}}$: 12mg/L; dose de charbon actif: 2g/L; t: 1h)

A des valeurs de pH inférieures à 7,4 (pH_{pzc}), la surface des particules du charbon est chargée positivement. A pH acide, les groupements fonctionnels tapissant la surface du charbon actif, subissent une protonation forte qui donne au matériau une charge positive globale. Quand le pH augmente, la surface devient de moins en moins protonée, entraînant une répulsion entre les espèces anioniques de Cr(VI) et la surface du charbon actif. A pH basique, l'adsorption diminue aussi par l'effet de compétition des ions hydroxyles (OH).

En solution aqueuse, le Cr (VI) existe sous différents formes ioniques, dépendant à la fois de sa concentration totale et du pH. Cinq formes principales peuvent exister selon les équilibres (Zhu et al., 2009):



Le diagramme de répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à faible concentration (Figure 25) montre la prédominance des ions HCrO_4^- , CrO_4^{2-} dans le domaine de pH étudié.

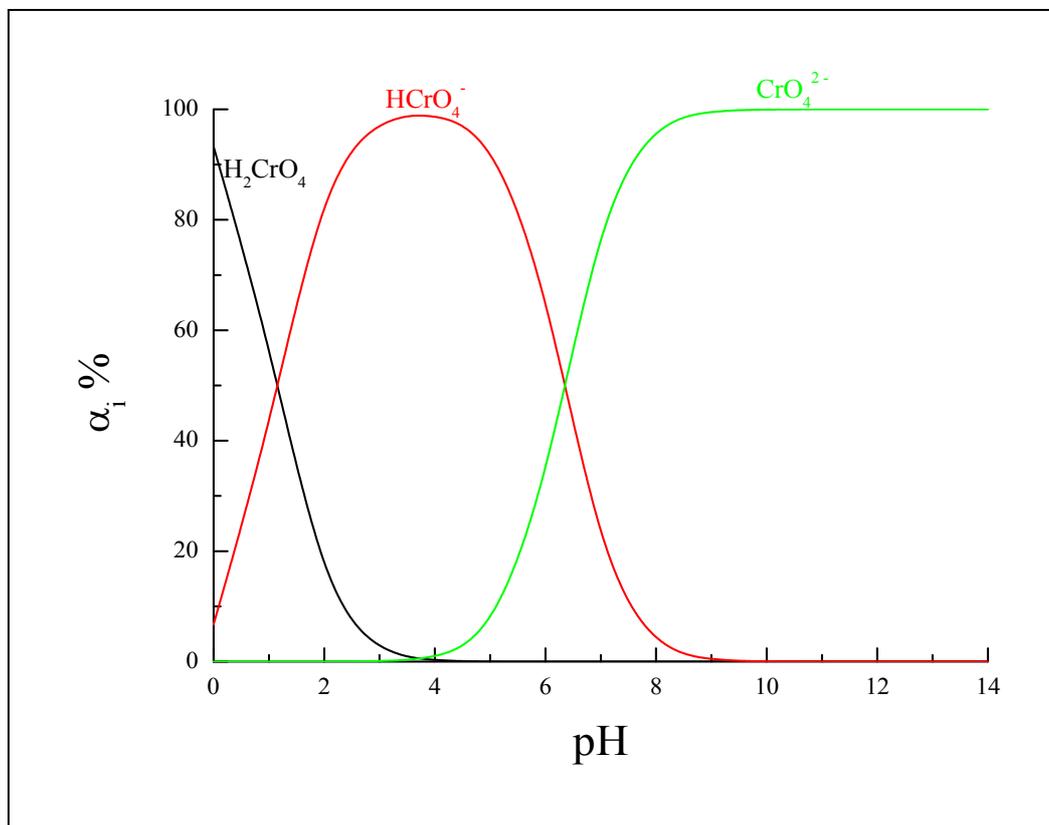


Figure 25: Diagramme de spéciation de Cr(VI) à faible concentration

A $\text{pH} < 6$, la forme dominante est HCrO_4^- , alors qu'à $\text{pH} > 6$ on retrouve l'espèce CrO_4^{2-} . Ce qui implique que le chrome est préférentiellement fixé sous forme HCrO_4^- .

La comparaison du pH d'équilibre au pH initial (Figure 24) montre une évolution qui dépend des domaines de pH. Deux domaines de linéarité sont observés. A $\text{pH} < 5$, le pH augmente selon l'équation $\text{pH}_f: -0,49 + 1,26\text{pH}_i$. Ce qui peut être en relation avec le déplacement de l'équilibre de déprotonation de l'ion HCrO_4^- .

Park et al., (1999) et Liu et al., (2007) ont aussi remarqué que le pH d'équilibre augmente après adsorption des ions Cr(VI) par une fibre de charbon actif. Une diminution du pH d'équilibre est enregistrée lorsque le pH initial augmente au-delà de $pH_i:5$ selon l'équation $pH_f:1,95+0,66pH_i$. Gottipati et Mishra, (2012) expliquent la diminution du pH lors de l'adsorption du Cr (VI) sur le charbon actif par la libération des protons.

L'évolution de l'élimination des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs en fonction du pH (Figure 26) est comparable à celle enregistrée en absence des ions compétiteurs, avec une légère diminution du taux de fixation. Ce qui montre que les ions présents dans l'eau de robinet (Tableau 4) n'ont pas un effet compétiteur important avec les ions chromate. A $pH < 6$, une augmentation du pH d'équilibre est observée avec une évolution qui suit la relation $pH_f: 0,41+0,84pH_i$.

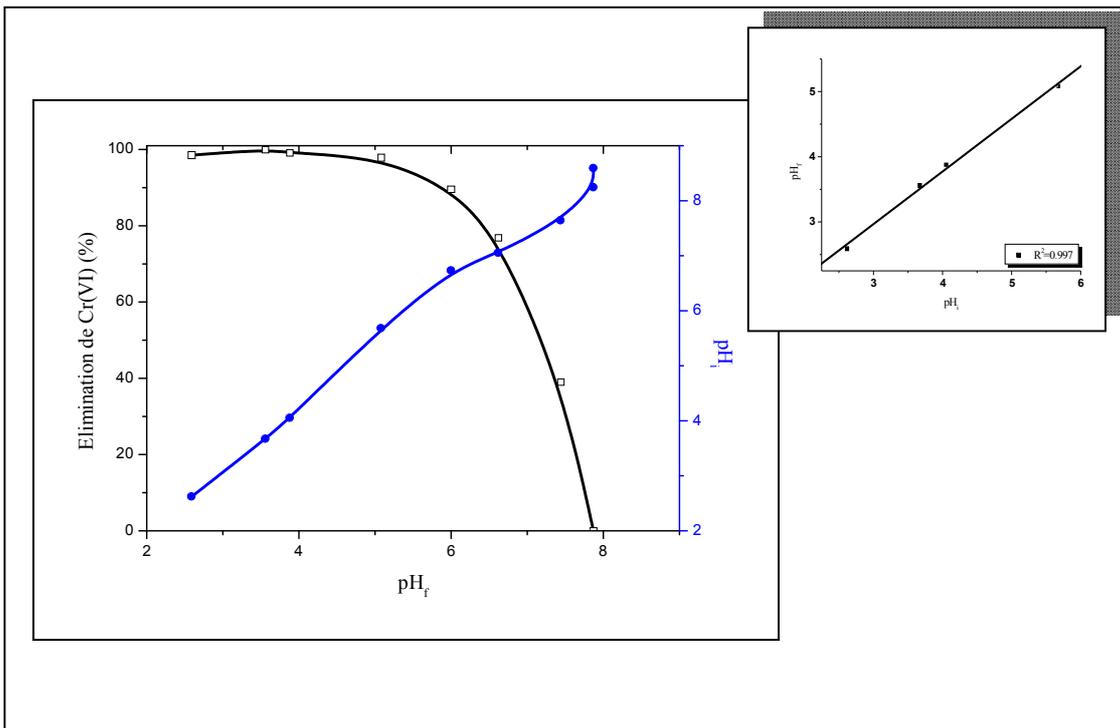


Figure 26: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; t: 60 min; dose de charbon actif: 2g/L)

Etude cinétique

La cinétique d'élimination des ions Cr(VI) est caractérisée par deux étapes; une première rapide suivie d'une deuxième lente (Figure 27). Le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation du pH. A pH 7, aucun équilibre n'est enregistré après 120min de contact.

Pour l'interprétation mathématique de l'évolution du taux d'adsorption des adsorbants solides dans des solutions liquides en fonction du temps, plusieurs équations sont utilisées. Les plus courantes sont les équations du pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et Elovich:

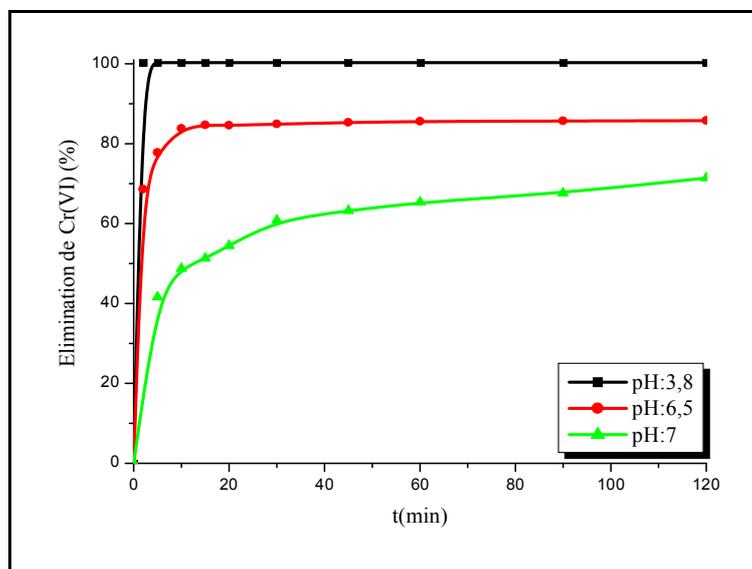


Figure 27: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12 mg/L; dose de charbon actif: 2g/L)

Le modèle pseudo premier ordre est le plus ancien des modèles cinétiques, et a été proposé par Lagergren en (1898). L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer l'adsorption comme limitée par la formation d'une liaison entre soluté et site actif et que l'adsorption est réversible. La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La formule mathématique qui régit la cinétique dans ce cas peut être décrite par la relation:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

$q(t)$: quantité de soluté adsorbée au temps t , q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre, k_1 : constante cinétique.

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation est montrée dans la Figure 28. Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo premier ordre ne paraît pas applicable.

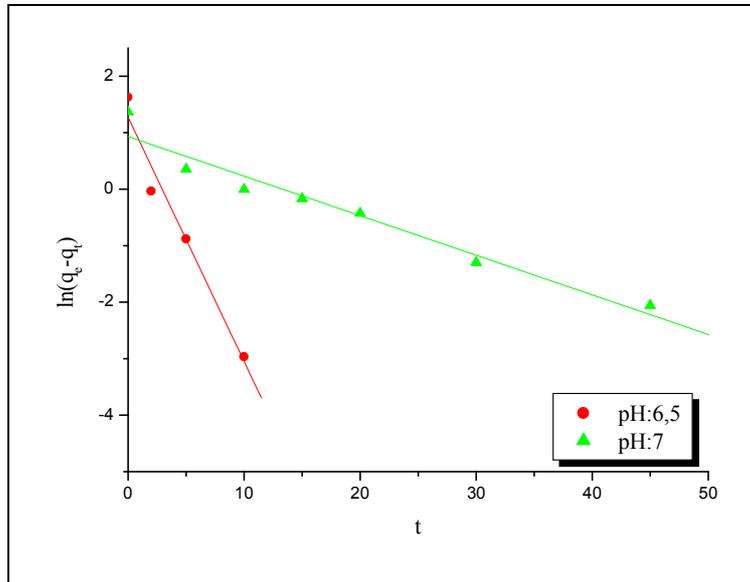


Figure 28: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

Dans le modèle pseudo deuxième ordre (Ho et McKay, 1998) la vitesse de la réaction est directement proportionnelle au nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. Il suppose par ailleurs, une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle peut être décrit par la relation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

k_2 : constante cinétique.

La représentation des données expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) en utilisant cette équation est montrée dans la Figure 29. La quasi parfaite linéarité entre t/q_t et t à différents pH indique que ce modèle est bien vérifié.

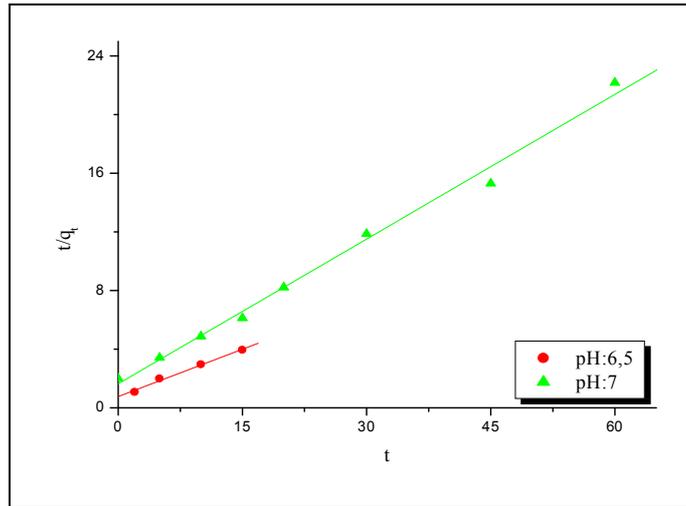


Figure 29: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

Le modèle cinétique d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée, mais il ne donne aucun mécanisme d'interaction précis adsorbant-adsorbé. Il peut être exprimé par la relation:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\alpha \cdot \beta} \ln(t) \quad (7)$$

α : taux d'adsorption initial (mg/g min), β : constante reliée à la surface extérieure et l'énergie d'activation de chimisorption (g/mg).

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation (Figure 30), montre l'adéquation de ce modèle pour décrire la rétention des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé.

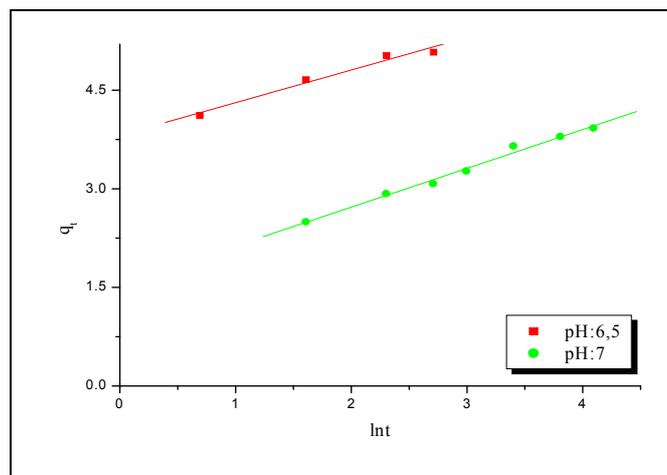


Figure 30: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

Le transfert du soluté est caractérisé aussi par le transport à la surface extérieure de l'adsorbant et/ou le transport dans ses pores. Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire ce processus.

Dans le modèle de diffusion intra particulaire proposé par Weber et Morris (1963), le soluté est supposé migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Il est représenté par la relation:

$$q_t = K_{d1} t^{1/2} + C \quad (8)$$

K_{d1} : constante de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$), C : paramètre de l'équation de Weber et Morris (mg.g^{-1}).

D'après Renault et al., (2008), C donne aussi une information sur l'épaisseur de la couche limite autour du grain d'adsorbant; plus sa valeur est importante plus l'épaisseur de la couche limite est large.

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation (Figure 31) montre qu'il n'y a pas de linéarité continue. Les valeurs du paramètre C sont différentes de zéro impliquant que le phénomène est plus complexe et que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle l'adsorption.

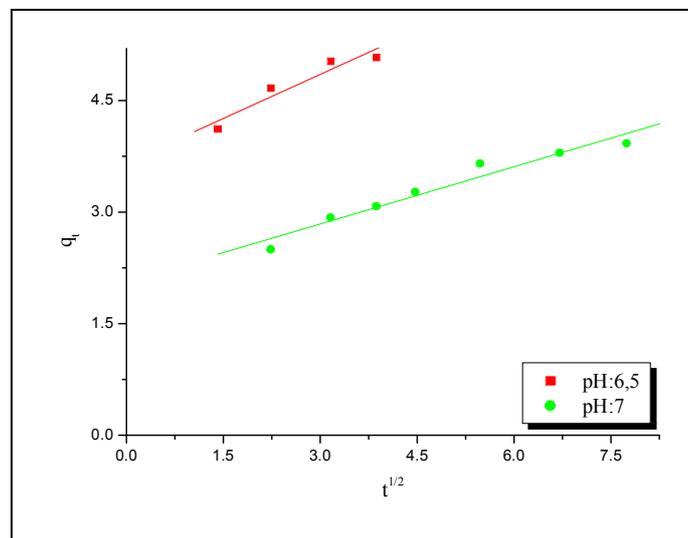


Figure 31: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

L'équation du modèle de transfert de masse par film de diffusion présenté par Boyd et al., (1947) est sous la forme:

$$\ln(1 - F) = -K_{d2}t + C \quad (9)$$

F : fraction partielle à l'équilibre ($F = (q_t/q_e)$), k_{d2} : constante de diffusion.

Les données cinétiques obtenues à partir de cette équation et illustrées dans la Figure 32, montrent que la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé ne peut être décrite par ce modèle.

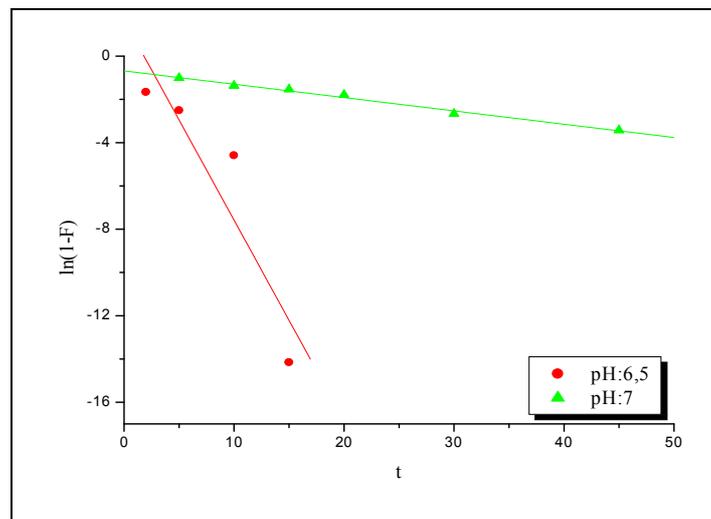


Figure 32: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

Le Tableau 9 résume les valeurs des paramètres cinétiques des différents modèles appliqués. Les valeurs de q_e calculées par l'équation du pseudo premier ordre ne sont pas appropriées pour illustrer la relation cinétique pour l'élimination des ions Cr (VI) par le charbon actif. Cependant, celles calculées par l'équation du pseudo deuxième ordre sont plus proches des données expérimentales.

Selon les valeurs des coefficients de corrélation, la cinétique de l'élimination des ions Cr(VI) à pH: 6,5 suit les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo deuxième ordre > Elovich > pseudo premier ordre > diffusion intraparticulaire > film de diffusion. Ce qui indique que le processus de fixation est plutôt chimique. La cinétique de l'élimination des ions Cr(VI) par d'autres charbons actifs a été aussi décrite par le modèle cinétique pseudo deuxième ordre (Alfa-Sika et al., 2010 ; Nagashanmugam et Srinivasan. 2011).

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'étape de limitation de vitesse est une adsorption chimique (Ho et McKay, 1999; Qiu et al., 2009).

Selon les constantes de diffusion calculées, la vitesse du transfert des ions Cr(VI) diminue avec l'augmentation du pH.

Tableau 9: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en absence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	pH	
		6,5	7
Pseudo premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,432	0,070
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	3,571	2,537
	R^2	0,984	0,976
Pseudo deuxième order	$k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,060	0,066
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	4,646	3,038
	R^2	0,995	0,996
Elovich	$\alpha (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$1,07 \times 10^3$	8,04
	$\beta (\text{g.mg}^{-1})$	2,01	1,69
	R^2	0,986	0,994
Diffusion intraparticulaire	$k_{d1}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	0,395	0,256
	C	3,66	2,07
	R^2	0,955	0,976
Film de diffusion	K (min^{-1})	0,926	0,061
	R^2	0,920	0,994

En présence des ions compétiteurs, le taux d'adsorption des ions Cr(VI) par le charbon actif utilisé (Figure 33) augmente rapidement durant les 10 premières minutes à pH 3,5 et 6,2. A pH: 7,5 l'équilibre s'établie après 60min de contact. A l'équilibre, l'élimination diminue de 60% quand le pH augmente de 3,5 à 7,5.

Les répartitions des données expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs (Figures 34-38) montrent que les modèles d'Elovich et de la diffusion intraparticulaire ne peuvent pas être exploités. En plus du modèle du pseudo deuxième ordre, le modèle du film de diffusion peut décrire la cinétique. Ce qui montre que la présence des ions compétiteurs empêche la diffusion des ions Cr(VI) de la solution vers le charbon.

Les constantes de vitesse calculées (Tableau 10), sont inférieures à celle enregistrées dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) seuls. Ce qui confirme que la présence des ions n'implique pas seulement un effet de compétition mais aussi un ralentissement du processus d'adsorption des ions Cr(VI).

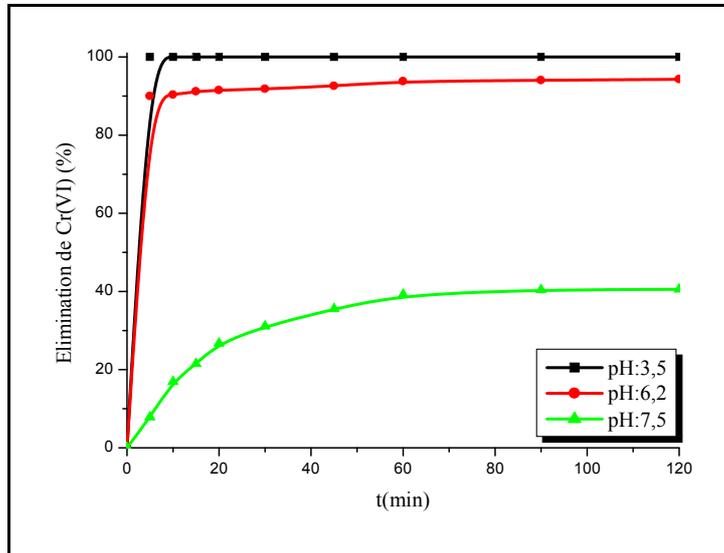


Figure 33: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12 mg/L; dose de charbon actif: 2g/L)

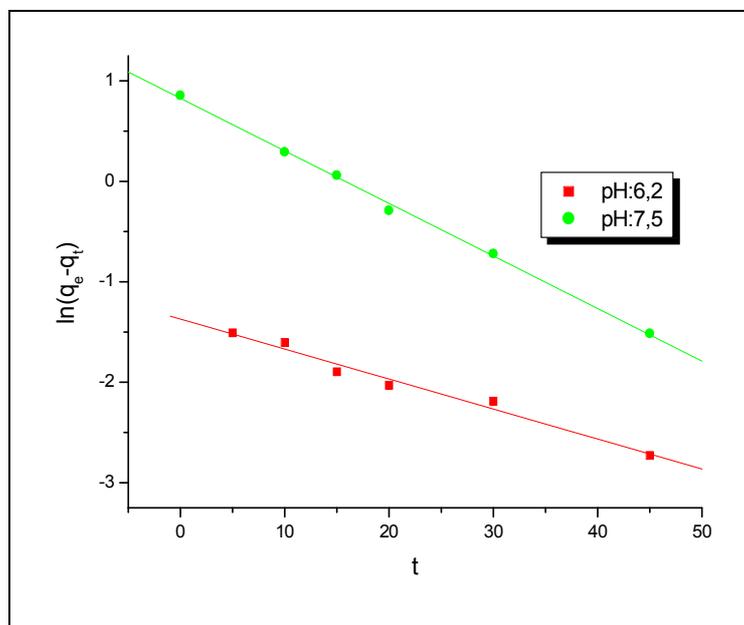


Figure 34: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

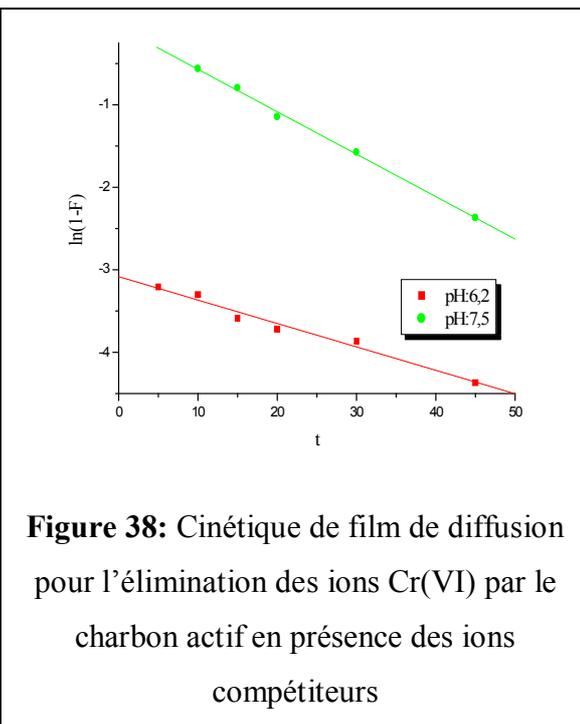
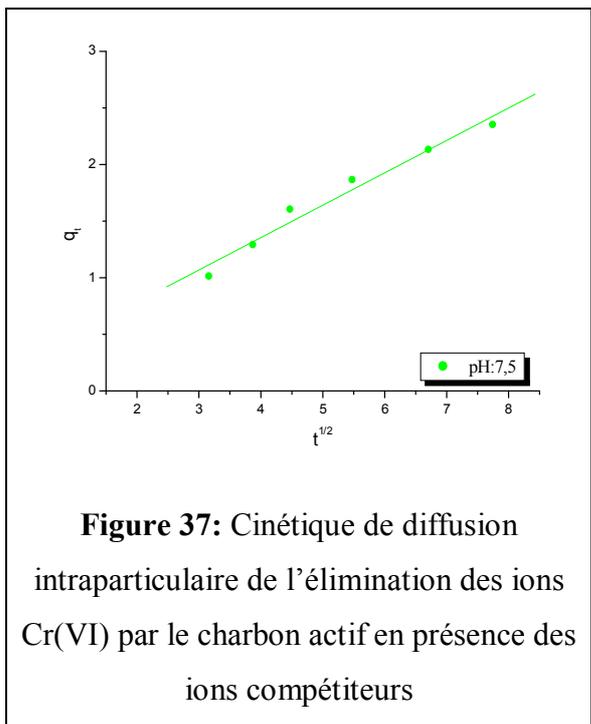
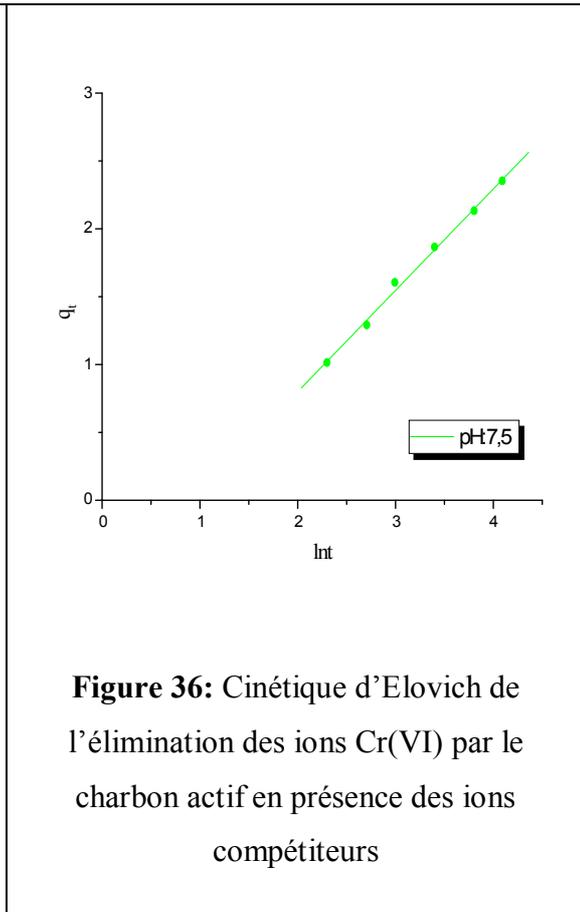
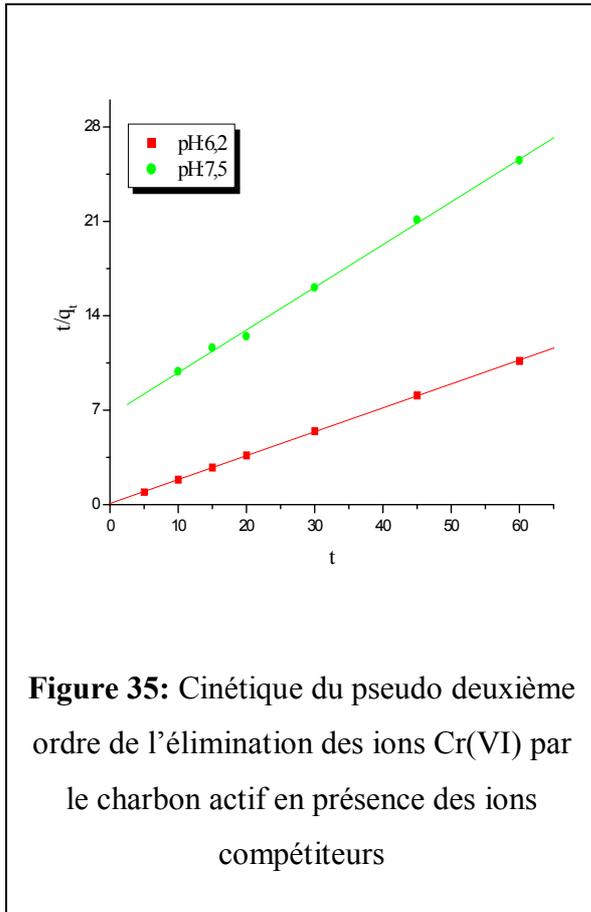


Tableau 10: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif en présence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	pH	
		6,2	7.5
Pseudo premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,029	0,052
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	0,250	2,285
	R^2	0,989	0,998
Pseudo deuxième ordre	$k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,387	0,015
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	5,639	3,16
	R^2	0,999	0,998
Elovich	$\alpha (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	-	0,29
	$\beta (\text{g.mg}^{-1})$	-	1,34
	R^2	-	0,997
Diffusion intraparticulaire	$k_{d1}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	-	0,286
	C	-	0,21
	R^2	-	0,985
Film de diffusion	K (min^{-1})	0,028	0,051
	R^2	0,988	0,998

Effet de la concentration initiale des ions Cr(VI)

L'évolution de la capacité d'adsorption (q_e) exprimée en mg de Cr(VI) par gramme de charbon actif en fonction de la concentration initiale (C_i) en Cr(VI) est illustrée dans la Figure 39. La quantité adsorbée augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration initiale des ions Cr(VI).

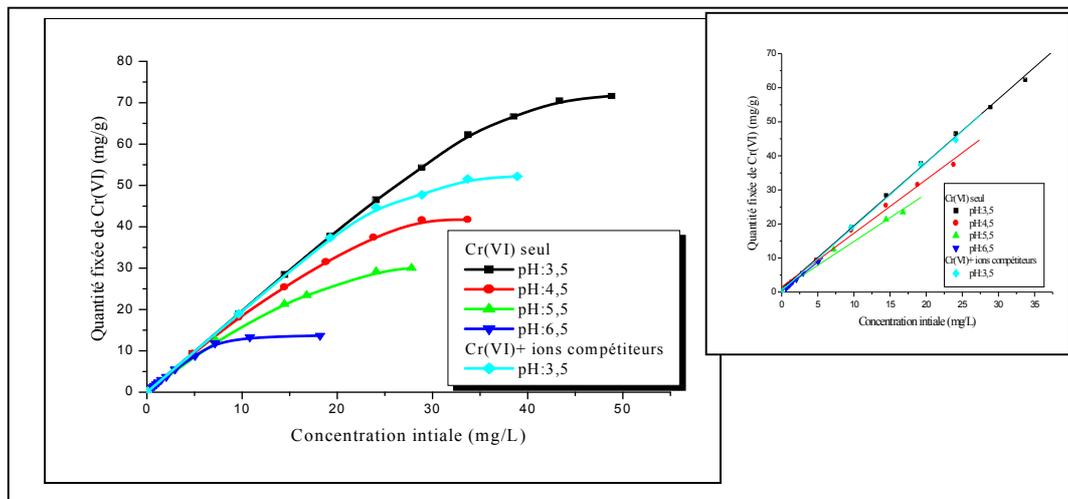


Figure 39: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif (t:1h; dose de charbon actif: 0,5g/L)

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption qui représente la variation de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre du composé adsorbé (C_e), à une température donnée. La courbe ($q_e: f(C_e)$) représente l'isotherme d'adsorption.

Les isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif à différents pH sont représentées dans la Figure 40. Dans le domaine de concentration utilisé, la capacité d'adsorption augmente avec la croissance de la concentration à l'équilibre des ions Cr(VI) jusqu'à atteindre une valeur maximale. Les isothermes obtenues à $\text{pH} > 4,5$ sont de type L (Figure 41). A $\text{pH}: 3,5$, elles sont de type H qui décrit une forte interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant et représente un cas extrême du type L avec une pente à l'origine très élevée (Crini et Badot, 2007).

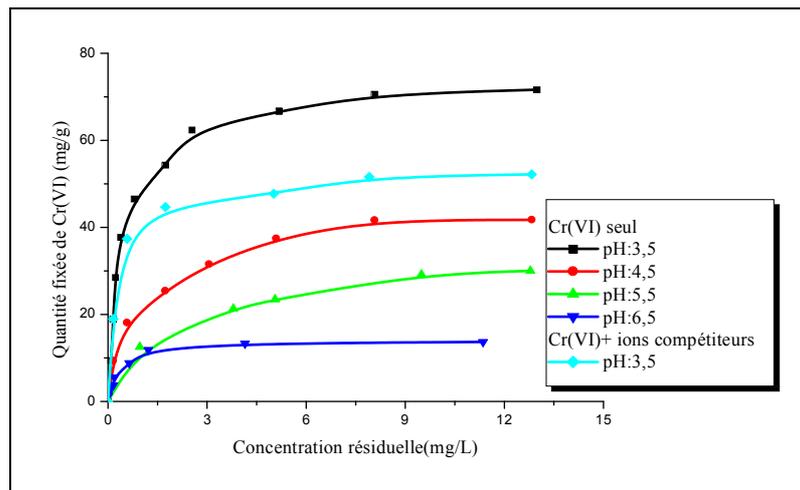


Figure 40: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif (t:1h; dose de charbon actif: 0,5g/L)

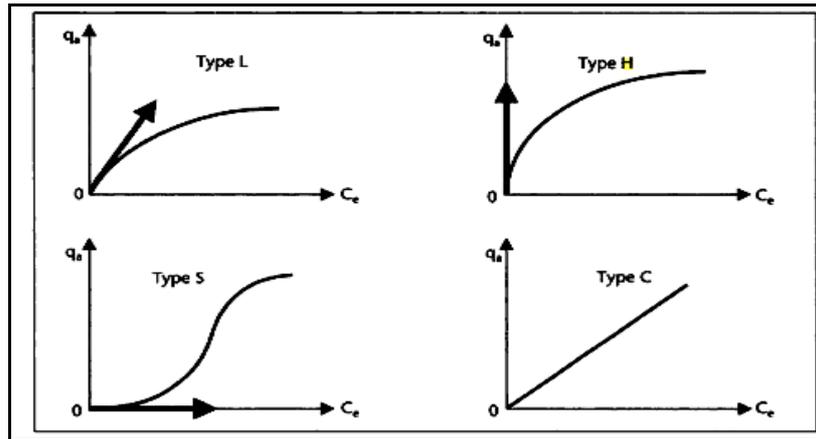


Figure 41: Les classes d'isotherme d'adsorption proposées par Giles et al., (1960) Afin d'analyser les données expérimentales de sorption à l'équilibre, les modèles des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été testés.

L'équation de Langmuir suppose que la surface solide présente un nombre fini de sites identiques qui sont énergétiquement uniformes et qu'une monocouche est formée lorsque la surface solide atteint la saturation (Langmuir, 1918). La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par l'équation:

$$q_{max} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (10)$$

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (11)$$

C_{eq} : concentration résiduelle des ions Cr (VI) dans la solution à l'équilibre (mg/L); q_e : quantité d'adsorbat adsorbé par une masse unitaire de matière adsorbant à l'équilibre ($mg g^{-1}$); K_L : constante liée à la capacité d'adsorption de Langmuir et de l'énergie d'adsorption; q_{max} : capacité maximale.

Les résultats expérimentaux de l'élimination des ions Cr(VI) à différents pH selon l'équation de Langmuir sont illustrés dans la Figure 42 qui montre une répartition linéaire.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

$R_L > 1$, indique que l'adsorption est défavorable, si $R_L = 1$ l'adsorption est dite linéaire, l'adsorption est dite favorable lorsque $0 < R_L < 1$, et un facteur de séparation nul ($R_L = 0$) indique que l'adsorption est irréversible (Bharathi et Ramesh, 2013).

Dans notre cas, les valeurs de R_L obtenues sont comprises entre 0 et 1, ce qui révèle une adsorption favorable. Des résultats similaires ont été aussi obtenus dans des études d'élimination des ions Cr(VI) par des charbons actifs commerciaux (Alfa-Sika et al., 2010, Nagashanmugam, Srinivasan, 2011).

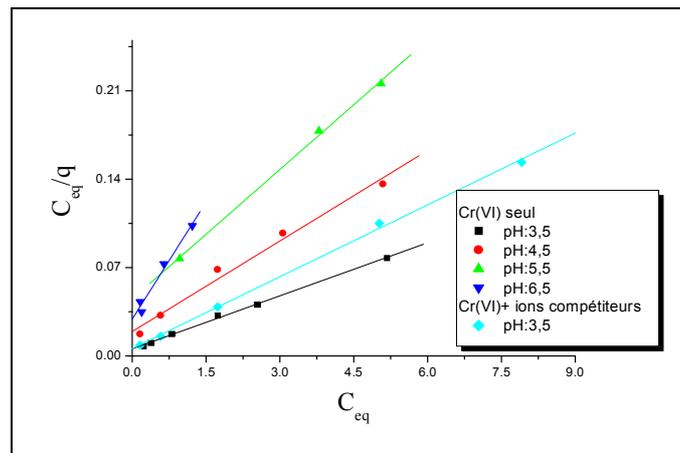


Figure 42: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

L'expression de Freundlich est une équation empirique basée sur la sorption sur une surface hétérogène qui suggère que les sites de liaison ne sont pas équivalents. Elle est aussi utilisée pour la description de l'adsorption multicouche avec une interaction entre les molécules adsorbées (Bhaumik et al., 2011). Cette isotherme est exprimée par la relation:

$$q_e = K_F C_{eq}^n \quad (13)$$

L'application de cette formulation se fait en prenant le logarithme:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_{eq} \quad (14)$$

K_F : capacité d'adsorption de l'adsorbant; $1/n$: constante empirique indiquant l'intensité d'adsorption (mg/L)

L'application de cette équation aux résultats expérimentaux (Figure 43) montre qu'elle n'est convenable qu'en absence des ions compétiteurs à pH: 4,5 et pH: 5,5.

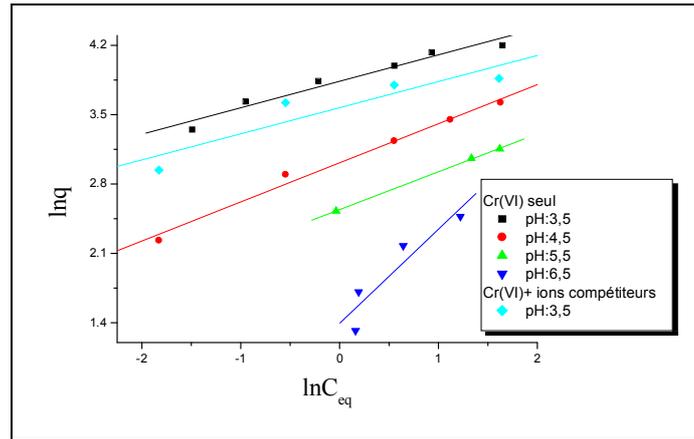


Figure 43: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement (θ) et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

L'isotherme de Temkin est généralement appliquée sous la forme de la relation:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(A_T C_e) \quad (15)$$

b_T et A_T : constantes de Temkin, R : constante des gaz parfaits (8.314J.K/mol). T : température absolue (K).

L'application de l'équation de Temkin (Figure 43) montre une certaine linéarité en absence des ions compétiteurs à pH:3,5.

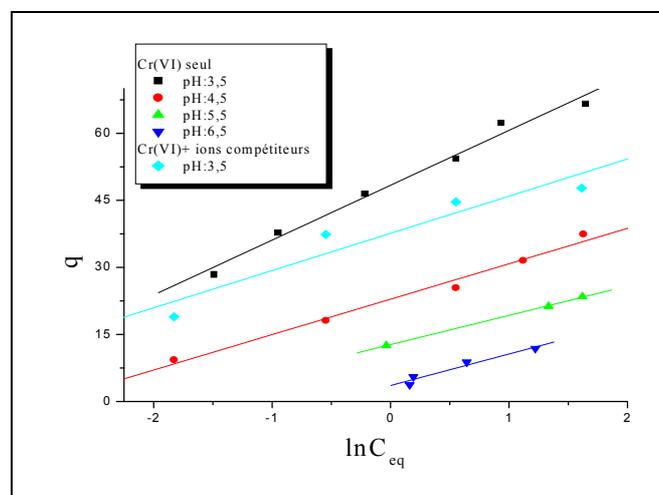


Figure 44: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Les paramètres calculés par les relations des trois modèles sont représentés dans le Tableau 11. La comparaison des valeurs des coefficients de corrélation, révèle que les isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif peuvent être décrites par les équations utilisées selon l'ordre: Langmuir > Temkin > Freundlich. Cet ordre montre l'intervention de l'adsorption physique et de l'adsorption chimique dans le processus de fixation. L'effet du pH paraît plus important que celui de la présence des ions compétiteurs. La capacité d'adsorption maximale du charbon actif utilisé diminue avec l'augmentation du pH.

Tableau 11: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif

Modèle	Paramètre	Cr(VI) seul				Cr(VI)+ ions compétiteurs
		pH				pH
		3,5	4,5	5,5	6,5	3,5
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	71,4	41,8	29,3	16,2	52,7
	k_L (L/mg)	2,50	1,24	0,75	2,12	0,07
	R^2	0,999	0,992	0,999	0,987	0,999
Freundlich	n	3,74	2,53	2,62	1,05	3,79
	K_f	46,4	20,4	12,7	4,02	35,53
	R^2	0,978	0,993	0,999	0,929	0,919
Temkin	A_T (L/g)	44,1	22,10	7,12	1,39	39,03
	B_T (J/mol)	201,8	312,7	378,7	351,5	297,5
	R^2	0,992	0,992	0,999	0,974	0,951

Le Tableau 12 résume les capacités d'adsorption maximale des ions Cr (VI) de plusieurs charbons actifs commerciaux cités dans la littérature.

Tableau 12: Capacités d'adsorption maximale des ions Cr (VI) par des charbons actifs commerciaux

Charbon actif commercial	pH	q_{max} (mg/g)	Isotherme	Référence
Sinopharm Chemical Reagent (Beijing, China)	2	45,2	Freundlich	Alfa-Sika et al., 2010
SD fine Chem (Mumbai, India)	1,5	25,1	Freundlich	Nagashanmugam, Srinivasan, 2011

CHAPITRE I : Elimination des ions Cr(VI) par adsorption

PHO 8/35 LBD Carbokarn Co, Ltd (Bangkok, Thailand)	6	4,7	Langmuir	Babel, Kurniawan, 2004
Quligens fine chemicals pvt. Ltd (Mumbai, India)	3	71,4	Langmuir	Kothiyal et Sharma, 2012
Biochem- Chemopharma (Quebec Canada)	3 4,5 5,5 6	71,4 41,5 29,3 16,2	Langmuir	Ce travail

Effet de la température

Le pourcentage d'élimination des ions Cr(VI) diminue légèrement avec l'augmentation de la température (Figure 45). En définissant le rapport de distribution (K_d), on peut calculer les paramètres thermodynamiques en utilisant les relations:

$$K_d = \frac{C_{ads\ eq}}{C_{sol\ eq}} \quad (16)$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad (17)$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (18)$$

$C_{ads\ eq}$: concentration adsorbée à l'équilibre ($mg.L^{-1}$); $C_{sol\ eq}$: concentration en solution à l'équilibre ($mg.L^{-1}$); R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$); T : température absolue (K).

Les valeurs positives de ΔG (Tableau 13) indiquent que l'adsorption de Cr(VI) par le charbon actif utilisé est non spontanée. Ce qui La valeur de ΔH° révèle que le processus d'adsorption est exothermique et l'interaction est physique. La valeur négative de ΔS correspond à une diminution du degré de liberté de l'espèce adsorbée et une diminution du désordre dans le système Cr(VI)-charbon actif pendant le processus d'adsorption.

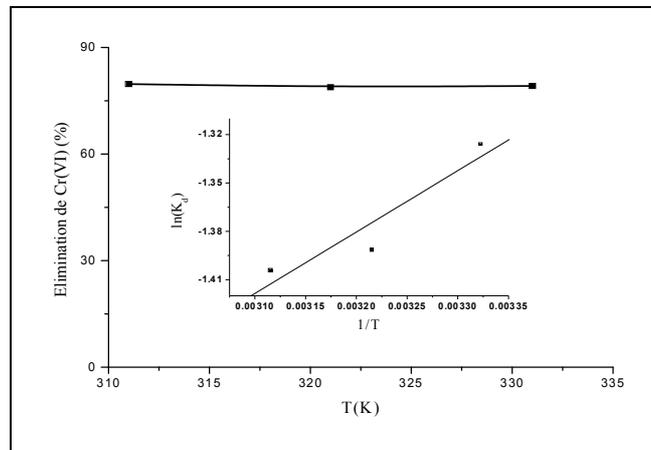


Figure 45: Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par le charbon actif
 ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; dose de charbon actif: 2g/L; t: 1h ; pH: 6)
 (En insertion: Evolution de K_d en fonction de $1/T$)

Tableau 13: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) par le charbon actif

ΔH (KJ. mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)		
		T: 311K	T: 321K	T: 331K
-3,17	-21,61	3,32	3,59	3,75

I.3.1.3 Mécanisme de la fixation des ions Cr(VI) par le charbon actif – Analyse spectroscopique

La connaissance de la structure moléculaire des complexes de surface, est essentielle pour comprendre les mécanismes qui contrôlent les processus à la surface. Dans les études de la structure et de la liaison des anions à une interface solide-eau, l'objectif principal est de déterminer s'ils sont adsorbés en mode de sphère interne ou sphère externe; afin de pouvoir prévoir leurs comportements chimiques à l'interface.

