



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse En vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat-LMD en CHIMIE ANALYTIQUE ET
ENVIRONNEMENT

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

Thème

Application des tiges de dattes dans l'adsorption
de métaux toxiques de l'eau

Presentée par: M^{elle} Sana NOUACER

Membres de Jury:

Directeur de thèse :	Pr Sabir HAZOURLI	Université d'Annaba
Président de Jury :	Pr Rachid DELIMI	Université d'Annaba
Examinatrice :	Pr Fatima MAOUI	Université de Guelma
Examineur :	Pr Marc HEBRANT	Université de Lorraine, Nancy
Examineur :	Pr Kamel GUERFI	Université d'Annaba
Examineur :	Pr Mohamed Faouzi GHORAB	Université d'Annaba

Année universitaire: 2014/2015

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) de l'Université d'Annaba (Algérie). Une partie de l'étude a été faite au Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement (LCPME) de l'université de lorraine Nancy (France).

Tout d'abord je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur HAZOURLI Sabir, Professeur à l'Université d'Annaba, pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité ainsi que pour son aide lors de la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur HEBRANT Marc, Professeur à l'Université de lorraine Nancy (France) pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant mes stages de courte durée. Je remercie également Madame DESPAS Cristelle, Maître de conférences à l'Université de lorraine Nancy (France) pour son aide, son soutien et ses conseils précieux.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DELIMI Rachid, Professeur à l'Université d'Annaba et directeur du laboratoire LTEVDI, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury.

Mes vifs remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du jury : Monsieur HEBRANT Marc (Professeur à l'Université de lorraine Nancy), Madame MAOUI Fatima (Professeur à l'Université de Guelma), Monsieur GHORAB Faouzi (Professeur à l'Université d'Annaba) et Monsieur GUERFI Kamel (Professeur à l'Université d'Annaba), pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire LTEVDI et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

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

NOUACER Sana

SOMMAIRE

Remerciement

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviation

Introduction générale 1

Références bibliographiques 4

Chapitre I. Pollution par les métaux lourds et traitements

I.1. Introduction 7

I.2. Définitions 7

I.3. Origines Naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement 8

I.3.1. Sources naturelles 8

I.3.2. Sources anthropiques 8

I.4. Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement 9

I.4.1. Contamination des sols 9

I.4.1.1. Répartition des métaux lourds dans les sols 10

I.4.2. Contamination de l'air 11

I.4.3 Contamination de l'eau 12

I.5. Impact environnemental et toxicité des métaux lourds 13

I.6. Normes et réglementation 15

I.7. Techniques d'élimination des métaux lourds les plus courantes 17

I.7.1. Précipitation chimique 17

I.7.2. Filtration 17

I.7.3. Adsorption 17

I.7.4. Méthodes électrochimique (adsorption sur électrodes modifiées chimiquement) 17

I.7.5. Extraction liquide-liquide 19

I.7.6. Procédés biologiques 19

I.8. Conclusion 19

Références bibliographiques chapitre I 20

Chapitre II. Adsorption et Matériaux adsorbants

II.1. Introduction	24
II.2. Adsorption	24
II.2.1. Adsorption physique/chimique	24
II.2.2. Description du mécanisme d'adsorption	25
II.2.3. Isotherme d'adsorption	26
II.2.4. Modèles d'adsorption	27
II.3. Matériaux adsorbant	28
II.3.1. Charbons actifs	29
II.3.2. Zéolithes	30
II.3.3. Les argiles	31
II.3.4. Matériaux adsorbant lignocellulosiques	32
II.3.4.1. Structure des fibres lignocellulosiques	32
II.3.4.2. Composition des fibres lignocellulosiques	33
II.3.4.3. La cellulose	35
II.3.4.4. Les hémicelluloses	36
II.3.4.5. La lignine	38
II.3.4.6. Récentes applications des matériaux lignocellulosiques	40
II.4. Conclusion	44
Références bibliographiques chapitre II	45

Chapitre III. Matériels et Méthodes

III.1. Préparation et caractérisation des tiges de palmiers	51
III.1.1. Préparation des tiges	51
III.1.2. Caractérisation des tiges	52
❖ Analyse granulométrique	52
❖ pH et Conductivité	52
❖ Teneur en matière sèche	52
❖ Taux de cendre	53
❖ Teneur en matières azotées totales	53
❖ Taux de cellulose brute	53
❖ Taux de lignine de Klason	53
❖ Détermination de la teneur en sucres	54
❖ Fonctions de surface	55

❖ Diffraction rayon X	55
❖ Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	56
❖ Mesure de la surface spécifique (BET)	57
III.2. Préparation des solutions et appareils de mesure de Cu(II) et Cr(VI)	58
III.3. Essais d'adsorption sur les tiges de palmier	59
III.3.1. Essais d'adsorption en batch sur les tiges de palmier	59
III.3.2. Essais d'adsorption sur les électrodes à pâte de carbone modifiée par les tiges de palmiers et les silices fonctionnalisées	60
III.3.2.1. Préparation des électrodes	60
III.3.2.2. Principe du dosage sur les électrodes à pâte de carbone modifiée par les tiges de palmiers et les silices fonctionnalisées	60

Chapitre IV. Résultats et Discussion

IV.1. Introduction	64
IV.2. Caractérisation des tiges de palmiers	64
VI.2.1. Analyse granulométrique	65
IV.2.2. Surface spécifique (BET)	66
IV.2.3. Analyse MEB	67
VI.2.4. Analyse DRX	68
IV.2.5. Spectroscopie Infrarouge IR	69
IV.3. Résultats des essais d'adsorption de sur les tiges de palmier	71
IV.3.1. Effet de la masse d'adsorbant	71
IV.3.2. Effet de pH	72
IV.3.3. Effet la concentration initiale et du temps de contact	74
IV.3.4. Effet de la température	77
IV.3.5. Effet de la force ionique	79
IV.4. Modélisation de l'adsorption	80
IV.5. Etude cinétique d'adsorption	83
IV.6. Etude thermodynamique	86
IV.7. Adsorption du Cu(II) sur les électrodes à pâte de carbone modifiées par les TP _{AL}	88
IV.7.1. Effet du temps accumulation	88
IV.7.2. Répétabilité de l'électrode	90
IV.7.3. Effet du pH	91
IV.7.4. Effet de la concentration	92

IV.7.5. Effet des interférents	94
IV.8. Conclusion	96
Références bibliographique chapitre IV	98
Conclusion générale	102
Résumé	

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1.	Les principales sources de pollution des eaux de surface	12
Chapitre II		
Figure II.1.	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide	26
Figure II.2.	Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption	27
Figure II.3.	a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif b) Vue schématique d'un grain de charbon actif	29
Figure II.4.	Quelques structures des zéolites	30
Figure II.5	Structure des argiles	31
Figure II.6	Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique	32
Figure II.7.	De la fibre lignocellulosique à la cellulose	33
Figure II.8.	Composition typique de la biomasse lignocellulosique	34
Figure II.9.	a) Structure moléculaire de la cellulose, b) nomenclature de numérotation des carbones des oses	35
Figure II.10.	Structure des hémicelluloses	37
Figure II.11.	Structure proposée pour les hémicelluloses extraites des folioles du palmier dattier	37
Figure II.12.	Structure d'une lignine	39
Chapitre III		
Figure III.1.	Aspect de la tige de palmier avant et après broyage	51
Figure III.2.	Système Dionex ICS-3000	54
Figure III.3.	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	56
Figure III.4.	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	57
Figure III.5.	Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide	58
Figure III.6.	Schéma représentatif d'électrode à pâte de carbone modifiée	61