Les complexes de surface de sphère interne sont plus stables; l'adsorbat se lie directement à la surface. Aucune molécule d'eau n'est trouvée entre l'adsorbat et l'adsorbant puisque l'ion n'est pas complètement hydraté. La liaison est de nature covalente. Les complexes de sphère externe ont une coquille d'hydratation complète et l'ion n'a pas de contact direct avec la surface. Il se lie à la surface par des forces électrostatiques. La Figure 46 schématise les principaux complexes de surface.

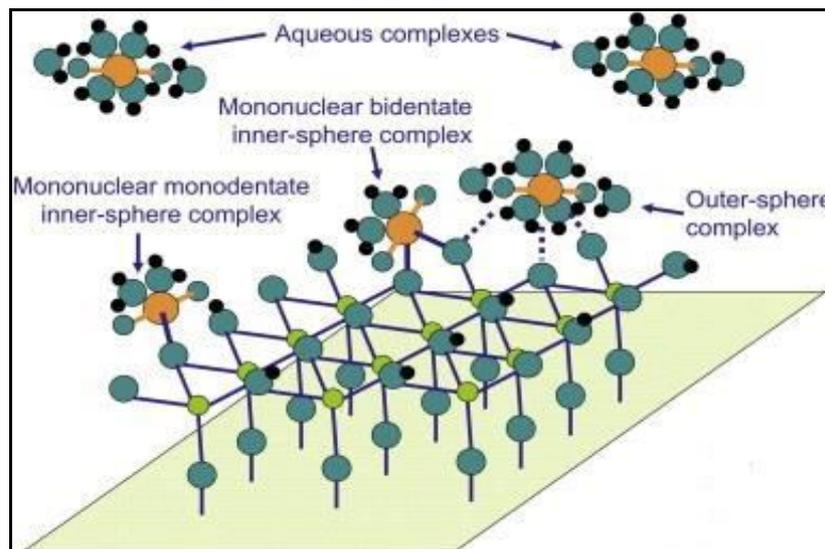


Figure 46: Complexes de surface de sphère interne et de sphère externe (Payne et al., 2013)

L'évaluation de la coordination des ions chromate par spectroscopie infra rouge nécessite une compréhension des propriétés vibrationnelles des ions chromate dissous. Des représentations schématiques de la structure des espèces de Cr(VI) sont données dans la Figure 47.

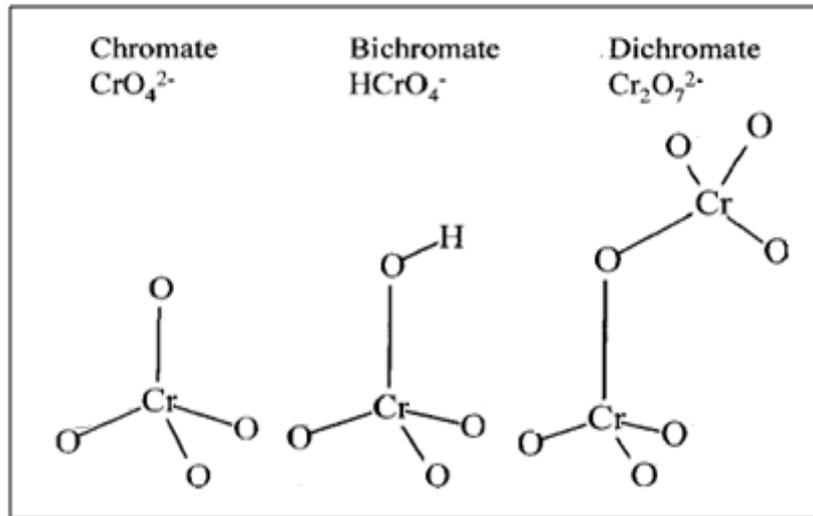


Figure 47: Représentation schématique des structures des espèces de Cr(VI)
(Hoffmann et al., 2001)

Généralement, les bandes infrarouge attribuées à la vibration d'élongation de Cr-O se situent dans le domaine $800-950\text{ cm}^{-1}$ (Nakamoto, 1997). Le Tableau 14, regroupe les modes de vibration et les positions des bandes d'absorption infrarouge des différentes espèces de l'ion Cr(VI) en solution.

Tableau 14: Positions des bandes actives en infrarouge des espèces de Cr(VI) en solution

Espèce	Symétrie	Position des bandes (Cm^{-1})	Référence
CrO_4^{2-}	Td	847 884	Ramsey et al., 2001
		880	Hoffmann et al., 2001
HCrO_4^-	C_{3v}	898	Ramsey et al., 2001
		899 949	Hoffmann et al., 2001
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	C_{3v}	772 904 946	Ramsey et al., 2001
		773 882 949	Hoffmann et al., 2001

CHAPITRE I : Elimination des ions Cr(VI) par adsorption

Dans les spectres FTIR du charbon actif obtenus après fixation des ions Cr(VI) (Tableau 15 et Annexe 2), la coordination des ions Cr(VI) à la surface du charbon actif est montrée par l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine de longueur d'onde 800cm^{-1} - 900cm^{-1} . Quelque soit le pH, les ions Cr(VI) forment des complexes de sphère externe. A pH:4 et pH 6, la bande observée à 878cm^{-1} se rapproche de celle de l'ion HCrO_4^- en solution qui implique toujours une symétrie C_{3v} . A pH:7, les deux bandes observées à 840cm^{-1} et 898cm^{-1} sont similaires à celles de l'ion CrO_4^{2-} prédominant en solution à ce pH.

Tableau 15: Positions des bandes infrarouge du charbon actif utilisé après adsorption des ions Cr(VI)

CAC Brut	CAC + Cr (VI)		
	pH: 4	pH: 6	pH: 7
794	794	794	840
	878	878	898

I.3.2 Elimination des ions Cr(VI) par adsorption sur la ferrihydrite

I.3.2.1 Caractérisation de la ferrihydrite

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction de la ferrihydrite préparée (Figure 48) montre la présence des deux pics de diffraction à 2θ : $34,7^\circ$ et 2θ : $60,8^\circ$ caractéristiques de la ferrihydrite 2-line (Schwertmann et Cornell, 2000).

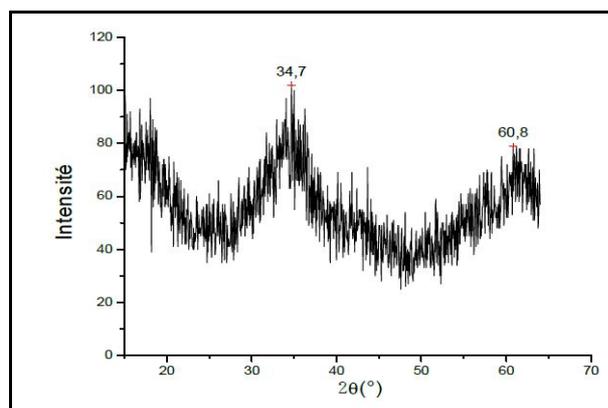


Figure 48: Spectre de diffraction X de la ferrihydrite préparée

Analyse infrarouge ATR-FTIR

Le spectre IR de la Ferrihydrite préparée (Figure 49), montre une large bande de vibration attribuée à $\nu_s\text{H}_2\text{O}$ à des longueurs d'onde autour de 3400cm^{-1} , et une bande de vibration de liaison à $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ attribuée à $\delta\text{H}_2\text{O}$. Les bandes observées à 1470 et 1338 cm^{-1} sont en relation avec la présence des bicarbonates et des nitrates respectivement (Boukhalfa, 2006). L'absence de bandes aux nombres d'onde inférieure à 1000 cm^{-1} , confirme la formation de la ferrihydrite.

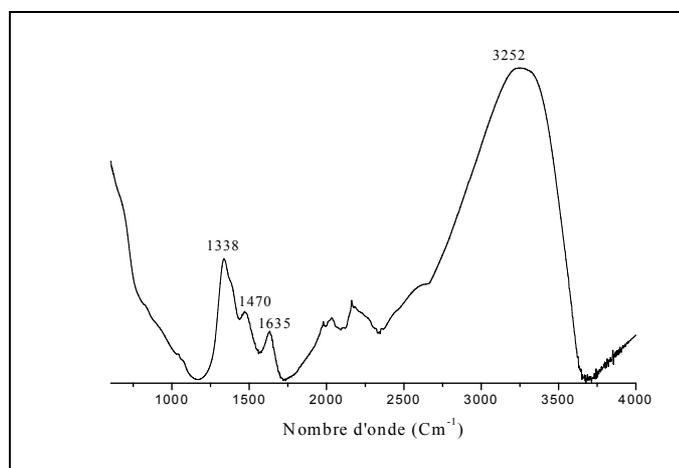


Figure 49: Spectre ATR-FTIR de la ferrihydrite préparée

Analyse BET

L'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur la ferrihydrite est de type I (Figure 50). Elle possède une forme typique des matériaux microporeux, caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée) (Lenoir, 2012).

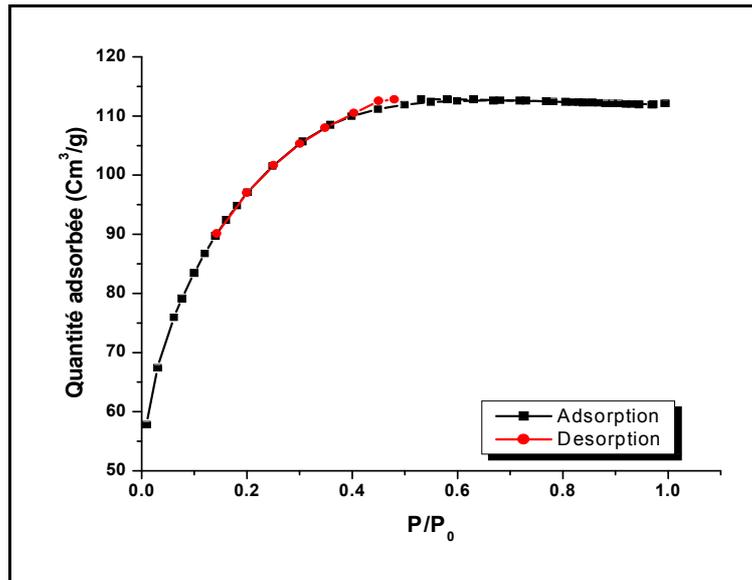


Figure 50: Isothermes d'adsorption – désorption de N₂ par la ferrihydrite préparée

La surface spécifique de la ferrihydrite préparée est de 349,9 m²/g. Les valeurs de la surface spécifique de la ferrihydrite rapportées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16: Valeurs de la surface spécifique de la ferrihydrite dans la littérature

Surface spécifique (m ² /g)	Référence
340	Eggleton et Fitzpatrick, 1988
230	Axe et al., 1995
277	Leone et al., 2001
270	Filip et al., 2007
336	Debnath et al., 2010
293,7	Wei et Xiang, 2013

Analyse thermogravimétrique (ATG)

La Figure 51 représente l'évolution de la perte de masse de la ferrihydrite en fonction de la température. A température inférieure à 200°C, une perte de masse de 23% est observée. Elle correspond à l'eau physisorbée et de structure. La perte de masse observée dans le domaine 200 à 500°C (7%) est en relation avec la transformation de la ferrihydrite à la goethite puis à l'hématite.

Selon Benoit, (2007), la valeur de la teneur en eau de la ferrihydrite peut être calculée en utilisant les relations:

$$n_{\text{Ferrihydrite}} = \frac{2}{M_{\text{Hematite}}} (m_T - \Delta_m) \quad (19)$$

$$Y = \left(\frac{\Delta m}{n_{\text{Ferrihydrite}}} - 9 \right) \cdot \frac{1}{18} \quad (20)$$

$n_{\text{Ferrihydrite}}$: nombre de mole de la ferrihydrite; m_T : masse de l'échantillon à analyser; Δm : variation de masse observée durant l'analyse.

On déduit que le taux d'hydratation de la ferrihydrite préparée dans la présente étude est de 1,4 H₂O par mole. D'après Schwertmann et Cornell, (2003), l'augmentation de la température de la ferrihydrite 2-line jusqu'à 127°C abaisse le rapport H₂O/Fe₂O₃ de 2,64 à 1,23.

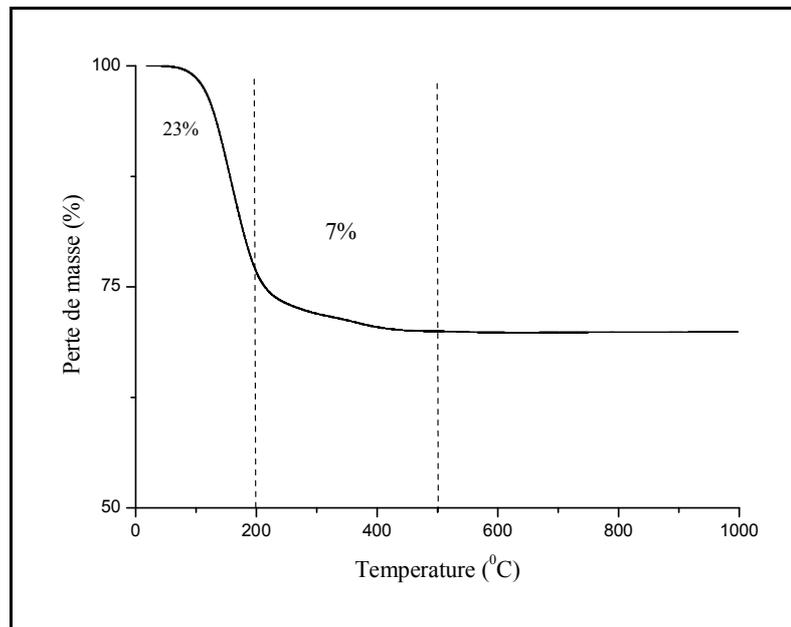


Figure 51: Spectre ATG de la ferrihydrite préparée

pH du point de charge zero (pH_{pzc})

La ferrihydrite préparée est caractérisée par un pH_{PZC} neutre, égal à 7,43 (Figure 52). Il se rapproche de certaines valeurs données dans la littérature (Tableau 17).

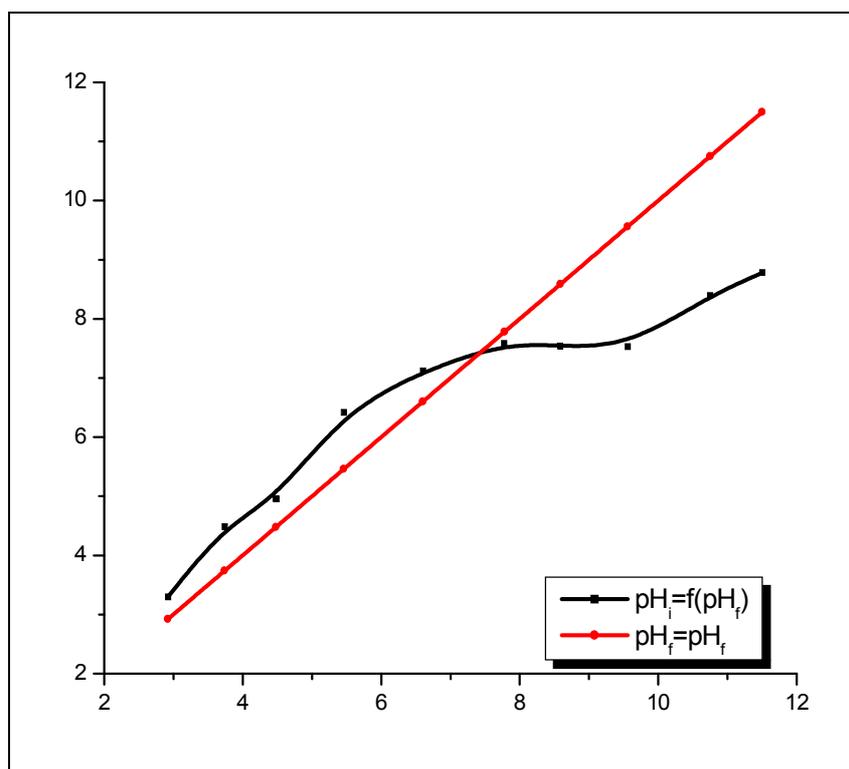


Figure 52: pH_{PZC} de la ferrihydrite préparée

Tableau 17: Valeurs de pH_{PZC} de la ferrihydrite dans la littérature

pH _{pzc}	Référence
7.91	Dyer et al ., 2004
7,9	Antelo et al., 2010
7,5	Zhu et al., 2011
8	Mallet et al., 2013

7,8 ~ 8,5	Bompoti et al., 2016
-----------	----------------------

I. 3.2.2 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur la Ferrihydrite

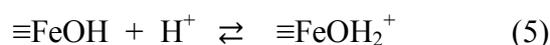
Effet du pH

L'évolution de la fixation des ions Cr (VI) sur la ferrihydrite en fonction du pH est illustrée dans la Figure 53. A pH<4, la diminution du taux d'élimination est en relation avec la présence de l'espèce non chargé (H_2CrO_4). Le taux d'élimination atteint un maximum dans la gamme de pH: 4-5 qui appartient au domaine $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$.

Le taux d'élimination atteint un maximum dans la gamme de pH: 4-5, puis diminue progressivement jusqu'à 6,2 % à pH> 7,5. Des résultats similaires ont été reportés dans des études de fixation de différents anions sur la ferrihydrite. Il a été montré que l'adsorption maximale des ions sulfates, phosphates et arsénates se produisent dans les domaines de pH ($3 < pH < 4$), pH: 3,5 et ($3 < pH < 5$), respectivement (Boukhalifa et al., 2007; Jing et al., 2016; Kanematsu et al., 2013). Selon la valeur du pH_{PZC} de la ferrihydrite préparée, l'interaction des ions Cr(VI) avec la surface de la ferrihydrite paraît être de type électrostatique.

Lorsque la surface d'un oxyhydroxyde de fer est exposée à un environnement aqueux, elle est couverte de groupements hydroxyles. Les ions Fe(III) se trouvant en surface se lient à des molécules d'eau qui se dissocient en groupes OH amphotères. La charge de surface de l'oxyhydroxyde de fer résulte en grande partie des échanges de protons entre la surface et l'eau, qui dépendent du pH. Quand le pH diminue, les groupes OH de la surface ($\equiv FeOH$) ont tendance à gagner un proton (H^+) et à acquérir une charge positive et donner des groupes de surface de type ($\equiv FeOH_2^+$). Lorsque le pH augmente, les groupes OH tendent à perdre leur proton H^+ et à acquérir une charge négative pour donner des groupes de surface de type ($\equiv FeO^-$) (Stumm et Morgan, 1996).

Les échanges de protons entre la surface de la ferrihydrite et l'eau peuvent être représentés par les réactions suivantes:



A $\text{pH} < 6$, le pH d'équilibre augmente par rapport au pH initial. Ce qui est expliqué par la libération des OH^- , impliquant l'intervention d'une adsorption chimique des ions Cr(VI) , qui peut être schématisée par l'équation:

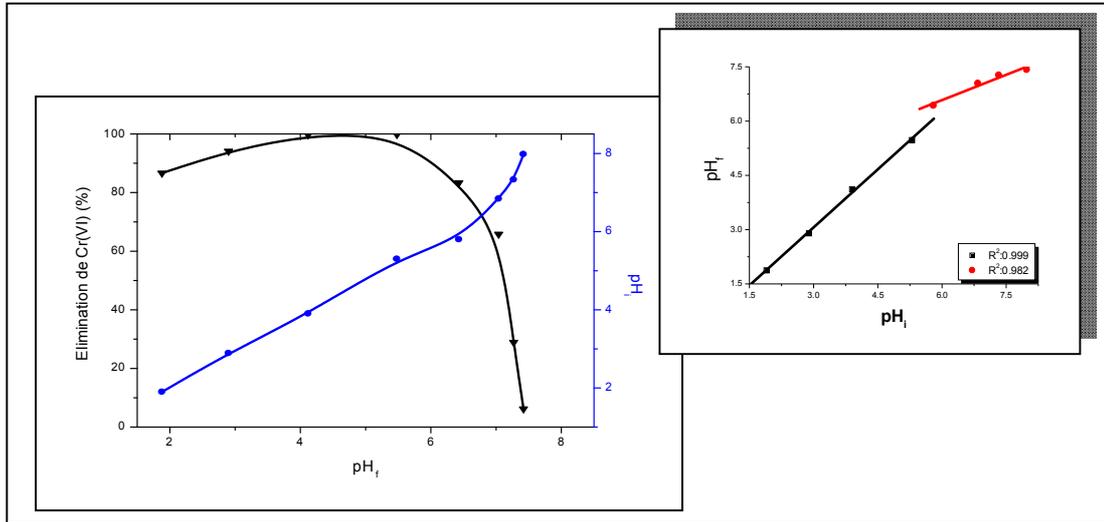
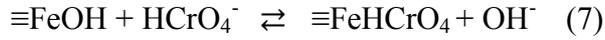


Figure 53: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée en absence des ions compétiteurs ($C_{\text{Cr(VI)}}$: 12mg/L, t: 60 min; dose de la ferrihydrite: 0,5g/L)

L'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite en présence des ions compétiteurs, montre un changement de son domaine de pH optimal, avec une diminution du taux d'élimination de 50 %. L'augmentation du pH au delà de 6 implique une diminution importante du pourcentage d'élimination. A pH : 7, le processus d'adsorption est inhibé (Figure 54). Ces résultats impliquent un important effet de compétition entre les ions Cr(VI) et les ions présents dans l'eau de robinet (Tableau 4).

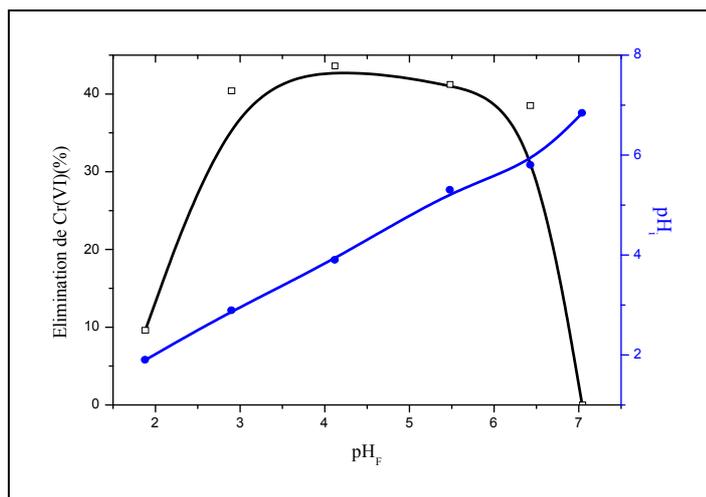


Figure 54: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12 mg/L; t: 60 min; dose de la ferrihydrite: 0,5g/L)

Afin de pouvoir expliquer la diminution de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite dans l'eau de robinet, nous avons évalué l'effet de chaque ion seul (Figure 55). La présence des ions chlorure, bicarbonate et calcium ne montrent aucun effet. A l'inverse des ions sulfate qui présentent un effet important sur l'élimination des ions Cr(VI). Ce qui est en relation avec leur fixation favorisée à $pH\ 3 < pH < 4$ (Boukhalfa et al., 2007).

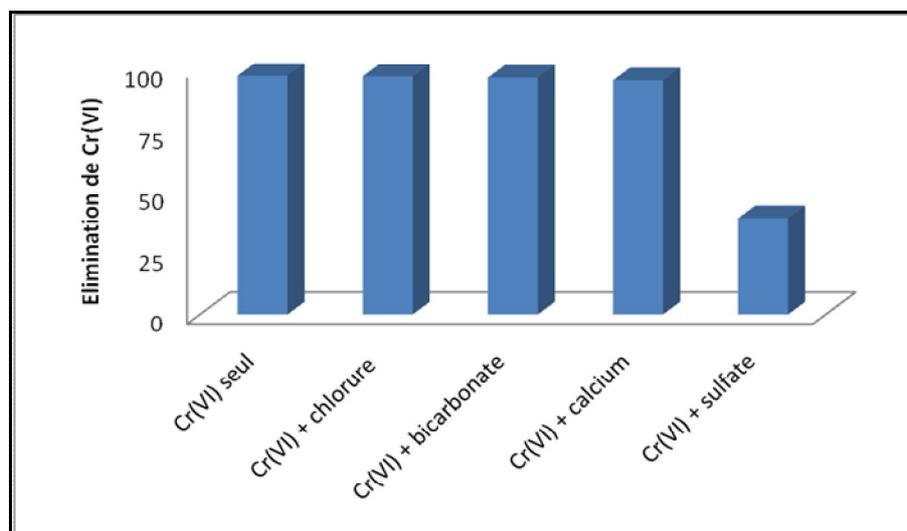


Figure 55: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; t: 60 min; C_{ions} : 150mg/L; pH : 4,5; dose de la ferrihydrite: 0,5g/L).

Etude cinétique

La cinétique d'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite en fonction du pH est caractérisée par deux étapes. La capacité d'élimination augmente rapidement avec le temps durant les 20 premières minutes, puis ralentit pour se stabiliser et atteindre l'équilibre après 60 minutes (Figure 56). Ce qui est en bon accord avec les résultats de l'élimination du molybdène (Mo) et du vanadium (V) par la ferrihydrite; des temps d'équilibre de 20 min et 10 min ont été enregistrés respectivement à faible pH (4-5) (Brinza, et al., 2008). Le taux de fixation du chrome diminue avec l'augmentation du pH.

En présence des ions compétiteurs, à pH: 4,3, aucun équilibre n'est enregistré après 90min de contact. Ce qui confirme l'effet de la présence des ions compétiteurs.

La représentation des données expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite en utilisant les différentes équations cinétiques (Figures 57- 61), montre qu'en absence des ions compétiteur, seule l'équation du modèle du pseudo deuxième ordre donne une représentation linéaire. En plus des équations des modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre, le modèle du film de diffusion décrit bien la cinétique en présence des ions compétiteurs. Ce qui implique un effet sur le transfert des ions Cr(VI) vers la surface de la ferrihydrite.

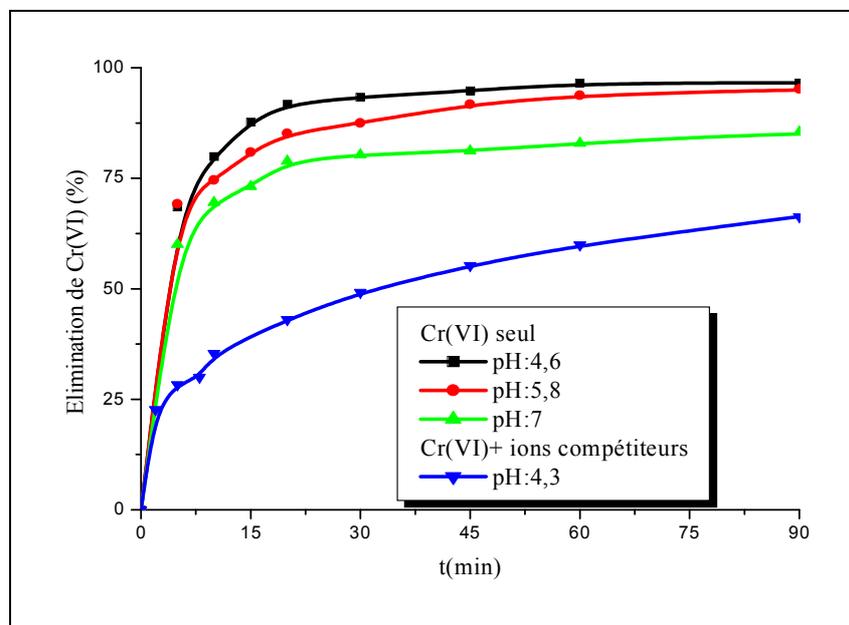


Figure 57: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée ($C_{Cr(VI)}$: 12 mg/L; dose de la ferrihydrite : 0,5g/L)

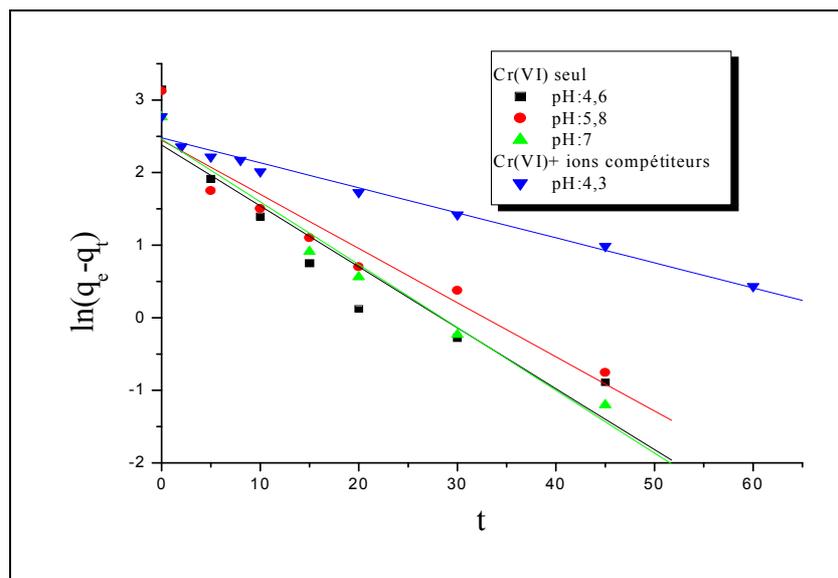


Figure 57: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

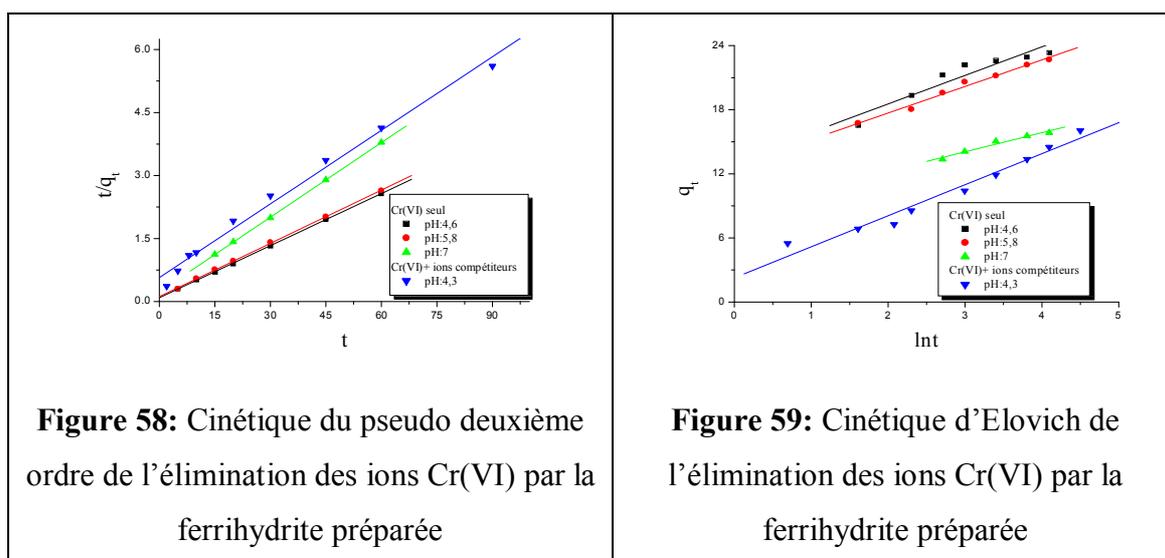


Figure 58: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Figure 59: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

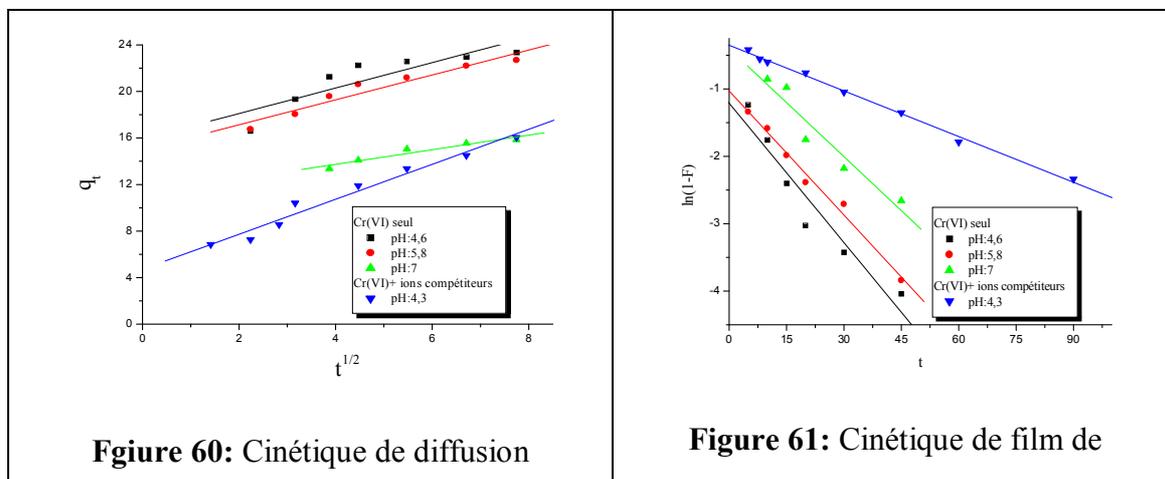


Figure 60: Cinétique de diffusion

Figure 61: Cinétique de film de

CHAPITRE I: Elimination des ions Cr(VI) par adsorption

Intraparticulaire pour l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée	diffusion pour l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée
---	---

Dans tous les cas, les valeurs de q_e calculées à partir de l'équation du pseudo-deuxième ordre sont proches de celles obtenues expérimentalement (Tableau 18). Ce qui est en accord avec les résultats d'adsorption des ions phosphate et arséniate par la ferrihydrite (Mallet et al., 2013; Frau et al., 2010).

A pH: 4,6, le modèle de diffusion intraparticulaire paraît le moins adapté à la cinétique d'élimination des ions Cr(VI) seuls. Ce qui est en contradiction avec les résultats de Raven et al., (1998) qui ont montré que la cinétique d'adsorption de l'arséniate par la ferrihydrite 2-line est bien décrite par ce modèle au même pH. L'évolution de la constante de vitesse calculée par l'équation du pseudo deuxième ordre montre que la présence des ions compétiteurs a un effet plus important dans le ralentissement du processus d'élimination que l'augmentation du pH.

Tableau 18: Paramètres des modèles cinétiques d'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite préparée

Modèle	Paramètre	Cr(VI) seul			Cr(VI)+ ions compétiteurs
		pH: 4,6	pH: 5,8	pH:7	pH: 4,3
Pseudo premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,008	0,08	0,08	0,03
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	10,81	11,78	11,74	11,93
	R^2	0,939	0,957	0,986	0,985
Pseudo deuxième ordre	$k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,018	0,014	0,015	0,005
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	24,19	23,62	16,88	17,13
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,994
Elovich	$\alpha (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,37	0,4	0,55	0,34
	$\beta (\text{g.mg}^{-1})$	353,1	418,2	212	6,28
	R^2	0,951	0,992	0,983	0,983
Diffusion intraparticulaire	$k_{d1}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	1,09	1,07	0,62	1,56
	C	15,91	14,99	11,23	4,72
	R^2	0,880	0,966	0,962	0,970
Film de diffusion	$K_{d2}(\text{min}^{-1})$	0,06	0,06	0,02	0,05
	R^2	0,959	0,993	0,997	0,959

Effet de la concentration initiale des ions Cr(VI)

L'effet de la concentration initiale de Cr(VI) est illustré dans la Figure 62. La quantité du chrome éliminée augmente linéairement pour les faibles concentrations puis

ralentit pour ce stabiliser est atteindre un maximum. La quantité fixée de Cr(VI) diminue avec l'augmentation du pH.

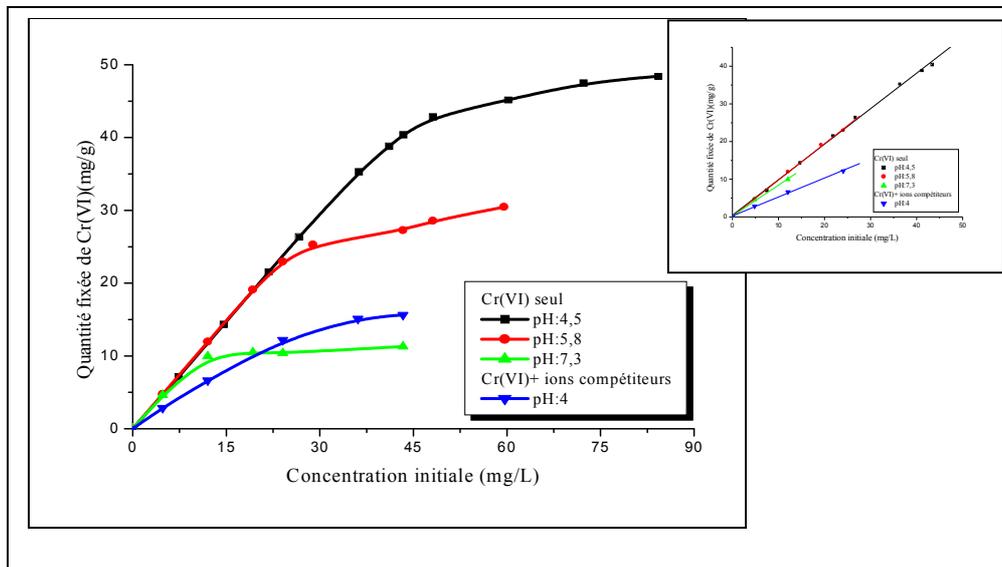


Figure 62: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée (t:1h; dose de la ferrihydrite: 1g/L)

Les tracés des isothermes obtenues à différents pH en absence des ions compétiteurs ont la même forme (Figure 63). Elles sont de type H. En présence des ions compétiteurs, l'isotherme est plutôt de type L. Confirmant que la présence des ions compétiteurs diminue l'affinité de la ferrihydrite pour les ions Cr(VI).

Les résultats expérimentaux représentés selon les différentes équations (Figures 64- 66) montrent une répartition linéaire dans le cas de l'isotherme de Langmuir. Ce qui est confirmé par les coefficients de corrélation calculés (Tableau 19). La capacité maximale de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite dépend fortement du pH. L'augmentation du pH de 4,5 à 7,3 implique une diminution de la capacité de 77%. La capacité d'adsorption des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs et au pH du maximum d'adsorption diminue de 50 %.

Une comparaison de la capacité d'adsorption des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée dans la présente étude à celles d'autres oxyhydroxydes de fer est illustrée dans le Tableau 20.

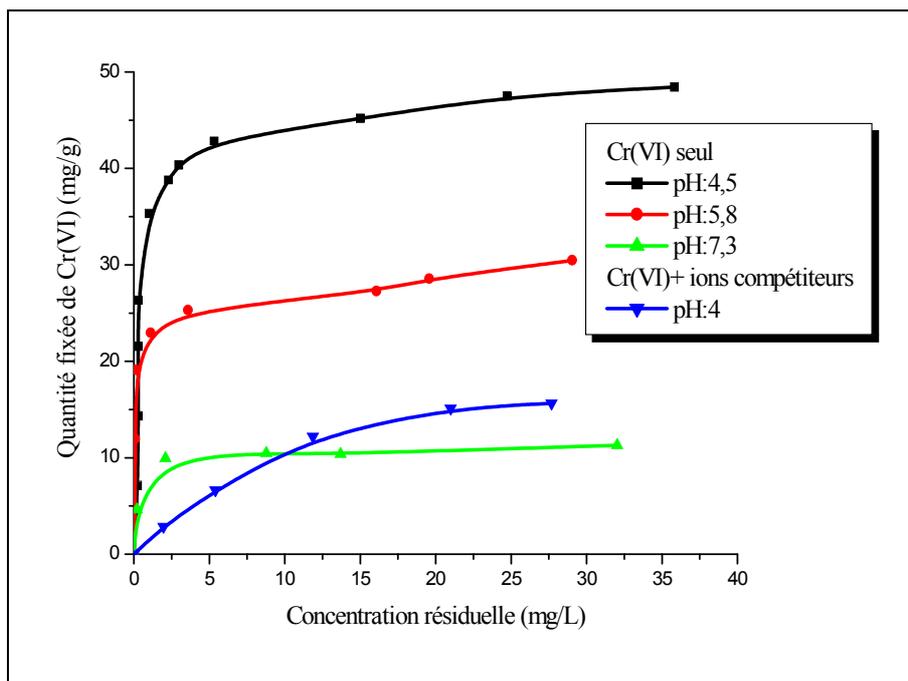


Figure 63: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée (dose de la ferrihydrite: 1g/L, t: 1h)

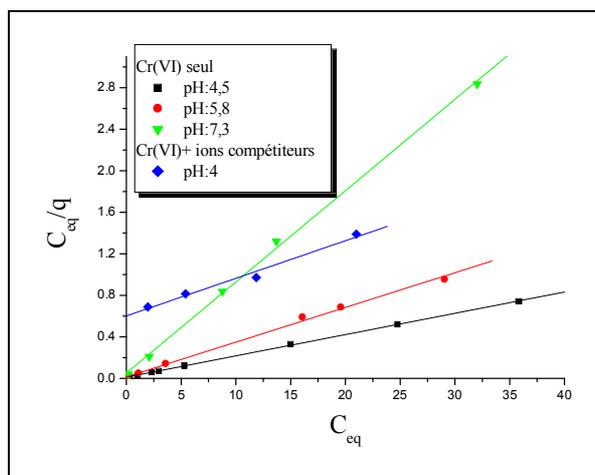


Figure 64: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

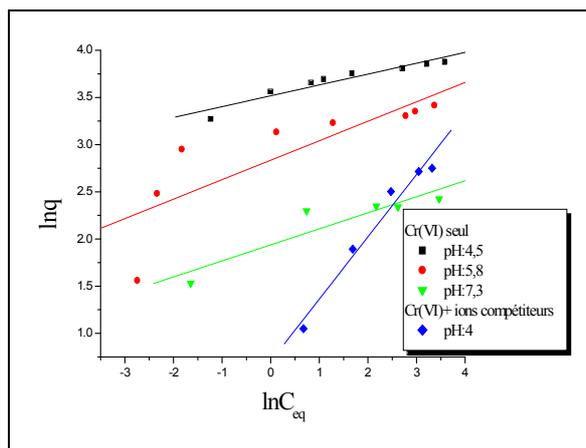


Figure 65: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite préparée

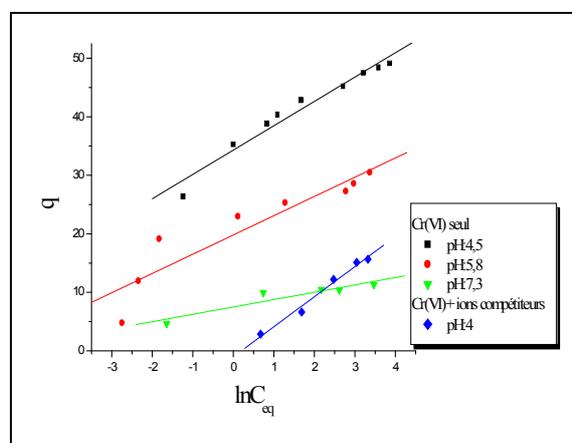


Figure 66: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions Cr (VI) par la ferrihydrite préparée

Tableau 19: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination de Cr(VI) par la ferrihydrite préparée

Modèle	Paramètre	Cr(VI) seul			Cr(VI)+ ions compétiteurs
		pH: 4,5	pH: 5,8	pH: 7,3	pH: 4
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	48,8	29,91	11,38	24,23
	k_L (L/mg)	1,71	2,25	1,72	0,07
	R^2	0,999	0,998	0,999	0,991
Freundlich	n	8,69	4,85	5,88	1,52
	K_f	33,70	17,03	6,94	2,02

	R ²	0,956	0,824	0,919	0,984
Temkin	A _T (L/g)	4,16	3,29	1,256	1
	B _T (J/mol)	595,74	753,13	1971,5	482,18
	R ²	0,980	0,927	0,937	0,992

Tableau 20: Comparaison de la capacité d'adsorption de la ferrihydrite préparée avec d'autres oxyhydroxyde de fer cités dans la littérature

Adsorbant	pH	q _{max} (mg/g)	Isotherme	Référence
goethite	3	30,23	Langmuir	Mustafa et al., 2009
	5	23,76		
	7	15,12		
Akaganeite	5,5	79,66	Langmuir	Lazaridis et al., 2005
	6,5	71,77		
Ferrihydrite	3,1	45,59	Langmuir	Ce travail
	4,7	25,79		
	6,9	16,31		

Effet de la température

A pH: 4,5, l'augmentation de la température implique une diminution du taux d'élimination des ions Cr(VI). Le rendement est réduit de 48% quand la température est élevée à 44°C (Figure 67). Ce qui implique le caractère exothermique du processus d'élimination. Ce résultat est en accord avec celui d'une étude sur l'adsorption du Cr (VI) sur les nanoparticules de l'hématite synthétique ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); la capacité d'adsorption de Cr (VI) diminuait avec l'augmentation de la température de 300-330K (Adegoke et al., 2014). Le calcul des paramètres thermodynamiques (Tableau 21), montre la spontanéité du processus d'adsorption et l'intervention possible d'une chimisorption.

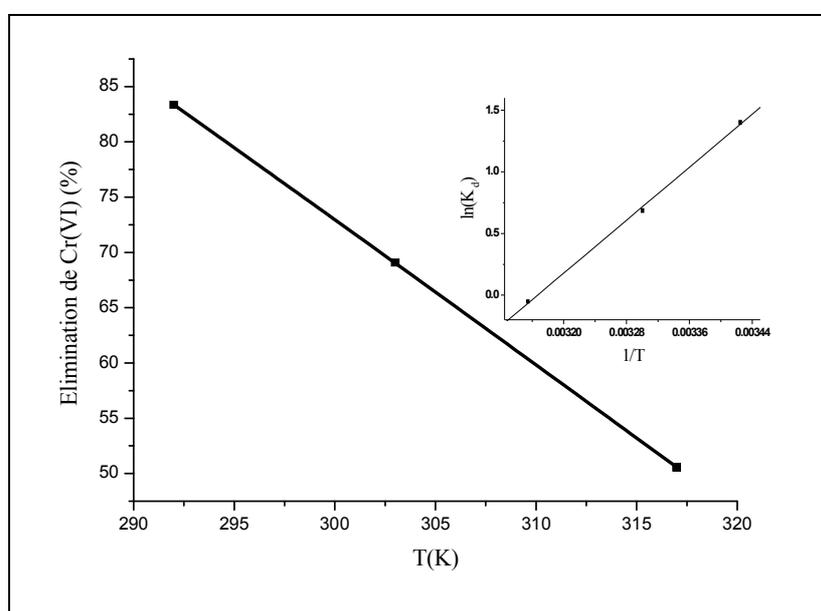


Figure 66: Effet de la température sur d'élimination du Cr(VI) par la ferrihydrite préparée ($C_{\text{Cr(VI)}}$: 12mg/L; t: 60 min; dose de la ferrihydrite: 0,5g/L; pH: 4,5)
(En insertion: Evolution de K_d en fonction de $1/T$)

Tableau 21: Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption sur la ferrihydrite préparée

ΔH (KJ. mol ⁻¹)	ΔS (KJ. mol ⁻¹)	ΔG (KJ. mol ⁻¹)		
		T : 292K	T : 299K	T : 303K
- 44,7213	-0.1416	- 3,4061	-1,7302	0,1376

I.3.2.3 Mécanisme de la fixation des ions Cr(VI) par la ferrihydrite – Analyse spectroscopique

Les différentes études spectroscopiques qui se sont intéressés aux mécanismes d'adsorption des anions sur la ferrihydrite, suggèrent que la majorité d'entre eux forment un ou plusieurs types de complexes de surface. La question de la formation de complexe de sphère interne monodentate ou bidentate, est importante pour comprendre l'effet du pH sur l'adsorption des anions (Boukhalfa, 2006). Dans le cas de la formation de complexe monodentate, l'interaction des ions chromate avec l'oxyde est limitée, puisque seulement un ligand est incorporé dans la surface et les autres ligands demeurent à une certaine distance. La formation de complexe bidentate implique une importante interaction par l'incorporation de deux ligands.

Dans la présente étude, les spectres ATR-FTIR de la ferrihydrite après fixation des ions Cr (VI) à différents pH (Figure 68) montrent l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine des nombres d'onde caractéristique des vibrations Cr-O.

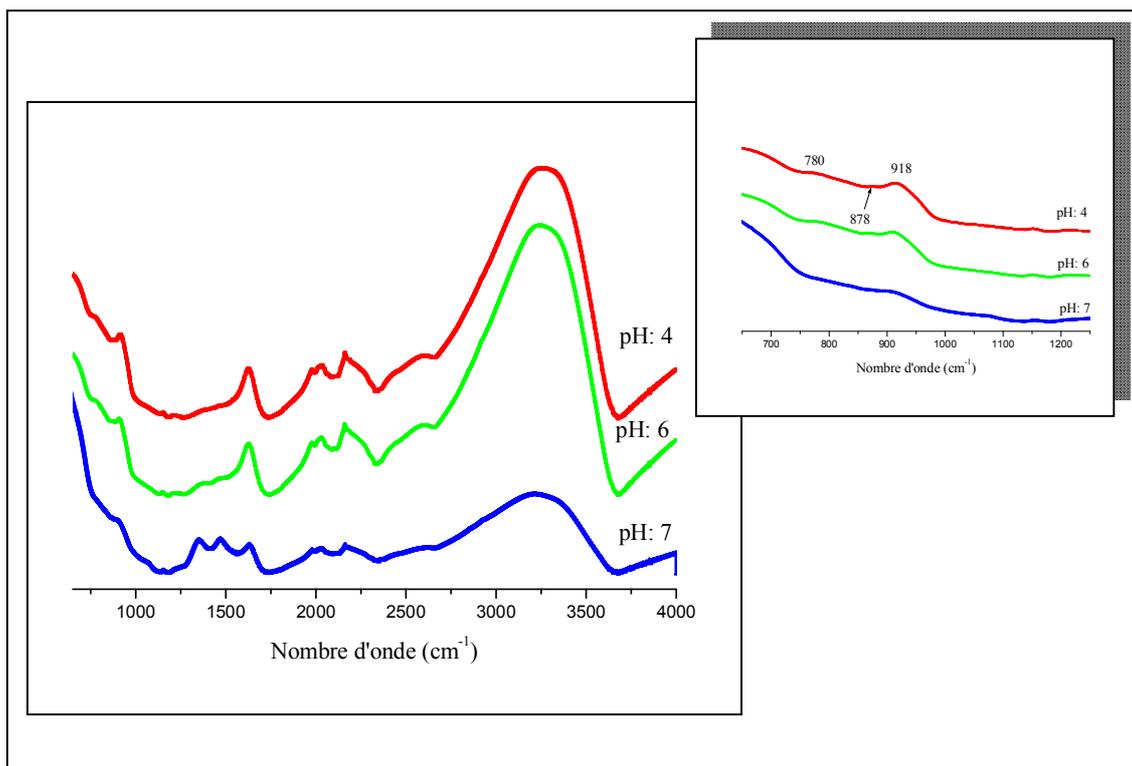


Figure 68: Spectres ATR-FTIR de la ferrihydrite après fixation des ions Cr(VI)- Effet du pH

A pH:4 et 6, deux bandes et un épaulement sont observés à 780cm^{-1} , 918cm^{-1} et 878cm^{-1} respectivement. Ces bandes diffèrent de celles de l'ion HCrO_4^- qui prédomine en solution dans ce domaine de pH. Ce qui montre la formation d'un complexe de sphère interne de symétrie C_{3v} de type monodentate (Figure 69). A pH: 7, la disparition d'une des bandes et l'épaulement, implique la formation d'un complexe de sphère externe.

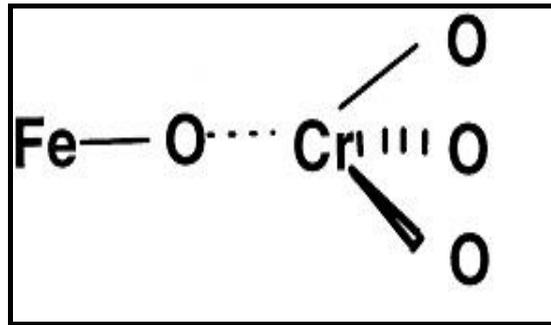


Figure 69: Complexe de sphère interne monodentate de Cr(VI) avec la ferrihydrite

La présence des ions compétiteurs n'a pas d'effet sur le mécanisme de fixation des ions Cr(VI) sur la ferrihydrite (Figure 70). Les mêmes bandes sont observées à pH: 4 et pH: 6. Cependant, de nouvelles bandes apparaissent, indiquant la fixation d'autres anions sur la surface de la ferrihydrite. A pH: 6, le spectre obtenu en présence des ions de l'eau de robinet est comparable à celui obtenu en présence des ions sulfate (Figure 71). Par conséquent, l'apparition des nouvelles bandes dans le domaine $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, indique la coordination des sulfates avec les sites de surface de la ferrihydrite. La bande enregistrée à 1102 cm^{-1} est attribuée à la formation d'un complexe de sulfate de type sphère externe. A pH: 4, les bandes observées à 980 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} sont attribuées à la formation de complexe de sulfate de sphère interne monodentate (Boukhalifa et al., 2007).

En présence des ions sulfate seuls, les spectres ATR-FTIR obtenus (Figure 71), montre que seule la formation d'un complexe de sulfate de sphère externe est probable (Wijnja et al., 2000; Hug, 1997).

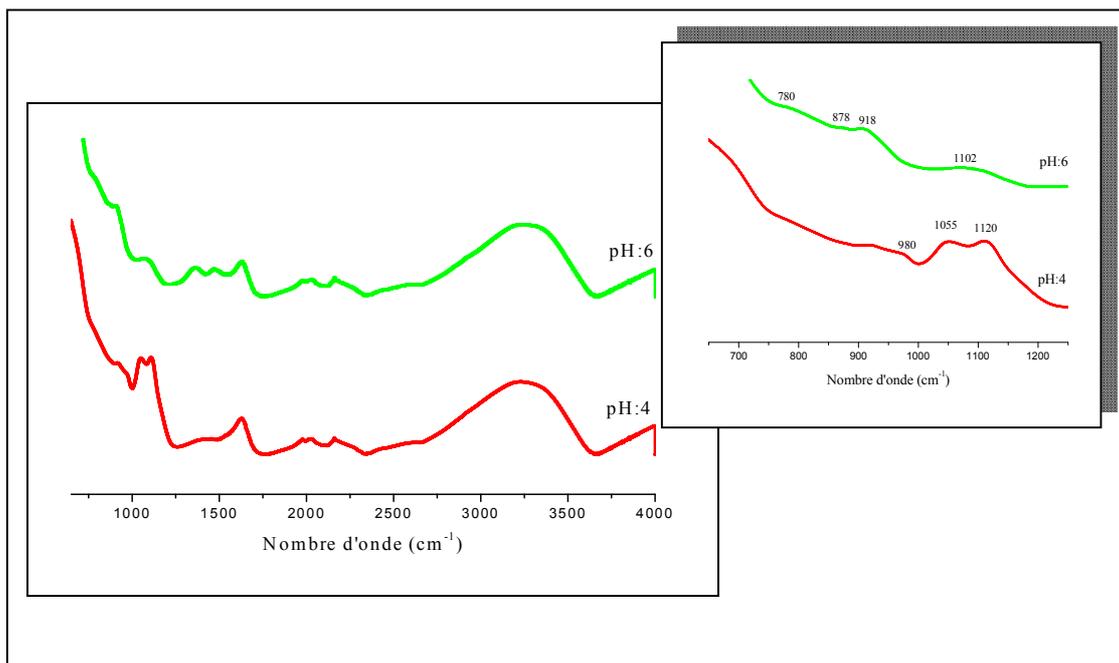


Figure 70: Spectres ATR-FTIR de la ferrihydrite après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs

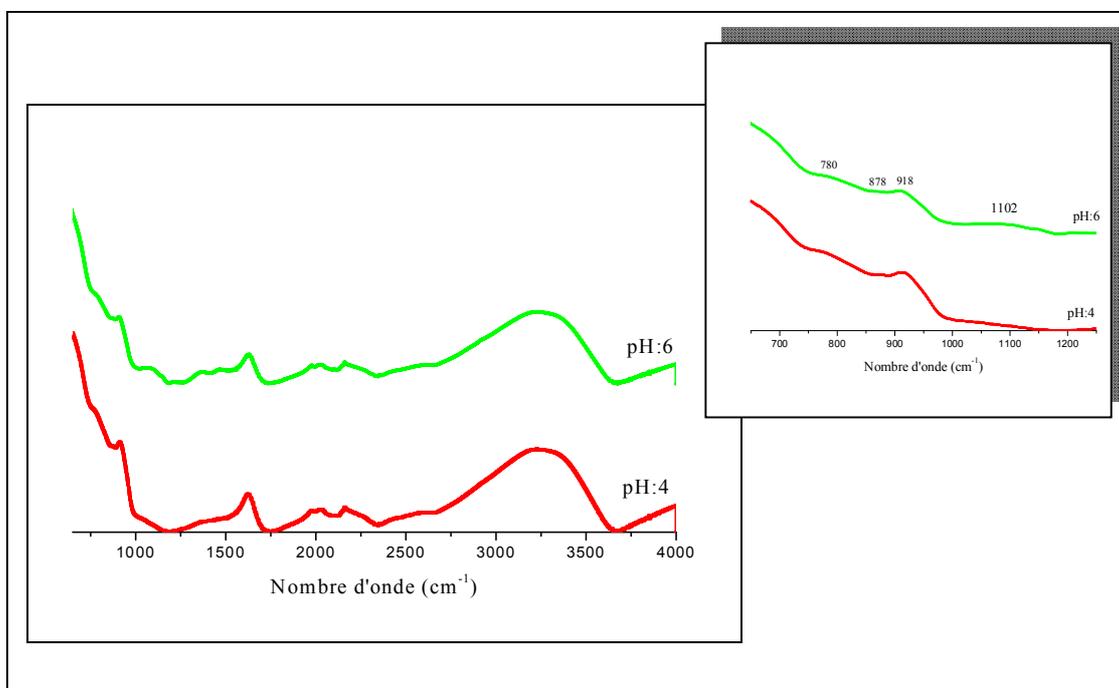


Figure 71: Spectres ATR-FTIR de la ferrihydrite après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions sulfate

I.3.3 Elimination des ions Cr(VI) par les composites CAC/Fe

I.3.3.1 Caractérisation des composites

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des composites préparées (Figure 72), montre la présence des bandes de la structure amorphe du charbon actif (Zhang et al., 2015) et les pics caractéristiques des oxyhydroxydes de fer. Ces pics sont identifiés comme ceux de l'hématite dans le cas du composite CAC/Fe(1/10) et de la goethite dans le cas du composite CAC/Fe(1/5).

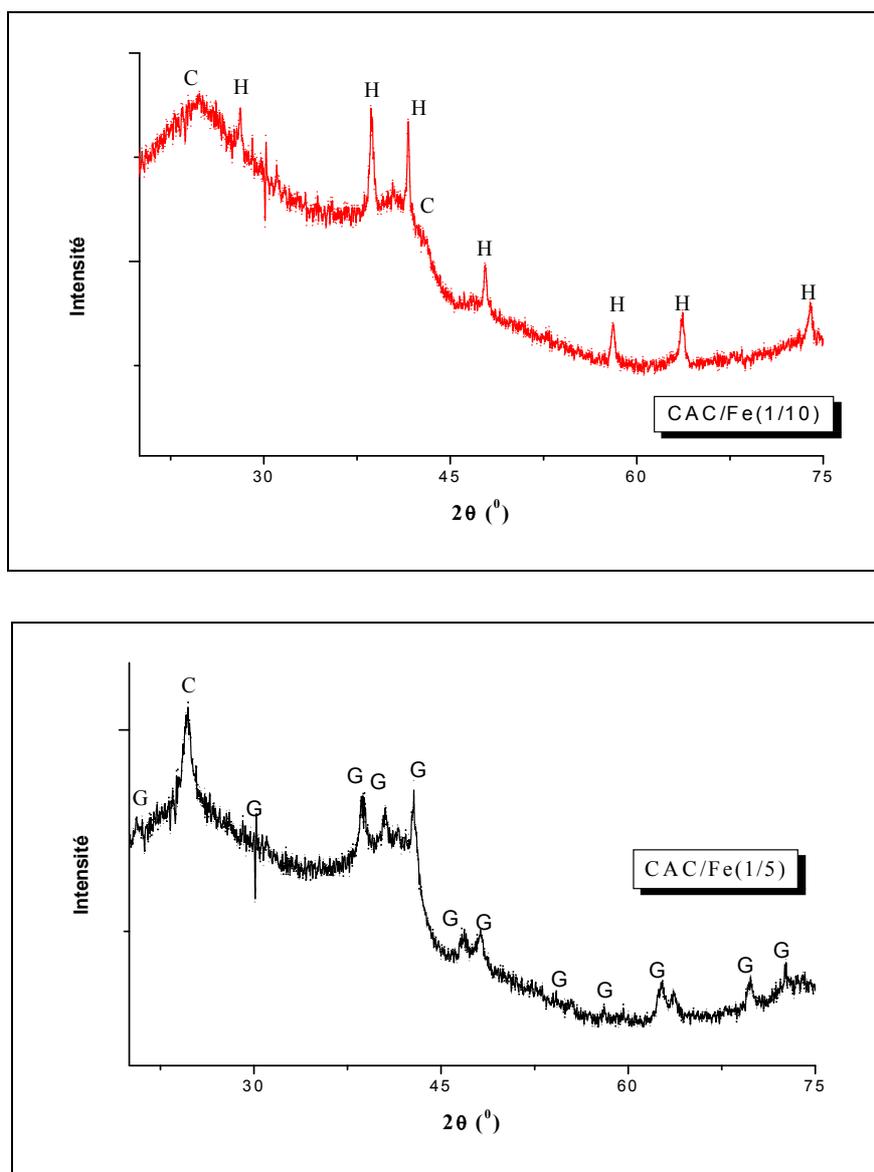


Figure 72: Spectres de diffraction X des composites
(C: Carbone, H: Hématite, G: Goethite)

Analyse infrarouge ATR -FTIR

Les spectres ATR des composites préparés (Figure 73) montrent la présence de certaines bandes observées précédemment dans celui du charbon actif utilisé. Les bandes observées à 893cm^{-1} et 795cm^{-1} dans le spectre du composite CAC/Fe(1/5) sont dues aux déformations dans le plan et hors plan de OH dans la goethite (Boukemara et al., 2016). Ce qui confirme les résultats obtenus par analyse DRX.

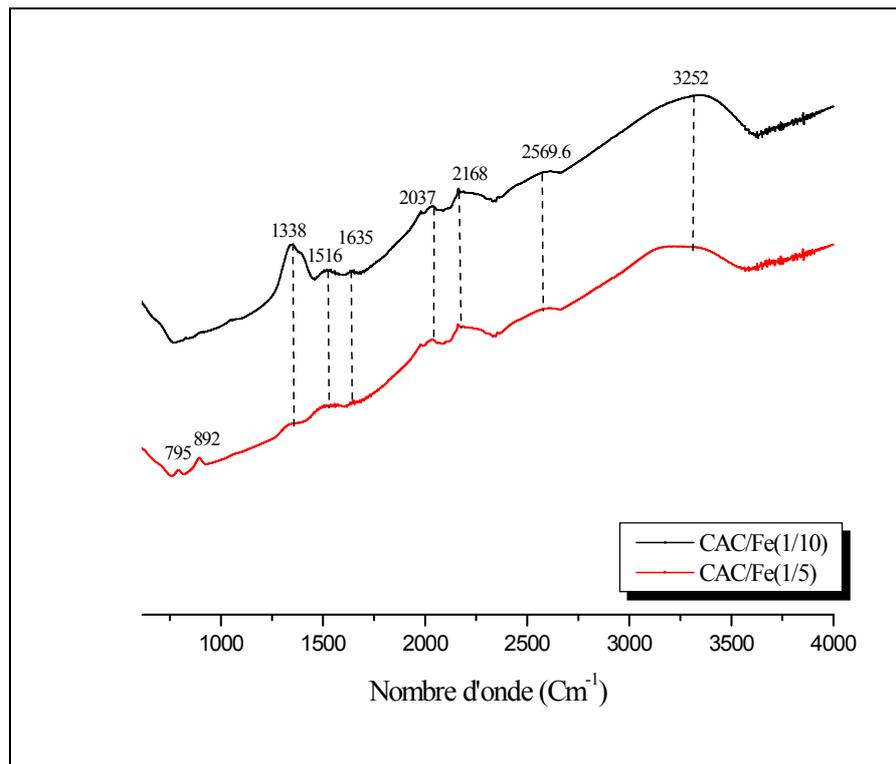


Figure 73: Spectres ATR-FTIR des composites

Analyse BET

Les isothermes d’adsorption-désorption de N_2 des composites (Figure 74) sont de type IV qui montrent une hystérésis avec une étape de condensation capillaire à une pression relative élevée. Ce qui est due à la présence d'une quantité importante de mésopores (Sing, et al., 1985). Les surfaces spécifiques mesurées des deux composites (Tableau 23) se rapprochent de celle de la ferrihydrite. Elles sont proches de celle d’un composite charbon/fer préparé à partir de noix de coco carbonisées et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cazetta et al., 2016).

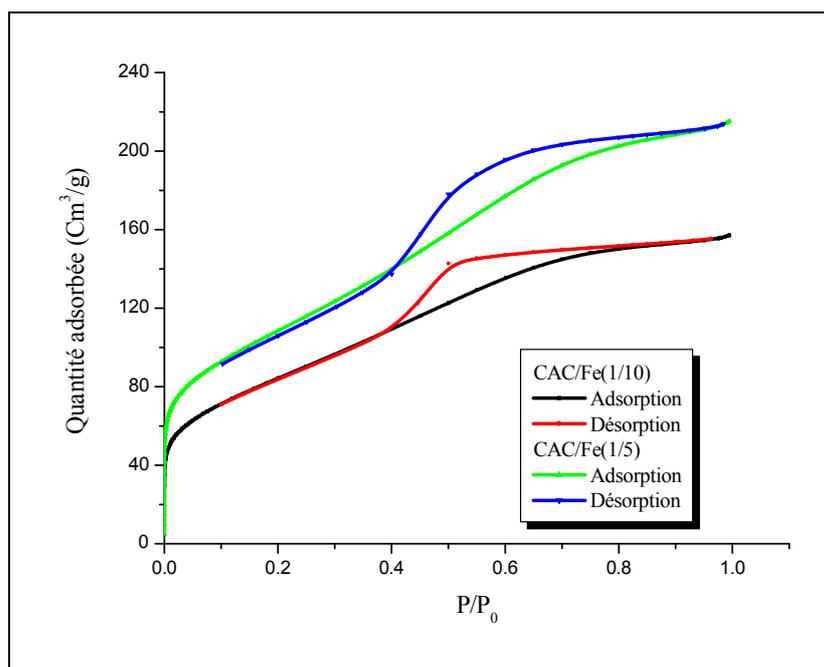


Figure 74: Isothermes d'adsorption – désorption de N₂ par les composites

La distribution du volume poreux confirme la prédominance des mésopores dont le volume augmente avec la diminution du rapport CAC/Fe (Tableau 22). Le volume microporeux est dominé par les ultramicropores. Par rapport au charbon actif utilisé, la diminution du volume microporeux est plus importante dans le cas du composite CAC/Fe(1/5).

Tableau 22: Propriétés texturales des composites (CAC/Fe)

Composite	SBET(m ² /g)	V _{micro}	V _{méso}	V _{ultramicro}	V _{supermicro}
		ø<2nm (%)	2<ø<50nm (%)	ø <0.7nm (%)	0.7< ø<2nm (%)
CAC/Fe(1/10)	271 ± 2	37,17	62,82	65,04	34,95
CAC/Fe (1/5)	355 ± 2	34,98	65,01	70,55	29,44

Analyse thermogravimétrique (ATG)

La perte de masse globale des deux composites (Figure 75) est proche de celle de la ferrihydrite préparée (Figure 51) est inférieure à celle du charbon actif utilisé (Figure 21).

La carbonisation totale de CAC/Fe(1/10) est observée à température inférieure à 1000°C avec une perte de masse quasi identique a celle enregistrée pour la décomposition du penta carbonyle de fer (Fe(CO)₅) mélangé avec différents matériaux de charbon actif (Schettino et al., 2016). La perte de masse du composite CAC/Fe(1/5) continue au delà de la température 1000°C. Ce qui a été aussi observé dans le cas du charbon (Figure 21). Les différentes étapes de perte de masse sont résumées dans le Tableau 23.

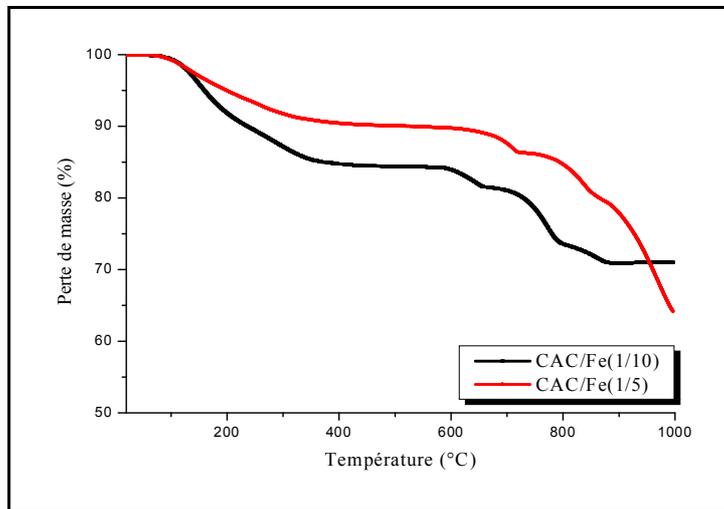


Figure 75: Spectres ATG des composites (CAC/Fe)

Tableau 23: Pertes de masse déterminées par analyses ATG des composites (CAC/Fe)

Température °C	Δm (%)	
	CAC/Fe(1/10)	CAC/Fe(1/5)
<200	8	5
200-550	7,5	5
550-725	4	3,7
725-900	9,5	8,8

Plusieurs transformations sont observées. La perte de masse enregistrée à température supérieur à 500 °C pour les deux composites à été aussi observée pour d'autres composites carbone/fer, montrant la réduction des oxydes de fer nanostructurés et formation des nanoparticules de fer métalliques (Schettino et al., 2016).

Caractérisation physico-chimique

Le composite CAC/Fe(1/10) possède plus de fonctions basiques que le composite CAC/Fe(1/5) (Tableau 24), à l'inverse des fonctions acides. Dans le composite CAC/Fe(1/5), parmi les fonctions acides, les fonctions carboxyliques prédominent. Cependant, dans le composite CAC/Fe(1/10), les fonctions acides se répartissent entre fonctions carboxyliques et phénoliques. En comparaison avec les teneurs des fonctions du charbon actif utilisé, on remarque que la teneur des fonctions basiques augmente avec l'augmentation de la quantité du fer.

Tableau 24: Fonctions de surface des composites (CAC/Fe)

Composite	Fonctions basiques totales (meq/g)	Fonctions acides totales (meq/g)	Fonction carboxylique	Fonction lactonique	Fonction phénolique
CAC/Fe(1/10)	2,3	1,5	0,8	ND	0,7
CAC/Fe(1/5)	1	2,3	1,5	0,5	0,3

Les composites préparés sont caractérisés par des pH_{pzc} neutres (Figure 76), proches de ceux enregistrés dans le cas du charbon actif et de la ferrihydrite. Leurs indices d'iode sont 1078,65 et 1015,2 mg/g pour CAC/Fe(1/10) et CAC/Fe(1/5) respectivement. Ils sont inférieurs à celui du charbon actif commercial utilisé (Tableau 7).

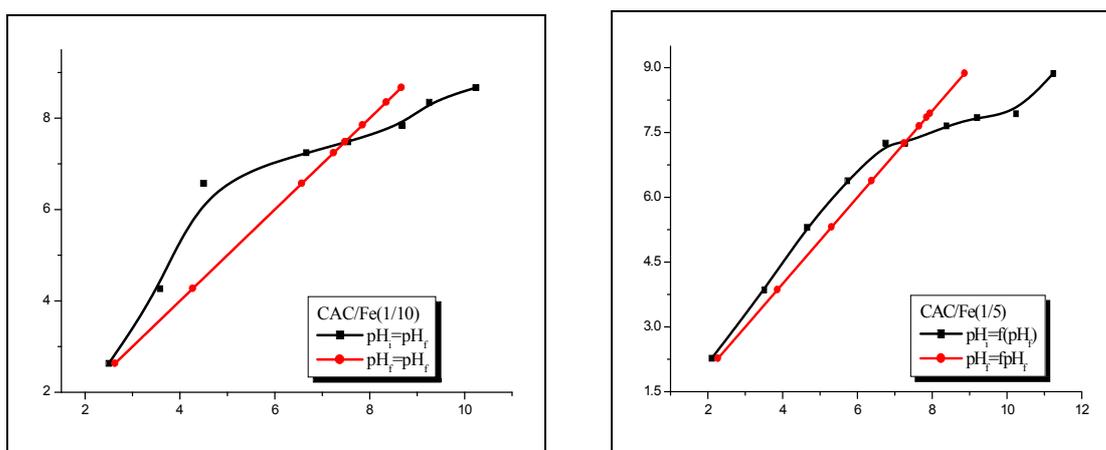


Figure 76: pH_{PZC} des composites

I.3.3.2 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par le composite CAC/Fe en mode statique

Effet du pH

Le taux d'élimination des ions Cr (VI) par les composites atteint un maximum dans la gamme de pH de 3-5 avec un rendement de 89,8 et 92,3% pour les composites CAC/Fe(1/10) et CAC/Fe(1/5) respectivement (Figure 77). Ces résultats se rapprochant de ceux obtenus en utilisant des composites charbon-fer pour l'adsorption d'autres anions. Ainsi, le maximum d'élimination des ions As(V) a été enregistré à pH: 6 avec un taux d'élimination de 95% (Yao et al., 2014). L'élimination des ions phosphate par un charbon actif dopé par Fe(III) était maximale à pH: 3 (Liang et al., 2011).

Le domaine de pH optimal pour la fixation du Cr(VI) par les deux composites est supérieur à celui enregistré pour la ferrihydrite et inférieur à celui obtenu dans le cas du charbon. A pH>6,5, la différence des taux d'élimination des ions Cr(VI) par les deux composites est plus importante.

Selon les valeurs de pH_{pzc} des deux composites préparés dans la présente étude et selon le diagramme de spéciation des espèces de Cr(VI) (Figure 25), on peut déduire qu'à $pH < 7,5$ une attraction électrostatique se produit entre la surface des composites chargés positivement et les espèces $HCrO_4^-$, $Cr_2O_4^{2-}$ chargés négativement.

Une diminution du pH durant l'adsorption des ions Cr(VI) est enregistrée à $pH < 6,5$. Ce qui signifie que, pendant l'adsorption, la surface des composites libère les ions H^+ . En s'approchant de pH_{PZC} ou la charge est proche de zero, une certaine stabilité du pH est observée.

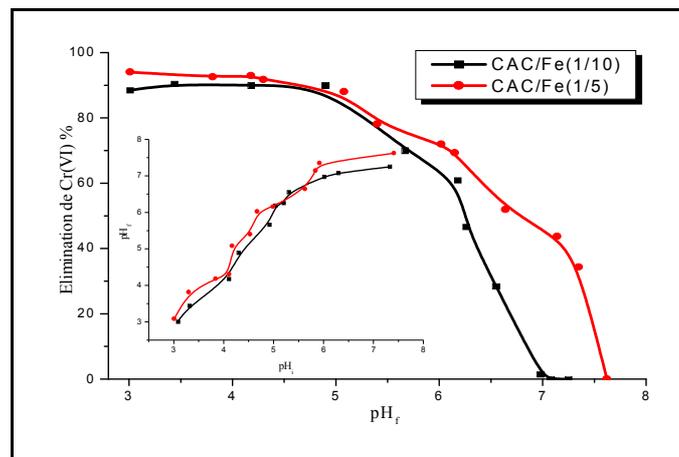


Figure 77: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12 mg/L; t: 60 min; dose des composite: 0,5g/L) (En insertion: Evolution du pH)

Au pH du maximum de fixation (3,5-5,5), le taux d'élimination des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs est plus important dans le cas du composite CAC/Fe(1/5) (Figure 78). Il diminue de 50% par rapport à celui enregistré en absence des ions compétiteurs. Ce comportement a été aussi observé dans le cas de la ferrihydrite (Figure 54).

A l'inverse de ce qui a été observé dans l'eau distillée, le pH augmente durant l'adsorption à pH<7. Ce qui peut être attribué à la libération des ions OH⁻ en relation avec la présence des ions compétiteurs.

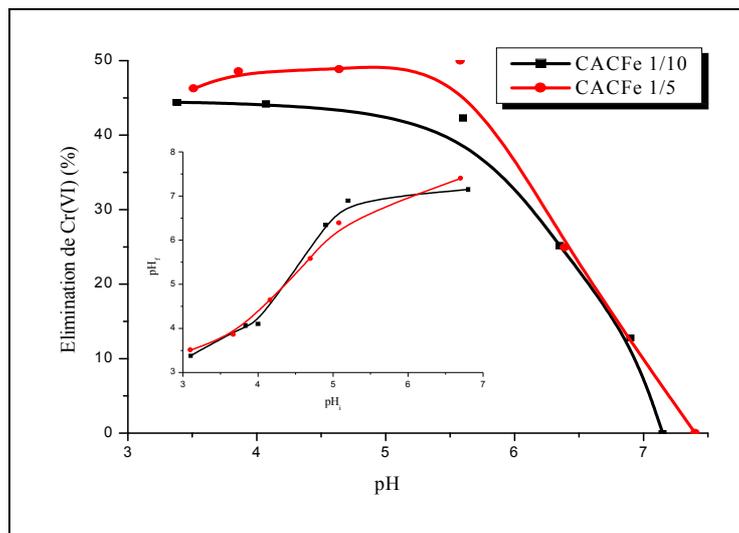


Figure 78: Effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; t: 60 min; dose des composite:0,5g/L)
(En insertion: Evolution du pH)

Le composite CAC/Fe(1/5) montre une efficacité plus importante que le composite CAC/Fe(1/10) pour l'élimination des ions Cr(VI) en présence de ions compétiteurs; ce qui est en relation avec la quantité du charbon. Le pourcentage de diminution de l'élimination des ions Cr(VI) (50%) est identique à celui enregistré dans le cas de la ferrihydrite. Afin d'évaluer séparément les effets des ions présents dans l'eau de robinet, des essais d'élimination des ions Cr(VI) ont été réalisés en présence de chaque ion à pH:4,5. Les résultats obtenus montrent que ces effets suivent l'ordre: Sulfate > Chlorure > Bicarbonate \approx Calcium (Figure 79). Il a été aussi observé que les ions sulfate entrent en compétition avec $HCrO_4^-$ dans l'adsorption sur un composite charbon actif

nanotube/fer à l'inverse des ions chlorure qui n'influent que légèrement (Tang et al. 2014).

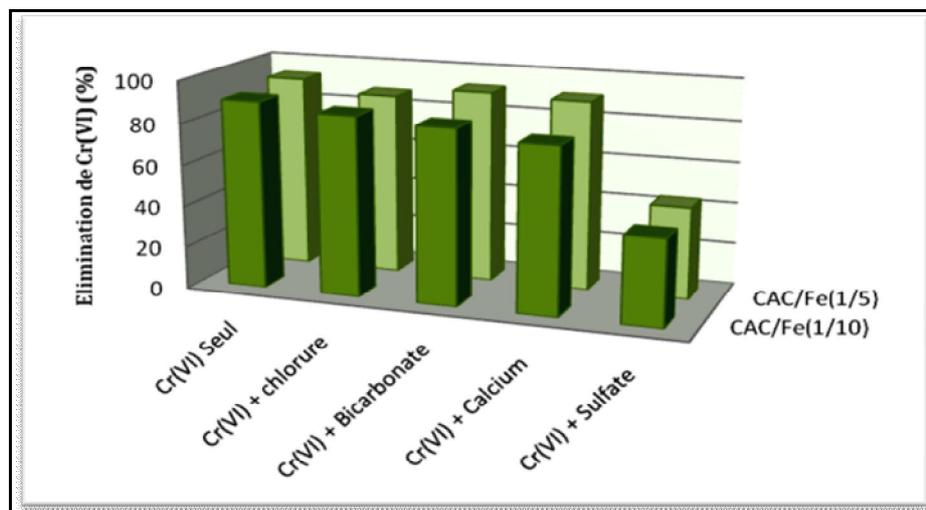


Figure 79: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites (t: 60 min; $C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; C_{ions} : 150mg/L; pH: 4,5; dose des composites: 0,5g/L).

Etude cinétique

La cinétique d'adsorption des ions Cr (VI) par les composites à différent pH est rapide au début puis ralenti pour se stabiliser, conduisant progressivement à un état d'équilibre au bout de 30 min à pH 3,1 et 4,2 et 60 min à pH 6,2 (Figure 80).

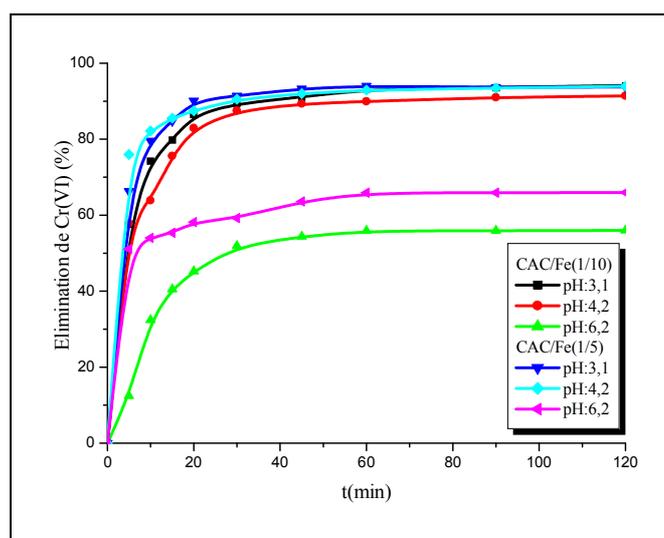


Figure 80: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12 mg/L; dose des composites: 0,5g/L)

La rétention des ions Cr(VI) par les deux composites ne peut pas être représentée par les modèles du pseudo premier ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire (Figures 81, 83, 84). Cependant, les modèles du pseudo deuxième ordre et film de diffusion sont bien vérifiés (Figure 85, 85).

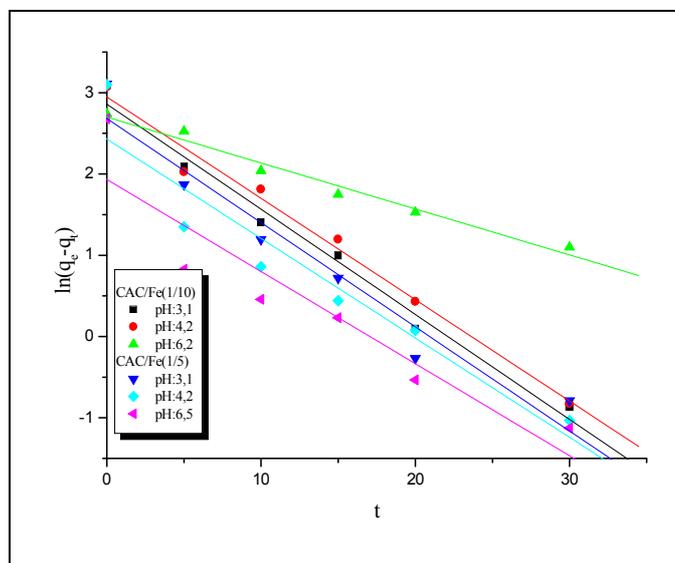


Figure 81: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

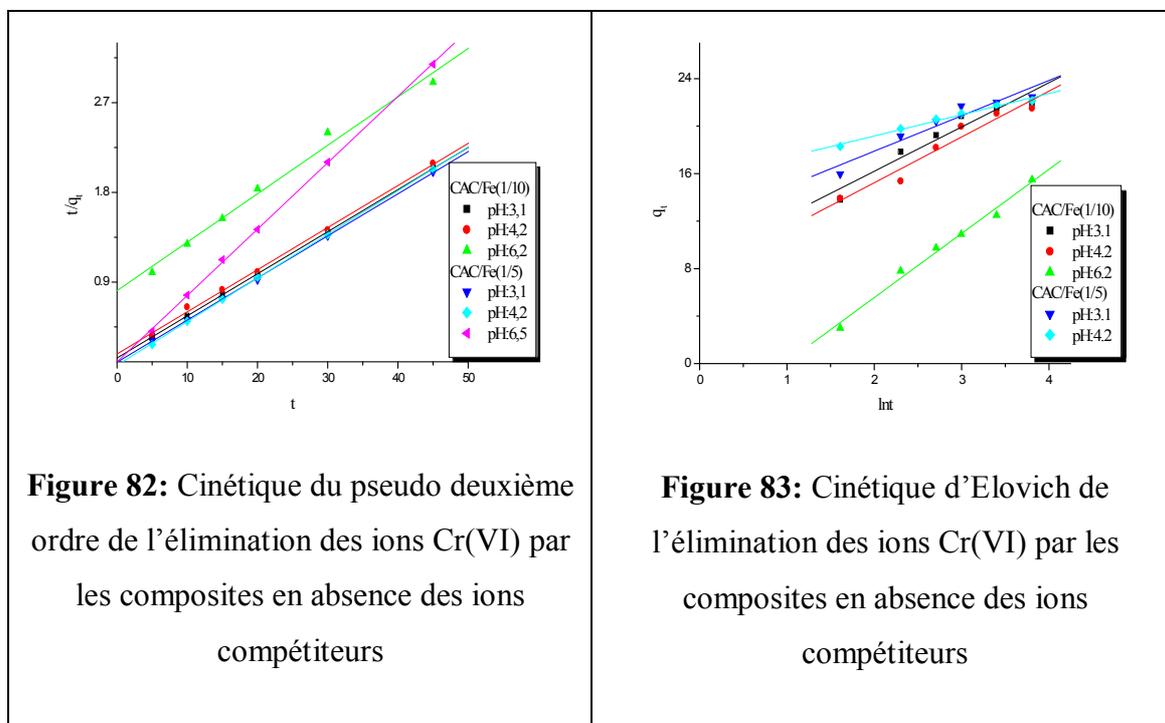
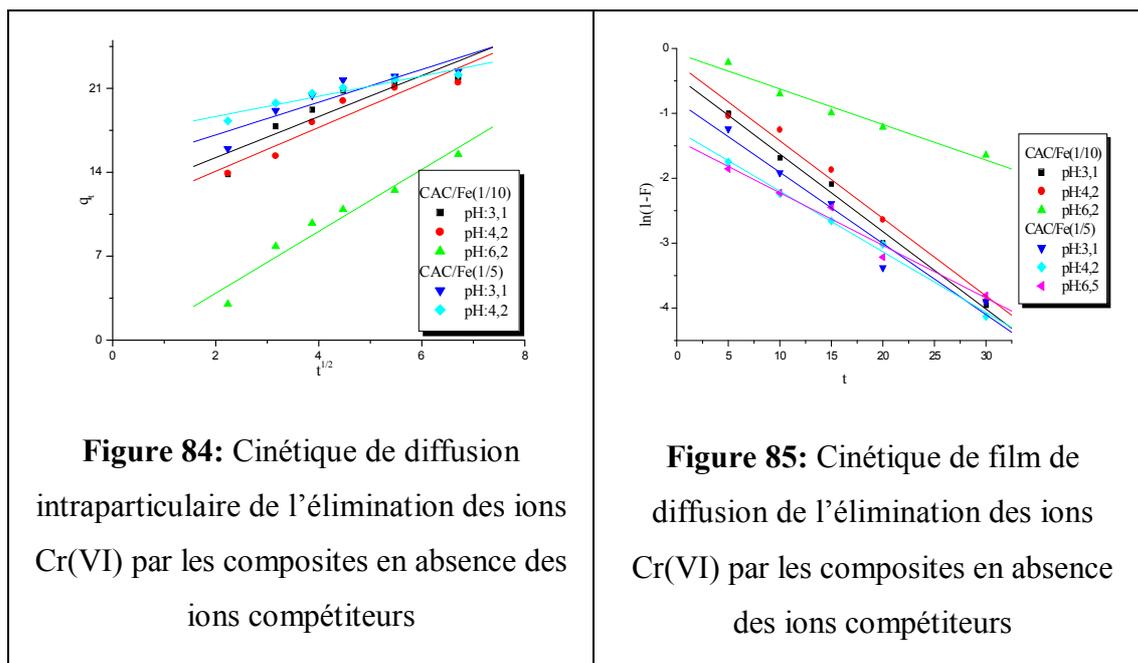


Figure 82: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Figure 83: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs



Les constantes de vitesse de l'adsorption des ions Cr(VI) par le composite CAC/Fe(1/5) calculées par le modèle du pseudo deuxième ordre (Tableau 25) sont supérieures à ceux obtenus dans le cas de la ferrihydrite. Les constantes calculées pour le modèle de film de diffusion diminuent avec l'augmentation du pH, ce qui a été déjà observé pour le charbon actif et la ferrihydrite.

Tableau 25: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	CAC/Fe(1/10)			CAC/Fe(1/5)		
		pH			pH		
		3,32	4,18	6,18	3,06	4,24	6,5
Pseudo premier ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,129	0,125	0,056	0,128	0,122	0,113
	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	17,44	19,07	14,89	14,63	11,36	6,91
	R^2	0,992	0,992	0,988	0,972	0,954	0,932
Pseudo deuxième ordre	$K_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,013	0,010	0,001	0,019	0,029	0,045
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	23,67	23,66	20,58	23,67	22,84	15,02
	R^2	0,999	0,998	0,993	0,999	0,999	0,999
Elovich	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$	0,27	0,26	0,18	0,33	0,56	-
	$\alpha(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	38,81	27,02	2,11	166,2	10861,4	-
	R^2	0,965	0,972	0,993	0,961	0,992	-
Diffusion intraparticulaire	$K_d(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	1,71	1,83	2,58	1,36	0,84	-
	C	11,80	10,42	-1,24	14,39	16,96	-
	R^2	0,908	0,944	0,972	0,901	0,956	-
Film de diffusion	$K(\text{min}^{-1})$	0,12	0,12	0,05	0,11	0,09	0,08
	R^2	0,994	0,990	0,982	0,978	0,997	0,986

En présence des ions compétiteurs (Figure 86), aucun équilibre n'est enregistré après 120 minutes de contact dans le cas des deux composites. Ce qui est similaire aux résultats obtenus pour la ferrihydrite préparée. La représentation des données expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs par les deux composites en utilisant les équations des cinq modèles cinétique cités précédemment (Figures 87- 91), montre des répartitions linéaires dans le cas des modèles du pseudo deuxième ordre et d'Elovich. La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs est bien contrôlée par le modèle de film de diffusion quelque soit le pH.

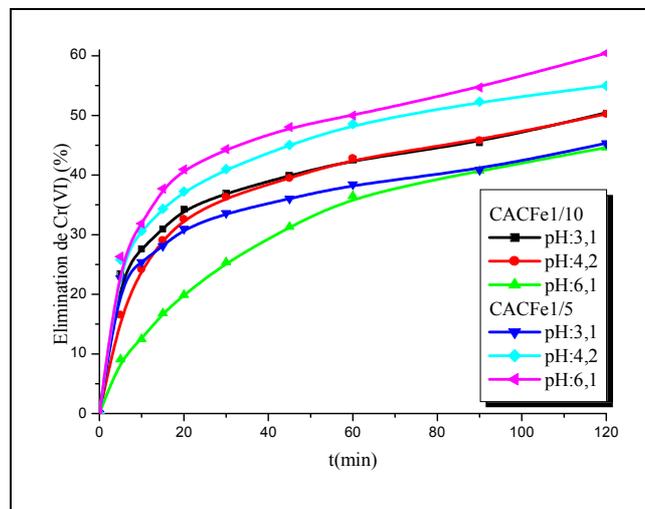


Figure 86: Effet du temps sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; dose des composites: 0,5g/L)

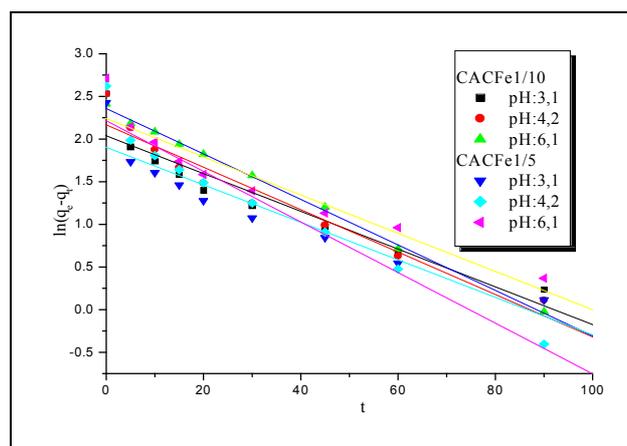


Figure 87: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

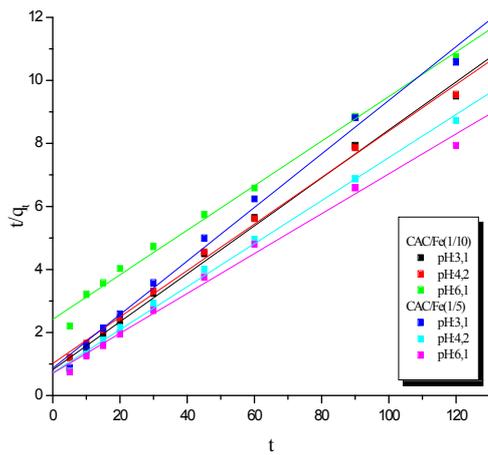


Figure 88: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

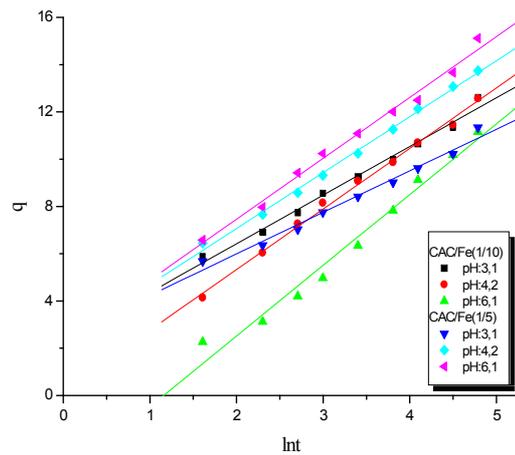


Figure 89: Cinétique d'Elovich de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

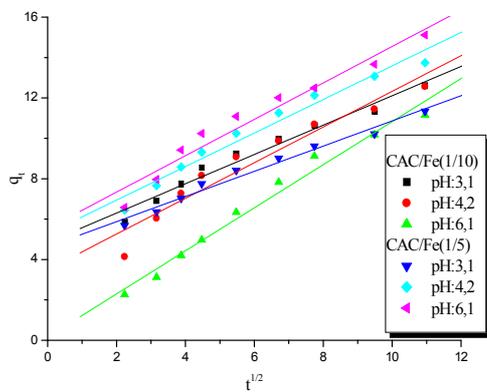


Figure 90: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

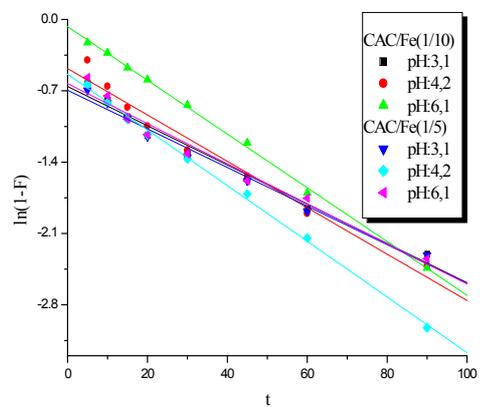


Figure 91: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Les constantes de vitesse du modèle du pseudo deuxième ordre sont inférieures à celle enregistrées dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) seuls (Tableau 26). Ce qui montre aussi un ralentissement du processus d'adsorption des ions Cr(VI).