Figure III.7.	Étape d'accumulation des ions de Cu^{2+} à l'interface de l'électrode	61
Figure III.8.	Processus intervenant à l'interface électrode/ solution lors de la désorption et l'électrolyse de Cu(II) .	62
Figure III.9.	Etape de la redissolution anodique.	63
Figure III.10.	Montage expérimental.	63
Chapitre IV		
Figure IV.1.	Courbe granulométrique des TP_{AL}	66
Figure IV.2.	Isothermes d'adsorption-désorption des TP_{AL}	67
Figure IV.3.	Micrographies MEB des TP_{AL}	67
Figure IV.4.	Spectre DRX des TP_{AL}	68
Figure IV.5.	Représentation schématique des zones cristalline et amorphe d'une microfibrille	69
Figure IV.6.	Spectre IRTF des TP_{AL}	70
Figure IV.7.	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) .	72
Figure IV.8.	Effet de pH sur l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) .	74
Figure IV.9.	Effet de la concentration initiale du Cr(VI)	75
Figure IV.10.	Effet de la concentration initiale du Cu(II)	76
Figure IV.11.	Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du Chrome hexavent et du Cuivre	77
Figure IV.12.	Effet de la température sur l'adsorption	78
Figure IV.13.	Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cr(VI)	79
Figure IV.14.	Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cu(II)	80
Figure IV.15.	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	81
Figure IV.16.	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich	82
Figure IV.17.	Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre	84
Figure IV.18.	Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre	84
Figure IV.19.	Effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic de Cu(II)	89
Figure IV.20.	Effet de nombre d'accumulation/ détection	90
Figure IV.21.	Effet du pH sur l'intensité du pic de Cu(II)	91
Figure IV.22.	Effet de la concentration initiale en Cu(II)	93
Figure IV.23.	Effet du calcium sur l'intensité de pic de cuivre	94
Figure IV.24.	Effet de l'Arsenic(III) sur l'intensité de pic de cuivre	95
Figure IV.25.	Effet Chrome(VI) sur l'intensité de pic de cuivre	96

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1.	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds	8
Tableau I.2.	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	9
Tableau I.3.	Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques	11
Tableau I.4.	Principaux effets des métaux lourds sur la santé et l'environnement	14
Tableau I.5.	Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable	16
Tableau I.6	Normes des métaux lourds en rejets industriels	16
Chapitre II		
Tableau II.1.	Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	25
Tableau II.2.	Composition chimique de quelques fibres naturelles	34
Tableaux II.3.	Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques	41
Chapitre IV		
Tableau. IV.1.	Principales caractéristiques physico-chimiques des TP _{AL}	65
Tableau IV.2.	Attributions des bandes IR existants dans les tiges de palmiers	70
Tableau.IV.3.	Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation des isothermes d'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) sur TP _{AL}	82
Tableau.IV.4.	Paramètres des deux modèles cinétiques étudiés.	86
Tableau IV.5.	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI) et du Cu(II) sur TP _{AL}	87

Abréviations

TP_{AL} : Tiges de palmiers

A300-5Ph8HQ : Silice fonctionnalisée par 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline

BET : Méthode de Brunnauer, Emmett et Teller pour mesurer de la surface spécifique

EPA : Environmental Protection Agency

OMS : Organisation Mondiale de Santé

DRX : Diffraction des Rayons X

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de tiges de palmier (mg/g)

Q₀ : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

ECP : Electrode pâte de carbone

m : masse de charbon actif (g)

b: constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon concerne

t: temps (s)

C : concentration de polluant (ppm)

k₁ : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 (g/mg.h)

k₂ : constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h)

ΔS° : variation de l'entropie (J/mol.K)

ΔH° : variation de l'enthalpie (kJ/mol)

ΔG° : variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

H : taux d'humidité (%)

m₀ : masse initiale des tiges (g)

m₁ : masse des tiges après séchage (g)

Introduction Générale

Introduction générale

Les différentes activités humaines : industrielles, agricoles, et autres génèrent des sous-produits et déchets qui peuvent se retrouver dans l'environnement et compromettraient l'équilibre des écosystèmes par les différentes pollutions qu'ils génèrent (Gao and Chen, 2012, Xu *et al.*, 2014). La pollution métallique des eaux naturelles est l'une des préoccupations mondiale en raison des différents risques sanitaires répertoriés par les instances internationales comme l'organisation mondiale de la santé (OMS) ou l'agence de protection de l'environnement (APE) (WHO, 2004). Parmi les polluants largement recherchés en raison de leurs toxicités avérés, on cite les métaux lourds, ou éléments traces métalliques (ETM). Les organes cibles de cette toxicité sont : le système nerveux, le sang, la moëlle osseuse et bien d'autres organes. Ces polluants métalliques existent naturellement dans la croûte terrestre (Harmens *et al.*, 2007) en plus de leurs adjonctions par les différentes activités humaines comme par exemples la combustion du charbon, du pétrole, les tanneries, les fertilisants chimiques, les insecticides, les fongicides etc. (Wang *et al.*, 2008). En termes de prévention, suffisamment de normes et réglementations nationales et internationales, sont instaurées dans ce contexte. A titre d'exemple, et pour les métaux étudiés, l'OMS a recommandé pour l'eau potable, une concentration maximale admissible de 0,05 mg/L pour le Cr(VI) et 2 mg/L pour le Cu. Malheureusement, l'application de ces règles et normes de bonne conduite restent souvent l'apanage des pays développés. Pour contrer cette pollution et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent, le traitement reste la solution de bon choix. Il existe un bon nombre de processus de traitement de la pollution métallique, on peut citer la précipitation (Gheju et Balcu, 2011), la filtration membranaire (Religa *et al.*, 2013), l'échange d'ions (Mustafa *et al.*, 2008), l'extraction liquide (Senol, 2004), électrodéposition (Rana *et al.*, 2004), les procédés d'oxydation avancées tels que la photoréduction par TiO₂ (Djellabi et Ghorab, 2014) ainsi que les procédés biologiques (Chen *et al.*, 2005). Parmi les procédés physico-chimiques, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement la plus utilisée pour éliminer les ions métalliques des eaux contaminées. La nature du polluant ou adsorbat ainsi que le matériau adsorbant sont deux critères importants à prendre en considération dans toute performance de la technique d'adsorption. Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif (Yacoumi et Tien, 1995).

Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation de l'adsorbant en polluant, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives autant efficaces que le charbon et moins coûteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels. Beaucoup de ces matériaux ont été testés pour l'élimination des métaux lourds. On peut citer les algues (Luo *et al.*, 2006), le tissu de carbone (Bouzaza *et al.*, 2003), la tourbe (Reddad *et al.*, 2006), la lignine (Tazerouti et Amrani, 2010), les biomatériaux (Mohan *et al.*, 2006, Krishnan *et al.*, 2006, Bailey *et al.*, 1999, Babel et Kurniawan, 2003, Wan Ngah et Hanafiah, 2008, Demirbas, 2008). Dans cette étude, il est question de valoriser un déchet naturel ligno-cellulosique en l'occurrence les tiges de palmiers dattier (TP_{AL}) comme biosorbant pour adsorber le Cr(VI) et Cu(II) contenus dans l'eau. Les TP_{AL} se trouvent en grande quantité et ont été récoltés dans la région d'Oued-Souf (Sud Est de l'Algérie). Une caractérisation de ce matériau est nécessaire, c'est pourquoi plusieurs paramètres de surface sont prévus comme la microscopie MEB, la surface BET, la détermination des oxydes de surface etc. Des essais d'adsorption en batch, ont été réalisés avec un plan expérimental bien défini, pour trouver les conditions optimales d'adsorption. A cet égard, plusieurs influences ont été testées comme par exemples les effets du pH, de la concentration initiale du métal, la température etc. Une modélisation de l'adsorption est prévue pour justifier la démarche et les résultats expérimentaux obtenus. Dans un but de comparaison des résultats de l'adsorption, il a été testé l'adsorption du cuivre sur les électrodes à pâte de carbone modifié (EPC) reconnue comme étant une technique électrochimique rapide, pas coûteuse et efficace pour des centaines d'analytes en solution (Svancara *et al.*, 2009). Les électrodes modifiées employées sont l'EPC contenant des grains de TP_{AL} et l'EPC avec de la silice (A300-5Ph8HQ) connue pour être un bon complexant du cuivre. L'optimisation de l'adsorption du Cuivre sur EPC modifiée a nécessité aussi l'étude de l'influence de plusieurs paramètres comme l'effet du temps d'accumulation du Cu sur l'électrode, l'effet du pH, des interférents de l'adsorption du Cu comme Ca²⁺, As et CrVI, etc. La performance de l'électrode EPC a été envisagée aussi, en imposant des cycles d'adsorption/désorption du Cu.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

Le premier orienté vers des généralités sur les métaux lourds et leurs traitements, le second chapitre est consacré à l'adsorption, ses mécanismes, cinétique et modélisation sur des matériaux adsorbants classiques comme le charbon actif ainsi que les biomatériaux.

Le troisième chapitre de cette thèse est destiné à la présentation de la méthodologie et au matériel employé. Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions. Enfin, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés.

Références bibliographiques

a) **Svancara I.**, Vytras K., Kalcher K., Walcarius A., Wang J. (2009) Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanal*, 21(1): 7-28; b) Svancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vytras K. (2009).

Babel S., Kurniawan T. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* 28, p 219–243.

Bailey S., Olin T., Bricka M., Adrian D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33, p 2469–2479.

Bouzaza A., Marsteau S., Laplanche A., Garrot B. (2003). Elimination du sulfure d'hydrogène par adsorption sur tissu de charbon actif. Essais sur site RATP. *Pollution Atmosphérique N°178* p 261-272

Chen Y., Gu G. (2005). Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic–aerobic activated sludge process, *Bioresour. Technol.* 96 (15), p 1713–1721

Demirbas A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *J. Hazard. Mater.* 157, p 220–229.

Djellabi R., Ghorab M.F. (2014). Photoreduction of toxic chromium using TiO₂- immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters. *Desalination and Water Treatment.* p 1–8

Gao X., Chen-Tung Arthur Chen. (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research.* 46 (6), p 1901–1911.

Gheju M., Balcu I. (2011). Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations, *J. Hazard. Mater.* 196, p 131–138.

- Harmens H.**, Norris David A., Koerber Georgia R., Buse A., Steinnes E., Rühling Å. (2007). Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment*. 41(31), p 6673–6687.
- Krishnani K.K.**, Ayyappan S. (2006). Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agrowastes, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 188, p 59–84.
- Luo F.**, Liu Y., Li X., Xuan Z., Ma J. (2006). Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*. *Chemosphere* 64, 1122–1127
- Mohan D.**, Pittman C. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* B137, p 762–811.
- Mustafa S.**, Shah K.H., Naeem A., Waseem M., Tahir M. (2008). Chromium(III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na), *J. Hazard. Mater.* 160 (1), p 1–5.
- Rana P.**, Mohan N., Rajagopal C. (2004). Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, *Water Res.* 38 (12), p 2811–2820.
- Reddad Z.**, Gérente C., Andrès Y., Le Cloirec P. (2002). Comparison of the fixation of several metal ions onto a low-cost biopolymer. *Water Supply Vol 2 No 5-6* pp 217–224
- Religa P.**, Kowalik-Klimczak A., Gierycz P. (2013). Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium(III) recovery from salt mixture solution, *Desalination* 315, p 115–123.
- Senol A.** (2004). Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions, *Sep. Purif. Technol.* 36 (1), p 63–75.
- Tazerouti N** et Amrani M. (2010). Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, n° 3, 2010, p. 233-245.
- Wan Ngah W.S.**, Hanafiah M.A.K.M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresour. Technol.* 99, p 3935–3948.

Wang D.G., Yang M., Jia H.L., Zhou L., Li, Y.F. (2008). Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China. *Chemosphere* 73, 38–42.

WHO. (2004). Guidelines for drinking-water quality, 3rd Edition – Chemical fact Sheets.

Xu Y., Sun Q., Yi L., Yin X., Wang A., Li Y., Chen J. (2014). The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): Implications for historical pollution. *Science of The Total Environment*. 493(15), p 729–736

Yacoumi S., Tien C. (1995). Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions, Kluwer Academic Publisher, Boston.

Chapitre I.

Pollution par les métaux

lourds et méthodes

de traitement

Chapitre I. Pollution par les métaux lourds et méthodes de traitement

I.1. Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants (Mohan et Pittman, 2007). En revanche, à concentration relativement élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte (Mohan et Singh, 2002). La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux causes naturelles et aux activités humaines. Ces métaux posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables (Naseem et Tahir, 2001). Ils ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent (Reddad *et al.*, 2002).

I.2. Définitions (Adriano, 2001, Fergusson, 1980)

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc et le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre. En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...). En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des naturels présents à très faible concentration. En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

I.3. Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches. Ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) (Bourrelrier et Berthelin., 1998).

I.3.1. Sources naturelles

Parmi les sources naturelles, on peut citer l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Darmendrail *et al*, 2000). Le **tableau I.1** montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

Tableau I.1. Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds (Miquel, 2001)

Élément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

I.3.2. Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (Mckenzie, 1997). Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment)

- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le **tableau I.2** présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau I.2. Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Brignon, *et al*, 2005)

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

I.4. Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement

I.4.1. Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsqu'il est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol (Schuhmacher *et al*, 1996).

Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent des phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc. Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous (Marcos, 2001).

I.4.1.1. Répartition des métaux lourds dans les sols (Citeau, 2004)

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solides s'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extraction séquentielle ». La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal. Si le métal est soluble, il passe dans les nappes ou dans la plante. S'il est insoluble, il reste dans le sol. La solubilité dépend de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol. Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé. Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire). Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relargués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol). Le **tableau I.3** expose des teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques.

Tableau I.3. Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (mg/kg) (Baize, 1997)

Métaux lourds	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols		Apports Anthropiques
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relevées dans les roches	Nature des apports
Cadmium (Cd)	0,2	46	2 - 4 - 5
Cobalt (Co)	23	100 - 200	3 - 2
Chrome (Cr)	100 - 200	1500 - 3000	1 - 2
Cuivre (Cu)	45 - 70	80 - 150	3 - 4 - 5
Nickel (Ni)	80	2000	3
Plomb (Pb)	13 - 16	30	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6
Zinc (Zn)	70 - 132	120	3 - 4 - 5 - 6

(1) retombées atmosphériques, (2) épandages boues de station d'épuration, (3) activités industrielles, (4) activités urbaines et trafic routier, (5) activités agricoles, (6) activités minières.