Tableau 26: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	CAC/Fe(1/10)			CAC/Fe(1/5)		
		pH			pH		
		3,1	4,2	6,1	3,1	4,2	6,1
Pseudo premier ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,022	0,024	0,026	0,021	0,030	0,022
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	7,680	8,735	10,580	6,710	9,159	9,397
	R^2	0,949	0,971	0,999	0,945	0,981	0,952
Pseudo deuxième ordre	$K_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,007	0,005	0,002	0,008	0,095	0,090
	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	13,14	13,55	14,14	11,76	14,65	15,80
	R^2	0,996	0,997	0,996	0,996	0,998	0,996
Elovich	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$	0,485	0,390	0,334	0,569	0,422	0,388
	$\alpha(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	6,29	2,78	0,94	7,20	6,34	6,31
	R^2	0,994	0,997	0,988	0,991	0,997	0,995
Diffusion intraparticulaire	$K_{d1}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	0,73	0,88	1,07	0,62	0,83	0,90
	C	4,84	3,49	0,16	4,62	5,28	5,53
	R^2	0,985	0,965	0,989	0,988	0,983	0,978
Film de diffusion	$K_{d2}(\text{mg}^{-1})$	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
	R^2	0,989	0,986	0,999	0,991	0,998	0,985

Effet de la concentration initiale des ions Cr(VI)

La capacité d'élimination des ions Cr(VI) par les deux composites augmente proportionnellement à la concentration initiale (Figure 92). Une augmentation linéaire est enregistrée pour les faibles concentrations. La capacité d'élimination maximale diminue avec l'augmentation du pH.

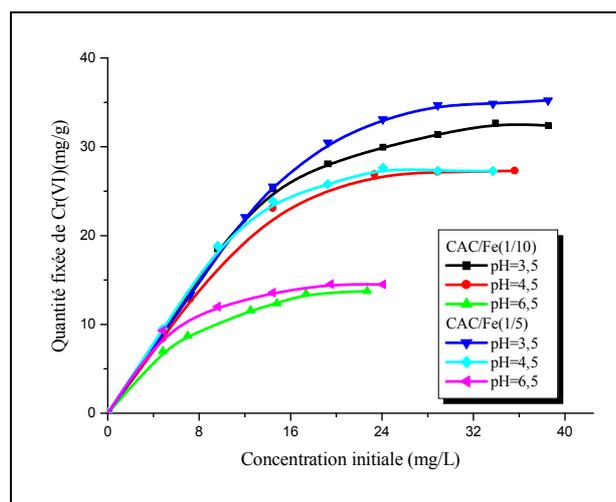


Figure 92: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs (t:1h; dose des composites: 0.5g/L)

Dans la gamme de concentration testée, les tracés des isothermes expérimentales obtenues à différents pH ont la même allure (Figure 93), elles sont de type H à $\text{pH} < 6$.

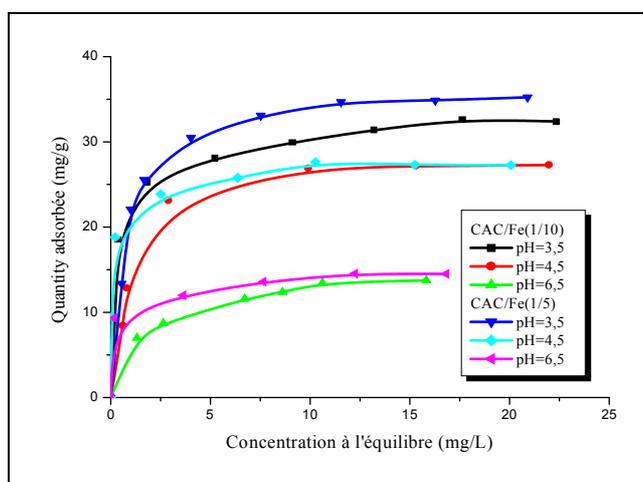


Figure 93: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs (dose des composites: 0.5g/L, t: 1h).

Les formes linéaires des isothermes de Langumir, de Freundlich et de Temkin sont présentées dans les Figures 94, 95 et 96. Les meilleures linéarités sont obtenues dans le cas de l'équation de Langumir.

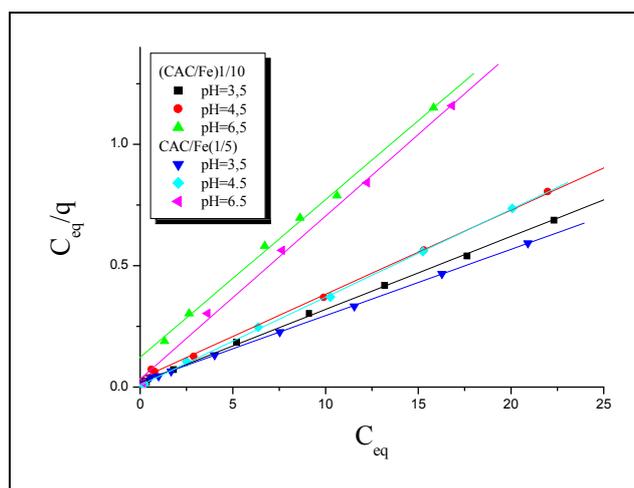
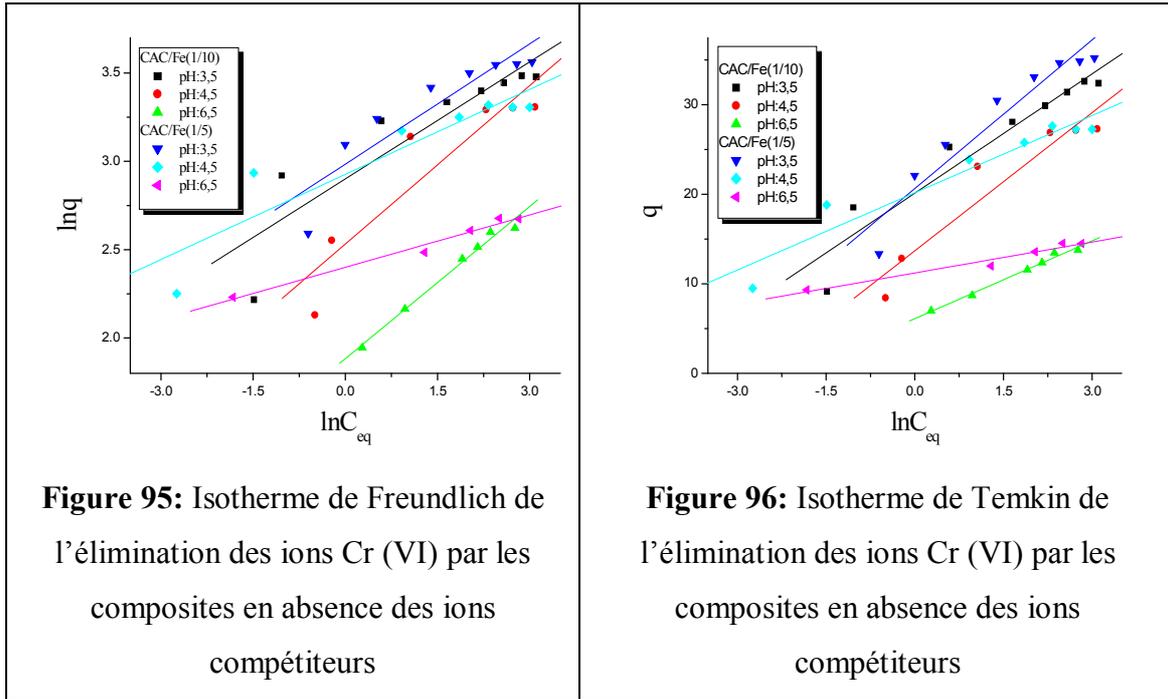


Figure 94: Isotherme de Langumir de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en absence des ions compétiteurs



Les valeurs des coefficients de corrélation (Tableau 27) confirment que le modèle de Langmuir est plus adéquat. A $\text{pH} \leq 6,5$, les capacités maximales de fixation des deux composites se rapprochent quand le pH augmente.

Tableau 27: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en absence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	CAC/Fe(1/10)			CAC/Fe (1/5)		
		pH			pH		
		3,5	4,5	6,5	3,5	4,5	6,5
Langmuir	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	33,24	28,81	15,38	36,59	27,62	14,88
	$k_L (\text{L/mg})$	1,58	0,99	0,53	1,29	4,63	2,05
	R^2	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998
Freundlich	n	4,53	3,34	3,48	4,41	6,23	10,13
	K_f	18,18	12,57	6,57	19,77	18,65	11,03
	R^2	0,901	0,921	0,992	0,913	0,918	0,989
Temkin	$A_T (\text{L/g})$	92,63	14,27	8,26	41,75	1112	16961
	$B_T (\text{J/mol})$	4,44	5,15	2,89	5,53	2,88	1,15
	R^2	0,959	0,953	0,994	0,958	0,959	0,986

L'évolution de la capacité d'adsorption des ions Cr(VI) par les deux composite en présence des ions compétiteurs est différente de celle observée en absence des ions compétiteurs (Figure 97). Les isothermes expérimentales obtenues pour les deux composites (Figure 98) sont de type L, Confirmant la diminution de leur affinité pour les ions C(VI).

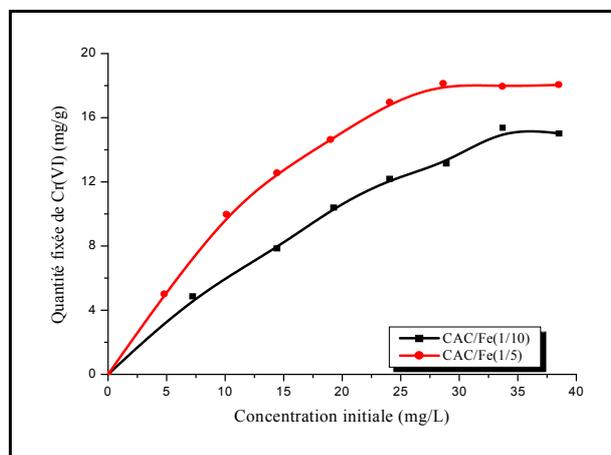


Figure 97: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs (t: 1h; dose des composites: 0,5g/L; pH: 4,5)

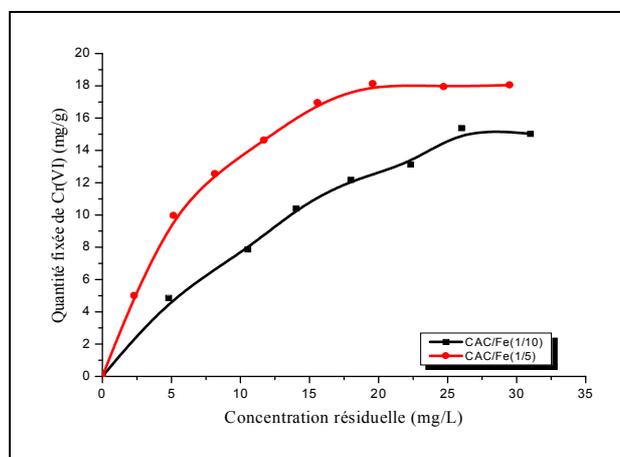


Figure 98: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs (t: 1h; dose des composites: 0,5g/L; pH:4,5)

La modélisation des données expérimentales (Figure 99-101) montre que le modèle de Langmuir est toujours approprié pour décrire les données expérimentales.

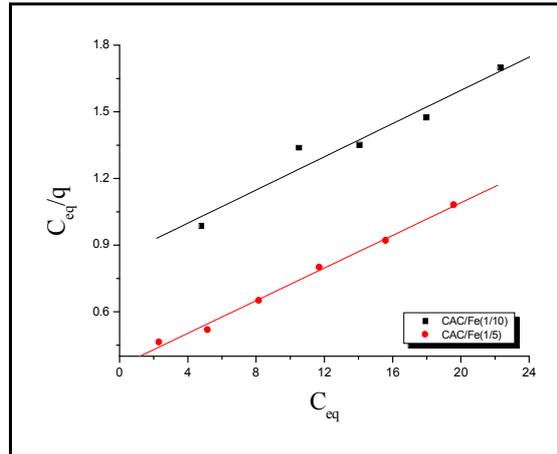


Figure 99: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

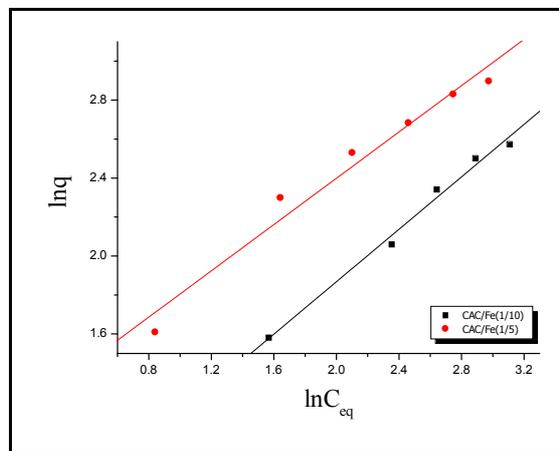


Figure 100: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

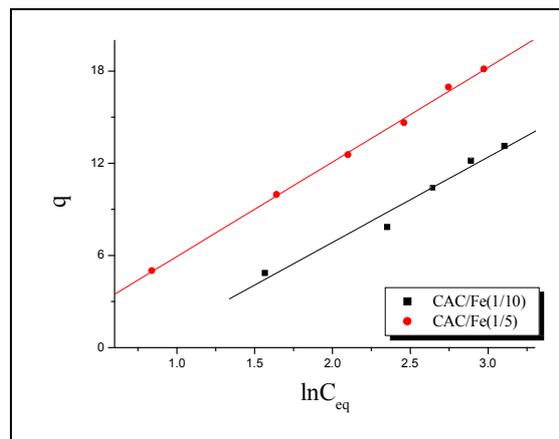


Figure 101: Isotherme de Temkin de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

A pH acide, la capacité d'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs est inférieure à celle enregistrée dans le cas du charbon actif et supérieure à celle enregistrée dans le cas de la ferrihydrite.

Tableau 28: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en présence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	CAC/Fe(1/10)	CAC/Fe (1/5)
Langmiur	Q_{max} (mg/g)	26.76	27.23
	k_L (L/mg)	0.044	0.103
	R^2	0.973	0.997
Freundlich	n	1.487	1.683
	K_f	1.687	3.356
	R^2	0.995	0.984
Temkin	A_T (L/g)	0.46	0.96
	B_T (J/mol)	5.55	6.15
	R^2	0.985	0.999

Le Tableau 29 résume les capacités d'adsorption maximale des ions Cr (VI) des autres matériaux constitués de charbon et de fer cités dans la littérature.

Tableau 29: Capacités d'adsorption maximale des ions Cr (VI) par des composites

Composite	pH	q_{max} (mg/g)	Isotherme	Référence
charbon actif impregné par le fer	2-3	11,83	Langmuir	Liu et al., 2010
charbon actif chargé par le fer zero valent	2-4	29	Langmuir	Wu et al., 2013
charbon poreux dopé avec des nanoparticules magnétiques	3	30,96	Langmuir	Li et al., 2013
CAC/Fe(1/10)	3,5	33,24	Langmuir	Ce travail
	4,5	28,81		
	6,5	15,38		
CAC/Fe(1/5)	3,5	36,59	Langmuir	
	4,5	27,62		
	6,5	14,88		

Effet de la température

Le processus de fixation des ions Cr(VI) par les deux composites à pH: 4,5 est exothermique et physique (Figure 102, Tableau 30). Ce qui a été aussi observé dans le cas du charbon actif et de la ferrihydrite. La valeur de ΔH est supérieure à celle de la ferrihydrite et inférieure à celle du charbon actif utilisé. Le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue pendant le processus d'adsorption.

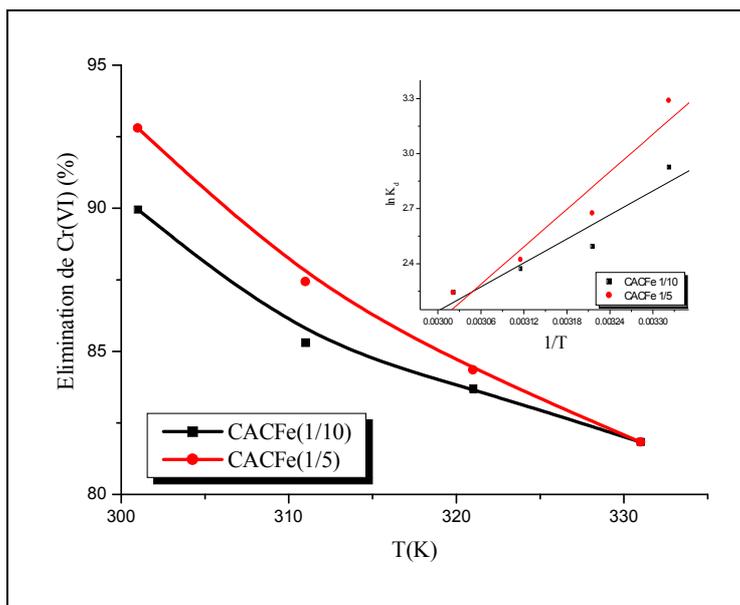


Figure 102: Effet de la température sur l'élimination des ions Cr(VI) par les composites ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; t: 60 min; dose des composites: 0,5g/L; pH: 4,5)
(En insertion: Evolution de K_d en fonction de $1/T$)

Tableau 30: Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions Cr (VI) par les composites

Composite	$\Delta H(KJ.mol^{-1})$	$\Delta S(J.mol^{-1})$	$\Delta G (KJ.mol^{-1})$			
			T: 301K	T: 311K	T: 321K	T: 331K
CAC/Fe(1/10)	-18,13	-36,58	-7,33	-6,45	-6,34	-6,17
CAC/Fe(1/5)	-28,31	-67,61	-8,23	-6,92	-6,46	-6,18

I.3.3.3 Etude macroscopique de l'élimination des ions Cr(VI) par le composite CAC/Fe en mode dynamique

Les courbes de percée sont généralement exprimées par C_t/C_0 en fonction du temps ou du volume d'effluent pour une profondeur de lit donnée (Suhong, et al., 2012). Le point de fuite ($t: t_p$) est le point où la concentration de l'effluent (C_t) atteint environ 5% de la concentration affluente (C_0) et le point de saturation est le point où la concentration de l'effluent atteint 95% de la concentration affluente (C_0). Ces courbes montrent la performance de la colonne. Le temps et la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques très importantes pour déterminer le fonctionnement et la réponse dynamique de la colonne d'élimination.

Les résultats obtenus dans la présente étude par utilisation des composites CAC/Fe(1/10) et CAC/Fe(1/5) (Figure 103) montrent qu'à pH 4,5, la récupération du chrome est de nature quantitative (Tableau 31). La colonne atteint un temps de rupture après 33 min pour les deux composites. Sa saturation est obtenue après 350min et 410min pour le composite CAC/Fe(1/10) et CAC/Fe(1/5) respectivement (Annexe 4). Le composite CAC/Fe(1/5) montre toujours une efficacité plus importante (Annexe 5).

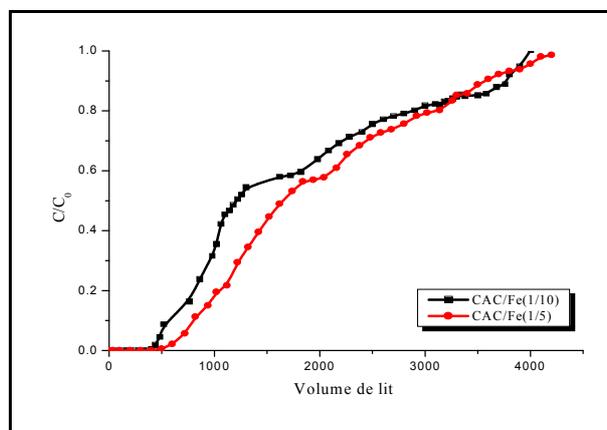


Figure 103: Evolution de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites en mode dynamique ($C_{Cr(VI)}$:12mg/L; pH:4,5)

Tableau 31: Caractéristiques de la colonne d'élimination des ions Cr(VI) par les composites

Paramètres	CAC/Fe(1/10)	CAC/Fe(1/5)
Point de fuite (ml)	400	500
Point de saturation (ml)	4000	4200
C/C_0	0,00534	0,00534

I.3.3.4 Mécanisme de la fixation du Cr(VI) par le composite CAC/Fe – Analyse spectroscopique

Dans les spectres ATR-FTIR du composite CAC/Fe(1/10) après adsorption des ions Cr(VI) (Figures 104), les bandes observées à 790 cm^{-1} , 915 cm^{-1} et l'épaule à 880 cm^{-1} suggèrent la formation d'un complexe de sphère interne de type monodentate à pH: 4, pH: 5 et pH: 6. A pH: 7, la formation d'un complexe de sphère externe est plus probable.

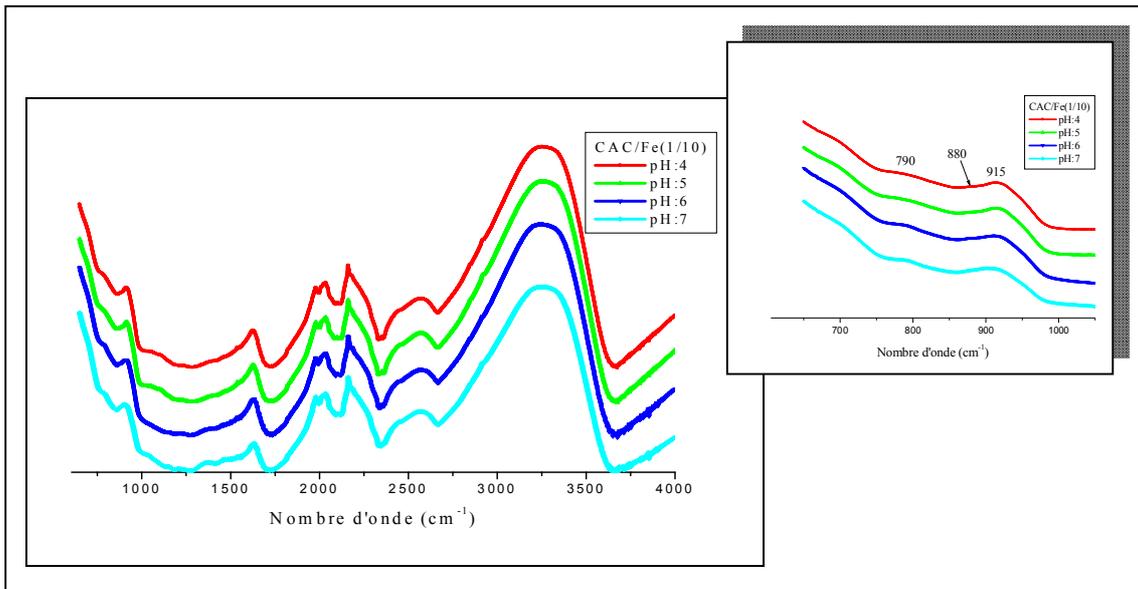


Figure 104: Spectres ATR-FTIR du composite CAC/Fe(1/10) après fixation des ions Cr(VI)- Effet du pH

Concernant le composite CAC/Fe(1/5) (Figure 105), il est nécessaire de noter qu'il est difficile de différencier les bandes attribuées aux ions chromate de celles attribuées à la goethite. En plus des bandes enregistrées dans le spectre du composite brut, un épaulement apparaît à 940 cm^{-1} à pH: 4 et pH: 5, impliquant aussi la formation d'un complexe de sphère interne de type monodentate. A pH: 6 et pH: 7, l'épaulement disparaît, ce qui suggère la formation d'un complexe de sphère externe.

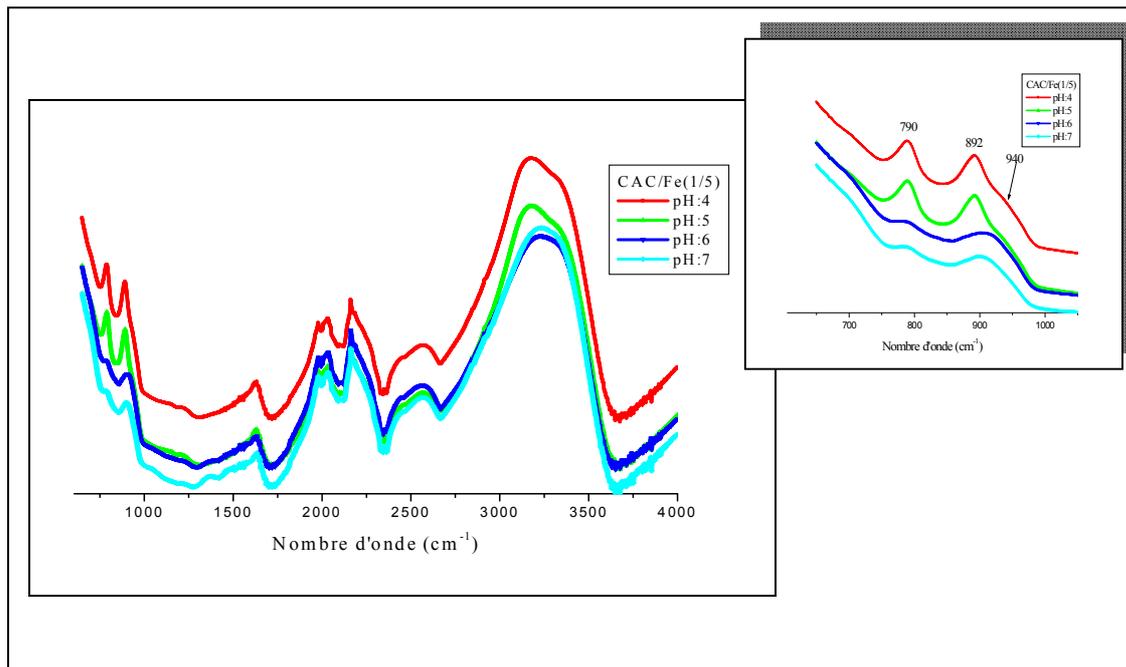


Figure 105: Spectres ATR-FTIR du composite CAC/Fe(1/5) après fixation des ions Cr(VI)- Effet de pH

En présence des ions compétiteurs (Figure 106), les ions Cr(VI) sont fixés sous forme de complexe de sphère externe quelque soit le pH. Les nouvelles bandes observées à 1055cm^{-1} et 1110cm^{-1} à pH: 4 pour les deux composites, sont attribuées à la formation d'un complexe de sulfate de sphère interne. Ces mêmes bandes ont été observées dans les spectres ATR-FTIR de l'hématite et de la goéthite après adsorption des ions sulfate (Peak et al. 1999, Hug, 1997). A pH: 6, l'épaule observé à 1075cm^{-1} dans le spectre du composite CAC/Fe(1/10) est attribué au complexe de sphère externe de sulfate.

En présence des ions sulfate seuls (Figure 107), les mêmes bandes sont observées aux longueurs d'onde inférieurs à 1000cm^{-1} . L'interaction des ions sulfate est plus importante dans le cas du composite CAC/Fe(1/10) à pH: 4. Les bandes observées à 1055cm^{-1} , 1110cm^{-1} , 1147cm^{-1} et 1200cm^{-1} témoignent de la formation d'un complexe de sulfate de sphère interne de type bidentate

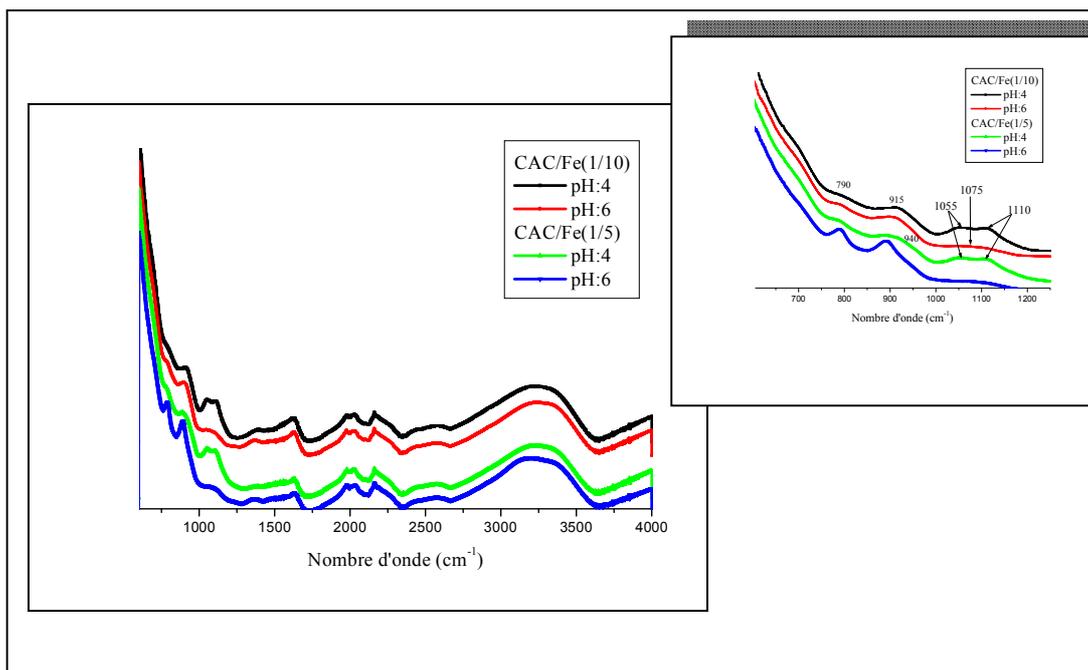


Figure 106: Spectres ATR-FTIR des composites après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions compétiteurs

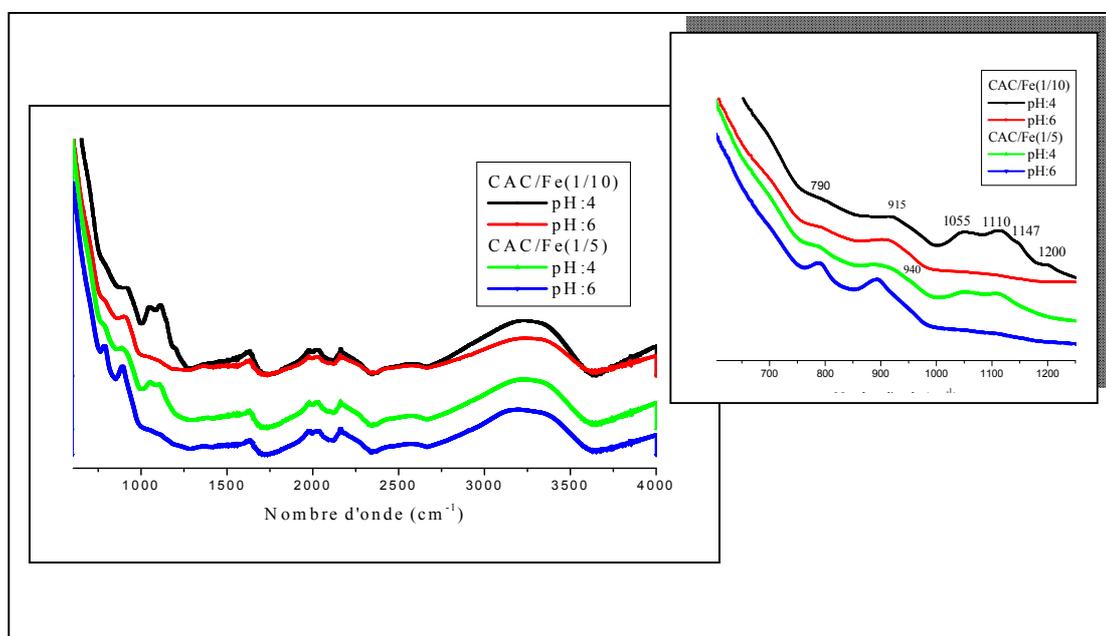


Figure 107: Spectres ATR-FTIR des composites après fixation des ions Cr(VI) en présence des ions sulfate.

Conclusion

Le charbon actif utilisé dans la présente étude est caractérisé par la prédominance de micropores. Les teneurs des fonctions basiques sont supérieures à celles des fonctions acides. La ferrihydrite préparée est caractérisée par une surface spécifique de $349,9\text{m}^2/\text{g}$ avec la prédominance des micropores.

Les composites préparés dans la présente étude par précipitation des ions Fe(III) en présence du charbon actif se caractérisent par des surfaces spécifiques qui se rapprochent de celle de la ferrihydrite. L'augmentation de la quantité de fer implique la formation de l'hématite et l'augmentation de la teneur des fonctions basiques.

L'évolution de l'élimination des ions Cr(VI) par les composites (CAC/Fe) en absence et en présence des ions compétiteurs se rapproche de celle obtenue par utilisation de la ferrihydrite.

Quelque soit la nature de l'adsorbant et du milieu, la fixation des ions Cr(VI) se caractérise par la formation d'une monocouche. La présence des ions compétiteurs implique un ralentissement de la diffusion des ions Cr(VI) vers les adsorbants.

Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent qu'en absence des ions compétiteurs, les ions Cr(VI) forment des complexes de sphère externe dans le cas du charbon actif et de sphère interne dans le cas de la ferrihydrite et des composites (CAC/Fe) à $\text{pH} < 6$. En présence des ions compétiteurs, les ions Cr(VI) sont fixés sous forme de complexe de sphère externe quelque soit le pH.

Chapitre II

Elimination des ions Cr(VI) par échange d'ions

II.1 Synthèse bibliographique

II.1.1 Généralités

Selon la définition de Helfferich (1962), l'échange d'ion est une opération unitaire de transfert de masse dans laquelle un ou plusieurs ions présents dans une solution sont substitués par un ion fixé sur une matrice, constituée d'un solide poreux insoluble sur lequel est fixé un groupe ionisé, associé à un ion mobile échangeable appelé contre-ion (Bauer et al, 2010).

Les échangeurs d'ions les plus importants du point de vue pratique sont les échangeurs inorganiques naturels tels que les zéolithes, ou synthétiques tels que les résines. La plupart des résines utilisées sont des matières produites à partir d'un polymère formé par des chaînes de polystyrène reliées entre elles par du divinylebenzène (Figure 108). Le nombre et la variété des groupes fonctionnels influencent la capacité d'échange et la sélectivité. Les résines sont vendues en granules ou sous forme de sphères irrégulières (Desjardins, 1997).

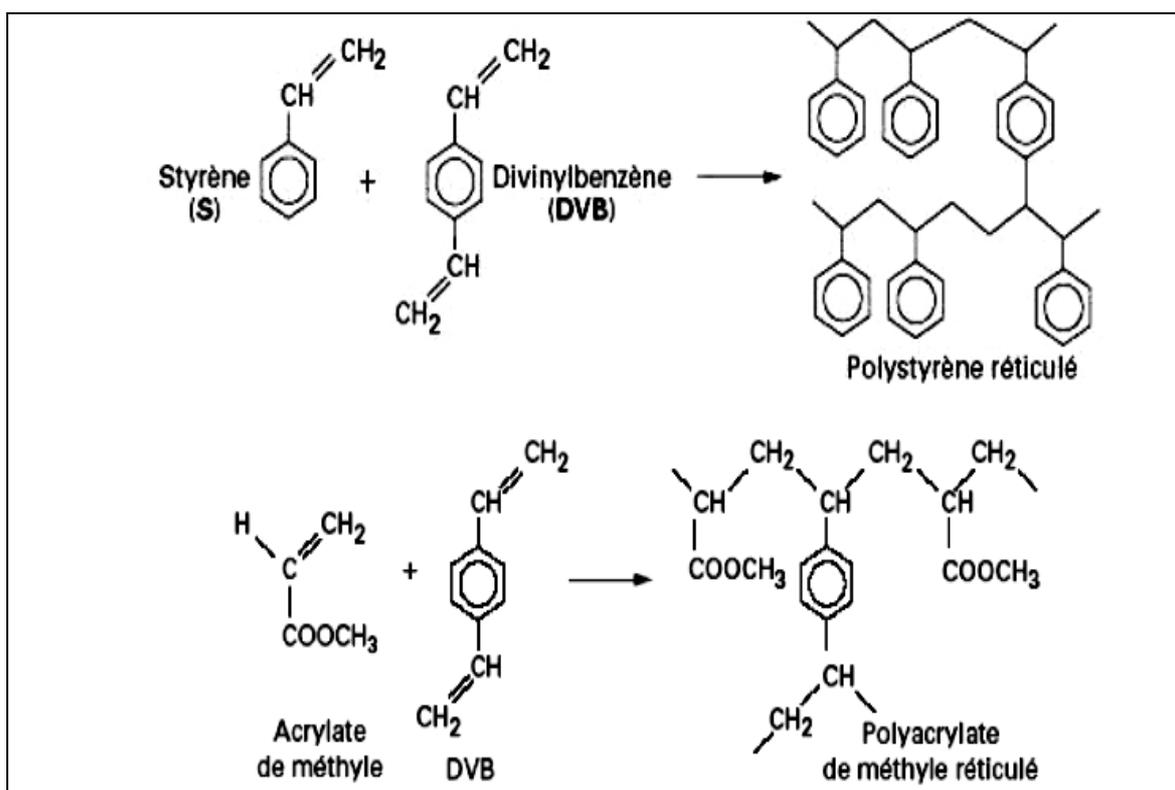


Figure 108: Formation des matrices polymères des échangeurs d'ions
(Gavach, 2010)

Les résines échangeuse d'ions peuvent être divisées en deux types: résines échangeuses de cations et résines échangeuses d'anions.

Les échangeurs de cations fortement acides sont des copolymères styrène-divinylbenzène, dotés de groupements fonctionnels sulfone ($-SO_3H$), fixés par action de l'acide sulfurique après polymérisation. D'où leur désignation courante de résines « polystyrène sulfoné ». Les échangeurs de cations faiblement acides sont obtenus par copolymérisation d'acide acrylique et de divinylbenzène. Ces résines ont pour groupement fonctionnels le groupement carboxylique ($-COOH$) (Mendham, 2005).

La structure de base des échangeurs d'anions basiques est généralement un copolymère styrène-divinyl-benzène, micro ou macroporeux, les échangeurs d'anions faiblement ou moyennement basiques sont dotées de groupements fonctionnels de type amine tertiaire ou amine primaire. Tandis que les échangeurs d'anions fortement basiques sont dotés des groupements d'amine quaternaire (Mendham, 2005).

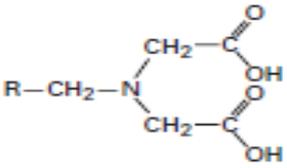
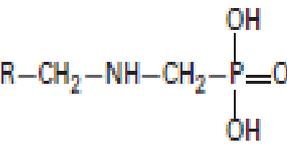
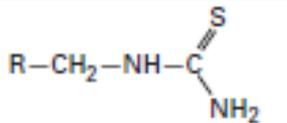
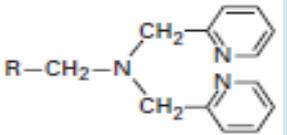
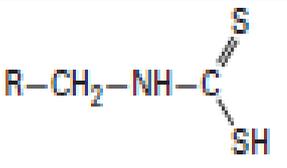
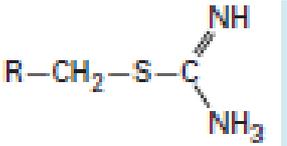
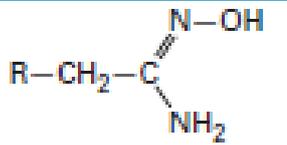
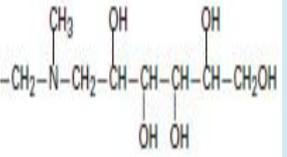
Les valeurs de pK_a des groupes fonctionnels des différentes résines sont résumées dans le Tableau 32.

Tableau 32: Valeurs de pK_a des groupes fonctionnels les plus courants des échangeurs d'ions (Inamuddin, 2012)

Echangeurs de cation		Echangeurs d'anion	
Groupe fonctionnel	pK_a	Groupe fonctionnel	pK_b
$-SO_3H$ sulfonique	1-2	$\equiv N^+$ - Ammonium quaternaire	1-2
$-PO_3H_2$ phosphonique	2 - 5	$\equiv N$ Ammonium tertiaire	4-6
$-COOH$ carboxylique	4 - 6	$=NH$ Ammonium secondaire	6-8
$-OH$ phénol	9 - 10	$-NH_2$ Ammonium primaire	8-10

Il existe un autre type de résines appelées chélatantes ou complexantes obtenues par greffage de différents groupes fonctionnels (Tableau 33) (Filik, Dogutan, Apak, 2003).

Tableau 33: Groupements fonctionnels des résines chélatantes et complexantes (Dardel, 2015)

Groupe fonctionnel	Nom chimique	Résine
$R-SH$	Thiol	Ambersep GT74
	Acide iminodiacétique	Lewatit TP208
	Acide aminophosphonique	Amberlite IRC747
	Thiourée	Lewatit Monoplus TP214
	Bis-picolylamine	Dowex M4195
	Dithiocarbamate	Diaion ALM525
	Thiuronium	Purolite S920
	Amidoxime	Duoite ES346
	N-méthyl glucamine	Amberlite PWA10

II.1.2 Application des résines échangeuses d'anions dans l'élimination des métaux

Le Processus de purification et de séparation en utilisant les résines échangeuses d'ions est une technologie alternative est prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées grâce aux nombreux avantages, tels que la capacité de traitement et l'efficacité élevées et la cinétique rapide (Kang et al. 2004). Plusieurs études ont été réalisées sur l'élimination des métaux des eaux usées par échange d'ion.

L'élimination des ions Ni^{2+} et Zn^{2+} à partir de solutions aqueuses a été réalisée en utilisant une résine échangeuse de cations Dowex HCR S/S; une efficacité d'élimination maximale a été enregistrée dans le domaine de pH de 4-6, avec des capacités d'échange maximales de 156mg/g et 222mg/g et des temps d'équilibre de 90 min et 120 minutes respectivement (Alyüz et Veli, 2009). La résine échangeuse d'ions Amberjet 1200H a montré une importante augmentation du taux d'échange des ions Cd^{2+} dans la gamme de pH 4-7 (Bai et Bartkiewicz. 2009). La résine Indion 730 a été utilisée pour l'élimination des ions Cu^{2+} des eaux usées de drainage minier acide; une élimination maximale a été obtenue à pH: 5 (Gaikwad. et al, 2010). Les ions Co^{2+} ont été efficacement éliminés par les résines IRN 77 et SKN1 avec des capacités d'échange maximales de 75,63 mg/g et 60,03 mg/g respectivement (Rengaraj et al. 2003). L'échange maximal des ions Cr(III) par les résines Lewatit TP 207 et Chelex-100 a été observé à pH 4,5, avec des capacités d'échange maximales de 0,341 mmol/g et 0,288 mmol/g respectivement (Gode et Pehlivan, 2003).

Concernant l'élimination des ions Cr(VI), l'utilisation des résines échangeuses d'anions Lewatit MP62, Lewatit MP610 (Gode et Pehlivan, 2005) et IRA 743 (Gandhi et al. 2010) a montré un maximum d'élimination dans le domaine de pH 2-6 pour les deux premières résines et à pH: 3 pour la troisième. Les capacités d'échange maximales étaient de 20,8 mg/g, 22,14 mg/g et 20,41mg/g respectivement.

II.2 Expérimentation

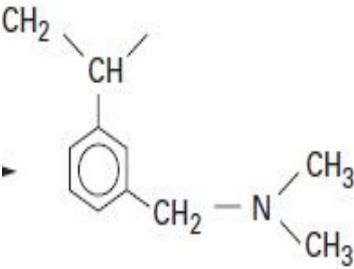
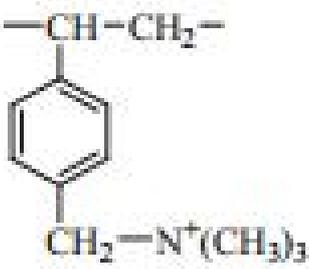
II.2.1 Produits chimiques

En plus des produits chimiques utilisés précédemment, les résines commerciales Amberlite A21 (Merck) et Amberlite IRN78 (Prolabo) ont été utilisées.

II.2.2 Caractérisation et régénération des résines

Les propriétés physiques des résines utilisées sont illustrées dans le Tableau 34.

Tableau 34: Caractéristiques des résines échangeuses d'anion A21 et RNI78

	Amberlite A21	Amberlite IRN78
Résine		
Type	Résine échangeuse d'anion faiblement basique	Résine échangeuse d'anion fortement basique
Matrice	Polystyrene	Styrene divinylbenzene copolymer
Groupements fonctionnel	<p align="center">Amine tertiaire</p> 	<p align="center">Amine quaternaire</p> 
Taille des particules	0,3-1,2 mm (15-50 mesh)	0,580 – 0,680 mm

Les spectres infrarouges des deux résines (Annexe 3) confirment la présence de la bande attribuée au groupement $-N(CH_3)_2$ à 1060 cm^{-1} dans le cas de la résine A21 et celle attribuée à $-N^+(CH_3)_3$ dans le cas de la résine IRN78 (Xiao et al., 2016).