I.4.2. Contamination de l'air (Veeresh, 2003)

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

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

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

Dans l'air ambiant, nombreux éléments se trouvent, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

I.4.3 Contamination de l'eau (Gaujous, 1993)

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous et température). Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges comme le montre la **figure I.1**. Les différents polluants cités peuvent selon leurs propriétés physico-chimiques, subir un transfert dans les eaux souterraines.

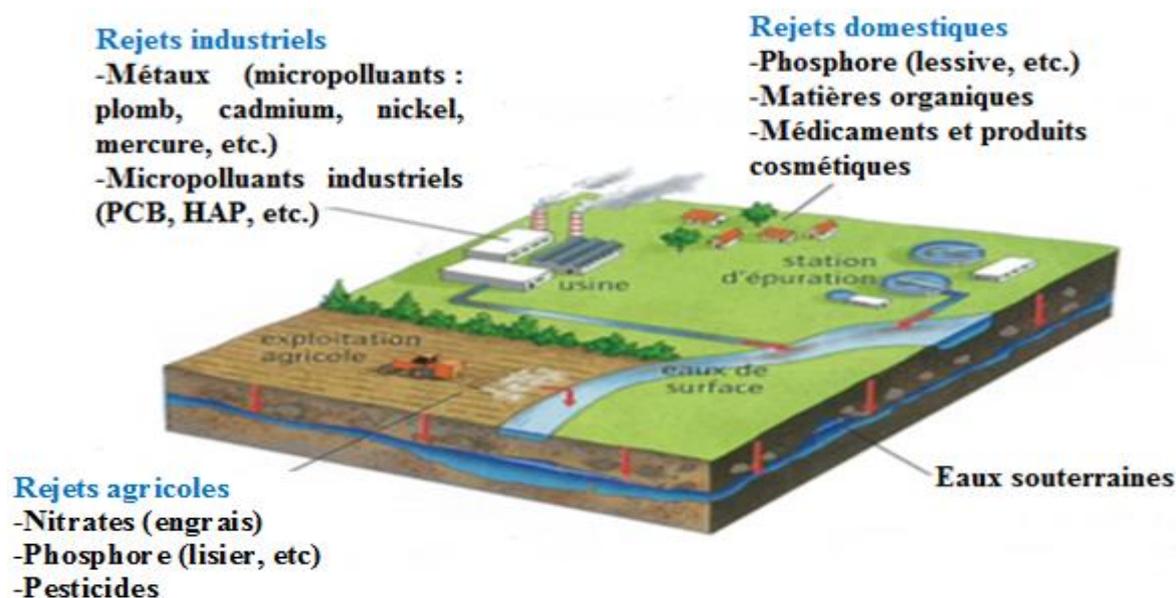


Figure.I.1. Les principales sources de pollution des eaux de surface

I.5. Impact environnemental et toxicité des métaux lourds

Parmi les éléments chimiques minéraux, les métaux occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (fer, zinc...) parfois en très faible quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (chrome, nickel, manganèse...) indispensables à petite dose (**tableau I.4**), deviennent toxiques à forte concentration. Enfin, il y a des métaux comme le mercure, le plomb et le cadmium qui sont uniquement toxiques pour les organismes vivants (Picot, 2002). Le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure (Hg) sous sa forme organique (methylmercure, MeHg), sont les polluants particulièrement visés, à cause de leur large distribution et leurs implications profondes dans la santé humaine (Clarkson et Magos, 2006 ; Islam *et al*, 2007 ; Mergler *et al*, 2007). L'intoxication au cadmium, chez la femme enceinte, a été liée à la diminution, de la durée de la grossesse, du poids du nouveau-né et récemment, au dysfonctionnement du système endocrinien et/ou immunitaire chez l'enfant (Schoeters *et al*, 2006). L'exposition au plomb, a été maintes fois, liée à un retard dans le développement neurocomportemental (Lidsky et Schneider, 2003), tout comme le MeHg, qui nuit au neurodéveloppement et implique des effets allant à la mort du fœtus au retard du développement cognitif (Castoldi *et al*, 2003).

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influence directement sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires etc (Ramade, 1979). Concernant le milieu ambiant aquatique, à de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité (Tarras-Wahlberg, *et al* 2001).

Tableau I.4. Principaux effets des métaux lourds sur la santé et l'environnement

Métaux	Effets sur la santé	Effets sur l'environnement
Arsenic	-Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) -Pas d'organes ciblés pour les expositions de longues durées	-Inhibe la photosynthèse et la croissance des phytoplanctons. - modification du matériel génétique des poissons
Cadmium	-Potentiel toxique élevé -Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose -Oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérogènes (cancer observé sur des expérimentations animales).	-Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments) - Chez les mammifères entraîne l'anémie, la diminution de la reproduction, de la croissance avec des lésions du foie et des reins - Chez les poissons, faible concentration d'hémoglobine dans le Sang et perte de calcium.
Chrome	-Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme -Composés avec des chromes VI responsable d'eczéma et cancérogène. -Chromate de zinc cancérogène (cancer prouvé chez l'homme).	-perturbations métaboliques chez les végétaux. - Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.
Cuivre	-Effet irritant par inhalation, allergie par contact -Lésion du foie par voie orale sur période longue.	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveau modéré.
Mercure	-Tous les composés de mercure sont toxiques à des faibles doses -Cerveau et rein touchés -Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périodique -Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus	-Le mercure méthylé a un effet neurologique sur le comportement de la meso et macrofaune, diminue la reproduction chez les oiseaux et les mammifères.

Nickel	-Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible -Composés du nickel sont cancérigènes pour le nez, poumon	
Plomb	-Entraîne l'anémie à forte dose -Perturbe le système nerveux et les reins -Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)	Effet neurologique (plomb-méthylé) sur la composition (méso-faune et macro-faune) -Inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique
Zinc	-Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation -Mais, chromate de zinc cancérigène	-Perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique, recyclage des nutriments)

I.6. Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes : les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices **tableaux (I.5, I.6)**.

Tableau I.5. Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable ([Législation Française, OMS Bourgois, 2000](#)) ([jora, 2014](#))

Élément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS	Recommandations Algérienne
As	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L
Cd	5,0 µg/L	3,0 µg/L	3 µg/L
Cr	50 µg/L	50 µg/L	50 µg/L
Cu	2,0 mg/L	2,0 mg/L	2mg/L
Hg	1,0 µg/L	1,0 µg/L	6 µg/L
Ni	20 µg/L	20 µg/L	70 µg/L
Pb	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L
Se	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L

Tableau I.6. Normes des métaux lourds en rejets industriels

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels	Normes Algérienne (mg/L)
Mercure	1 µg/L	-	0.01
Argent	10 µg/L	-	-
Plomb	50 µg/L	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Nickel	50 µg/L	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Cuivre	50 µg/L	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Zinc	5 mg/L	2 mg/L si rejet > 20 g/j	3
Chrome total	50 µg/L	0,1 mg/L si rejet > 1 g/j (CrVI)	0,5
Arsenic	50 µg/L	-	-

I.7. Techniques d'élimination des métaux lourds

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

I.7.1. Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...), d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium) et dosage de polymères, les métaux lourds présents dans l'eau brute seront retenus au sein des floes formés qui seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation. (Robert et Don, 1999).

I.7.2. Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Si l'eau est peu chargée en matières en suspension et particules colloïdales, les floes seront retenus au niveau de l'étape de filtration ; celle-ci peut-être classique (filtration mono ou multicouche) ou membranaire (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse) (Robert et Don 1999).

I.7.3. Adsorption

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques. Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans le chapitre prochain (Robert et Don 1999).

I.7.4. Méthodes électrochimiques (adsorption sur électrodes modifiées chimiquement)

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est rendu possible grâce à une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau

macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc). Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) (Tan et Kounaves, 1998) désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée. Parmi les diverses électrodes modifiées les plus utilisées sont les électrodes à pâte de carbone qui ont vu leurs apparitions dès l'année 1958 (Svancara, *et al* 2009). Le développement des performances des capteurs pour une détection efficace de l'analyte est un domaine attrayant en électroanalyse. Pour la fabrication d'une électrode à pâte de carbone traditionnelle EPC, la poudre de graphite est mélangée à la main avec un liquide liant telle que la paraffine ou des huiles de silicone. Cependant, une série d'innovations (Svancara, *et al* 2009), a été appliquée pour la fabrication d'un nouveau type de EPC avec la performance électrochimique améliorée. Ainsi, la silice est largement utilisée en tant que modifiant. Cette méthode a été appliquée pour la formation d'électrodes à pâte de carbone composées de différents types de silice aussi bien pure que chimiquement modifiée. Les applications concernent les électrodes à pâte de carbone composée de silice non-modifiée (Walcarius *et al* 1997, Walcarius *et al* 1999), de silice fonctionnalisée par des groupements organiques, ou encore de gels de silice recouverts d'une couche inorganique.

L'application électrochimique principale des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée est l'électroanalyse (détection et quantification d'espèces électroactives en solution, comme les métaux). Par exemple, des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée par des groupements amine (Etienne *et al* 2001, Etienne *et al* 2003, Borgo *et al* 1999) ou carnosine (Sayen *et al* 2003) ont permis la détection des espèces Cu(II) en solution. La possibilité de la détection des espèces Hg(II) a été étudiée en utilisant des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées à base des groupements thiol (Sayen *et al*, 2002) et certaines espèces du mercure peuvent être fixées sélectivement par des silices modifiées à base des groupements amines (Walcarius *et al* 2004).

I.7.5. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible avec l'eau. Parmi les applications de l'extraction liquide-liquide, on peut citer l'extraction du cuivre, du cobalt et du fer au milieu chlorhydrique par la triisocétylamine (Robert et Don 1999).

I.7.6. Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature. Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables (Larpen-Gourgaud et Sanglier, 1992).

I.8. Conclusion

Les métaux lourds se trouvent naturellement dans l'environnement, ils ont pour origine les ressources minières, volcaniques etc. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes pour les différentes activités humaines, les métaux lourds, sont utilisés dans divers secteurs de production comme par exemple la fabrication de générateurs électriques, textiles, carburants, verre etc. Ces éléments lourds issus de leurs milieux naturels, sont modifiés chimiquement en solution aqueuse ; ils peuvent subir des oxydo-réduction, devenir solubles ou pas selon leurs concentrations et même changer de forme selon le pH. Ce changement de forme ou d'espèce du métal peut engendrer des toxicités irréversibles néfastes pour le milieu aqueux voire pour l'écosystème tout entier. Les faibles concentrations exigées par les instances internationales (de l'ordre du microgramme) justifient leurs impacts négatifs sur l'environnement. C'est pourquoi beaucoup de techniques de traitement sont appliqués depuis longtemps, il a été cité dans ce chapitre la précipitation chimique, la filtration, les procédés biologiques etc. La technique d'adsorption adoptée dans cette étude pour l'élimination de ces métaux et bien d'autres est développée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

Adriano D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bioavailability and risks of metals, 2nd Edition New York: Springer-Verlag 867p.

Baize D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France. Versailles, Inra Editions.408 p.

Baize D. (2002). Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. In Un point sur les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. Editions INRA Paris, 565 p.

Borgo C. A., Ferrari, R. T., Colpini, L. M. S., Costa, C. M. M., Baesso, M. L., Bento, A. C. (1999). Voltammetric response of a copper (II) complex incorporated in silica-modified carbon paste electrode. Anal. Chim. Acta. 385, (1-3), 103-109.

Bourgeois J. (2000). Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur, G 20070-9.

Bourelle P.H., et Berthelin. J. (1998). Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. CR. Acc Sci, 42. Edition Lavoisier Paris 98 p.

Brignon J.M., Malherbe, L., Soleille, S. (2005). Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technicoéconomiques. Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004-59520.

Castoldi A.F., Coccini T., Manzo L., (2003). Neurotoxic and molecular effects of methylmercury in humans. Rev. Environ. Health, 18, p 19–31.

Citeau L. (2004). Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de doctorat de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon (INA-PG) 237 p.

Clarkson T.W., Magos L. (2006). The toxicology of mercury and its chemical compounds. Crit. Rev. Toxicol., 36, p 609–662.

Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I. Wavrer P. (2000) Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR, p 93.

- Etienne M.**, Bessiere, J., Walcarius, A. (2001). Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sens. Actuators B*, 76, (1-3), 531-538.
- Etienne M.**, Walcarius, A. (2003). Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta* 59, (6), p 1173-1188.
- Fergusson J. E.** (1980). Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. *New Zeal J Sci.* vol 23, p2830.
- Gaujous D.** (1993). La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. *Technique et documentation*, Edition Lavoisier, Paris.
- Islam E.**, Yang X.E., He Z.L., Mahmood Q. (2007). Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *J. Zhejiang Univ. Sci.*, B 8: 1–13.
- Journal Officiel République Algérienne.** (2006 N°23). Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- Journal Officiel République Algérienne.** (2014 N°13). Décret exécutif N° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- Larpen-Gourgand M.**, Sanglier J.J. (1992). *Biotechnologies : principes et méthodes*, Edition Doin, paris, 667 p.
- Lidsky T.I.**, Schneider J.S. (2003). Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain* 100, p 284–293.
- Marcos L.** (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). N° ED 0376-001 p 299.
- Mckenzie A. B.** (1997) Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrophic peats. *Sci Total Environ*, 203 (2), p 115-127.
- Mergler D.**, Anderson H.A., Chan L.H., Mahaffey K.R., Murray M., Sakamoto M., Stern A.H., (2007). The panel on health risks and toxicological effects of methylmercury. Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio*, 36, 3–11.

- Miquel M. (2001).** Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. N° 29 Assemblée Nationale, n°261 Sénat.
- Mohan D., Singh K.P. (2002).** Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse—An Agricultural, *J. Wastewater Res, Vol. 36, N°. 9,* p 2304-2318.
- Mohan.D and Pittman C. U. (2007).** “Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents—A Critical Review. *J. Hazard. Mater. 142 (1-2),* p 1-53.
- Naseem R and Tahir .S.S. (2001).** Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res. 35 (16),* p 3982–3986.
- Picot A. (2002).** Expert européen de toxicologie. Le trio mercure, plomb, cadmium. Les métaux lourds : de grands toxiques 8 p.
- Ramade F. (1979).** Ecotoxicologie. (2nd Edition). Masson, Paris.
- Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P. (2002).** Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Technol. 36 (9),* p 2067–2073.
- Robert H., Perry et Don W. Green. (1999).** Perry's chemical engineers'handbook, 7^{ème} Edition McGraw-Hill. 2582 p.
- Sayen S., Etienne, M., Bessière J., Walcarius A. (2002).** Tuning the sensitivity of electrodes modified with an organic-inorganic hybrid by tailoring the structure of the nanocomposite material. *Electroanalysis. 14, (21),* p 1521-1525.
- Sayen S., Gérardin C., Rodehüser L., Walcarius A. (2003).** Electrochemical detection of copper(II) at an electrode modified by a carnosine-silica hybrid material. *Electroanalysis. 15, (5-6),* p 422-430.
- Schoeters G., Den Hond E., Zuurbier M., Naginiene R., Van den Hazel P., Stilianakis N., Ronchetti R., Koppe J.G. (2006).** Cadmium and children: exposure and health effects. *Acta Paediatr. 95 (Suppl.),* p50–54.