Avant la première utilisation d'une résine, il faut la mettre à l'état de fonctionnement optimum. Nous avons réalisé une régénération à co-courant. Un volume de la résine brute a été introduit dans une colonne tapissée d'un bouc de coton. La régénération a été réalisée par passage d'une solution de NaOH (5%). Après rinçage à l'eau distillée jusqu'à ce que la solution récupérée a un pH neutre, la résine a été séchée à l'air libre pendant 24 heures, puis à l'étuve à 40°C .

II.2.3 Essais d'élimination

Les essais de fixation des ions chromate ont été effectués en mode statique (batch) pour les deux résines et en mode dynamique (colonne) pour la résine IRN78.

II.2.3.1 Essais en batch

Les expériences d'échange ont été réalisées de la même manière que celles décrites dans le chapitre précédent. Les effets des mêmes paramètres ont été étudiés.

II.2.3.2 Essais en colonne

Essais de fixation

Après évaluation des conditions optimales pour l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 dans les essais en batch, l'élimination à partir d'un volume plus important a été réalisée en colonne de la même manière que l'élimination par le composite CAC/Fe. L'efficacité de la résine est évaluée en fonction du volume du lit et du temps à différent pH.

Essais d'élution

A fin de tester la possibilité de réutilisation de la résine, trois cycles d'échange et d'élution à l'aide d'une solution de NaOH ont été réalisés.

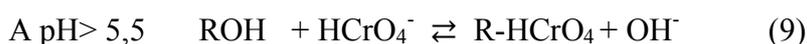
II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Elimination des ions chromate par la résine Amberlite A21

Effet du pH

Le tracé de l'évolution de l'élimination des ions chromate en fonction du pH (Figure 109) montre qu'elle est maximale dans la gamme de pH 3-5,5 avec un taux de fixation de 93%. Quand le pH augmente, une diminution progressive du pourcentage d'élimination est observée. Une élimination de 86% est enregistrée à pH: 6,5 et seulement 11,8% à pH: 7,7. La fixation des ions chromate devient très faible à pH supérieur. Ce qui est attribué à la compétition des ions OH⁻.

Selon le diagramme de spéciation illustré dans la Figure 25, les espèces anioniques de chrome interagissent avec la matrice de la résine chargée positivement selon les équations:



L'évolution de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en fonction du pH est comparable à celles observées par utilisation de la même résine pour l'élimination des ions sulfate (Guimarães et Leão, 2014) et d'autres résines faiblement basiques pour l'élimination des ions Cr(VI) (Shi et al., 2009).

L'évolution du pH d'équilibre après fixation des ions chromate par rapport au pH initial, montre d'une part une augmentation à pH < 7 confirmant l'échange avec OH⁻ et d'autre part une diminution à pH ≥ 8, confirmant la compétition des ions OH⁻.

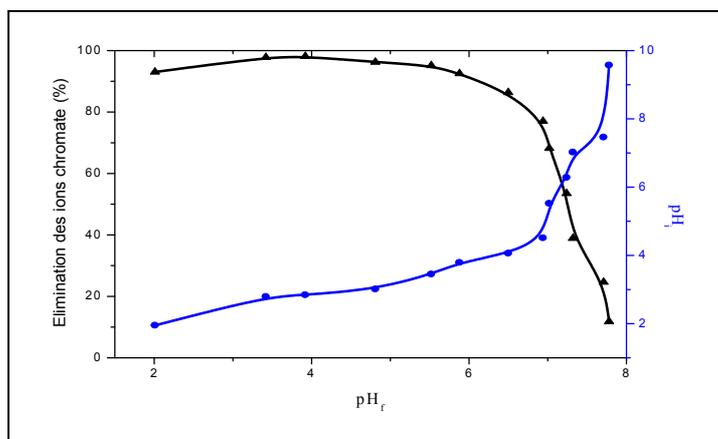


Figure 109: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs ($C_{\text{Cr(VI)}}$: 12 mg/L; t: 60 min; dose de la résine: 1 g/L)

En présence des ions compétiteurs, le pH optimal pour l'élimination des ions chromate par la résine Amberlite A21 est le même enregistré dans le cas de l'ion seul avec un taux d'élimination inférieur (85,5%). L'augmentation du pH au delà de 6, implique aussi une diminution du pourcentage d'élimination. A pH: 7,7 la réaction d'échange est inhibée (Figure 110). Ces résultats impliquent un effet de compétition entre les ions chromate et les ions présents dans l'eau de robinet (Tableau 4). L'évolution du pH d'équilibre en fonction du pH initial montre une certaine stabilité qui a une relation avec la présence des ions bicarbonate.

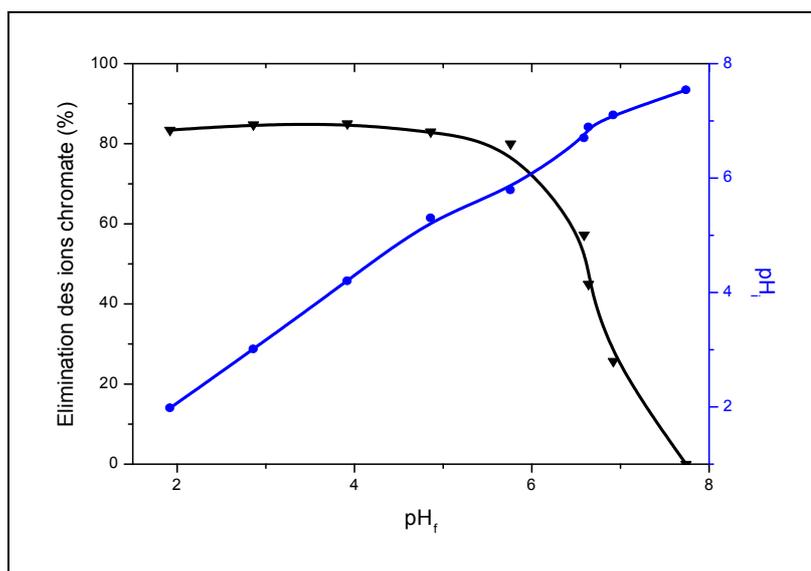


Figure 110: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$:12mg/L; t: 60 min; dose de la résine 1g/L)

Les résultats de l'élimination des ions chromate en présence de chaque ion seul, montrent qu'à pH: 4,5 les effets des ions compétiteurs suivent l'ordre: Bicarbonate < Chlorure < Sulfate (Figure 111). À faibles concentrations dans l'eau, l'affinité d'une résine augmente avec la charge de l'ion qui se fixe. Par conséquent, les ions sulfate ont une affinité plus importante que $HCrO_4^-$. D'après Yuchi et al., (2010), les anions multivalents sont échangés sans déshydratation, en raison du plus grand espace disponible dans les résines et de la forte interaction avec l'eau par rapport à ceux des anions monovalents.

Nous nous sommes aussi intéressés à évaluer l'effet de la présence des ions phosphate (Figure 111). Aucun effet n'est enregistré. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à pH:4,5, l'ion phosphate existe sous forme $H_2PO_4^-$.

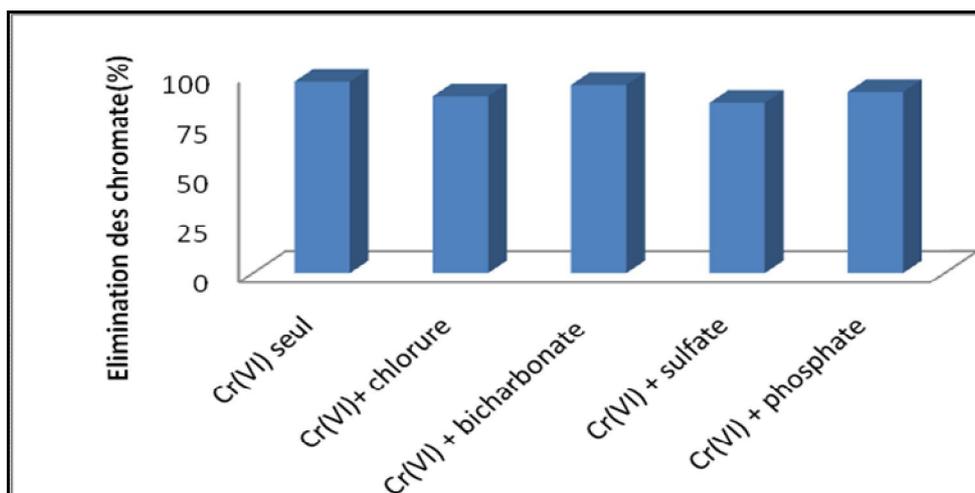


Figure 111: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 (t: 60 min; dose de la résine: 1g/L; $C_{Cr(VI)}$:12mg/L; C_{ions} : 150mg/L; pH:4,5)

A pH: 4,5, les rendements d'élimination des ions sulfate et phosphate par la résine Amberlite A21 sont de 100% et 97% respectivement. Ce qui justifie d'une part l'effet de la présence des ions sulfate sur la fixation des ions chromate et implique d'autre part que les ions phosphate se fixent sur la résine mais n'entrent pas en compétitions avec les ions chromate.

Etude cinétique

La cinétique de la fixation des ions chromate par la résine A21 est caractérisée par deux étapes (Figure 112). À pH: 3,4 et pH: 6,9, l'équilibre s'établit après 60 min de contact. A pH: 7,3 la réaction d'échange ne commence qu'après 20 min de contact.

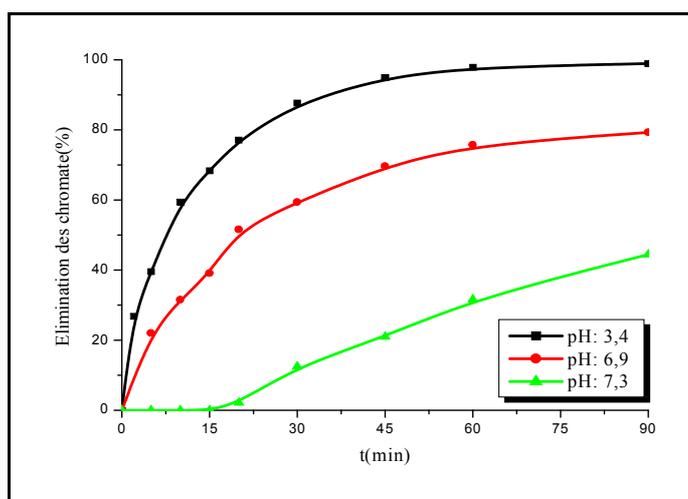


Figure 112: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate dans par la résine A21 en absence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; t: 60 min; dose de la résine 1g/L)

Généralement, la cinétique d'échange suit les étapes:

Diffusion des ions de la solution vers la surface de la résine.

Diffusion des ions a l'intérieur de la résine.

Echange avec les groupes fonctionnels de la résine (Huai et al., 2012).

Pour identifier le processus de diffusion des ions chromate dans la résine A21, nous avons testé les modèles de film de diffusion (Equation 9), de diffusion interparticules (Equation 21) et de diffusion intraparticulaire (Equation 8):

$$\ln(1 - F^2) = -k_{d3}t \quad (21)$$

K_{d3} est la constante de diffusion.

La représentation des données expérimentales selon le modèle de film de diffusion donne la meilleure linéarité (Figure 113-115).

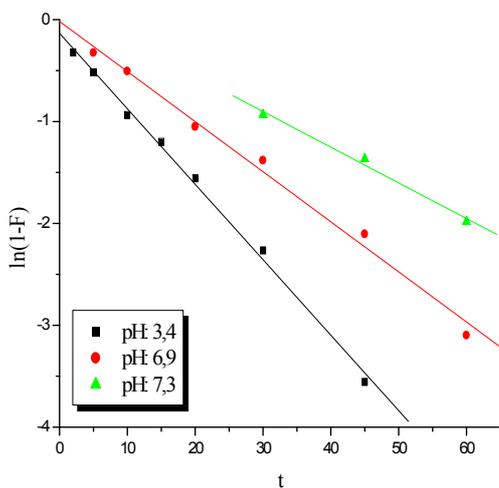


Figure 113: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

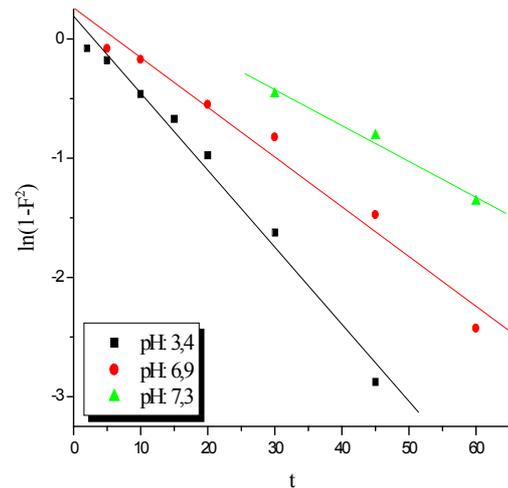


Figure 114: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

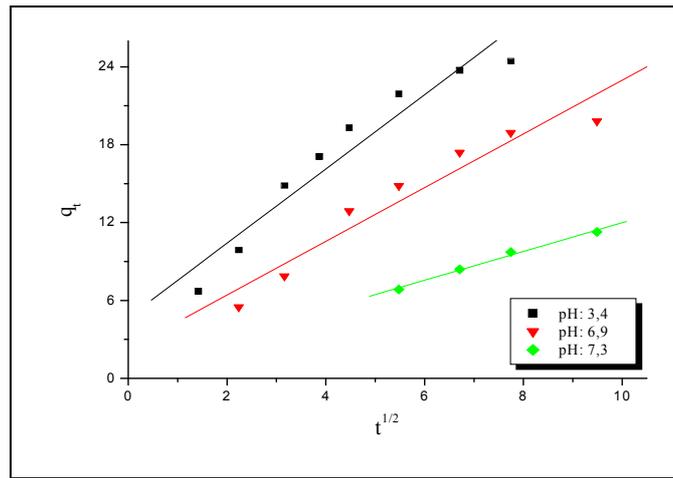


Figure 115: Cinétique de la diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

Concernant l'échange, la représentation des données expérimentales en utilisant les équations du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre (Figures 116, 117), montre des répartitions linéaires dans les deux cas. Cependant, les quantités échangées à l'équilibre calculées par le premier modèle (Tableau 35) sont plus proches des données expérimentales. Ce qui implique que dans les conditions utilisés, le processus d'échange dépend seulement de la concentration des ions chromate. L'élimination des ions Cr(VI) par la résine LewatitMP64 a été aussi décrite, par le modèle cinétique du premier ordre.

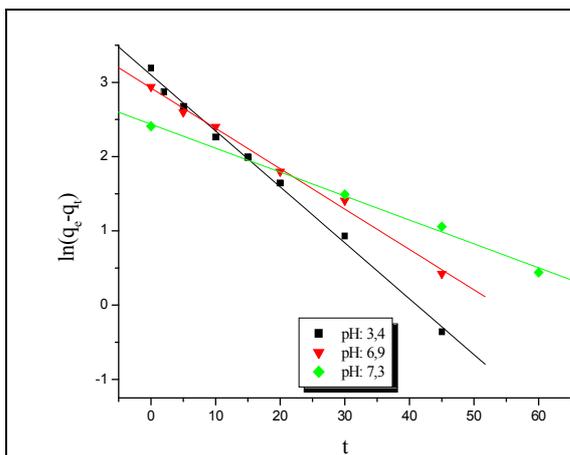


Figure 116: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

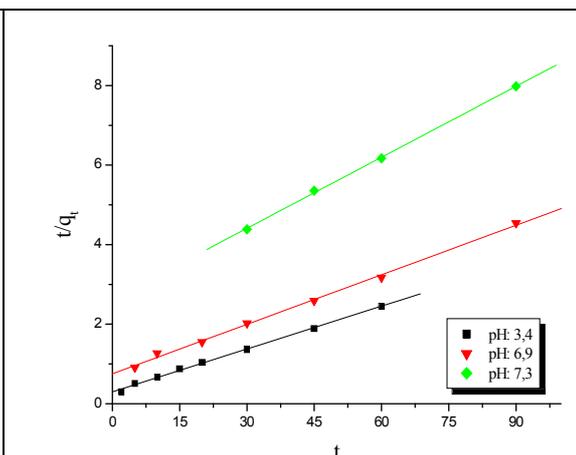


Figure 117: Cinétique du deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en absence des ions compétiteurs

D'après les coefficients de corrélation calculés, la cinétique d'élimination des ions chromate par la résine A21 est limitée aussi bien par la diffusion des ions vers la surface de la résine que par l'étape d'échange. La diminution des constantes de vitesse avec l'augmentation du pH confirme que le processus d'élimination devient plus lent quand le pH est élevé.

Tableau 35: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions chromate par la résine Amberlite A21 en absence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	pH: 3,4	pH: 6,9	pH: 7,3
Film de diffusion	K_{d2} (min^{-1})	0,074	0,049	0,035
	R^2	0,998	0,995	0,994
Diffusion interparticulaire	K_{d3} (min^{-1})	0,064	0,041	0,030
	R^2	0,992	0,987	0,991
Diffusion intraparticulaire	K_{d1} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	2,862	2,068	1,108
	C	4,682	2,282	0,912
	R^2	0,965	0,964	0,995
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,075	0,054	0,032
	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	22,2	18,60	11,40
	R^2	0,997	0,997	0,997
Pseudo deuxième ordre	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,004	0,002	0,001
	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	27,85	24,10	16,80
	R^2	0,998	0,998	0,999

En présence des ions compétiteurs, la capacité d'échange des ions chromate par la résine A21 augmente graduellement durant la première heure puis se stabilise (Figure 118). A l'équilibre, le pourcentage d'élimination diminue de 20% quand le pH augmente de 3,5 à 6,5.

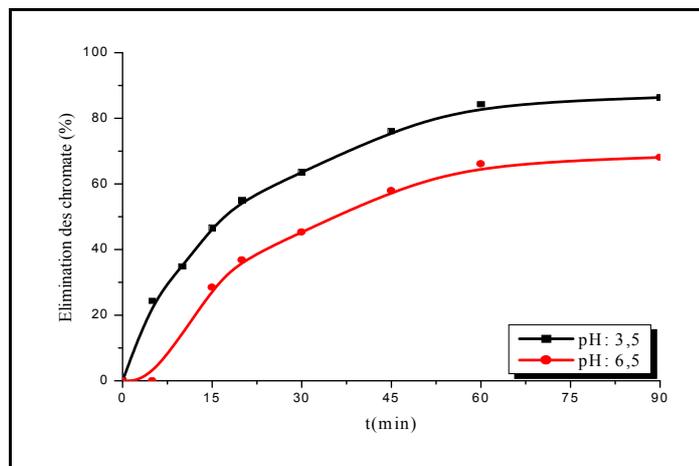


Figure 118: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 12mg/L; t 60 min; dose de la résine 1g/L)

La représentation des données expérimentales de la cinétique d'élimination des ions chromate en présence des ions compétiteurs en utilisant les différentes équations (Figure 119- 123), montre des répartitions linéaires dans le cas des modèles du pseudo première ordre, pseudo deuxième ordre et diffusion intraparticulaire. Les constantes de vitesse calculées (Tableau 36) sont inférieures à celles enregistrées dans le cas de l'élimination des ions chromate seuls. Ce qui montre que la présence des ions n'implique pas seulement un effet de compétition mais aussi un ralentissement du processus d'échange des ions chromate.

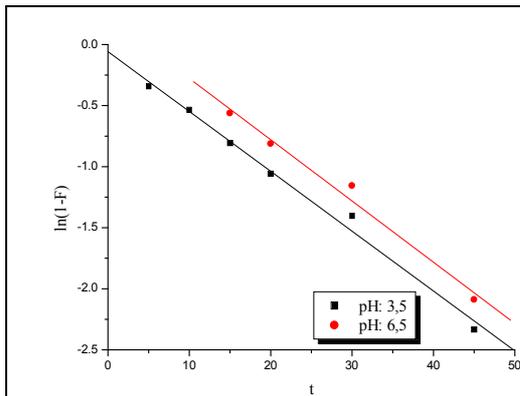


Figure 119: Cinétique de film de diffusion de la fixation des ions Cr(VI) par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

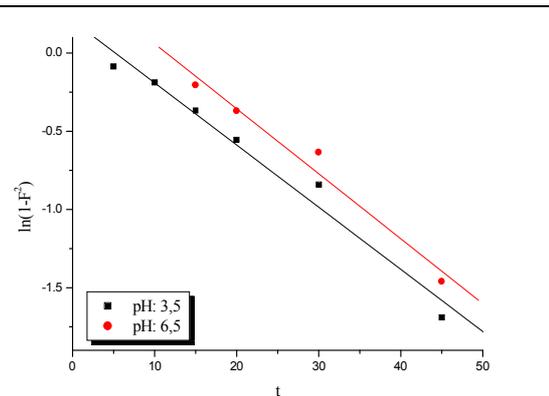


Figure 120: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

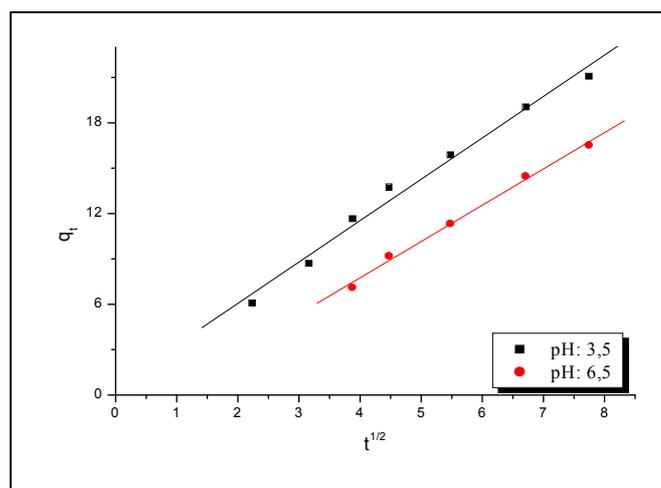


Figure 121: Cinétique de la diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

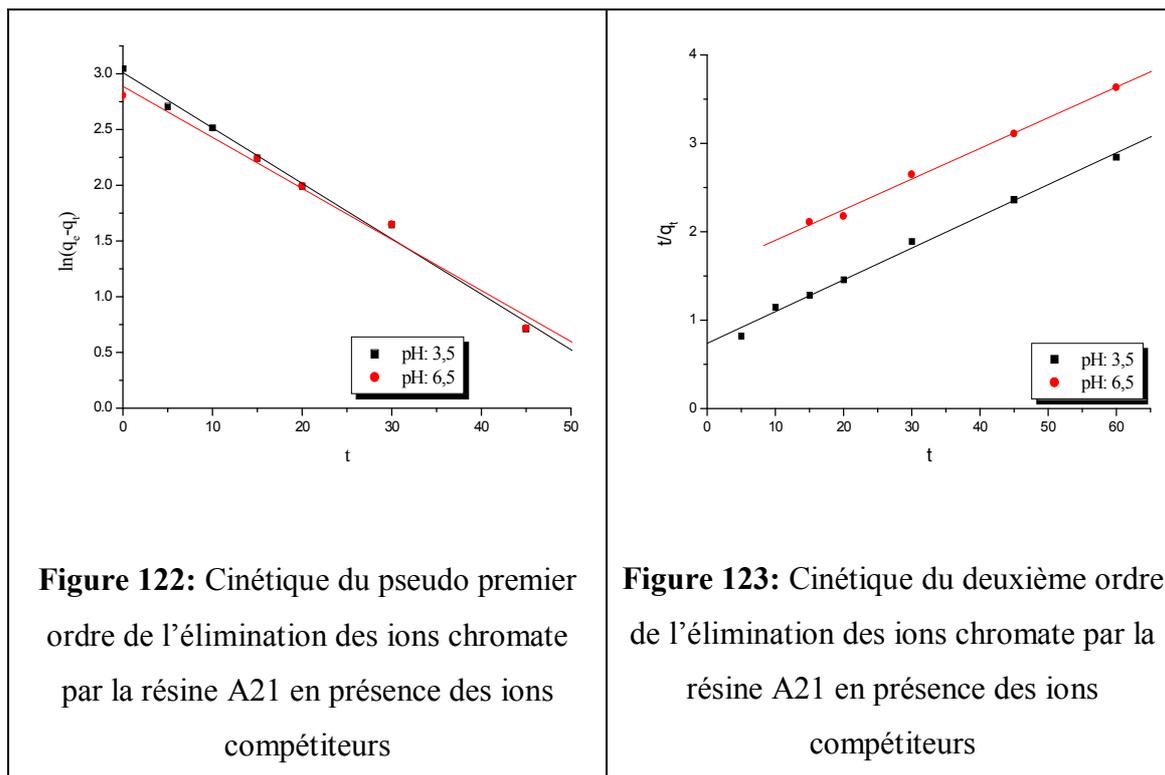


Figure 122: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Figure 123: Cinétique du deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine A21 en présence des ions compétiteurs

Tableau 36: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions chromate par la résine Amberlite A21 en présence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	pH: 3,5	pH: 6,5
Film de diffusion	K_{d2} (min^{-1})	0,049	0,050
	R^2	0,995	0,992
Diffusion interparticulaire	K_{d3} (min^{-1})	0,021	0,041
	R^2	0,975	0,985
Diffusion intraparticulaire	K_{d1} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	2,736	2,400
	C	0,588	-1,849
	R^2	0,993	0,997
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,049	0,046
	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	20,32	17,95
	R^2	0,996	0,991
Pseudo deuxième ordre	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	27,83	28,84
	R^2	0,996	0,823

Effet de la concentration initiale des ions chromate

L'évolution de la fixation des ions chromate par la résine Amberlite A21 augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale (Figure 124). Une augmentation linéaire est observée jusqu'à une concentration de 200 mg/L à pH:3,3 et 100 mg/L à pH:6,8 en absence des ions compétiteurs et 100 mg/L à pH:3,5 en présence des ions compétiteurs.

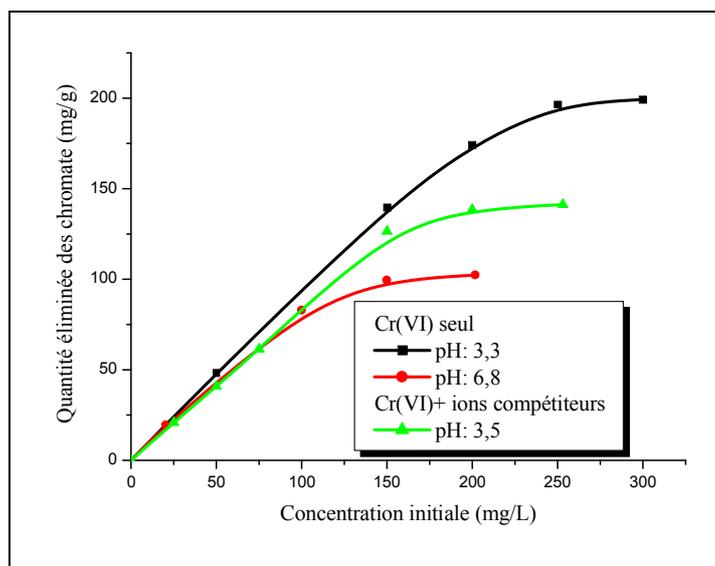


Figure 124: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions chromate par la résine A21 (t: 60 min; dose de la résine: 1g/L)

Les isothermes expérimentales à différents pH ont la même forme (Figure 125), avec une diminution de la capacité d'échange quand le pH augmente et en présence des ions compétiteurs.

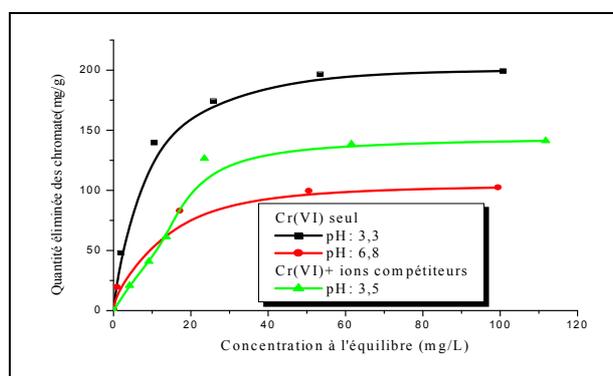


Figure 125: Isothermes expérimentales de l'élimination des ions chromate par la résine A21 (t: 60 min; dose de la résine: 1g/L)

Les résultats expérimentaux représentés selon les équations de Langmuir et de Freundlich (Figure 126, 127), montrent une meilleure linéarité dans le cas de la première équation en absence des ions compétiteurs.

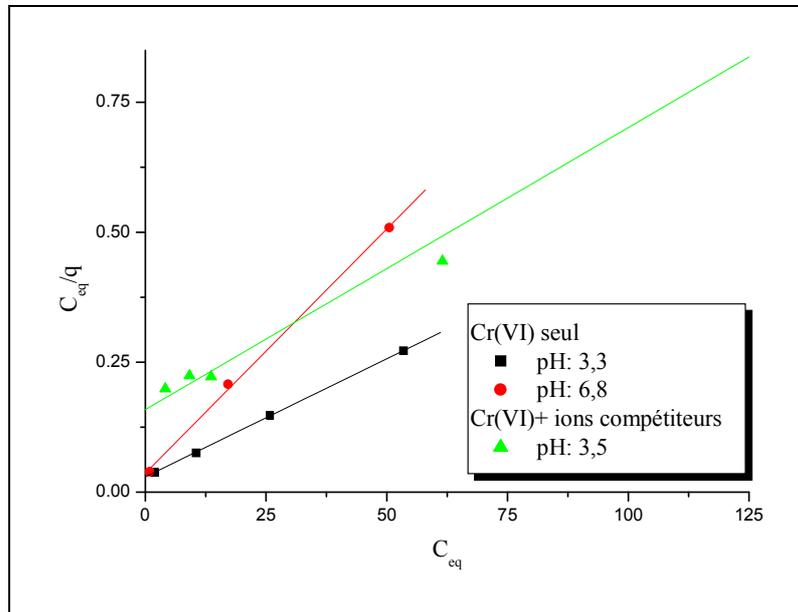


Figure 126: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions chromate par la résine A21

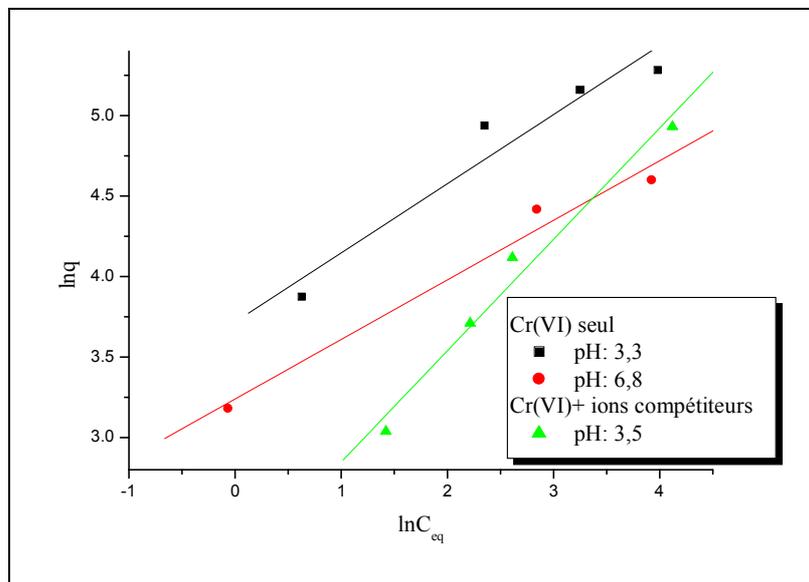


Figure 127: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Les valeurs des paramètres calculés et résumées dans le Tableau 37, montrent que dans tous les cas, le modèle de Langmuir est plus approprié. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans des études d'élimination des ions Cr(VI) par des résines types base faible (Tableau 38).

Tableau 37: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine A21

Modèle	Paramètre	Cr(VI) seul		Cr(VI)+ ions compétiteurs
		pH: 3,3	pH: 6,8	pH: 3,5
Langmuir	Q_{max} (mg Cr(VI)/g)	106,05	51,04	111,19
	k_L (L/mg)	0,19	0,25	0,02
	R^2	0,999	0,999	0,996
Freundlich	n	41,17	25,52	1,44
	K_f	2,3	2,7	8,64
	R^2	0,966	0,989	0,989

La capacité d'échange maximale de la résine A21 pour les ions chromate diminue de 50% quand le pH augmente de 3,3 à 6,8. Cependant la présence des ions compétiteurs ne montre pas d'effet. La résine A21 a une efficacité d'élimination des ions chromate supérieure à celles obtenues avec d'autres résines types bases faibles (Tableau 38).

Tableau 38: Comparaison de la capacité d'échange maximale des ions chromate par d'autres résines de type base faible

Résine	Type d'isotherme	pH	Capacité maximale (Cr(VI)) (mg/g)	Références
Amberlite IRA96	Langmuir	5	23,9	Edebali, Pehlivan, 2010
Lewatit MP 64	Freundlich	5	20,8	Pehlivan, Cetin, 2009
Lewatit MP 62	Langmuir	5	20,8	Gode, Pehlivan, 2005
Amberlite A21	Langmuir	3,3 6,8	106,1 51,04	Cette étude

Effet de la température

La capacité de fixation des ions chromate par la résine Amberlite A21, augmente avec l'augmentation de la température, impliquant le caractère endothermique de la réaction d'échange (Figure 128).

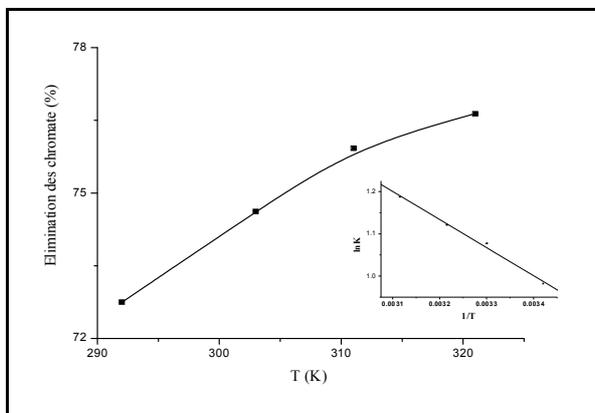


Figure 128: Effet de la température sur l'élimination des ions chromate par la résine A21 ($C_{Cr(VI)}$:12mg/L, t: 60 min; dose de la résine: 1g/L)
(En insertion: Evolution de K_d en fonction de $1/T$)

Les paramètres thermodynamiques calculés (Tableau 39) montrent que la réaction d'échange est spontanée et endothermique. La diminution de la valeur de ΔG avec l'augmentation de la température révèle que le processus de fixation est plus avancé à température élevée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'utilisation de diverses résines de type base faible dans l'élimination des ions Cr(VI); telle que Amberlite IRA96 (Edebalı et Pehlivan, 2010), Lewatit MP 64 (Pehlivan et Cetin, 2009) et D301 (Shi et al., 2009).

La fixation des ions chromate apporte plus de désordre dans le milieu. Guimarães et Leão, (2014) ont aussi montré que la réaction d'échange des ions sulfate par la résine A21 est caractérisée par un ΔS positif. D'après Kumar, (2012), la valeur positive de l'entropie est liée à la libération des molécules d'eau conduisant à une augmentation des degrés de liberté totales.

Tableau 39: Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions chromate par la résine A21

ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)			
		T: 292K	T: 303K	T: 311K	T: 321K
5,534	27,14	-2,383	-2,716	-2,898	-3,170

II.3.2 Elimination des ions chromate par la résine Amberlite IRN78

II.3.2.1 Elimination des ions chromate en mode statique

Effet du pH

La fixation maximale des ions chromate par la résine IRN78 est obtenue dans la gamme de pH: 2-8 (Figure 129). Ce domaine est supérieur à ceux enregistrés pour l'élimination des ions Cr(VI) par plusieurs résines fortement basiques (Tableau 40). L'augmentation du pH au-delà de 8 implique une diminution de l'élimination. A pH 10 le taux d'élimination dépasse 50%.

Aux faibles valeurs de pH, la surface de l'échangeur est entourée par les ions hydroniums, ce qui améliore l'interaction des ions chromate avec les sites de surface. Quand le pH augmente, la charge de surface globale sur les échangeurs devient négative ce qui implique la diminution du processus d'échange.

L'évolution du pH d'équilibre après fixation des ions chromate par rapport au pH initial ne montre une diminution qu'à pH>10. Ce qui implique une faible compétition des ions OH⁻.

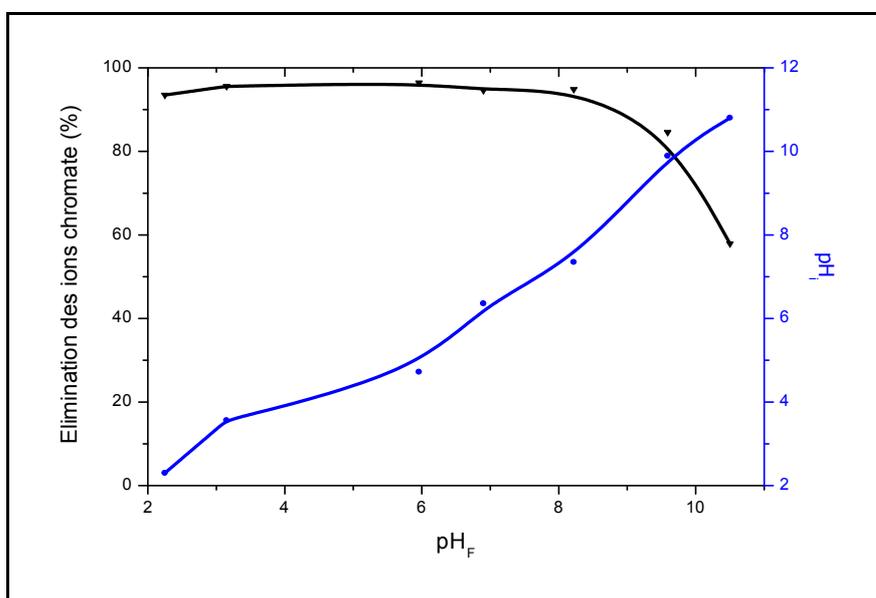


Figure 129: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 50mg/L; t : 60 min; dose de la résine: 1g/L)

Tableau 40: Comparaison de l'effet du pH sur l'élimination des ions Cr(VI) par des résines fortement basiques

Résines	Domaine du pH optimal	Référence
LewatitM610	4-5,5	Gode et Pehlivan, 2005
Lewatit MP 500	4-6	Pehlivan et Cetin, 2009
Dowex 1×8	2-4	Edebali et Pehlivan, 2010
IRA 410	3	Ait ouaissa, 2012
Purolite A-400	5	Balan et al., 2013
Purolite A-850	5	
KIP201	3	yang et al., 2014
IRA400 et IRA743	2-6	Polowczyk et al., 2016
201-4	2-4	Xiao et al., 2016
Amberlite IRN78	2-8	Cette étude

Le domaine de pH optimal pour l'élimination des ions chromate en présence des ions compétiteurs est 2-5,5. L'augmentation du pH au delà de 6, implique une diminution du pourcentage d'élimination. A pH:10 on enregistre un taux d'élimination de 16% (Figure 130).

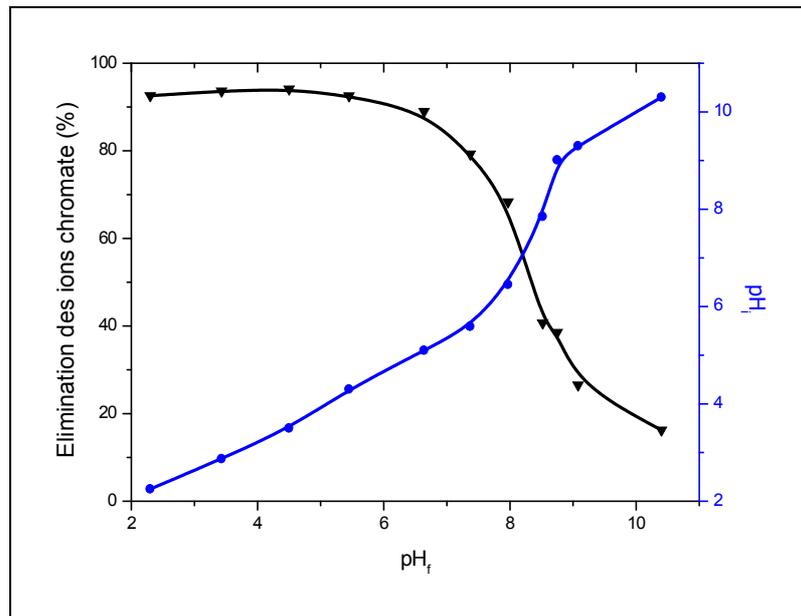


Figure 130: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 50mg/L; t: 60 min; dose de la résine: 1g/L)

Les résultats de l'élimination des ions chromate en présence des ions prédominants dans l'eau de robinet séparément (Figure 131), montrent que les ions bicarbonate n'ont pas d'effet. En présence des ions chlorure, le rendement d'élimination

des ions chromate diminue légèrement. Cependant, les ions sulfate influent de manière significative. En leur présence, l'élimination des ions chromate diminue de 26%. Ce constat a été aussi fait par Němeček et al., (2013) dans leur étude de l'élimination des ions chromate par la résine Lewatit MP 500.

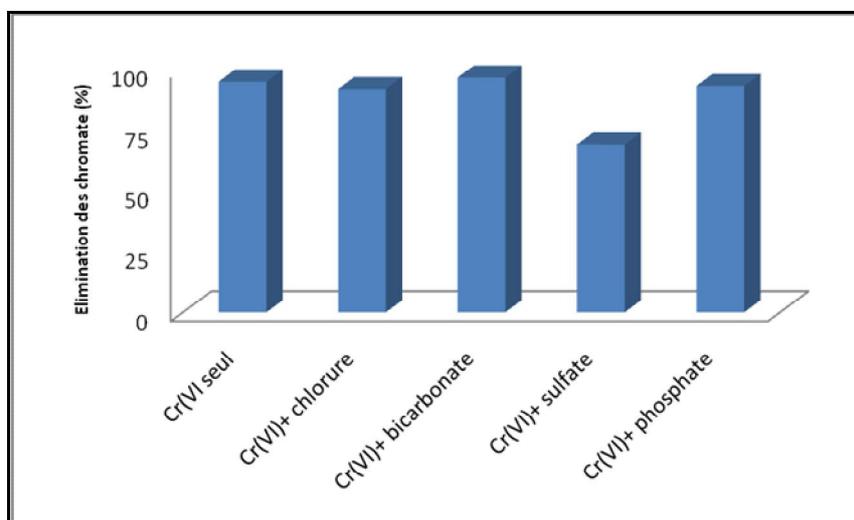


Figure 131: Effet des ions compétiteurs sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 ($C_{Cr(VI)}$: 50mg/L; C_{ions} : 150mg/L; t: 60 min; dose de la résine: 1g/L; pH:8)

La présence des ions phosphate à une concentration égale à celle des ions compétiteurs présents dans l'eau de robinet (Figure 131), ne montre pas un effet important sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78.

Les résultats des essais d'élimination des ions sulfate et phosphate seuls par la résine IRN78, montrent des rendements de 81,8% et 95,9% respectivement à pH: 8; impliquant une affinité plus importante de la résine pour les ions SO_4^{2-} . Ce qui explique leur compétition avec les ions CrO_4^{2-} pour les sites d'échange. Malgré la cinétique rapide de la fixation des ions HPO_4^{2-} sur la résine IRN78 (Chaàbna et al., 2016), ils n'entrent pas en compétition avec les ions CrO_4^{2-} .

Etude Cinétique

La cinétique de la fixation des ions chromate par la résine IRN78 est caractérisée par deux étapes. Le temps d'équilibre est enregistré après 10 min, 30min, 45 min et 60min de contact pour les pH: 3,1, 6,1, 8,5 et 10,3 respectivement (Figure 132). Les capacités de fixation des ions chromate à l'équilibre diminuent légèrement avec l'augmentation du pH. La fixation des ions chromate par la résine IRN78 est plus rapide que celles enregistrées en utilisant plusieurs résines type base forte. Ainsi, un temps

d'équilibre de 100min à été enregistré pour la résine KIP201 à pH: 3 (Yang et al., 2014). A des valeurs de pH<6, des temps d'équilibre de 60min et 75min ont été obtenus dans le cas des résines IRA400, IRA743 et Lewatit MP500 respectivement.

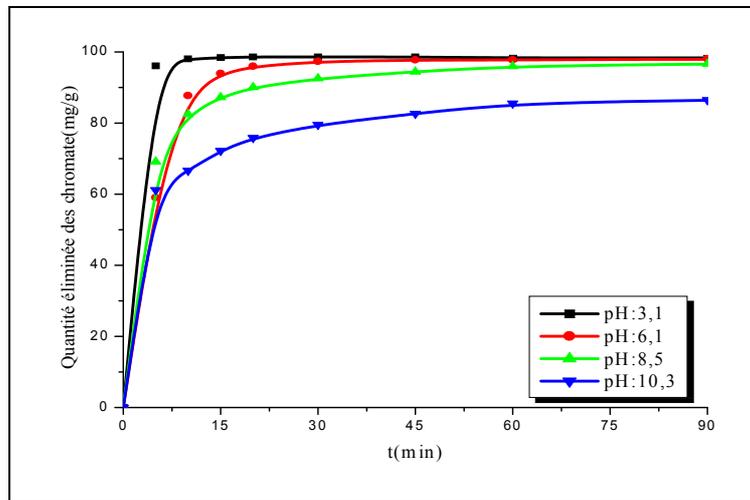


Figure 132: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 50mg/L; t: 60 min; dose de la résine: 1g/L)

L'application des équations des modèles cinétiques de diffusion (Figures 133-135) montre que seuls ceux de la diffusion externe peuvent décrire la cinétique. Les droites obtenues dans le cas de la diffusion intraparticulaire ne peuvent pas être exploitées. Il a été aussi montré que la cinétique d'élimination des ions phosphate par la résine IRN78 (Chaàbna et al., 2016) et celle des ions Cr(VI) par la résine Aliquat 336 (Chen et al., 2013) sont contrôlées par l'étape de diffusion externe.

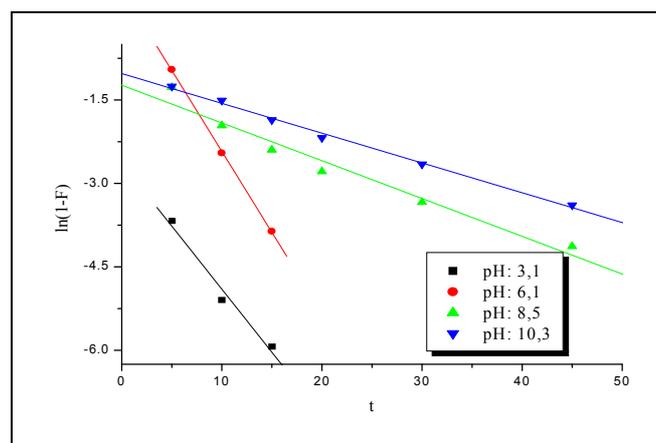
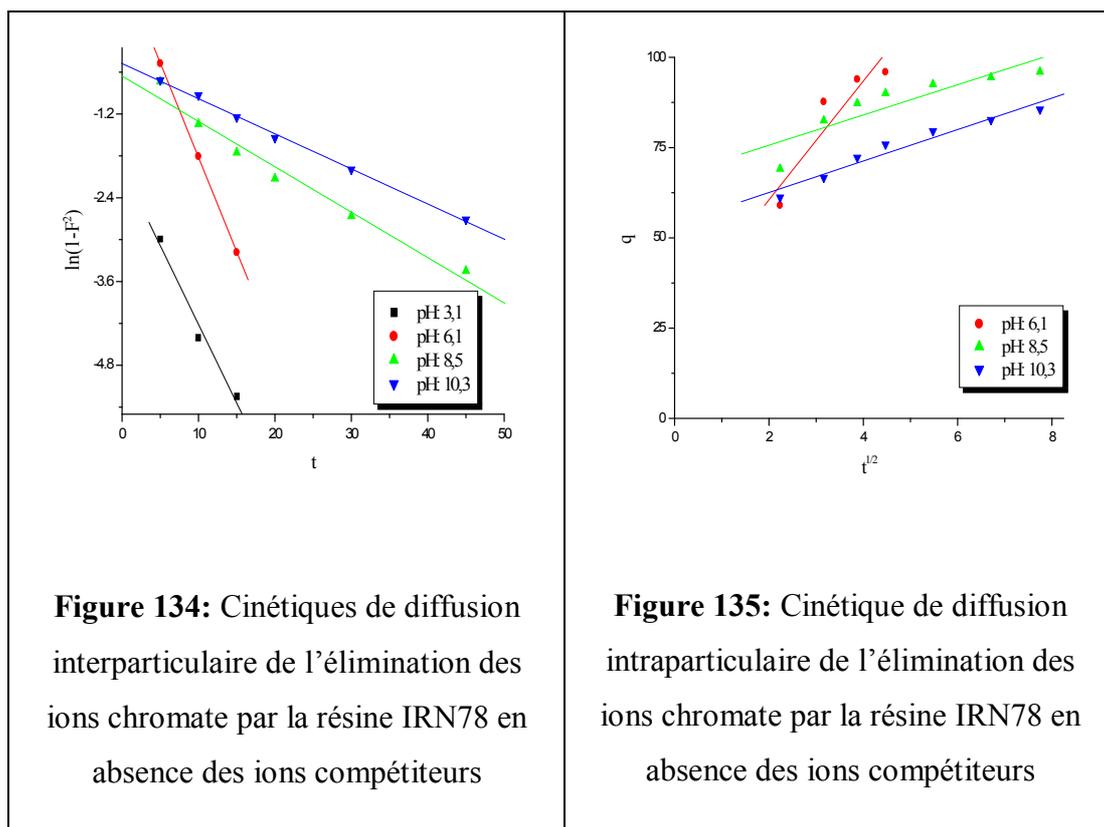


Figure 133: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs



La représentation des données expérimentales de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en utilisant les équations cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre (Figures 136 et 1), montre des répartitions linéaires dans les deux cas. Cependant, les quantités échangées à l'équilibre, calculées par l'équation cinétique du deuxième ordre sont plus proches des valeurs expérimentales (Tableau 41). Ce qui implique que la cinétique de fixation dépend de la concentration des chromates et de la quantité de la résine.

Les deux modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre ont été appliqués dans plusieurs études d'élimination des ions Cr(VI) par échange d'ion, mais différents résultats ont été trouvés. Ainsi, le modèle du pseudo premier ordre était le plus approprié pour décrire la cinétique d'échange dans le cas de la résine Lewatit MP500 (Pehlivan, Cetin, 2009). Cependant, le modèle du pseudo deuxième ordre la décrivait bien dans le cas des résines Dowex 1X8, A-400 et A-850 (Edebalı et pehlivan, 2010; Balan et al., 2013).

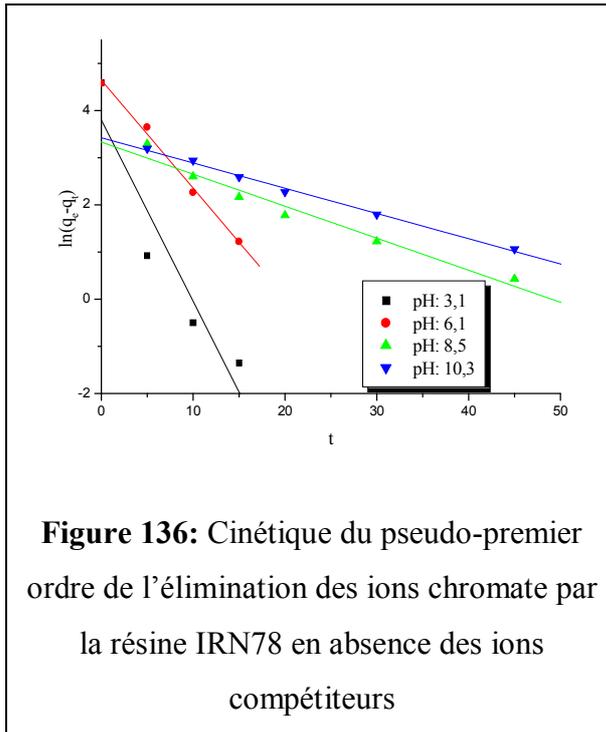


Figure 136: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

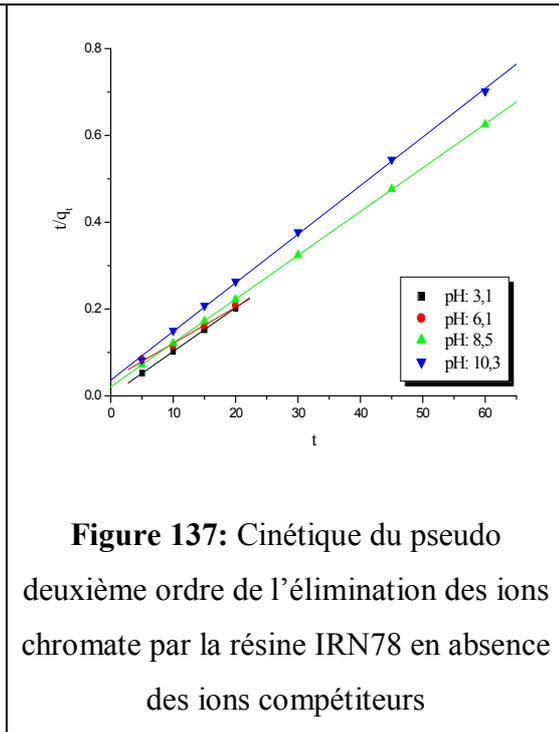


Figure 137: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Les constantes de vitesse calculées par les équations du modèle du pseudo deuxième ordre et les deux modèles de diffusion externe diminuent avec l'augmentation du pH. Ce qui montre le ralentissement de la diffusion des ions chromate et du processus d'échange d'ions.

Tableau 41: Paramètres des modèles cinétique de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	pH			
		3,1	6,1	8,5	10,3
Film de diffusion	$K_{d2}(\text{min}^{-1})$	0,226	0,290	0,067	0,053
	R^2	0,989	0,999	0,982	0,997
Diffusion interparticulaire	$K_{d3}(\text{min}^{-1})$	0,225	0,270	0,065	0,050
	R^2	0,989	0,999	0,986	0,998
Diffusion intraparticulaire	$K_{d1}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	-	16,43	4,19	4,36
	C	-	27,644	67,269	53,846
	R^2	-	0,924	0,885	0,974
Pseudo premier ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,384	0,229	0,067	0,053
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	44,7	104	27,9	30,7
	R^2	0,946	0,997	0,982	0,997
Pseudo deuxième ordre	$K_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,06	0,002	0,005	0,003
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	99,5	119,9	99,2	89,3
	R^2	1	0,994	0,999	0,999

En présence des ions compétiteurs, l'augmentation du pH implique une augmentation du temps d'équilibre (Figure 138). A pH: 3, il augmente de 20 min par rapport à celui obtenu dans le cas de l'eau distillée. Aux pH>6, le temps d'équilibre dépasse 60min. A pH:10, aucun échange n'est enregistré durant les dix premières minutes. Par conséquent, la présence des différents ions de l'eau de robinet impliquent un ralentissement de l'élimination des ions chromate.

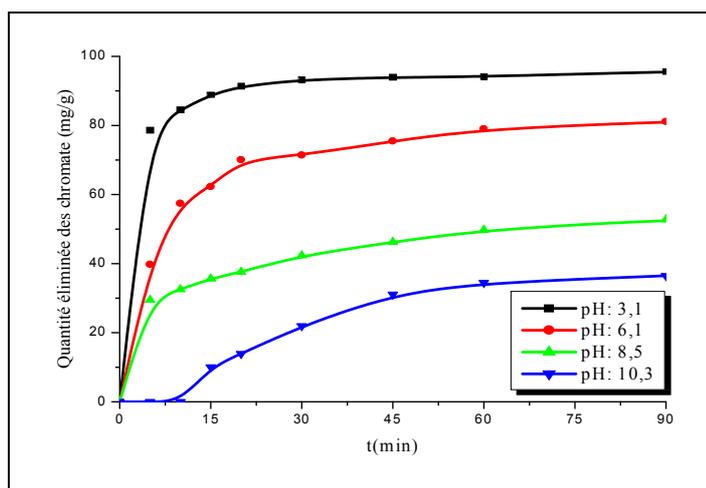


Figure 138: Effet du temps sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs ($C_{Cr(VI)}$: 50mg/L; t: 60 min; dose de la résine: 1g/L)

Les cinq modèles cinétiques testés peuvent décrire la cinétique (Figures 139-143). Les quantités d'ions chromate échangés à l'équilibre, calculées par l'équation cinétique du pseudo deuxième ordre sont aussi plus proches des valeurs expérimentales (Tableau 42).

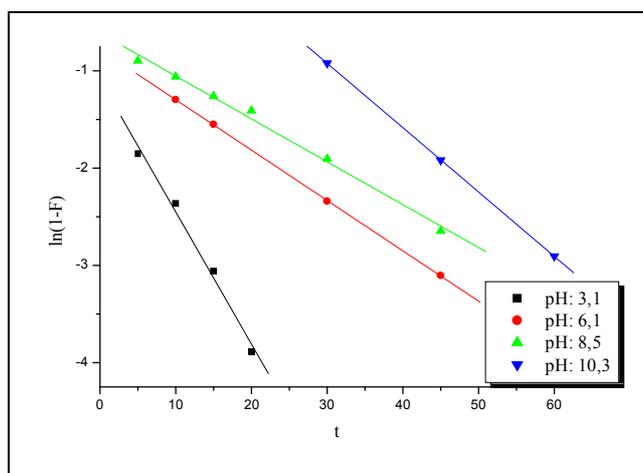


Figure 139: Cinétique de film de diffusion de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

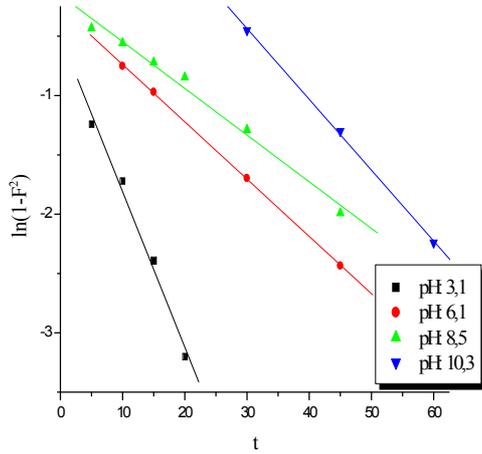


Figure 140: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

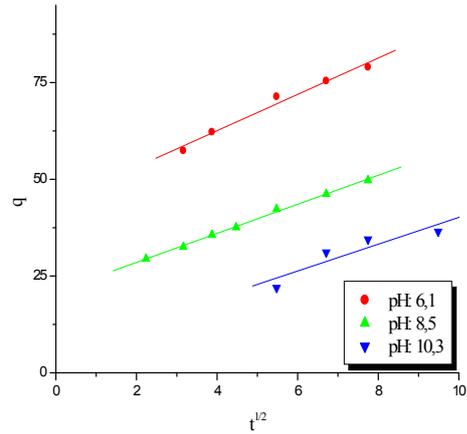


Figure 141: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

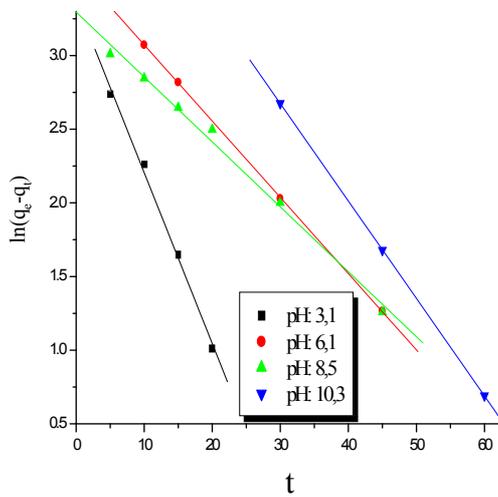


Figure 142: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

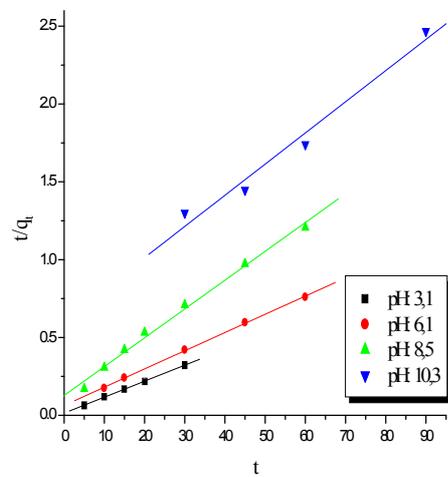


Figure 143: Cinétique du deuxième ordre de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

CHAPITRE II : Elimination des ions Cr(VI) par échange d'ions

Les valeurs des constantes de vitesse calculées sont inférieures à celles enregistrées en absence des ions compétiteurs confirmant le ralentissement du processus d'échange des ions chromate.

L'intervention de la diffusion intraparticulaire dans la cinétique d'élimination des ions chromate en présence des ions compétiteurs, montrent que la présence des autres ions implique le retardement de la diffusion des ions chromate au niveau des particules de la résine.

Tableau 42: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	pH			
		3,1	6,1	8,5	10,3
Film de diffusion	K_d (min^{-1})	0,135	0,051	0,044	0,066
	R^2	0,994	0,999	0,996	1
Diffusion interparticulaire	K_d (min^{-1})	0,131	0,048	0,039	0,059
	R^2	0,993	0,999	0,993	0,999
Diffusion intraparticulaire	$K_d(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	-	4,693	3,754	3,464
	C	-	43,782	21,078	5,512
	R^2	-	0,990	0,998	0,915
Pseudo premier ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,115	0,051	0,044	0,066
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	28,92	36,25	26,99	105,5
	R^2	0,997	0,999	0,996	1
Pseudo deuxième ordre	$K_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,009	0,002	0,002	0,0006
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	96,2	85,4	54	50
	R^2	0,999	0,994	0,999	0,999

Effet de la concentration initiale du chrome

La fixation des ions chromate par la résine IRN78, augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale. Le domaine linéaire de cette augmentation diminue avec l'augmentation du pH. A pH: 4,3, ce domaine s'étend à 200 mg/L. Cependant à pH:10, il est réduit de moitié (Figure 144).

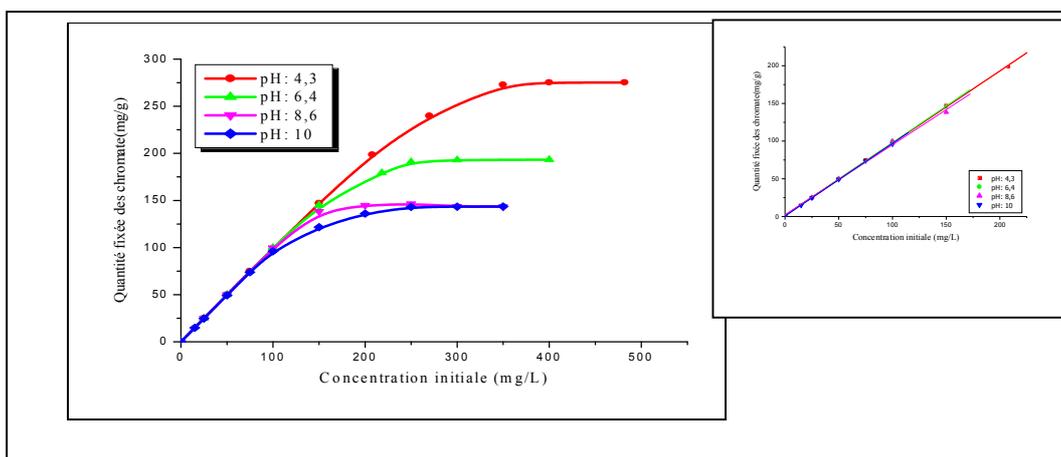


Figure 144: Effet de la concentration initiale sur la capacité de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs (t: 60 min, dose de la résine: 1g/L)

Les tracés des isothermes expérimentales obtenues à différents pH ont la même allure, elles sont de type H (Figure 145). La capacité maximale de fixation de la résine Amberlite IRN78 pour les chromates dépend fortement du pH.

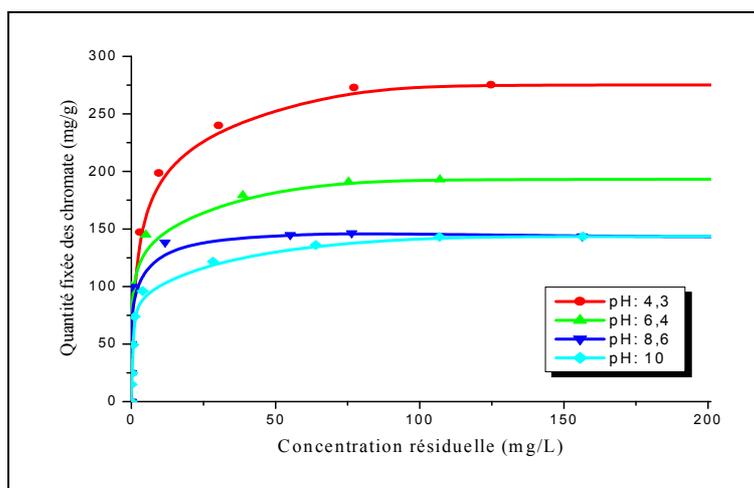


Figure 145: Isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs (t: 60 min, dose de la résine: 1g/L)

L'application des équations de Langmuir et de Freundlich aux résultats expérimentaux à différents pH, montrent une meilleure linéarité dans le premier cas (Figure 146, 147).

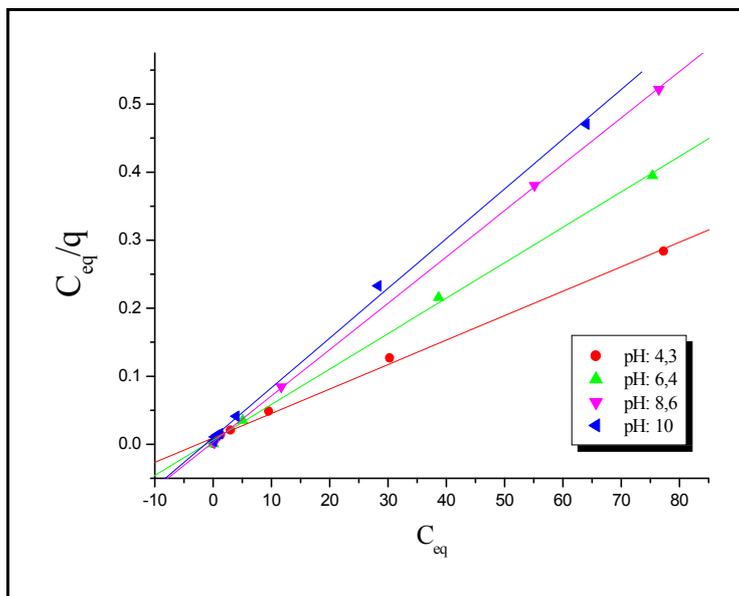


Figure 146: Isotherme de Langmuir de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

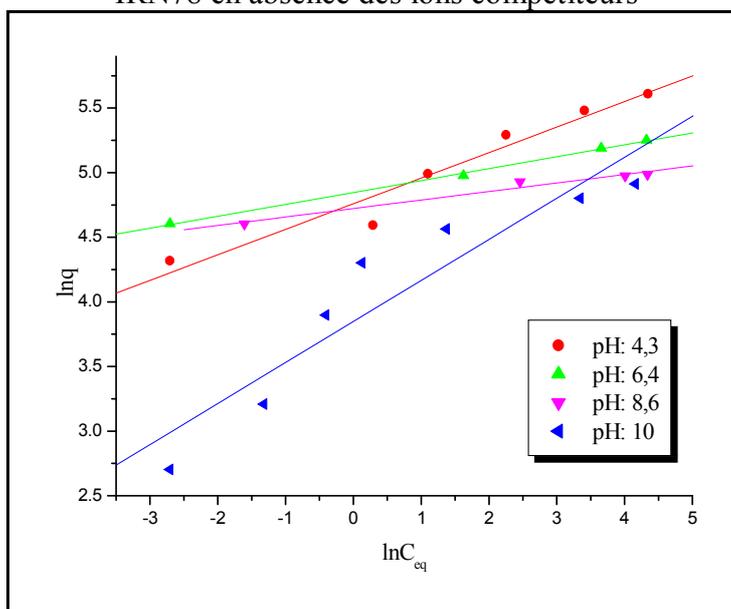


Figure 147: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Le calcul des coefficients de corrélation (Tableau 43) confirme que le modèle de Langmuir est plus approprié. L'augmentation du pH de 4,3 à 8,6 implique une diminution de la capacité d'échange de 47%.

CHAPITRE II : Elimination des ions Cr(VI) par échange d'ions

Tableau 43: Paramètres des modèles d'isothermes l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en absence des ions compétiteurs

Modèles	paramètres	pH			
		4,3	6,4	8,6	10
Langmuir	$Q_{\max}(\text{mg}(\text{Cr}(\text{VI})/\text{g}))$	134,15	92,41	70,70	65,86
	K	0,38	0,83	2,35	0,74
	R^2	0,998	0,999	0,999	0,999
Freundlich	k	116,75	127,31	112,46	46,92
	n	5,06	10,86	15,20	3,15
	R^2	0,973	0,998	0,985	0,939

Les capacités d'échange de la résine IRN78 vis-à-vis des ions chromates sont supérieurs à celles obtenues avec d'autres résines de type base forte (Tableau 44).

Tableau 44: Comparaison de la capacité d'échange maximale des ions chromate par d'autres résines de type base forte

Résine	Type d'isotherme	pH	Capacité maximale (Cr(VI)) (mg/g)	Référence
LewatitM610	Langmuir	5	22	Gode, Pehlivan, 2005
Lewatit MP 500	Freundlich	5	22	Pehlivan, Cetin, 2009
Dowex 1×8	Langmuir	5	29	Edebali, Pehlivan, 2010
Purolite A-850	Langmuir	5,3	95	Balan et al., 2013
KIP201	Langmuir	3	100	Yang et al., 2014
IRA743	Freundlich	4,5	96,7	Polowczyk et al., 2016
Amberlite IRN78	Langmuir	4,3	134,1	Cette étude
		6,4	92,4	
		8,6	70,7	
		10	65,8	

L'évolution de la capacité de fixation des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions est différente de celle observée en leur absence (Figure 148). La linéarité s'étend sur un domaine de concentration plus important. A pH: 4,2, ce domaine s'étend à 300mg/L. Dans le domaine de concentrations utilisées, aucune saturation n'est enregistrée. La capacité d'échange diminue considérablement avec l'augmentation du pH.

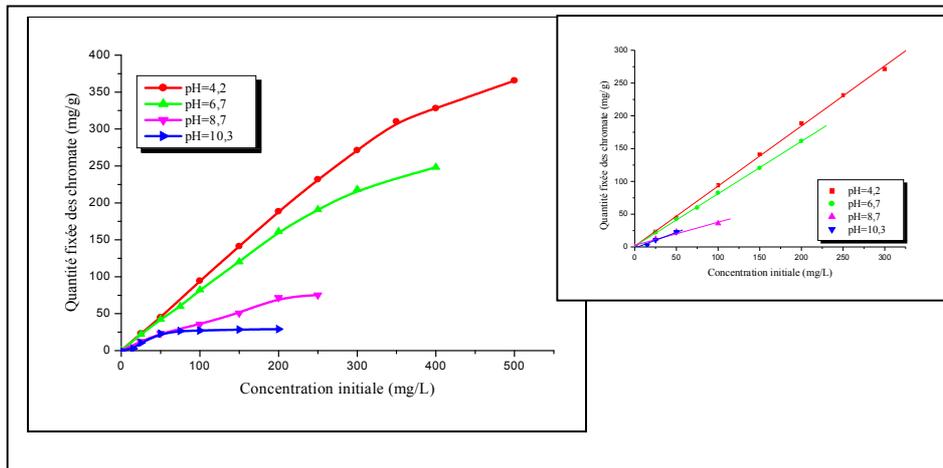


Figure 148: Effet de la concentration initiale sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs
(C_{ions} :150mg/L ; t: 60 min ; dose de la résine: 1g/L)

Les isothermes expérimentales obtenues à différents pH (Figure 149) sont de type L avec la formation éventuelle d'un plateau de saturation à pH:8,7. L'effet des ions compétiteurs semble dépendre de la concentration des ions chromate. La modélisation des données expérimentales (Figures 150, 151, Tableau 45) montre que le modèle de Langmuir est mieux approprié à pH élevé. Celui de Freundlich l'est à pH: 6,7 et pH 8,7.

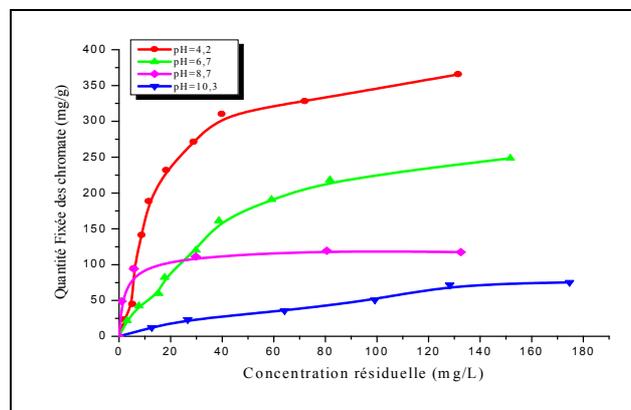


Figure 149: Isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs (t: 60 min; dose de la résine: 1g/L)

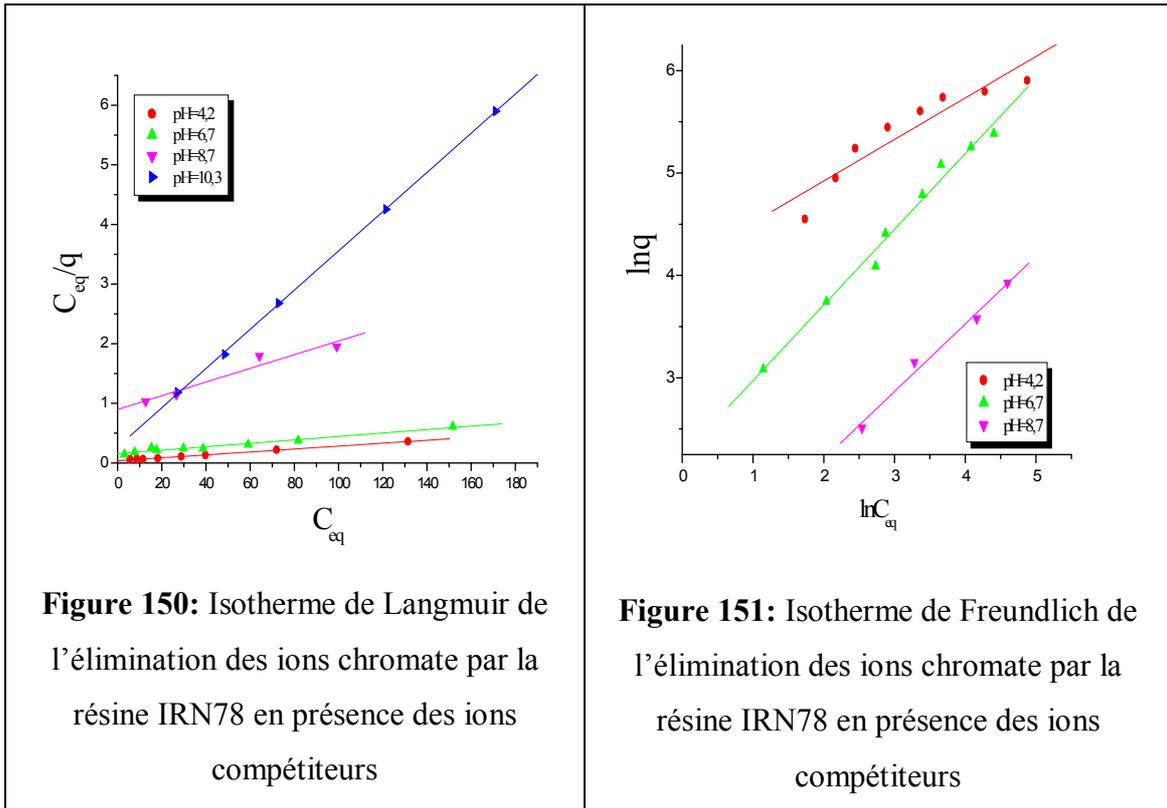


Figure 151: Isotherme de Freundlich de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Tableau 45: Paramètres des modèles d'isothermes de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en présence des ions compétiteurs

Modèle	Paramètre	pH			
		4,2	6,7	8,7	10,3
Langmuir	$Q_{max}(mg/g)$	196,5	167,2	41,9	14,6
	$K_L (L.mg^{-1})$	0,065	0,018	0,012	0,12
	R^2	0,998	0,937	0,971	0,999
Freundlich	K_f	61,02	9,33	2,42	15,89
	n	2,46	1,35	1,51	8,23
	R^2	0,936	0,992	0,993	0,942

Effet de la température

L'augmentation de la température implique une augmentation du taux d'élimination des ions chromate par la résine Amberlite IRN78 (Figure 152).

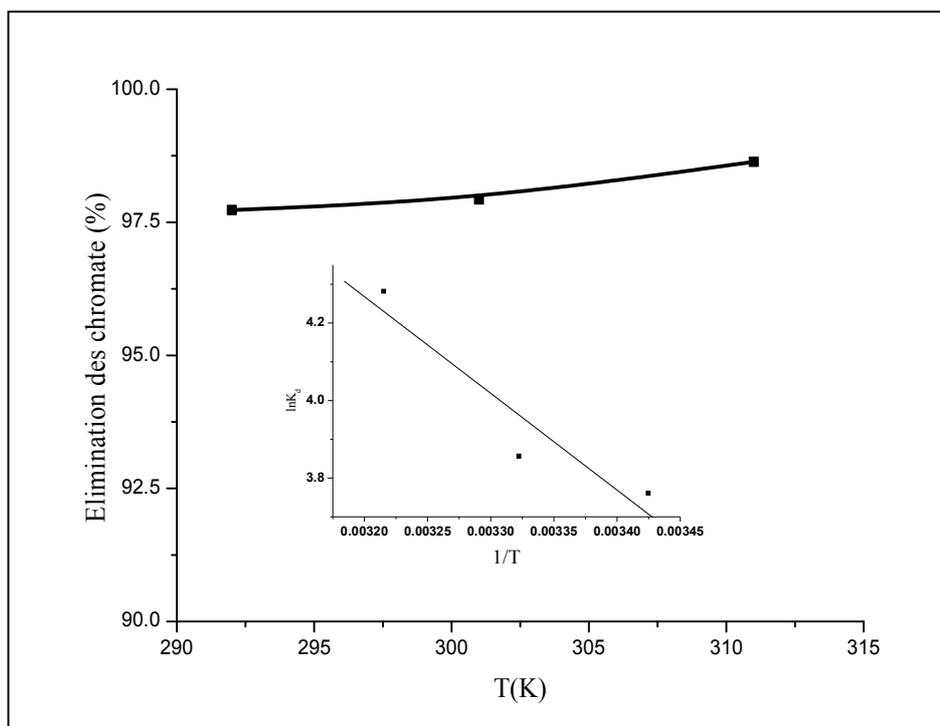


Figure 152: Effet de la température sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 ($C_{Cr(VI)}$: 50mg/L; t: 60 min; dose de la résine: 1g/L; pH: 5)
(En insertion: Evolution de K_d en fonction de $1/T$)

Les paramètres thermodynamiques calculés (Tableau 46) montrent que le processus d'échange est spontané, endothermique et implique plus de désordre. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'élimination des ions Cr(VI) par les résines de type base forte Lewatit MP 500 (Pehlivan et Cetin, 2009), A-400 et A-850 (Balan et al., 2013), Max-4 (Bhatti et al., 2013) et KIP210 (Yang et al., 2014).

Tableau 46: Paramètres thermodynamiques de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

$\Delta H(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S(J. mol^{-1})$	$\Delta G(kJ.mol^{-1})$		
		T=292K	T=301K	T=311K
0,300	1,5	-9,132	-9,939	-1,107

II.3.2.2 Elimination des ions Cr(VI) par la résine IRN78 en mode dynamique

Effet du pH

Dans les conditions expérimentales utilisées, l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en colonne diminue avec l'augmentation du pH. En présence des ions compétiteurs, elle est fortement réduite (Figure 153).

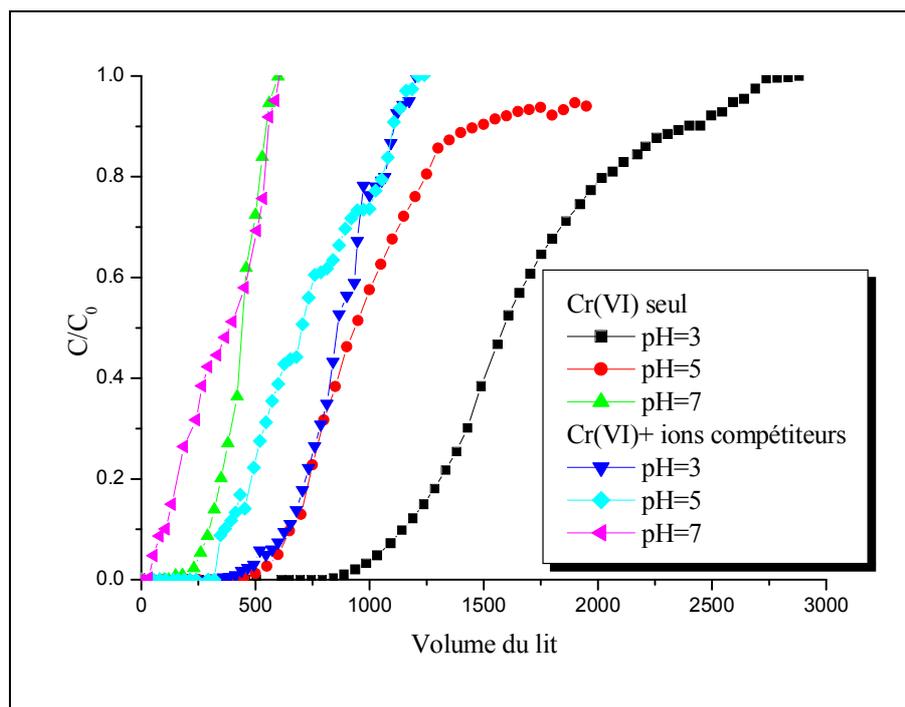


Figure 153: Effet du pH sur l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 en colonne (m:0,2g; $C_{Cr(VI)}$: 50mg/L)

Le volume du point de fuite diminue 5 fois quand le pH augmente de 5 à 7 en absence des ions. A pH: 3, le volume du lit à la saturation diminue de plus de la moitié en présence des ions compétiteurs. Kabay et al., (2004) montrent aussi que le volume du lit diminue quand le pH augmente de 4 à 8 dans le cas de l'élimination des ions Cr(VI) par Amberlite XAD-4 impregné par Aliquat 336. La capacité de l'élimination des ions Cr(VI) par la résine IRA-904 diminue de 6% en présence des ions chlorure et de 14% en présence des ions sulfate (Kabay et al., 2006).

Le Tableau 47 résume les données de la colonne de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78 obtenus à différents pH.

Tableau 47: Données de la colonne de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

Paramètre	Cr(VI) seul			Cr(VI)+ ions compétiteurs		
	pH: 3	pH: 5	pH: 7	pH: 3	pH: 5	pH: 7
Point de fuite	840	450	150	360	346	0
Point de saturation	2736	1950	600	1200	1213	460

Etude cinétique

En absence des ions compétiteurs, l'efficacité d'élimination des ions chromate atteint 94% (Annexe 5). Elle est supérieure à celle obtenue par l'utilisation de la résine Tulsion A-27(MP) qui était de 77% (Karegar et al., 2015) et légèrement inférieure à celle obtenue par l'utilisation de la résine Dowex 2X4 (Owlad et al., 2010). Dans la présente étude, la présence des ions compétiteurs implique un ralentissement du processus d'échange (Annexe 4).

Plusieurs modèles sont utilisés pour décrire les cinétiques en mode dynamique.

Le modèle de **Thomas (1944)**, est utilisé pour déterminer la concentration maximale du soluté adsorbée et la capacité maximale d'une colonne, son équation linéaire est :

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - 1 \right) = \frac{K_{Th} q_0 m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad (22)$$

C_0 : Concentration effluente (mg/g), C_t : Concentration d'effluent en fonction du temps (mg/g), Q : Débit volumique (mL/min), k_{Th} : Constante de vitesse de Thomas (mL/min mg), V_{eff} : Volume des effluents (mL), m : Quantité d'adsorbant dans la colonne (g), q_0 : Quantité fixée à l'équilibre (mg/g).

Le modèle de **Yoon, Nelson (1984)**, est basé sur l'hypothèse que le taux d'élimination de chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité

d'adsorption et la probabilité de rupture d'adsorption sur l'adsorbant. Ce modèle peut être exprimé selon l'équation:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_0 - C_t} \right) = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (23)$$

k_{YN} : Constante de vitesse (min^{-1}), τ : Temps requis pour 50% de percée d'adsorbant (min).

Le modèle de **Bohart et Adams (1920)**, est basé sur la théorie de la réaction en surface. Il établit une équation fondamentale, qui décrit la relation entre C_t et C_0 dans un système continu et suppose que l'équilibre est instantané:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \left(\frac{Z}{U_0} \right) \quad (24)$$

k_{AB} : Constante cinétique (L/mg min); N_0 : Concentration à la saturation (mg/L), Z : Profondeur de la colonne du lit -fixe (cm); U_0 : Vitesse superficielle (cm/min) défini comme étant le rapport du débit volumique $Q(\text{cm}^3/\text{min})$ à la surface en section transversale du lit (cm^2).

L'application de ces trois modèles aux données expérimentales de l'élimination des ions chromates par la résine IRN78 (Annexe 4), montre un même comportement de la colonne en absence et en présence des ions compétiteurs. Deux domaines de linéarités sont observés aussi bien en absence des ions compétiteurs qu'en leur présence (Figures 154- 156).

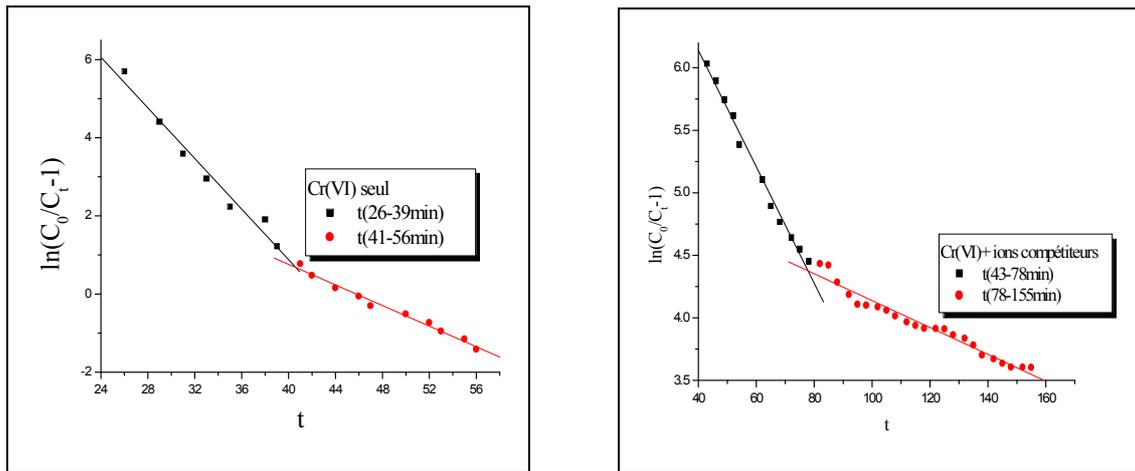


Figure 154: Modèle cinétique de Thomas de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

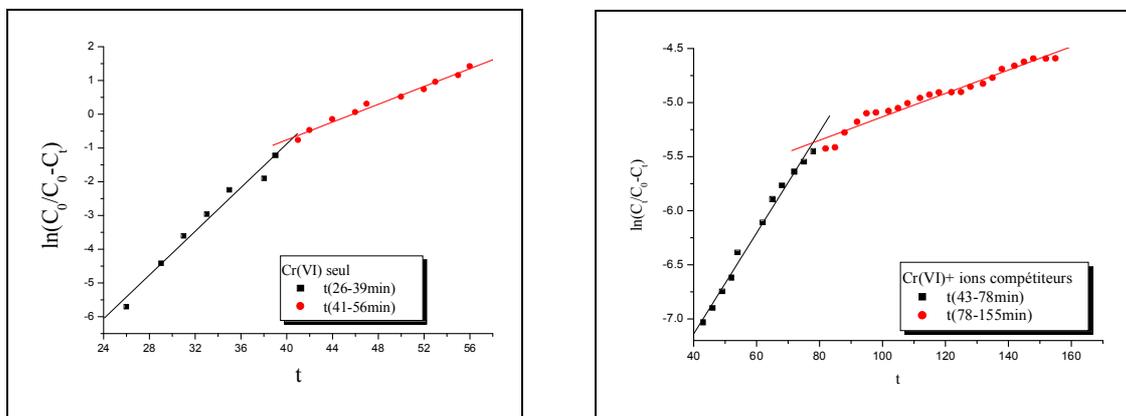


Figure 155: Modèle cinétique de Yoon-Nelson de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

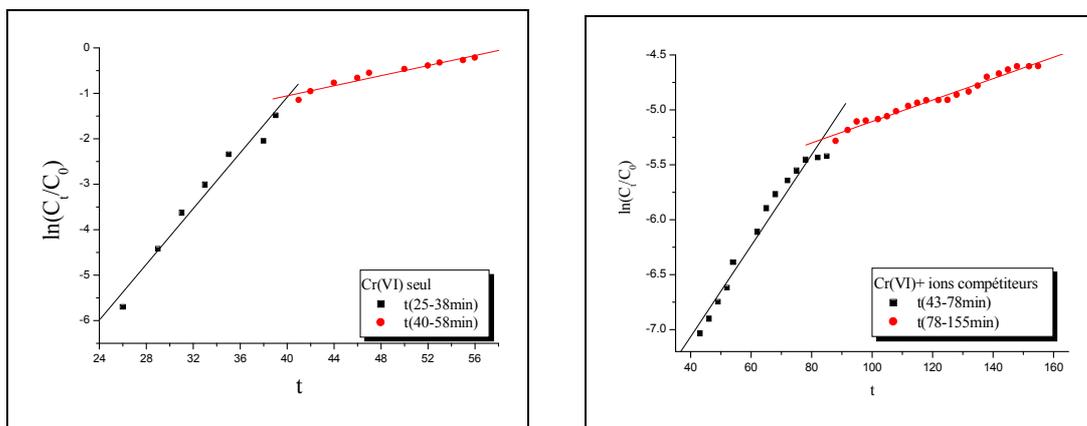


Figure 156: Modèle cinétique d'Adams-Bohart de l'élimination des ions chromate par la résine IRN78

CHAPITRE II : Elimination des ions Cr(VI) par échange d'ions

Selon les coefficients de corrélation (Tableau 48), la cinétique de l'élimination des ions chromate en mode dynamique dans en absence des ions compétiteurs et en leur présence peut être décrite par les trois modèles durant la première phase, et les modèles de Thomas et Yoon-Nelson durant la deuxième phase.

Les constantes de vitesse calculées par les équations des trois modèles testés, montrent qu'en en absence des ions compétiteurs, l'élimination des ions chromate est rapide au début puis ralentit. Cependant, en présence des ions compétiteurs, elle commence lente puis accélère. Ce qui peut être expliqué par la diminution à fur et à mesure de la concentration des ions sulfate en solution après leur fixation.

Tableau 48: Paramètres des modèles cinétiques d'éliminations des ions chromate par la résine IRN78 en mode dynamique (pH:5)

Modèle	Paramètre	Cr(VI) seul		Cr(VI)+ ions compétiteurs	
		t(25-40min)	t(40-58min)	t(43-78min)	t(78-155min)
Thomas	$K_{th}(\text{ml}/\text{min}.\text{mg})$	3,239	1,318	0,107	0,466
	$q_0(\text{mg}/\text{g})$	170,8	183,05	1941,2	687,1
	R^2	0,987	0,992	0,979	0,994
Yoon-Nelson	$K_{YN} (\text{min}^{-1})$	0,323	0,131	0,011	0,047
	$\tau(\text{min})$	42,71	45,76	574,2	192,9
	R^2	0,987	0,992	0,979	0,994
Adams-Bohart	$K_{AB} (\text{L}/\text{mg}.\text{min})$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$4,110^{-4}$
	$N_0(\text{mg}/\text{L})$	11108,7	15036,2	158908,2	53661,1
	R^2	0,983	0,970	0,988	0,982

Cycles Elution

Afin de tester la stabilité de la résine IRN78, trois cycles d'échange et d'éluion ont été réalisés. Les courbes de percée et d'éluion obtenues sont présentées dans la Figure 157. Le passage du premier cycle au troisième cycle implique une diminution du point de saturation de 1950 à 1500mL. Tandis que, le point d'éluion varie de 450 à 320 mL.

L'efficacité d'échange des ions chromate par la résine Amberlite IRN78 n'a pas changé de manière significative après ces trois cycles. Ce qui indique que la résine peut être utilisée à plusieurs reprises pour l'élimination des ions chromate.