Schuhmacher M. Granero S., Bellés M., Lobet J., et Domingo J L. (1996) Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicol Environ Chem.* 56 (1-4), p 119-132.

Svancara., Walcarius A., Kalcher K., Vytras K. (2009). Carbon paste electrodes in the new millennium, *Cent. Eur. J. Chem.* 7, p 598–656.

Tan S. H. et Kounaves S. P. (1998) Determination of selenium(IV) at a microfabricated gold ultramicroelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis.* 10, p 364-68.

Tarras-Wahlberg N H., Flachier A., Lane S N., Sangfors D. (2001). Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci Total Environ.* 278, p 239-61.

Veeresh H. (2003). Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india. *Appl GeoChem* .18, p 1723-1731.

Walcarius A., Bessière J. (1997) Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. *Electroanalysis* 9, (9), 707-713.

Walcarius A., Despas, C., Bessière J. (1999). Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Anal. Chim. Acta.* 385, (1-3), 79-89.

Walcarius A., Etienne M., Delacote C. (2004). Uptake of inorganic HgII by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes. *Anal. Chim. Acta.* 508, (1), 87-98.

WHO. (2004). Guidelines for drinking-water quality, 3rd Edition – Chemical fact Sheets.

Chapitre II.

Adsorption et Matériaux
adsorbants

Chapitre II : Adsorption et matériaux adsorbants

II.1. Introduction

L'utilisation des solides pour extraire certaines substances des solutions gazeuses ou liquides date des périodes bibliques. Ainsi, l'hydroxyapatite constituant la charpente poreuse sur laquelle est enrobé le carbone du noir animal est utilisé depuis fort longtemps dans les procédés de décoloration et particulièrement dans la décoloration du jus de sucre. Ce processus, connu comme étant un traitement d'adsorption, implique un transfert préférentiel des substances de la phase gazeuse ou liquide sur la surface d'un substrat solide. Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...), et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment l'eau. Beaucoup de matériaux adsorbants comme les charbons actifs et les zéolithes sont utilisés depuis longtemps. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants économiques comme par exemple des matériaux naturels abondant ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation (Aksu, 2005). Dans la littérature on trouve un certain nombre d'application de matériaux dans le traitement des eaux comme la sciure de bois (Taty-costodes, 2003), les céréales (Low *et al*, 2000), les épis de maïs modifié (Vaughan *et Marshall*, 2001), pelures de fruits (Schiewet *et Patil*, 2008). Ces matériaux sont constitués principalement de cellulose et de lignine. L'explication du phénomène d'adsorption avec ces matériaux, des mécanismes mis en jeu ainsi que les modèles théoriques permettant de décrire ce phénomène sont largement décrit dans la littérature (Albadarina *et al*, 2011, Awwad *et al*, 2013).

II.2. Adsorption

II.2.1. Adsorption physique/chimique

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules adsorbat sur la surface d'un solide adsorbant), pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

- **La physisorption** : est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues

aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

- **La chimisorption** : est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Le **tableau II.1** regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. (Chitour, 2004)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Physique Van der Waals	chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
désorption	Facile	difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

II.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- ❖ Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- ❖ Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- ❖ Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la **figure II. 1**.

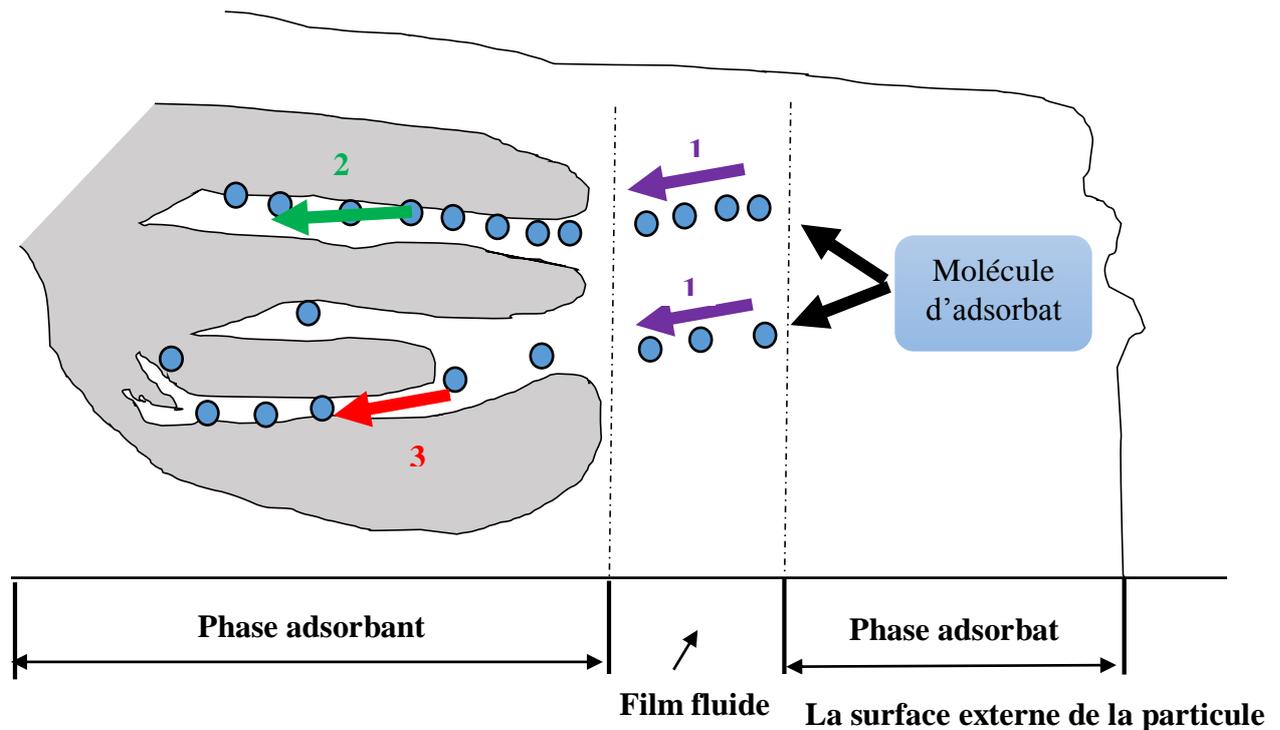


Figure II.1. Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain solide. 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

II.2.3. Isotherme d'adsorption

L'adsorption solide/gaz ou solide/ liquide est représentée par son isotherme qui est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression $N = f(p) T$ (adsorption solide, gaz ou quantité soluté en milieu aqueux adsorbé sur un solide (adsorption solide/liquide)). Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peuvent être classée en six types selon leur allure. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant (Jankowska, 1991). Les isothermes de type I sont typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour les charbons microporeux et les zéolithes. Les isothermes de type II, au contraire correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant une isotherme de type II peut aussi résulter de la somme d'isothermes I+II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Les isothermes de types III reflète un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant, et des interactions entre adsorbât-adsorbât relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par

exemple graphite ou charbon actifs contenant peu d'oxygène). Les isothermes de types IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. Elles présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène (Stoeckli, 1994, Carrasco-Marin, 1997). Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure. La **figure II.2** illustre la classification des isothermes.

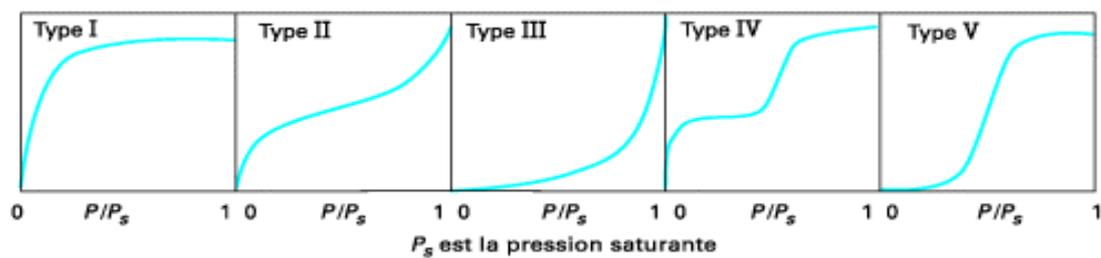


Figure II.2. Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption

II.2.4. Modèles d'adsorption

Pour mieux cerner les résultats expérimentaux, un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. Dans ce paragraphe il est développé que les modèles de Langmuir et Freundlich car ils sont les plus usités.

➤ **Modèle de Langmuir** (Langmuir 1915)

Ce modèle est appliqué si l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation (1) représente ce modèle de Langmuir et l'équation (2) sa forme linéarisée.

$$q_e = \frac{q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{II. 1})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q^0} + \frac{C_e}{q^0} \quad (\text{II. 2})$$

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

q^0 : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹),

K_L : constante de Langmuir

➤ **Modèle de Freundlich** (Freundlich 1906)

Le modèle de Freundlich, permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. L'équation (3) représente ce modèle avec sa forme linéarisée (4).

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II. 3})$$

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

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹),

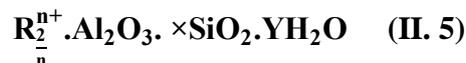
K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

II.3. Matériaux adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (Humphrey *et al*, 2001). Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m².g⁻¹, atteignant même quelques milliers de m².g⁻¹. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de

II.3.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO₄ et AlO₄. Ils peuvent être représentés par la formule empirique suivante :



Où R représente le cation échangeable généralement des cations alcalins tels que le sodium (Na⁺), le potassium (K⁺), le calcium (Ca²⁺), le lithium (Li⁺), etc, X est généralement égal ou supérieur à 2, n est la valence des cations (Vassilis *et al.*, 2006). La nature des cations échangeables ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques (Sun *et al.*, 2005). La **figure II.4** montre quelques structures des zéolithes.

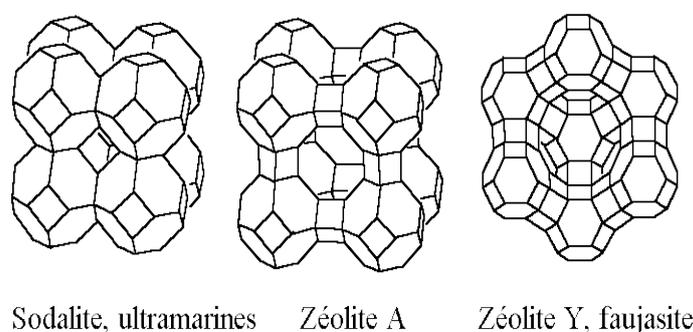


Figure II.4. Quelques structures des zéolithes.

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et varient selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

- Leurs caractères hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans les procédés de séparation,
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau

➤ Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

II.3.3. Les argiles

Les argiles sont des charpentes aluminosilicate de structure feuillet complexes superposées à trois couches : une couche octaédrique comprise entre les deux couches tétraédriques. La structure des argiles est donnée dans la **figure II.5**.

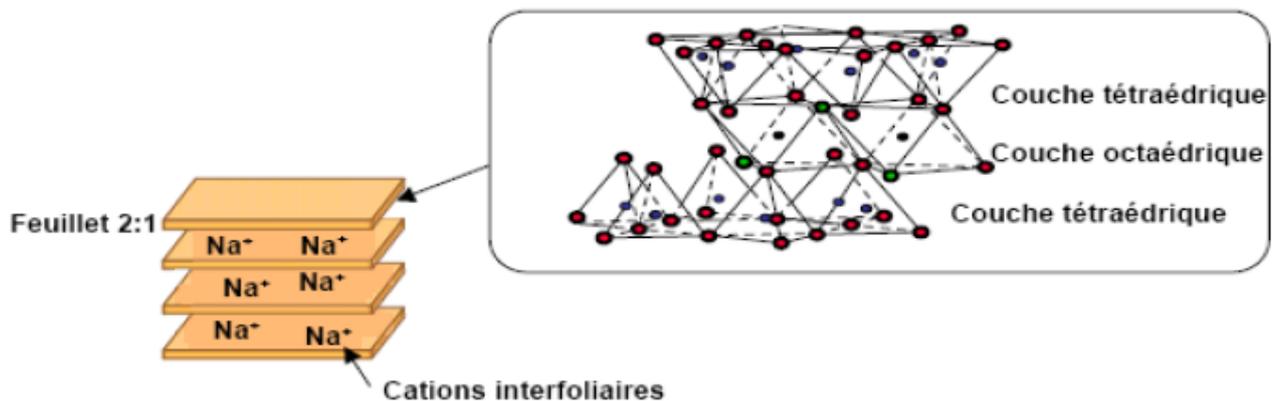


Figure II.5. Structure des argiles

L'écartement entre les feuillets d'argiles peut être modulé car les cations interfoliaires (généralement le sodium Na^+) peuvent être échangés par d'autres cations.

Parmi les applications industrielles des argiles, on peut citer :

- La fabrication des briques, tuiles et poterie dans l'industrie céramique.
- L'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique : comme antiseptique, gommages et masques. Les argiles soulagent les douleurs et cicatrisent les blessures.
- La dépollution des eaux et des sols : par le piégeage des cations des métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} etc.).
- L'utilisation dans l'adsorption : les argiles peuvent être utilisées comme adsorbant en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries.

II.3.4. Matériaux adsorbants lignocellulosiques

La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hemicelluloses et la lignine comme le montre la **figure II.6**. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hemicelluloses et 10-25 % de lignine (Bledzki et Gassan 1999). On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes (Rinaudo et Joseleau, 2008).