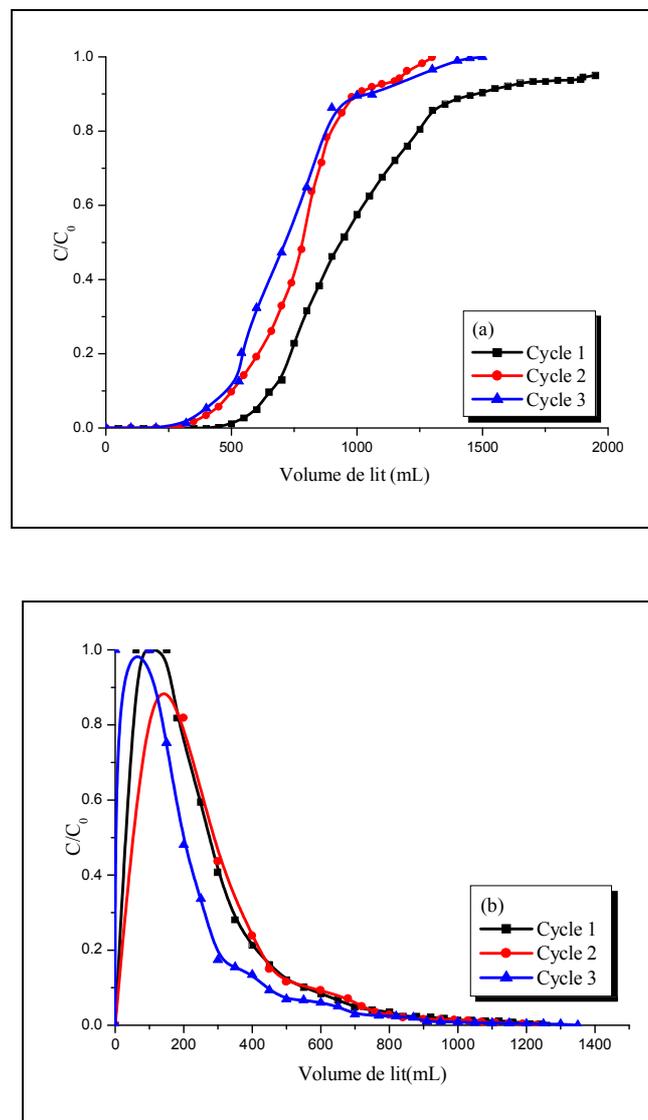


Figure 157: Courbes d'échange (a) et d'éluion (b) des ions chromate par la résine IRN78 (m:0,2g; $C_{Cr(VI)}$: 50mg/L; pH:5; C_{NaOH} :1N)

Conclusion

La fixation maximale des ions chromate par les résines A21 et IRN78 est optimale dans la gamme de pH 3-5,5 et pH: 2-8 respectivement. Ces domaines sont supérieurs à ceux enregistrés pour l'élimination des ions Cr(VI) par plusieurs résines faiblement basiques et fortement basiques cités dans la littérature. L'élévation de la température, implique une augmentation de la fixation des ions chromate. La présence des ions sulfate influe sur l'élimination des ions chromate à faible concentration dans le cas des deux résines.

Avec des capacités maximales d'échange qui dépassent 100mg/g, les deux résines Ambelite IRN78 et Ambelite A21, sont efficaces pour l'élimination des ions chromate en présence des ions compétiteurs à pH acide.

Chapitre III

**Elimination des ions Cr(VI)
dans les eaux de chromage**

III.1 Synthèse bibliographique et site d'étude

Le chrome est l'un des métaux les plus employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent (Nriagu et Nieboer, 1988). Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés (Faisal et Hasnain, 2006). Le Tableau 49 présente les différentes utilisations industrielles des composés de Cr (VI).

Tableau 49: Utilisations industrielles des composés du chrome VI (Losi et al., 1994)

Nom du composé	Utilisation
Chromate de baryum $BaCrO_4$	Pyrotechnie, batteries à haute température
Chromate de cadmium $CdCrO_4$	Catalyseurs, pigments
Dichromate de cadmium $CdCr_2O_7 \cdot H_2O$	Finissage de métaux
Chromate de calcium $CaCrO_4$	Inhibiteurs de corrosion, batteries à haute température
Dichromate de cuivre $CuCr_2O_7 \cdot H_2O$	Produits de préservation du bois, catalyseurs
Chromate de magnésium $MgCrO_4 \cdot 5H_2O$	Inhibiteurs de corrosion dans les turbines à gaz, matériaux réfractaires
Chromate de mercure $HgCrO_4$	Elaboration des antifouling (antisalissure)
Dichromate de pyridine $(C_3H_5NH)_2Cr_2O_7$	Photosensibilisateurs dans la photogravure, céramiques
Chromate de strontium $SrCrO_4$	Pigments inhibiteurs de corrosion, additifs de placage

III.1.1 Le traitement de surface – chromage

Le traitement de surface est un procédé industriel mécanique, chimique, électrochimique ou physique appliqué à une pièce en vue de lui conférer des propriétés de surface spécifiques sans modifier les caractéristiques propres au matériau de base (Lacourcelle, 1996). Il a pour objet la modification de l'aspect et des propriétés de surface des pièces. On distingue cinq types de traitements de surface: les traitements par voie aqueuse, les revêtements métalliques au métal fondu, les traitements thermiques, les traitements mécaniques et la peinture (Debray, 1997).

Le traitement de surface par voie aqueuse s'effectue sur une chaîne de production industrielle composée d'une succession de bains de traitement et de bains de rinçage (Figure 158). Les pièces à traiter subissent une succession de trempages dans les différents bains. Le Tableau 50 résume les différentes étapes d'un traitement de surface.

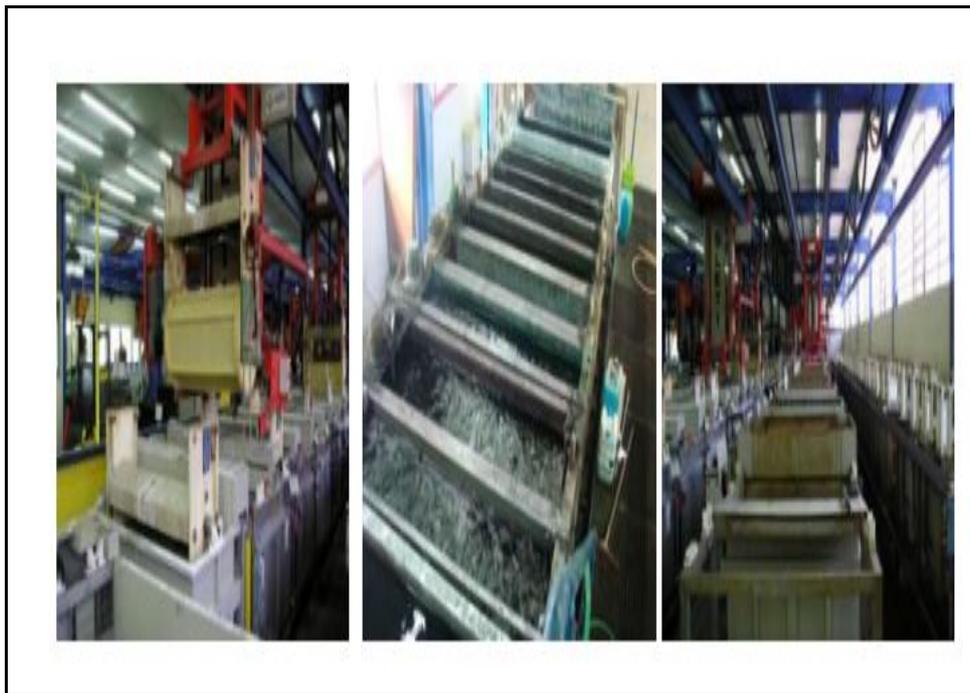


Figure 158: Description générale d'une chaîne de traitement de surface (Sancey, 2011)

Tableau 50: Etapes de traitement de surface (Laforest, 1999)

Classe de traitement	Type de Traitement - Description
Prétraitements et intertraitements (toutes les activités d'enlèvements chimiques, électrochimiques ou mécaniques de la matière)	<p align="center">Dégraissage</p> <ul style="list-style-type: none"> -Permet de nettoyer la pièce de toutes traces de graisse ou d'huile afin de la préparer au revêtement suivant. - Agit à l'aide de solvants organiques ou aqueux. -Dégraissage électrolytique, chimique ou par ultrasons.
	<p align="center">Décapage</p> <ul style="list-style-type: none"> -Agit par dissolution chimique de la surface de la pièce métallique. - Agit à l'aide d'acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique ou fluorhydrique.
	<p align="center">Démetallisation</p> <ul style="list-style-type: none"> -Permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce. -Traitement chimique ou électrolytique
	<p align="center">Neutralisation</p> <ul style="list-style-type: none"> -Permet de stopper la réaction chimique après traitement. -S'effectue en milieu acide ou basique
Revêtements de surface	<ul style="list-style-type: none"> -Revêtements chimiques par utilisation de solutions métalliques acides ou basiques. -Revêtements électrolytiques par réactions de réduction d'un cation métallique $M^{z+} + z e^{-} \rightarrow M.$
Traitement de conversion	<ul style="list-style-type: none"> -Agit sur la modification physico-chimique de la couche superficielle de la pièce. -Traitements électrolytique, chimique, thermochimique ou thermique. -Passivation au chrome, vernis, anodisation, phosphatation, cémentation, nitruration.

Dans le procédé de chromage, on parle de «*Chromage décoratif*» et «*Chromage dur*». Le premier consiste à la déposition électrolytique de chrome brillant, normalement de moins de 1 micron d'épaisseur, exécuté généralement sur une sous-couche de nickel. Cependant, le deuxième consiste à la déposition électrolytique directe sur le métal de base, sans interposition d'un autre dépôt, d'une couche de chrome ayant une épaisseur pouvant aller de quelques microns à plusieurs dixièmes de millimètre d'épaisseur (Durut, 1999; Serres, 2010).

Les dépôts sont produits par électrodéposition de chrome. Lors du chromage électrolytique, la pièce métallique à traiter est placée comme cathode dans une solution d'acide chromique H_2CrO_4 et d'acide sulfurique. Le dépôt électrolytique se fait par réduction des ions Cr(VI) à la cathode. Sur cette électrode, trois réactions principales ont lieu: un dégagement d'hydrogène, une réduction de Cr(VI) en Cr(III) et la réduction de Cr(VI) en chrome métallique selon les équations illustrées dans la Figure 159. A l'anode, le dégagement d'oxygène et l'oxydation de Cr(III) formé par la réaction cathodique en Cr(VI) sont observés. L'équilibre électrochimique du processus réactionnel est amélioré si l'augmentation du pH provoquée par le dégagement d'hydrogène à la cathode est compensé par la réaction anodique de l'oxydation de l'eau (Serres, 2010). La réduction de Cr(VI) en chrome métallique se fait grâce à Cr(III) formé à la cathode, qui se retrouve intégralement dans la solution s'il n'est pas oxydé en Cr(VI) par les réactions à l'anode. Pour réaliser la réduction intégrale de Cr(VI), il faut introduire certains anions qui jouent le rôle de catalyseur de la réaction.

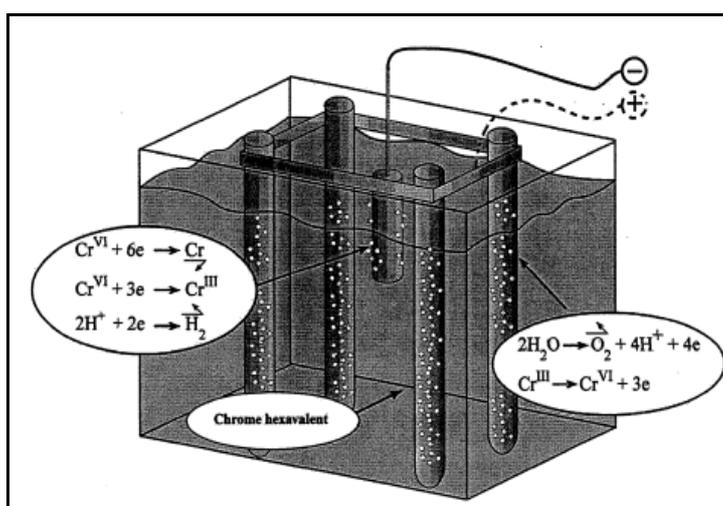


Figure 159: Cellule électrolytique de réduction du chrome hexavalent

(Durut, 1999)

CHAPITRE III : Elimination des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage

Dans la présente étude nous nous sommes intéressés aux eaux de chromage de l'entreprise SOMATEL, située à AIN SMARA dans la wilaya de Constantine (Figure 160). C'est une société Algero-Allemande, spécialisée dans la fabrication d'engins de construction et de machines-outils.

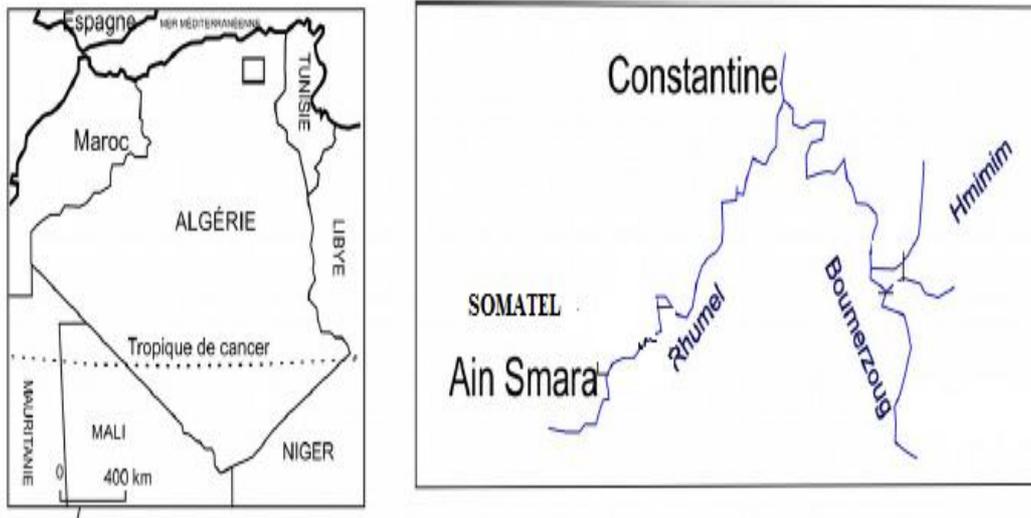


Figure 160: Localisation de l'entreprise SOMATEL.

Les différentes étapes de chromage utilisées au niveau de cette entreprise sont résumées dans la Figure 161.

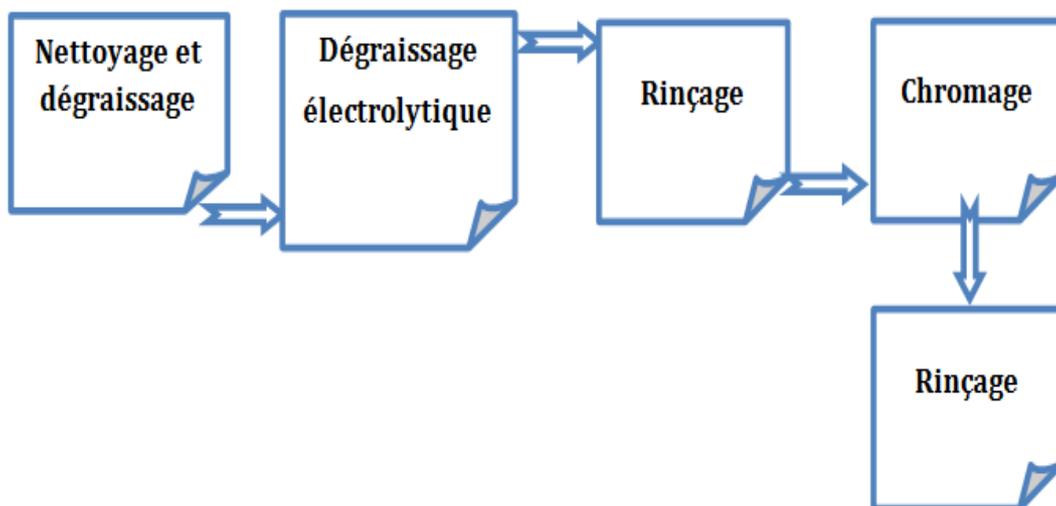


Figure 161: Schéma du processus de chromage de l'entreprise SOMATEL

III.1.2 Le traitement des eaux dans le traitement de surface

La nature des eaux usées récupérées dépend de la composition de chaque bain. Les bains de dégraissage peuvent être composés de solvants ou d'acides. La composition des bains de placage est d'autant plus variée que le nombre de métaux déposables est important et qu'ils nécessitent la présence d'autres produits tels que des additifs, des cyanures ou des fluorures (Laforest, 1999). Le Tableau 51 résume les principaux polluants présents dans les différents types d'eaux provenant des différentes opérations de traitement utilisées dans les procédés de la filière de traitement de surface. Les normes de rejets Algériennes préconisent des concentrations limites en chrome de 0,1mg/L pour Cr(VI) et de 3 mg/L pour Cr(III) (Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993).

Tableau 51: Liste des polluants par type de traitement de surface (Sancey, 2011)

Etape de traitement	Pollution / Polluants
Dégraissage	Alcalinité, Cyanures Matière en suspension Matière organique Eléments métalliques Hydrocarbures, Huiles, phosphore
Décapage	Acidité Eléments métalliques Fluorures, Phosphore Matière en suspension
Polissage	Acidité Matière organique Eléments métalliques Cr(VI) Phosphore
Traitement	Acidité, alcalinité, Cr(VI) Cyanures Matière organique Eléments métalliques Fluor, phosphore
Passivation	Acidité Cr(VI) Eléments métalliques Cyanures, Phosphore

Au niveau de l'entreprise SOMATEL, le Cr(VI) est éliminé par précipitation après réduction par le sulfite de sodium.

La précipitation chimique est un procédé largement utilisé dans l'industrie pour la récupération des métaux (Ku et Jung, 2001), grâce à sa simplicité, son faible coût et la facilité de contrôle du pH (Slimane, 2013). Les précipités formés peuvent être séparés de l'eau par sédimentation ou filtration et l'eau traitée est ensuite décantée et évacuée ou réutilisée de manière appropriée.

Aucune des espèces de Cr (VI) ne forme de précipités. Ce qui nécessite sa réduction en ions Cr(III) afin de pouvoir utiliser la méthode de précipitation pour son élimination.

Généralement, la réduction du chrome est effectuée dans des conditions acides à un pH de 2,0-2,5. Les agents réducteurs industriels les plus communs sont le dioxyde de soufre gazeux ou le bisulfite de sodium dans une solution acide (Barrera-Diaz et al., 2012). Le ditionate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$); le polysulfure de calcium (CaS_5), l'acide citrique, l'acide ascorbique et le fer ferreux (Eary et Rai, 1988) sont utilisés dans la réduction chimique du chrome hexavalent.

III.2 Expérimentation

III.2.1 Analyse des eaux

Dans les eaux prélevées des bains de chromage de SOMATEL, la concentration de chrome total a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Dans cette méthode, la concentration est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément restés à l'état fondamental lorsqu'ils sont irradiés par une source lumineuse convenable. Un rayonnement monochromatique émis par une lampe et correspondant à la raie de résonance de l'élément à doser est envoyé sur une population d'atomes du même élément à l'état de vapeur (Burgot et Burgot, 2006).

Sur la base du principe de Boltzmann, le nombre N d'atomes excités est relié au nombre d'atomes N_0 à l'état fondamental par la relation:

$$N_j : N_0 \cdot P_j / P_0 \cdot \exp(-E_j / K_T) \quad (25)$$

P_j et P_0 désignent respectivement les poids statistiques des états d'énergie E_j et E_0 . La proportion d'atomes excités N_j/N_0 est fonction de la température.

Le schéma de principe d'un appareil d'absorption atomique ainsi que l'appariel utilisé sont présentés dans la Figure 162.

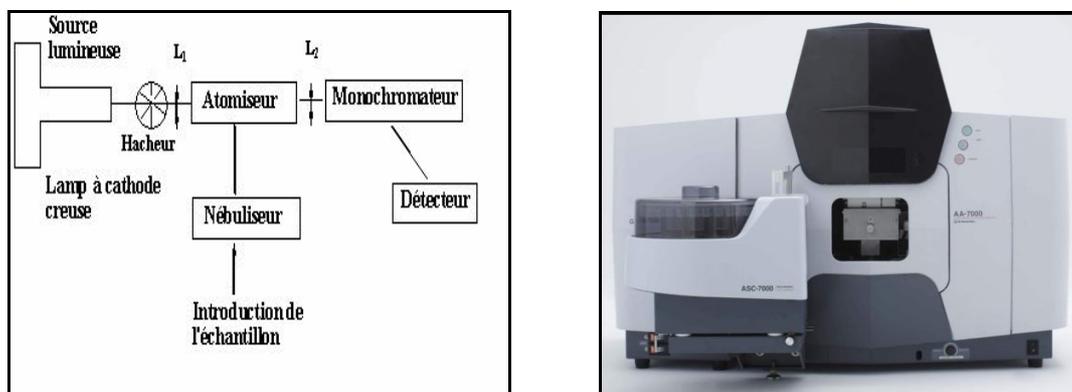


Figure 162: Schéma de principe d'un appareil d'absorption atomique et photo du spectromètre A-A-7000 Shimadzu

Les mesures ont été réalisées à 358nm et comparées à une droite d'étalonnage préalablement établit (Annexe 1).

En plus du dosage des ions Cr(III) et Cr(VI), les eaux prélevées ont été aussi caractérisées par le dosage des paramètres résumés dans le Tableau 52.

Tableau 52: Analyse des eaux de chromage- Paramètres mesurés et méthodes d'analyse utilisés

Paramètre	Méthode d'analyse
pH	Potentiométrie
Conductivité électrique C.E (µs/cm)	Conductimétrie
Sulfate SO ₄ (mg/L)	Méthode néphélométrique au chlorure de baryum. Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650nm.
Demande chimique en oxygène DCO (mg/L)	Méthode spectrophotométrique Oxydation avec le dichromate de potassium en milieu acide fort (H ₂ SO ₄), en présence de sulfate d'argent (Ag ₂ SO ₄) et de sulfate de mercure (HgSO ₄) et dosage de l'excès de dichromate de potassium par le sel de Mohr.

Les eaux du traitement de surface sont complexes car ils contiennent des polluants de nature variée. Le Tableau 53 fournit les principales caractéristiques physico-chimiques des eaux prélevées. Ces données montrent que les eaux de SOMATEL sont très acides, avec une forte minéralisation et une teneur moyenne en DCO. Des quantités importantes en Cr(VI) et en sulfate sont enregistrées.

Tableau 53: Analyse des eaux du bain de chromage de l'entreprise SOMATEL

pH	CE (ms/cm)	DCO (mg/L)	SO₄ (g/L)	Cr(VI) (g/L)	Cr(III)
2,09	21,7	171	12,97	10,6	ND

III.2.2 Essais d'élimination des ions Cr(VI)

A cause des contraintes de consommation d'importantes quantités de produits, les solutions utilisées ont été préparées par dilution des eaux prélevées des bains de chromage de SOMATEL. Les essais d'élimination ont été réalisés de la même manière que ceux des solutions synthétiques.

En plus des méthodes d'adsorption et d'échange d'ions et dans le but d'optimiser l'élimination des ions Cr(VI) en utilisant la même procédure appliquée dans l'entreprise SOMATEL, des essais d'élimination par précipitation après réduction ont été aussi réalisés dans des solutions synthétiques et les eaux de chromage.

III.2.2.1 Essais d'élimination des ions Cr(VI) par précipitation après réduction

Produits chimiques

En plus des produits chimiques utilisés dans les chapitres précédents, nous avons aussi utilisés les produits résumés dans le Tableau 54:

Tableau 54: Produits chimiques utilisés dans les essais de réduction et précipitation

Produit	Formule	Marque
Nitrate de chrome nanohydraté	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Acide ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Sulfite de sodium	Na_2SO_3	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Chaux	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-
Eau oxygéné	H_2O_2	BIOCHEM CHEMOPHARMA

Essais d'élimination

Les essais de réduction des ions Cr(VI) ont été réalisées à température ambiante dans des bouteilles en verre fermées. Nous avons utilisé l'acide ascorbique et le sulfite de sodium comme réducteurs.

Les solutions obtenues par mélange de la solution de Cr (VI) avec la solution de chaque réducteur sont agitées en utilisant des agitateurs magnétiques. L'évolution de la réduction des ions Cr(VI) à différentes concentrations des réducteurs a été suivie en fonction du pH, et du temps de contact.

Les essais de précipitation ont été réalisés en utilisant l'hydroxyde de sodium et la chaux comme agents précipitants. Les effets du pH et du temps de contact ont été évalués dans chaque cas.

Dosage des ions Cr(III)

Le dosage des ions Cr(III) a été réalisé après oxydation en Cr(VI) en utilisant H_2O_2 en milieu alcalin à température élevée. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide de courbe d'étalonnage préétabli (Annexe 1)

III.2.2.2 Essais d'élimination des ions Cr(VI) par adsorption et échange d'ions

Nous avons utilisés le charbon actif, la ferrihydrite, le composite CAC/Fe(1/5) et la résine IRN78

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Elimination des ions Cr(VI) par précipitation après réduction

III.3.1.1 Réduction des ions Cr(VI)

Réduction des ions Cr(VI) dans les solutions synthétiques

Effet du pH

Les résultats présentés dans la Figure 163 indiquent que le pourcentage de réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique diminue avec l'augmentation du pH de la solution. Le taux de réduction maximale est obtenu à pH acide. Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés par Xu et al., (2004) qui montrent que pour une concentration de 100µM de Cr(VI), l'acide ascorbique est plus efficace dans le domaine de pH (2-7). L'augmentation de la concentration des ions Cr(VI), implique une diminution de l'intervalle du pH du maximum de réduction. En solution faiblement alcaline (pH: 8), l'acide ascorbique est capable de réduire les ions Cr(VI). Avec l'augmentation du pH, le taux de réduction diminue fortement quand la concentration des ions Cr(VI) augmente.

Dans la réaction d'oxydo-réduction, le Cr (VI) est réduit en Cr (III) et l'acide ascorbique est déshydrogéné en acide déhydroascorbique (Yong et al., 2005). Le diagramme de répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à faible concentration (Figure 24) montre la prédominance des ions HCrO_4^- , CrO_4^{2-} dans le domaine du pH du maximum de réduction. Par conséquent, la réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique peut s'écrire selon les réactions:

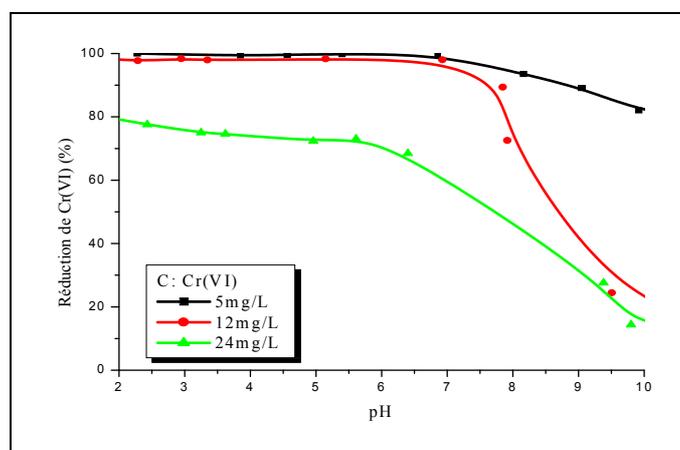
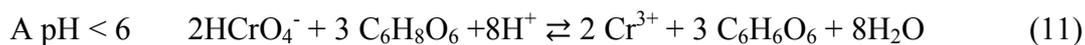
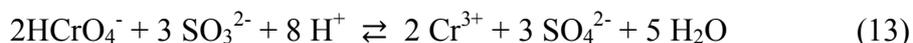


Figure 163: Effet du pH sur la réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique

($C_{\text{Acide ascorbique}} = 50 \text{ mg/L}$)

Le pourcentage de réduction des ions Cr(VI) par le sulfite de sodium est maximal à pH: 2, puis diminue rapidement avec l'augmentation du pH (Figure 164). Le domaine de pH optimal pour la réduction des ions Cr(VI) s'élargit lorsque la concentration de chrome diminue. Dans ce domaine de pH, la réaction de réduction peut s'écrire selon l'équation:



Quand le pH augmente, la concentration des ions Cr(VI) n'a pas d'effet important sur le taux de réduction. A $\text{pH} \geq 7,0$ la réduction est inférieure à 10%.

Beukes et al., (1999) montrent qu'un domaine de pH (2-5) et une concentration de sulfite cinq fois supérieur a celle des ions Cr(VI) est nécessaire pour la réduction complète des ions C(VI) par S(IV).

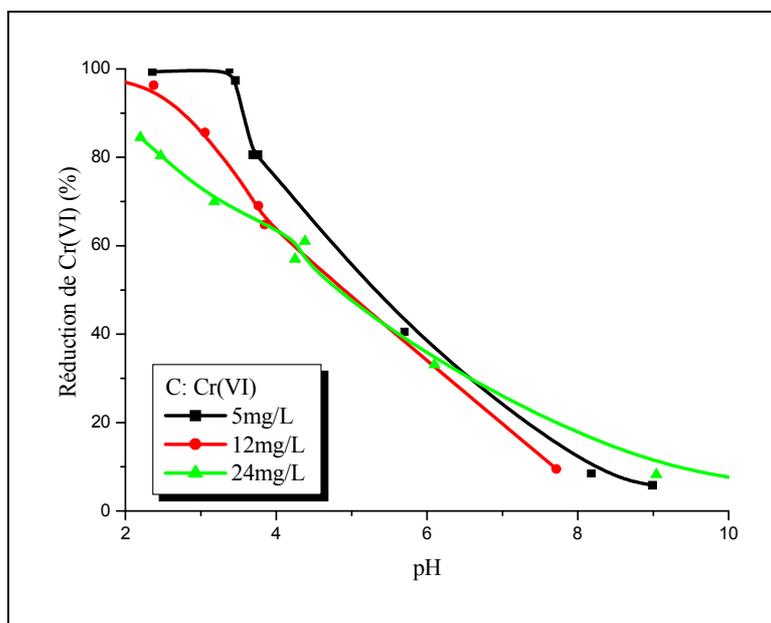


Figure 164: Effet du pH sur la réduction des ions Cr(VI) par le sulfite de sodium
($C_{\text{Sulfite de sodium}}$: 250 mg/L)

La comparaison des résultats obtenus, montrent que la réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique est plus efficace que celle réalisée par le sulfite de sodium dans la gamme de pH (3.5-7).

Etude cinétique

La cinétique de réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique à pH: 2 est rapide, le temps d'équilibre augmente avec la diminution de la concentration de l'acide ascorbique (Figure 165). Il augmente de 5min pour une concentration de 50mg/L à 30min pour une concentration de 30mg/L.

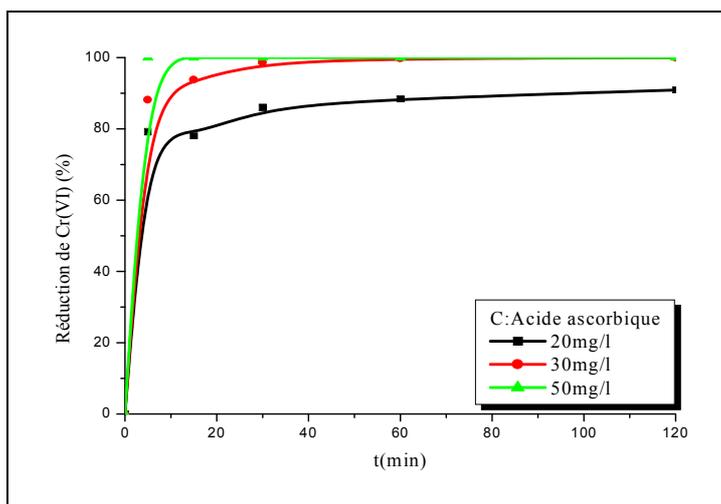


Figure 165: Effet du temps sur la réduction des ions Cr(VI) par l'acide ascorbique ($C_{Cr(VI)}$: 5mg/L, pH: 2)

La cinétique de réduction des ions Cr(VI) par le sulfite à pH 2 paraît plus rapide (Figure 166). Dans les conditions expérimentales utilisées, la réduction totale est obtenue pour une concentration de sulfite de sodium de 250 mg/L.

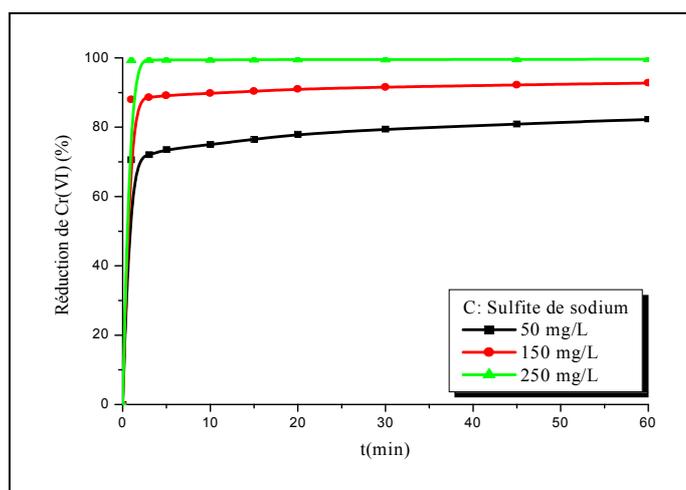


Figure 166: Effet du temps sur la réduction des ions Cr(VI) par le sulfite de sodium ($C_{Cr(VI)}$: 5mg/L, pH: 2)

CHAPITRE III : Elimination des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage

Afin de caractériser la cinétique de réduction des ions Cr(VI), les équations linéaires des modèles pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre sous les formes $\ln(C/C_0) : f(t)$ et $(t/C_0 - C_r) : f(t)$ respectivement sont appliquées aux données expérimentales obtenues (Figure 167, 168).

Dans le cas des deux réactifs, la cinétique de réduction des ions Cr(VI) suit le modèle du pseudo deuxième ordre.

Les constantes moyennes de la vitesse de réduction des ions Cr(VI) par les deux réactifs sont comparables (Tableau 55).

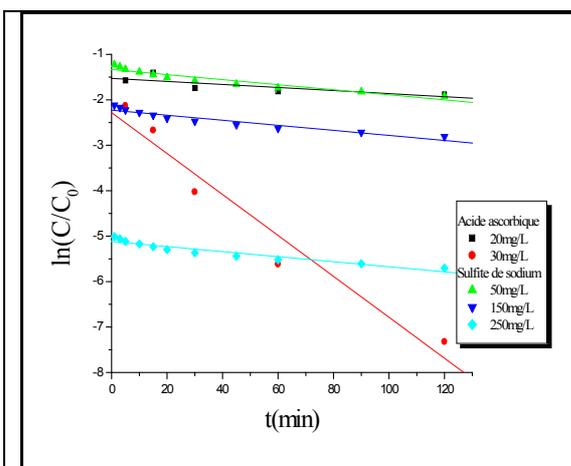


Figure 167: Cinétique du pseudo premier ordre de la réduction des ions Cr(VI)

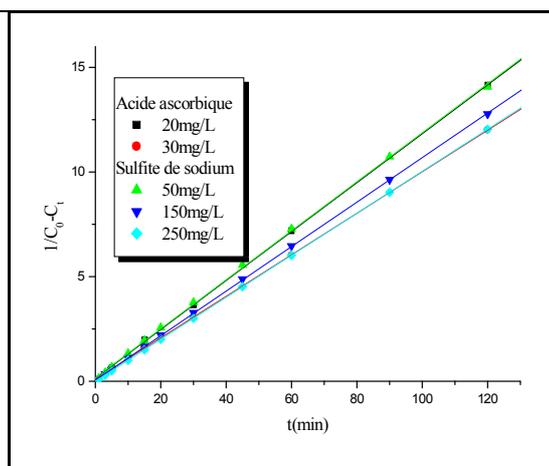


Figure 168: Cinétique du pseudo deuxième ordre de la réduction des ions Cr(VI)

Tableau 55: Paramètres cinétiques de la réduction des ions Cr(VI)

$C_{Réactifs}$ (mg/L)	Modèle	Pseudo premier ordre	Pseudo deuxième ordre
	Acide ascorbique	20	-
30		K: 0,0450 (min ⁻¹) R ² : 0,974	K: 0,0992 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) R ² : 0,999
Sulfite de sodium	50	-	K: 0,1171 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) R ² : 0,999
	150	-	K: 0,1069 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) R ² : 0,999
	250	-	K: 0,1003 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) R ² : 1

Réduction des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage

La réduction des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage est toujours maximale à pH acide (Figure 169). Par rapport aux eaux synthétiques, le pourcentage du maximum de réduction diminue. A pH:3, on enregistre un pourcentage de réduction de 79,7% dans le cas de l'acide ascorbique et 80,2% dans le cas du sulfite de sodium. Le domaine de pH du maximum de réduction est réduit.

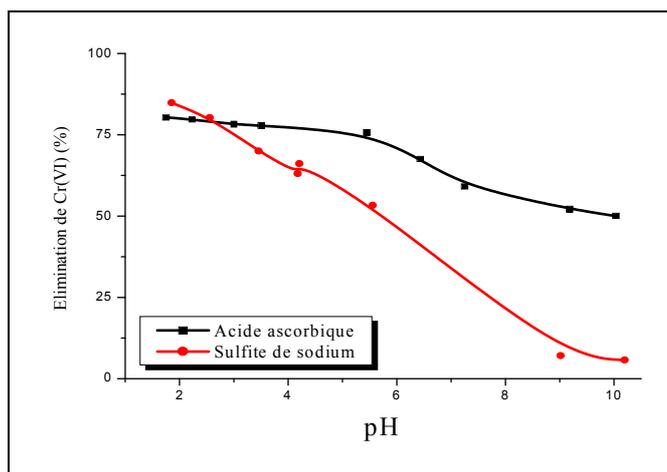


Figure 169: Evolution de la réduction des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage
($C_{\text{Acide ascorbique}} : 50 \text{ mg/L}$; $C_{\text{Sulfite de sodium}} : 250 \text{ mg/L}$)

III.3.1.2 Précipitation des ions Cr(III)

Précipitation des ions Cr(III) dans les solutions synthétiques

Selon le diagramme de spéciation du chrome (III) illustré dans la Figure 170, le chrome trivalent en solution aqueuse est présent sous plusieurs formes: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. La précipitation de l'hydroxyde débute au alentour de pH:4,5.

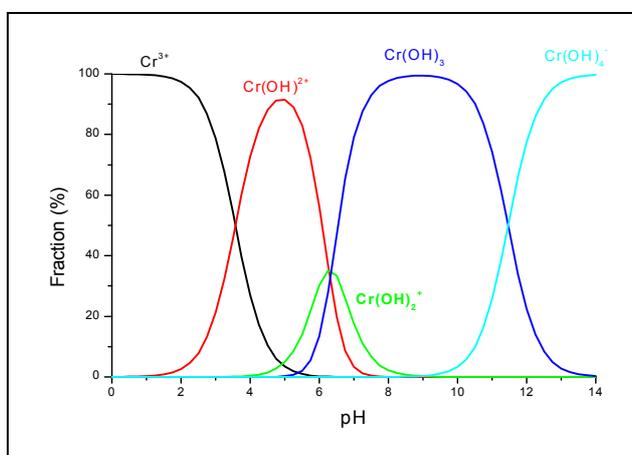


Figure 170: Diagramme de spéciation des espèces de Cr(III)

Effet du pH

Dans la présente étude, la précipitation totale des ions Cr(III) est obtenue à pH: 6 dans le cas de NaOH et pH: 8,5 dans le cas de Ca(OH)₂ (Figure 171); impliquant que la précipitation des ions Cr(III) par NaOH est plus efficace que Ca(OH)₂ dans la gamme de pH(6-8,5).

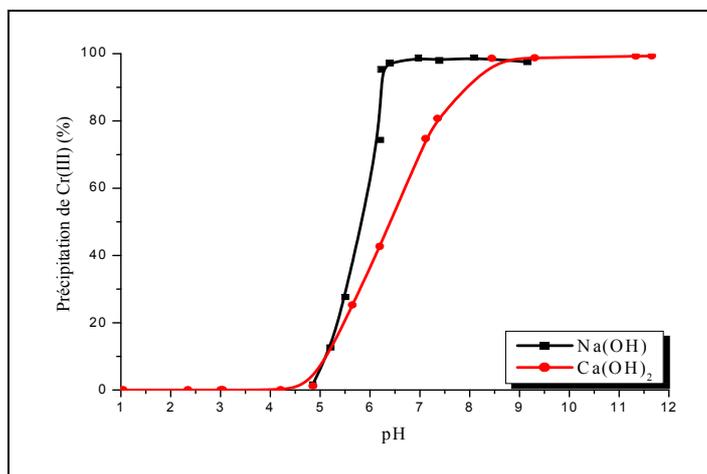


Figure 171: Effet du pH sur la précipitation des ions Cr(III)
(t: 60min)

L'évolution de la précipitation des ions Cr(III) par la soude et la chaux en fonction du temps est caractérisée par deux étapes (Figure 172), une première rapide suivie d'une deuxième lente. Par l'ajout de l'hydroxyde de sodium, l'équilibre s'établit plus rapidement.

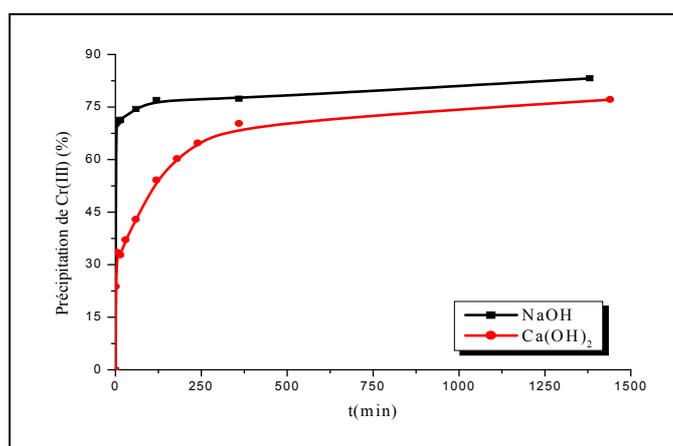
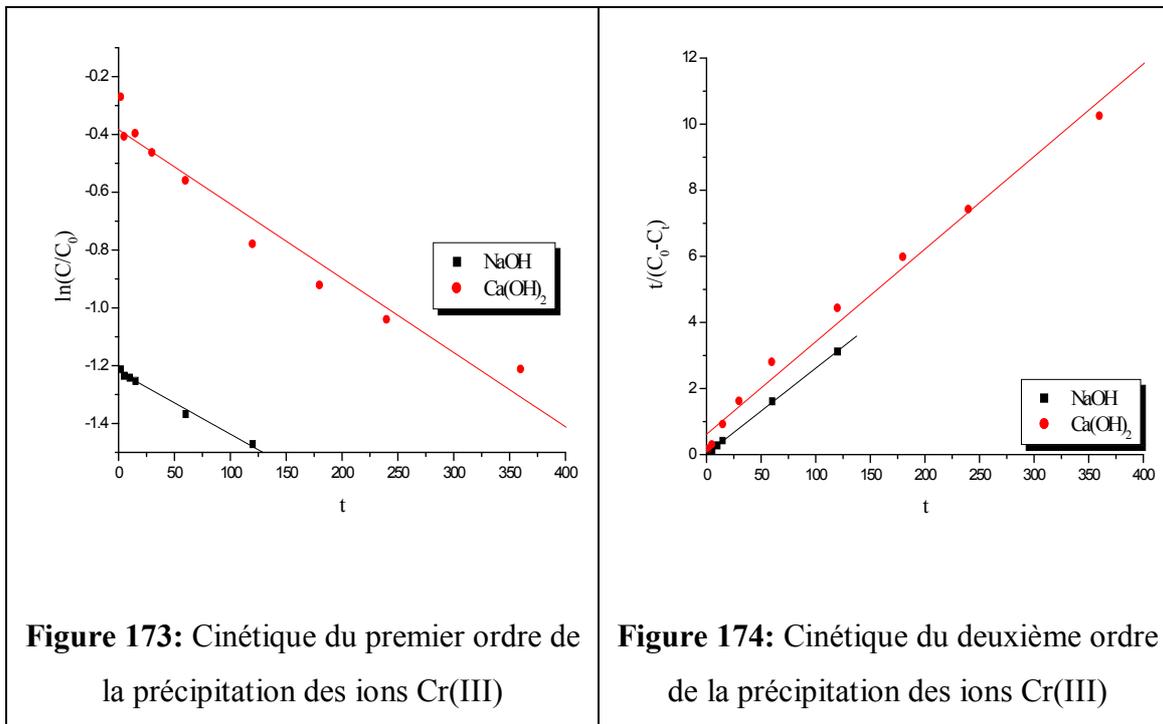


Figure 172: Effet du temps sur la précipitation des ions Cr(III) par l'hydroxyde de sodium (pH: 6,2)

CHAPITRE III : Elimination des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage

Les deux modèles cinétiques peuvent décrire la cinétique de précipitation des ions Cr(III) (Figures 173, 174).



Les constantes de vitesse de précipitation des ions Cr(III) par les deux précipitants utilisés sont comparables (Tableau 56).

Tableau 56: Paramètres cinétiques de la précipitation de Cr(III)

Réactif précipitant	Modèle	
	Pseudo premier ordre	Pseudo deuxième ordre
Na(OH)	K: 0,0021 (min ⁻¹) R ² : 0,994	K: 0,0259 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) R ² : 0,999
Ca(OH) ₂	K: 0,0025 (min ⁻¹) R ² : 0,976	K: 0,0280 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) R ² : 0,993

Précipitation des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage

La précipitation des ions Cr(III) après réduction des ions Cr(VI) par les deux précipitants utilisés, évolue de la même manière que dans les eaux synthétiques. Le maximum de précipitation est aussi observé à $\text{pH} > 6,5$ par ajout de NaOH et $\text{pH} > 8,5$ par ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figure 175). La diminution du taux maximal de précipitation est en relation avec la diminution du taux de réduction.

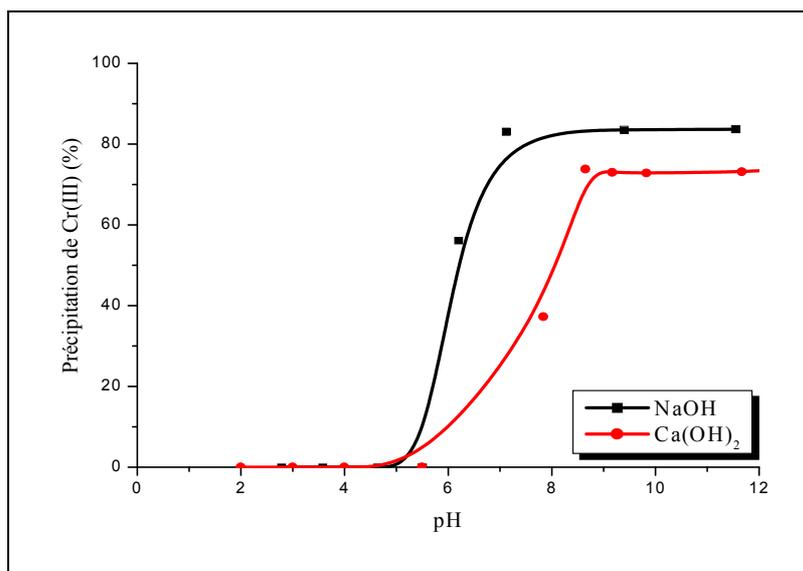


Figure 175: Evolution de la précipitation des ions Cr(III) dans les eaux de chromage ($C_{\text{Précipitant}} : 0,1\text{M}$).

III.3.2 Elimination des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage par adsorption et échange d'ions

L'adsorption des ions Cr(VI) par les solides utilisés est caractérisée par la même évolution que celle observée dans les solutions synthétiques dans le cas du charbon actif et de la ferrihydrite (Figure 176). Pour ce dernier, le pourcentage d'élimination dans les eaux de chromage est inférieur à celui enregistré dans les solutions synthétiques y compris dans le domaine de pH du maximum d'adsorption (Figure 53). Ce qui est dû à l'importante présence des ions sulfate dont l'effet a été déjà observé.

Dans le cas du composite, le domaine du pH du maximum d'élimination des ions Cr(VI) diminue significativement. Ce qui peut être aussi en relation avec la présence des ions sulfate.

Le composite CAC/Fe(1/5) montre une efficacité intermédiaire entre celle du charbon actif et de la ferrihydrite.

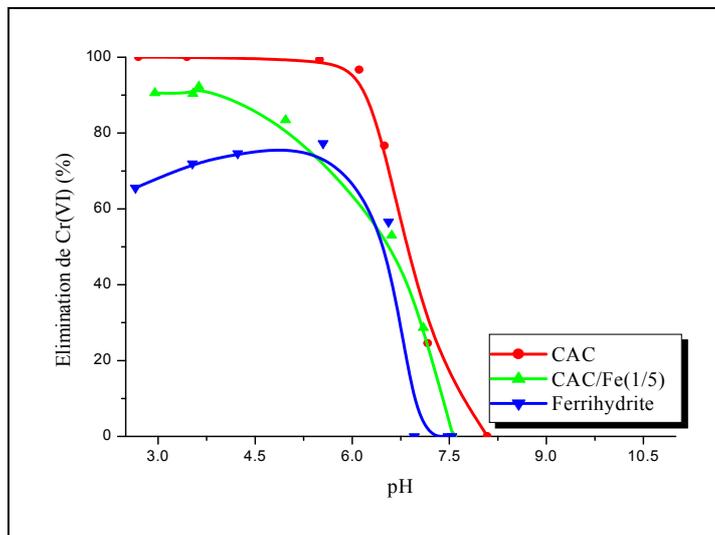


Figure 175: Evolution de l'élimination des ions Cr(VI) par adsorption dans les eaux de chromage (dose des adsorbants: 0,5g/L; t:1h)

L'élimination des ions chromate dans les eaux de chromage par la résine IRN78 (Figure 177) est aussi efficace que celle enregistrée dans les solutions synthétique à $\text{pH} < 7,5$.

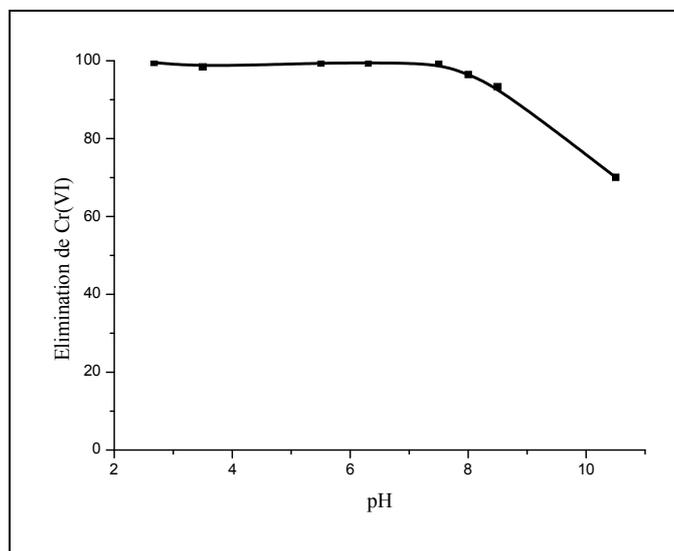


Figure 176: Evolution de l'élimination des ions Cr(VI) par la résine IRN78 dans les eaux de chromage (dose de la résine IRN78 : 1g/L; t:1h).

Conclusion

L'utilisation du sulfite de sodium dans la réduction des ions Cr(VI) nécessite un contrôle rigoureux du pH car son efficacité diminue rapidement avec la diminution de l'acidité. A pH: 3, l'élimination des ions Cr(VI) dans les eaux de chromage par le charbon actif utilisé et la résine IRN78 est totale. Un taux d'élimination de 68,8% est enregistré dans le cas de la ferrihydrite. L'utilisation du composite CAC/Fe synthétisé avec un rapport massique 1/5, montre un rendement d'élimination intéressant, il dépasse 90% (Figure 178).

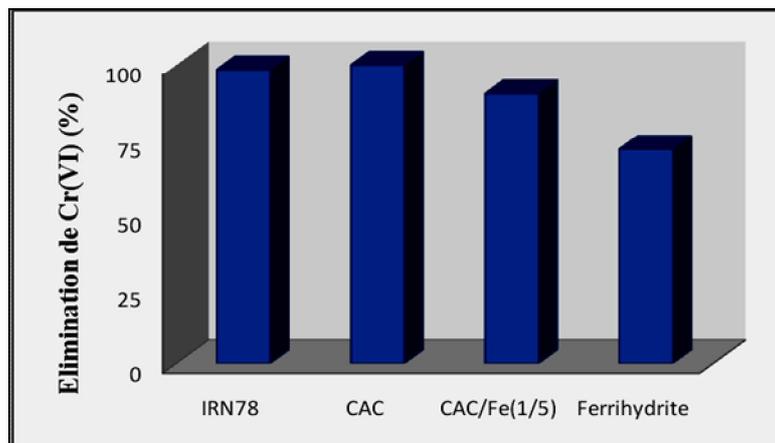


Figure 178: Comparaison des rendements d'élimination des ions Cr(VI) par les solides utilisés dans les eaux de chromage à pH: 3

Conclusion générale

Conclusion Générale

La présente étude a été consacrée à l'évaluation de l'efficacité de différentes techniques physico-chimiques pour l'élimination des ions Cr(VI) dans des solutions synthétiques et des eaux industrielles de chromage.

L'élimination par adsorption a été réalisée en utilisant un charbon actif commercial, une ferrihydrite préparée au laboratoire et des composites charbon-fer préparés à des rapports massiques (1/10) et (1/5). L'élimination par échange d'ions a été expérimentée en utilisant les résines Amberlite A21 et Amberlite IRN78. L'efficacité de l'élimination des ions Cr(VI) par précipitation après réduction a été évaluée dans différentes conditions.

Afin d'évaluer les effets des différents paramètres, des expériences macroscopiques en batch et en colonne ont été réalisées. Les mécanismes de rétention au niveau des adsorbants ont été évalués à travers des analyses spectroscopiques.

En mode statique, les résultats des essais macroscopique, montrent que quelque soit le matériau solide utilisé (Charbon actif, Ferrihydrite, Composite, Résines), le maximum d'élimination des ions Cr(VI) est enregistré à pH acide. L'élévation de la température, implique une diminution du taux d'élimination dans le cas des adsorbants et une augmentation dans le cas des résines. La présence des ions compétiteurs, implique un ralentissement de la diffusion des ions Cr(VI) vers les solides utilisés. Parmi les ions compétiteurs, les ions sulfate montrent l'effet le plus important sur l'élimination des ions Cr(VI).

En mode dynamique, les composites préparés montrent une élimination quantitative des ions Cr(VI). Après trois cycles d'échange et d'élution, la résine IRN78 montre une bonne efficacité pour l'élimination des ions chromate.

Les résultats de l'analyse spectroscopique (ATR-FTIR), suggèrent qu'en absence des ions compétiteurs, l'interaction des ions Cr(VI) est de type physique dans le cas du charbon actif, contrairement à la ferrihydrite et aux composites où elle est de nature chimique à $\text{pH} < 6$. Quelque soit le pH, en présence des ions compétiteurs, l'interaction des ions Cr(VI) est essentiellement électrostatique.

Dans les eaux de chromage, l'importante présence des ions sulfate, implique une diminution des domaines de pH du maximum d'efficacité des adsorbants et des échangeurs d'ions. A pH acide, l'efficacité des solides utilisés dans l'élimination des

ions Cr(VI), augmente selon l'ordre: Ferrihydrite < Composite CAC/Fe (1/5) < Amberlite IRN78~ Charbon actif.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Adegoke H.I., Adekola F. A., Fatoki O.S., Ximba B.J., 2014. Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31: 142-154.

Adegoke H.I., Adekola F.A., Fatoki O.S., Ximba B.J., 2013. Sorption interaction of oxyanions with Iron oxides: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22: 7-24.

Ahluwalia S.S., Goyal D., 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98: 2243–2257.

Ait ouaissa Y., Chabani M., Amrane A. & Bensmaili A. 2012. Adsorption of hexavalent chromium metal onto amberlite IRA 410 – equilibrium isotherms and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 38: 278–284.

Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H., Walker G.M., 2007. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77: 16-23.

Alfa-Sika, M.S.L., Liu, F., et Chen, H., 2010. Optimization of key parameters for chromium (VI) removal from aqueous solutions using activated charcoal. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 1:55-62.

Alyüz B., Veli S., 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 482–488.

Amiard J.C., 2011. Les risques chimiques environnementaux: Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. Lavoisier, Paris, 1^{ier} Edition. 782p.

Anisuzzaman S.M., Joseph C.G., Taufiq-Yap Y.H., Krishnaiah D., Tay V.V., 2015. Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. *Journal of King Saud University – Science*, 27: 318–330.

Arash A.N., Daud, W.M. A. W., Mjalli F.S., 2011. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 89: 657-664.

Axe L., Anderson P.R. 1995. Sr diffusion and reaction within Fe oxides: evaluation of the rate limiting mechanism for sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 175: 157-165.

Babel S., Kurniawan T.A., 2004. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54: 951–967.

Bai Y., Bartkiewicz B., 2009. Removal of cadmium from wastewater using ion exchange resin amberjet 1200h columns. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18:1191-1195.

Baikousi M., Bourlinos A.B., Douvalis A., Bakas T., Anagnostopoulos D.F., Tucek J., Safarova K., Zboril R., and Karakassides M.A., 2012. Synthesis and characterization of γ - Fe_2O_3 /carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions. *Langmuir*, 28: 3918–3930.

Balan C., Volf I., and Bilba D., 2013. Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 19: 615–628.

Bansal R.C., Goyal M., 2005. Activated carbon adsorption, CRC Press, Boca Raton. 520p.

Barrera-Diaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B., 2012. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction, *Journal of Hazardous Materials*. 223:1–12.

Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.H., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73:373-341.

Bauer W.J., Badoud R., Löliger J., 2010. Science et technologie des aliments: principes de chimie des constituants et de technologie des procédés. PPUR Presses Polytechniques Lausanne, 1^{er} Edition. 720 p.

Benhamed I., 2015. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France. 193p.

Benoit C., 2007. Etude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux nanostructures a base de fer préparé par chimie douce et utilisables comme électrode positive d'accumulateurs au lithium. Thèse de Doctorat, Université Paris XI, France. 167p.

Beukes J.P., Pienaar J.J., Lachmann G. et Giesekke E.W., 1999. The reduction of hexavalent chromium by sulphite in Wastewater, *Water SA*, 25:3

- Bharathi K. S., Ramesh S. T., 2013.** Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3:773-790.
- Bhatti A.A., Memon S., Memon N., Bhatti A.A., Solangi I.B., 2013.** Evaluation of chromium(VI) sorption efficiency of modified Amberlite XAD-4 resin, *Arabian journal of chemistry*, *In press*.
- Bhaumik M., Maity A., Srinivasu V.V., Onyango M.S., 2011.** Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 190:381–390.
- Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J., Swiatkowski, A., 1997.** The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 35: 1799–1810.
- Boehm H.P., 1994.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40:145–9.
- Boehm HP. 2002.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 40: 145-149.
- Bohart G.S., Adams E.Q., 1920.** Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine. *Journal of the American Chemical Society*. 42: 523–544.
- Bompoti N., Chrysochoou M., Machesky M., 2016.** Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge. *Chemical Geology*. *In press*.
- Boukemara L., Boukhalfa C., Reinert L., Duclaux L., 2016.** Characterization of phosphate adsorption on goethite macroscopic and spectroscopic analyses. *Journal of materials and environmental science*, 7: 2541-2550.
- Boukhalfa C., 2006.** Fixation des ions sulfate et cuivre (ii) sur des surfaces de type oxy-hydroxyde cas du ferrihydrite. Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie. 129 p.
- Boukhalfa C., Mennour A., Reinert L., Fuzellier H., 2007.** Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide-macroscopic, thermal and spectroscopic analyses. *Desalination*, 214: 38–48.
- Brinza L., Benning L.G., Statham P.J., 2008.** Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite. *Mineralogical Magazine*, 72: 385-388.

Burgot G. and Burgot J. L. 2011. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques. Lavoisier, Paris, 3^{ème} édition. 368p.

Brunauer S.S., Emmett P.H., Teller E.J., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60:309-319.

Campbell F.C., 2010. **Structural composite materials, ASM International, USA. 612p.**

Cazetta A., Pezoti O., Bedin K.C., Silva T.L., Junior A.P., Asefa T., and Almeida V.C., 2016. Magnetic activated carbon derived from biomass waste by concurrent synthesis: efficient adsorbent for toxic dyes. Sustainable Chemistry & Engineering, 4: 1058–1068.

Chaàbna I., Boukhalfa C., Boutebdja O., 2016. Contribution to the removal study of phosphate from aqueous solutions by IRN-78 anion exchange resin. Journal of Materials and Environmental Science. 7:1510-1515

Chen J.H., Hsu K.C, Chang Y.M., 2013. Surface modification of hydrophobic resin with tricaprilmethylammonium chloride for the removal of trace hexavalent chromium. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 11685–11694.

Cooney D.O., 1998. Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press, Florida, 208p.

Crini G., Badot P.M., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Universitaires de Franche-Comté, 352p.

Dardel F. D., 2015. Échange d'ions – Principes de base, Technique de l'ingénieur, Traité Génie de la réaction chimique, J2783.

Dave P.N. and Chopda L.V., 2014. Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals review article. Journal of Nanotechnology, 1-14.

Debnath S., Hausner D. B., Strongin D. R., Kubicki J., 2010. Reductive dissolution of ferrihydrite by ascorbic acid and the inhibiting effect of phospholipid. Journal of Colloïde and Interface Science, 341: 215-223.

Debray B., 1997. Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France. 317p.

Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993

- Desjardins R., 1997.** Le traitement des eaux. Presses inter Polytechnique Canada, 2^{ème} Edition. 304 p.
- Dillmann P., Bellot-Gurlet L., 2014.** Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. Archives contemporaines. 360 p.
- Dinker M.K. and Kulkarni P.S.,** Recent Advances in Silica-Based Materials for the Removal of Hexavalent Chromium: A Review. *Journal of Chemistry Engineering Data* 2015, 60: 2521-2540.
- Durut F., 1999.** Recherche des mécanismes microstructuraux qui régissent les propriétés macroscopiques de dépôts de chrome: influence des paramètres d'élaboration, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France. 155p.
- Dyer J.A., Trivedi P., Scrivner N.C., and Sparks D.L., 2004.** Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270:56–65.
- Eary L.E. et Rai D., 1988.** Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environmental Science & Technology*, 22:972-7.
- Ebdon L., 2001.** Trace Element Speciation for Environment, Food and Health. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 391 p.
- Edebali S. et Pehlivan E., 2010.** Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 161: 161–166
- Eggleton R.A., Fitzpatrick R.W., 1988.** New data and a revised structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 36: 111-124.
- Ekpete O.A., Horsfall M.J.N.R., 2011.** Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste. *Research Journal of Chemical Sciences*, 1: 10-17.
- Ettlili N., 2008.** Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone e post-combustion. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France. 203p.
- Faisal M. et Hasnain S., 2006.** Harazdous impact of chromium on environment and its appropriate remediations. *Journal of pharmacology and toxicology*, 1: 248-258.
- Fendorf S., Eick M.J., Grossl P., and Sparks D.L., 1997.** Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology*, 31: 315-320.

Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37:1379-1389.

Filip J., Zboril R., Schneeweisso., Zeman J., Cernik M., Kvapil P., and Otyepka M., 2007. Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 4:4367-4374

Filik, H., Dogutan, M., Apak, R., 2003. Speciation analysis of chromium by separation on a 5-palmitoyl oxine-functionalized XAD-2 resin and spectrophotometric determination with diphenylcarbazine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376: 928–933.

Frau F., Addari D., Atzei D., Biddau R., Cidu R., Ross A., 2010. Influence of major anions on as(v) adsorption by synthetic 2-line ferrihydrite. Kinetic investigation and xps study of the competitive effect of bicarbonate. *Water Air Soil Pollution*, 205:25–41

Friedrich G. Helfferich, 1962. Ion exchange. Courier Corporation, New York. 624 p

Gaikwad R. W., Sapkal R. S., Sapkal V. S., 2010. Removal of copper ions from acid mine drainage wastewater using ion exchange technique: factorial design analysis. *Journal Water Resource and Protection*, 2: 984-989.

Gandhi M.R., Viswanathan N., Meenakshi S., 2010. Adsorption mechanism of hexavalent chromium removal using Amberlite IRA 743 resin. *Ion Exchange Letters*, 3:25-35.

Gavach M., 2010. D'étoxication de condensats de distillerie par osmose inverse, échange d'ions et leur combinaison. Application au recyclage en fermentation alcoolique. Thèse de doctorat. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement. France. 197p.

Giles C.H., Mac Ewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D.J., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.

Gottipati et Mishra, 2012. Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium(VI) from aqueous phase. Thèse de Doctorat. Department of Chemical Engineering National Institute of Technology, Rourkela Odisha, India. 187p

Gode F., Pehlivan E., 2003. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 100: 231–243.

- Gode F., Pehlivan E., 2005.** Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 119 175–182.
- Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C.P., 2004.** Chromium (VI) handbook. CRC Press, Boca Raton. 800p.
- Guimarães D. et Leão V. A, 2014.** Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. *Journal of Hazardous Materials*, 280: 209-215.
- Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., & Lu, M. G. Q., 2001.** Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84: 95–105.
- Harrington R., Hausner D.B., Xu W., Bhandari N., Michel F. M., Brown G.E., Strongin D.R., and Parise J.B., 2011.** Neutron pair distribution function study of two-line ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 45: 9883–9890.
- Hlavackova P., 2005.** Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de Doctorat, Lyon, France. 207p.
- Hoffmann M. M., Darab J.G., Fulton J.L., 2001.** An infrared and x-ray absorption study of the equilibria and structures of chromate, bichromate, and dichromate in ambient aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 105:1772-1782.
- Ho Y. S., Mckay G., 1998.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34:451-465.
- Hsia,T.H., Lo S.L., Lin C.F., Lee D.Y., 1993.** Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron oxide. *Chemosphere*, 26:1897-1904.
- Huai, L., Jianzheng, L., Zifang, C., Weishi, K. 2012.** Kinetic and equilibrium studies of chromium (III) removal from aqueous solution by IRN-77 cation-exchange resin. *Procedia Environmental Sciences*, 16:646 – 655.
- Hua M., Jiang Y., Wu B., Pan B., Zhao X. et Zhang Q., 2013.** Fabrication of a new hydrous Zr (IV) oxide-based nanocomposite for enhanced Pb (II) and Cd (II) removal from waters. *Applied Materials & Interfaces*, 5: 12135–12142.
- Hug S.J., 1997.** In situ fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 188: 415–422

Hu Z., Lei L., Li Y., Ni Y., 2003. Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 31: 13-18.

Ibn ghazala M., 2009. Synthèse des complexes argono et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Maroc. 116p.

Inamuddin M. L., 2012. Ion exchange technology I (théorie and materials). Springer Netherlands, 550 p.

Jardine P.M., Fendorf S.E., Mayes M.A., Larsen I.L., Brooks S.C., Bailey W.B., 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environmental Science & Technology*, 33: 2939–2944.

Jing L., Runliang Z., Tianyuan X., Yin X., Fei G., Yunfei X., Jianxi Z., Hongping H., 2016. Co-adsorption of phosphate and zinc (II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, 144: 1148 -1155.

Kabay N., Ardab M., Trochimczuk A., Streat M., 2004. Removal of chromate by solvent impregnated resins(SIRs) stabilized by coating and chemical crosslinking. *Reactive & Functional Polymers*, 59:15–22.

Kahu S.S., Shekhawat A., Sravanan D., Jugade R.M., 2016. Two fold modified chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents. *Carbohydrate Polymers*, 146: 264–273.

Kanematsu M., Young T. M., Fukushi K., Green P.G., Darby J.L., 2013. Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106: 404–428

Kang S.Y., Lee J.U., Moon S.H., Kim K.W., 2004. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56: 141-147.

Kania N., 2010. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de Doctorat, Université d'Artois, France. 148p.

Karabacakoglu B. et Savlak O., 2014. Electrochemical regeneration of Cr(VI) saturated granular and powder activated carbon: comparison of regeneration efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53:13171–13179.

Karegar S., Bhargavi M., Divekar S.V., 2015. Treatment of wastewater from chrome plating industry by ion exchange method. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 4: 393- 401.

Keirsse J., 2003. Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique. Thèse de doctorat, Université Rennes 1, France. 123p.

Khezami L., Capart R., 2005. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials B*, 123:223–231.

Kotas J., Stasicka Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107: 263-283.

Kumar A.S.K., Kalidhasan S., Rajesh V., and Rajesh N., 2012. Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:58–69.

Ku, Y and Jung I. L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35:135-142.

Lacourcelle L., 1996. *Traité de galvanoplastie, Galva-Conseils*. 597p.

Laforest V., 1999. Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des éluents. Application aux ateliers de traitement de surface. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; INSA de Lyon, France. 256p.

Lagergren S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24:1-39.

Langmuir I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40: 1361-1403.

Lazaridis N.K., Charalambous C., 2005. Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate–goethite beads. *Water Research*, 39:4385–4396.

Lenoir E.S., 2012. Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille, France. 174p.

Leone P., Gennari M., Nègre M., Boero V., 2001. Role of ferrihydrite in adsorption of three imidazolinone herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1315-20.

Lilien, J. E., 1970. Towards a molecular explanation for specific cell adhesion. In *Current Topics in Developmental Biology*, 4: 169-195.

Liang S.Z., mei L.F., hua Y.S., 2011. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide. *New Carbon Materials*, 26: 299-306.

Liu S.X., Chen X., Chen X.Y., Liu Z.F., Wang H.L., 2007. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*. 141: 315–319.

Liu W., Zhang J., Zhang C., Wang Y., Li Y., 2010. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk. *Chemical Engineering Journal*, 162: 677–684.

Li Y., Zhu S., Liu Q., Chen Z., Gu J., Zhu C., Lu T., Zhang D., Ma J., 2013. N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr (VI) removal. *Water Research*, 47:4188-4197.

Losi M.E., Amrhein C. et Frankenberger W.T., 1994. Environmental biochemistry of chromium. *Reviews Environmental Contamination Toxicology*, 136: 91-121.

Lynch J., 2001. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Editions TECHNIP, France. 313p.

Mallet M., Ruby K., Renard A., Naille S., 2013. Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407: 95–101.

Mendham J., 2005. Analyse chimique quantitative de Vogel. De Boeck Supérieur, Bruxelles, 6^e Edition. 889 p.

Meziane F., 2016. Étude 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. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France. 137p.

- Mohan D., Singh K. P., and Singh V.K., 2005.** Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:1027-1042.
- Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., 2000.** Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 38: 1995–2001.
- Mustafa S., Khan S., Zaman M. I., Husain S. Y., 2009.** The role of Pb²⁺ ions doping in the mechanism of chromate adsorption by goethite. *Applied Surface Science*, 255: 8722–8729.
- Nagashanmugam K.B. et Srinivasan K., 2011.** Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by chemically modified gingelly oil cake carbon. *Indian Journal of Chemical Technology*, 18: 207-219.
- Nakamoto K., 1997.** Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds part a theory and application in inorganic chemistry. A Wiley Interscience publication John Wiley, New York. 408p.
- Němeček M., Parschová H., Šlapáková P., 2013.** Sorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions using anion exchange resins. *Ion Exchange Letters*, 6: 8-11.
- Nomanbhay S.M., 2005.** Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8: 41-53.
- Nriagu J.O., Pacynat J. M., 1988.** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
- OMS, 2006.** <http://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm>
- Owlad M., Aroua M.K., Daud W.A.W., Baroutian S., 2009.** Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. *Water Air Soil Pollution*, 200:59–77.
- Payne T.E., Brendler V., Ochs M., Baeyens B., Brown P.L., Davis J.A., Ekberg C., Kulik D.A., Lutzenkirchen J., Missana T., Tachi Y., Van Loon L.R., Altmann S., 2013.** Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling & Software*, 42:143-156.
- Park S.J., Park B.J., Ryu S.K., 1999.** Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(VI) adsorption. *Carbon*, 37: 1223-1226.
- Peak D., Ford R.G., Sparks D. L., 1999.** An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218: 289–299.

Pehlivan et Cetin, 2009. Sorption of Cr (VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 448–453.

Polowczyk I., Urbano B.F., Rivas B. L., Bryjak M., Kabay N., 2016. Equilibrium and kinetic study of chromium sorption on resins with quaternary ammonium and N-methyl-D-glucamine groups. *Chemical Engineering Journal*, 284: 395–404.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science*, 10, 716–724.

Rajeshwar M. S., Amar P. Y., Bhadra P. P. and Ram P. R., 2012. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Lapsi (*Choerospondias axillaris*) Seed Stone by Chemical Activation with Phosphoric acid. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2: 80-86.

Ramsey J. D., Xia L., Kendig M. W. and McCreery R. L., 2001. Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions. *Corrosion Science*, 43:1557-1572.

Rand B., Appleyard S.P., Yardim M. F., 2001. Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. Springer Science & Business Media, Turkey. 374p.

Raven K. P., Jain A., Loeppert, R. H., 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32, 344-349.

Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot P., Crini G., 2008. Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 99:7573–7586.

Rengaraj S., Joo C. K., Kim Y., Yi J., 2003. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials*, 102: 257–275.

Richard F.C., Bourg A.C.M., 1991. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research*, 25: 807-816.

Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., 2002. Ozonation of 1,3,6 naphthalenetrisul - phonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39: 319–329.

Rudy N., 2005. Caractérisation et quantification des transferts dus aux petites rivières côtières méditerranéennes. Thèse de Doctorat, Université du sud Toulon Var. 198p.

Sancey B., 2011. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental. Thèse de Doctorat, Université, France. 308p.

Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., Fournet R., 2011. Cinétique et catalyse. Editions TEC & DOC, Lavoisier, 2^{ème} Edition. 713p.

Schettino J.M.A., Cunha A.G., Nunes E., Passamani E.C., Freitas J.C.C., Emmerich F.G., Morigaki M.K., 2016. Synthesis and characterization of nanostructured iron compounds prepared from the decomposition of iron pentacarbonyl dispersed into carbon materials with varying porosities, *Journal of Nanoparticle Research*, 18: 90-99.

Schwertmann U., Cornell R.M., 1996. The iron oxides. Wein-heim, VCH Germany. 573p.

Schwertmann U., Cornell R.M., 2000. Iron oxides in the laboratory preparation and characterization, Wiley VCH Germany, 2nd Edition. 188p.

Schwertmann U. et Cornell R.M., 2003. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley VCH Germany, 2nd Edition Completely Revised and Extended Edition. 703p.

SenGupta A.K., 1995. Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control. CRC Press. Technomic. 385p.

Serres N., 2010. Réalisation et caractérisation de revêtements épais écorespectueux réalisés par voie sèche destinés à remplacer des dépôts électrolytiques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France. 308p.

Shang H., Lu Y., Zhao F., Chao C., Zhang B. and Zhang H., 2015. Preparing high surface area porous carbon from biomass by carbonization in a molten salt medium. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5:75728–75734.

Shi T., Wang Z., Liu Y., Jia S., Changming D., 2009. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 900-906.

Sigg L., Stumm W., Behra P., 1992. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson, Paris. 391p.

Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T., 1985. Reporting physisorption data for Gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57: 603-619.

- Slimane K., 2013.** Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie. 150p.
- Soutter M., Mermoud A., Musy A., 2007.** Ingénierie des eaux et du sol: processus et aménagements, PPUR Presses polytechniques, Laussane. 294 p.
- Stumm W., and Morgan J.J., 1996.** Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons Canada, 3rd edition. 1022p.
- Sugiyama M., 1992.** Hazardous Metals in the Environment. Elsevier, The Netherlands. 540 p.
- Suhong C., Qinyan Y., Baoyu G., Li Q., Xu X., Fu K., 2012.** Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 11:114– 120.
- Sun L.M., Meunier F., 2003.** Adsorption – Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, Procédés chimie - bio - agro | Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, J2730 V2.
- Tang L, Yang G, Zeng G, Cai Y, Li S, Zhou Y, Pang Y, Liu Y, Zang Y, Luna B. J., 2014.** Effective removal of Cr (VI) through adsorption and reduction by magnetic mesoporous carbon incorporated with polyaniline. *Chemical Engineering*, 239:114–122.
- Tatangelo A., 2006.** Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues: Application aux effluents de traitement de surfaces. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France. 238p.
- Thomas H.C., 1944.** Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, 66:1664–1666.
- Toledo L.C., Silva A.C. B., Augusti R., Lago R.M., 2003.** Application of fentons reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere*, 50:1049–1054.
- Unceta N., Séby F., Malherbe J., Donard O. F. X., 2010.** Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 397:1097–1111.
- Valdes, H., Sanchez M., et Rivera J., 2002.** Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir*, 18:2111-2116.
- Weber W.J., Morris J.C., 1963.** Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *Sanitary Engineering Division*, 89:31-63.

Wei S., Xiang W., 2013. Adsorption removal of Pb (II) from aqueous solution by fulvic acid-coated ferrihydrite. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 11:1376-1380.

WHO, 2003. Chromium in drinking-water.

Wijnja H., and Schulthess C.P., 2000. Vibrational Spectroscopy Study of selenate and sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide surface. *Journal of Colloid Interface Science*. 229: 286-297

Wniczak S. L., 1999. Mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols: diagnostic de la pollution d'une friche industrielle et réactivité des ions chroma tes vis-à-vis du fer divalent. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, France. 161p.

Wu L., Liao L., Lv G., Qin F., He Y., Wang X., 2013. Micro-electrolysis of Cr (VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 254:277– 283.

Xiao K., Xu F., Jiang L., Dan Z., Duan N., 2016. The oxidative degradation of polystyrene resins on the removal of Cr(VI) from wastewater by anion exchange. *Chemosphere*, 156:326-333.

Xiao K., Xu F., Jiang L., Ning Duan, Shaokui Zheng. 2016. Resin oxidization phenomenon and its influence factor during chromium(VI) removal from wastewater using gel-type anion exchangers. *Chemical Engineering Journal*, 283:1349–1356.

Xu X.R., Li H.B., Li X. Y., Gu J.D., 2004. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions. *Chemosphere*, 57:609–613.

Yang J., Yu M., Qiu T., 2014. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr (VI) on KIP210 resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:480–486.

Yao S., Liu Z., Shi Z., 2014. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12:2-8.

Yong L., hua X. X., Ping H., 2005. Remediation of Cr (VI) in solution using vitamin C. *Journal of Zhejiang University Science*, 6:540-542.

Yoon Y.H. and Nelson J.H., 1984. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45: 509-516.

Yuchi A., Kuroda S., Takagi M., Watanabe Y., and Nakao S., 2010. Effects of the Exchange Capacity and Cross-Linking Degree on the Hydration States of Anions in Quantitative Loading onto Strongly Basic Anion-Exchange Resins. *Analytical Chemistry*, 82:8611–8617.

Zeroual S., Guerfi K., Hazourli S., Charnay C., 2011. Estimation de l'hétérogénéité d'un charbon actif oxydé à différentes températures à partir de l'adsorption des molécules sondes. *Revue des Energies Renouvelables*, 14:581-590.

Zhang G., Qu J., Liu H., Cooper A.T., Wu R., 2007. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere*, 68:1058–1066.

Zhang L.H., Sun Q., Yang C. et Lu A.H., 2015. Synthesis of magnetic hollow carbon nanospheres with superior microporosity for efficient adsorption of hexavalent chromium ions. *Science China Materials*, 58:611–620.

Zhao N., Wei N., Li J., Qiao Z., Cui J., He F., 2005. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 115:133–138.

Zhitkovich A., 2011. Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24:1617–1629.

Zhu J., Pigna M., Cozzolino V., Caporale A.G., Violante A., 2011. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, 189:564–571.

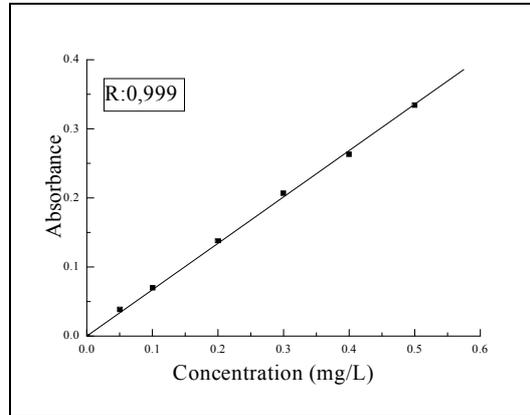
Zhu L., Liu Y., Chen J., 2009. Synthesis of *n*-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resins for adsorption of Cr(VI). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48:3261-3267.

Annexes

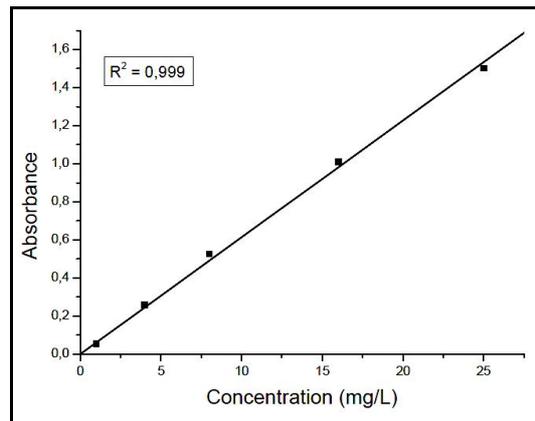
Annexe 1

Droites d'étalonnage

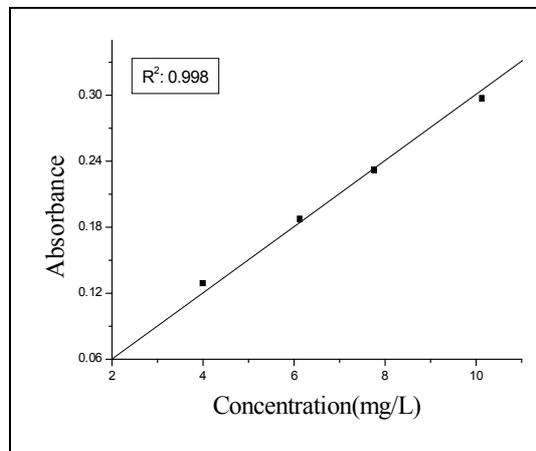
Dosage des ions chrome (VI)



Dosage des ions Cr(III)



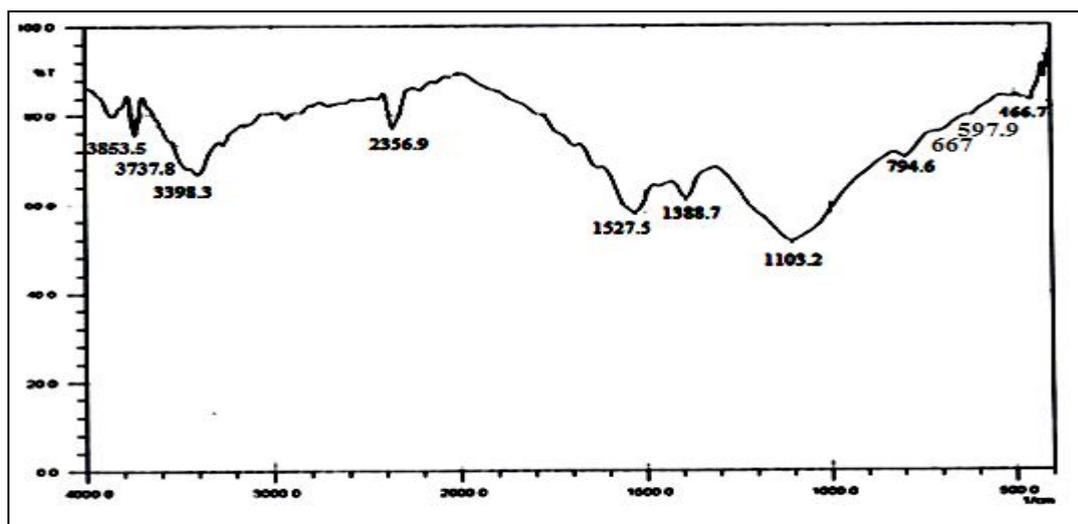
Dosage du chrome total



Annexe 2

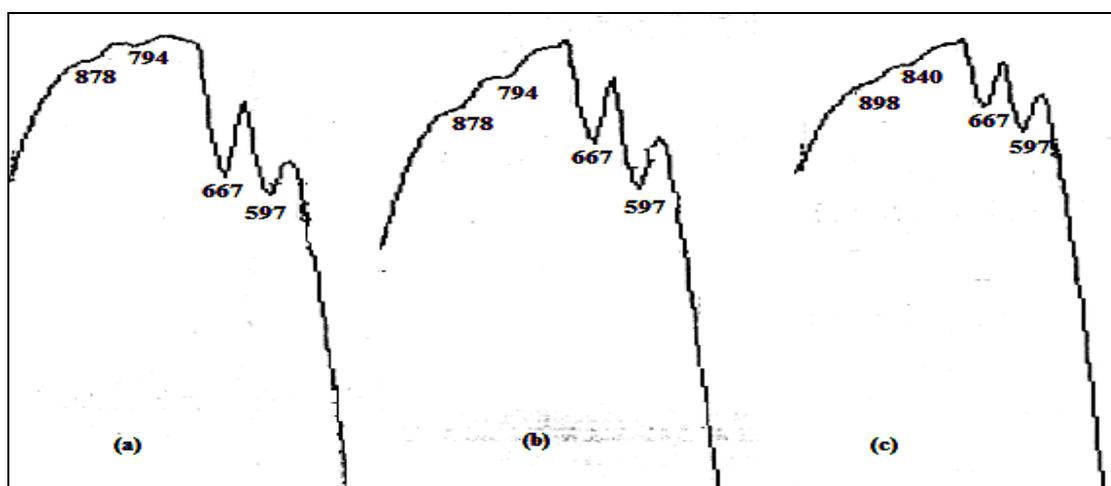
Spectres FTIR (Hyper Schimadzu E) du charbon actif utilisé avant et après adsorption des ions Cr(VI)

Spectre FTIR du charbon actif commercial



Spectres FTIR du charbon actif commercial après adsorption de Cr(VI)

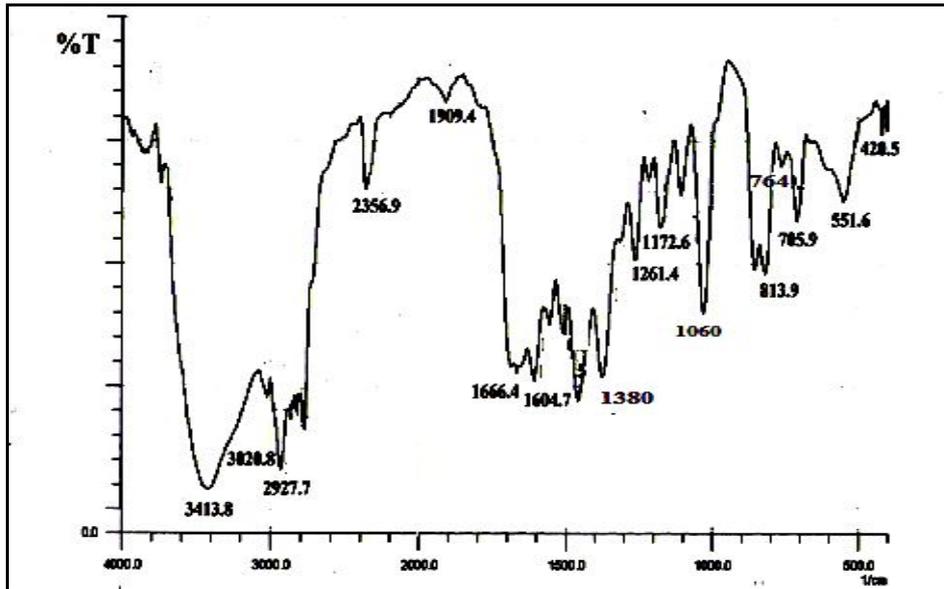
((a) pH: 4, (b) pH: 6, (c) pH: 7)



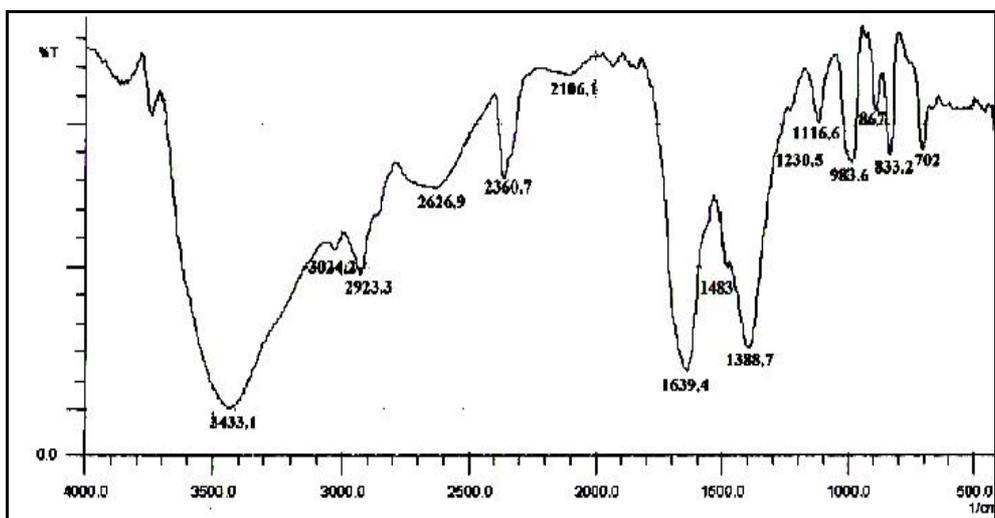
Annexe 3

Spectres FTIR (Hyper Schimadzu E) des résines

Spectre FTIR de la résine Amberlite A21

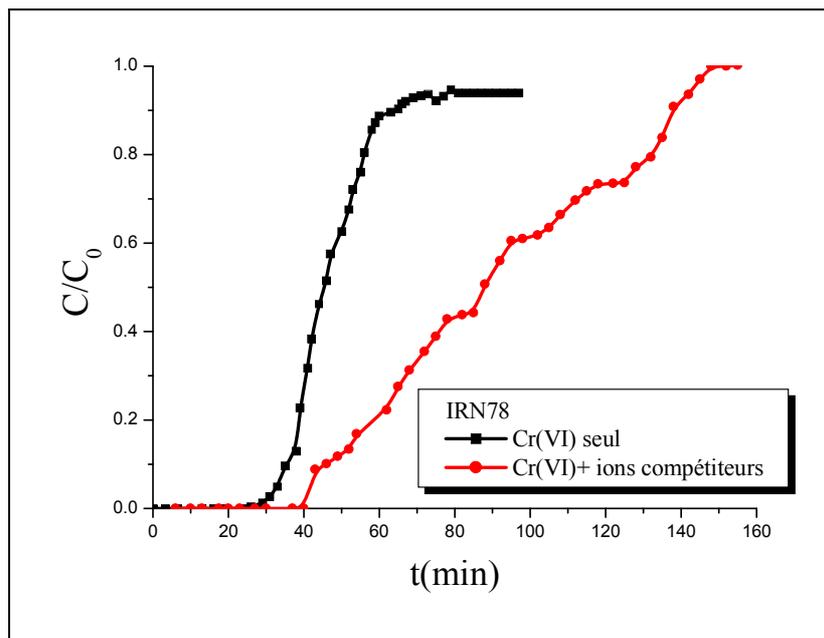
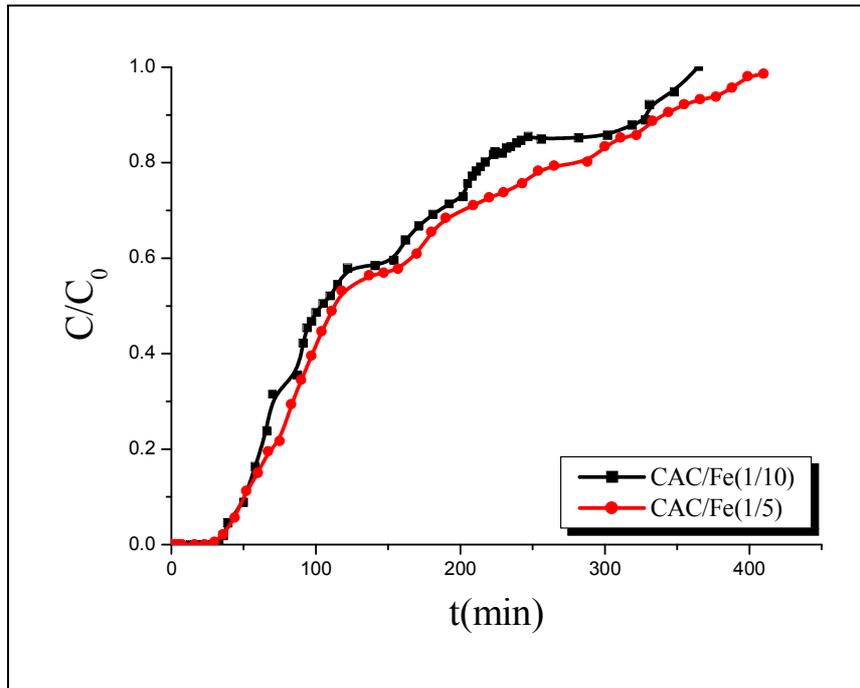


Spectre FTIR de la résine Amberlite IRN78



Annexe 4

Cinétique de l'élimination des ions Cr(VI) en mode dynamique



Annexe 5

Paramètres de l'élimination des ions Cr(VI) en mode dynamique

Elimination des ions Cr(VI) par les composites (pH:4,5)

Paramètre	$t_{\text{totale}}(\text{min})$	$V_{\text{eff}}(\text{ml})$	Y%
CAC/Fe(1/10)	365	76,65	100
CAC/Fe(1/5)	410	86,1	100

Elimination des ions chromate par la résine Amberlite IRN78 (pH:5)

Paramètre	$t_{\text{totale}}(\text{min})$	$V_{\text{eff}}(\text{ml})$	Y%
Cr(VI) seul	81	648	94
Cr(VI) + ions compétiteurs	148	1184	100

t_{totale} : temps enregistré pour la saturation de la colonne (min)

V_{eff} (mL): volume de l'effluent.

Y(%) : pourcentage d'élimination des ions Cr (VI).