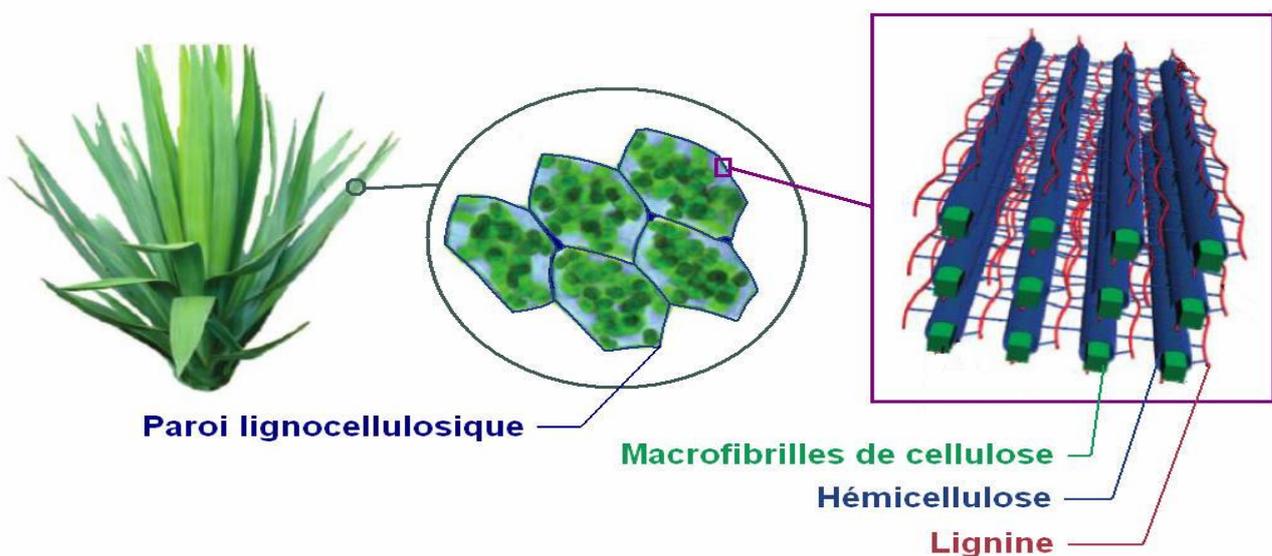


Figure II.6. Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Zakzeski *et al.*, 2010)

II.3.4.1. Structure des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques sont entourées par la lamelle moyenne et la paroi primaire contenant des lignines, qui permettent de rigidifier les fibres. Ces dernières sont composées de trois parties. A la périphérie se situe la paroi primaire, qui joue un rôle de protection de la fibre lignocellulosique. Ensuite, on trouve la paroi secondaire qui est composée de filament de cellulose, cette dernière est divisée en trois couches. Enfin, au centre de la fibre se trouve le lumen, qui est un canal vide permettant la circulation de la sève **figure II.7**.

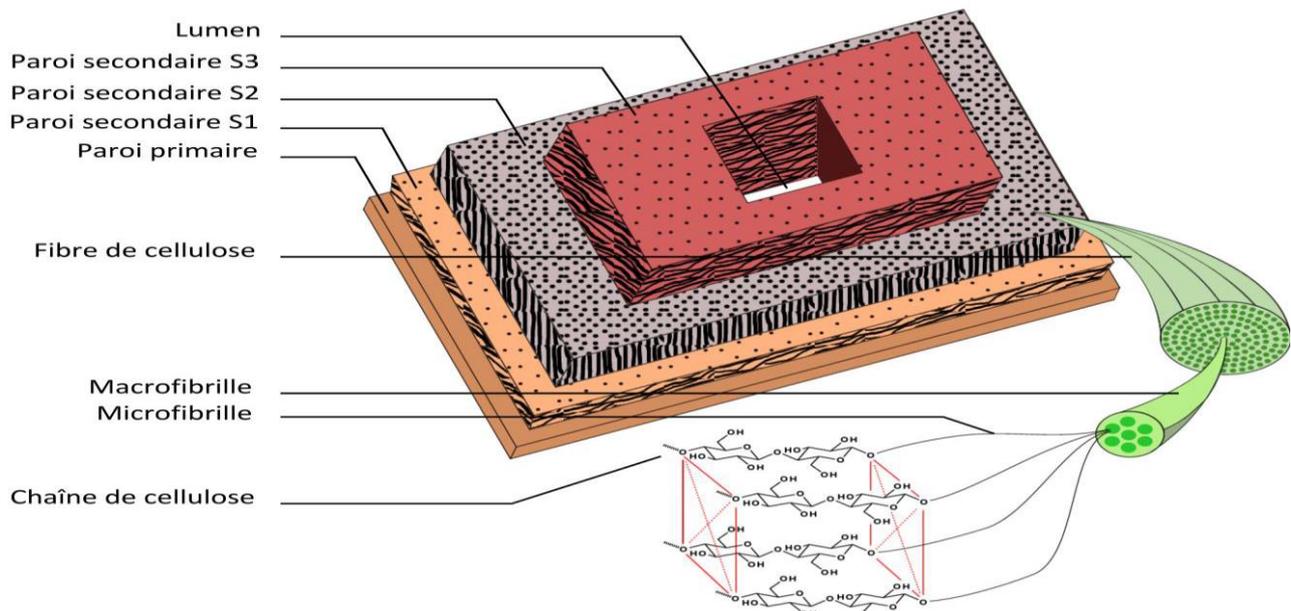


Figure II.7. De la fibre lignocellulosique à la cellulose. (Hon et Shiraishi , 1990)

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

II.3.4.2. Composition des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques possèdent donc une structure spécifique, qui leur confère une résistance indispensable au maintien des végétaux. En plus d'une architecture complexe, les fibres lignocellulosiques sont composées majoritairement de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines **figure II.8**. Leurs proportions varient en fonction de leur localisation dans les fibres lignocellulosiques. D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles (Rowell, 1995). Le tableau ci-dessous montre la composition chimique de quelques fibres naturelles.

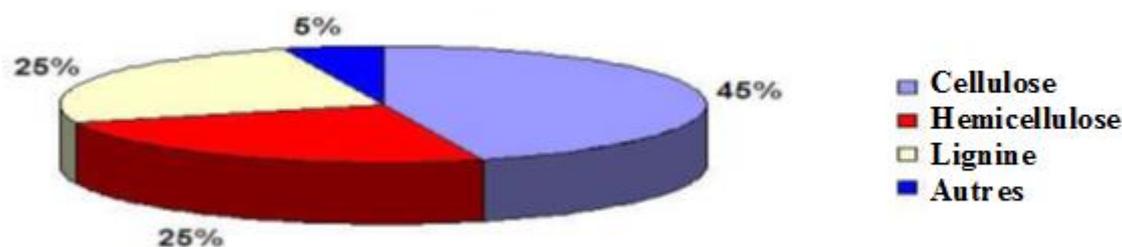


Figure II.8. Composition typique de la biomasse lignocellulosique.

Tableau II.2. Composition chimique de quelques fibres naturelles (Reyne, 1990 ; Gandini, et Belgacem, 2002).

Types de fibres	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Autres (%)
Fibres de pailles				
Riz	28 – 36	-	12-16	-
Blé	29 – 35	27	16-21	11-23
Fibres de cannes à				
Sucre	32-44	22	19-24	8-26
Bambou	36-43	15	21-31	9-35
Fibres d'herbes				
Alfa	33-38	-	17-19	-
Sabai	22	-	23.9	-
Fibres périlibériennes				
Lin	43-47	16	21-23	13-20
Kénaf	31-39	19	15-19	23-35
Jute	45-53	15	21-26	5-11
Fibres de feuilles				
Abaca (Manila)	60.8	20	8.8	10
Sisal (agave)	43-56	12	7-9	23-38
Fibres de graines				
Linters de coton	80-85	-	-	-

II.3.4.3. La cellulose

La cellulose est un polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux, des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kéf, des fibres de feuilles comme l'abaca ou le sisal ou les fibres de graines comme le coton ou les noix de coco (Young, 1997 ; Rowell *et al.*, 1997). La **figure II.9** illustre la structure de la cellulose et la nomenclature de numérotation des carbones des oses.

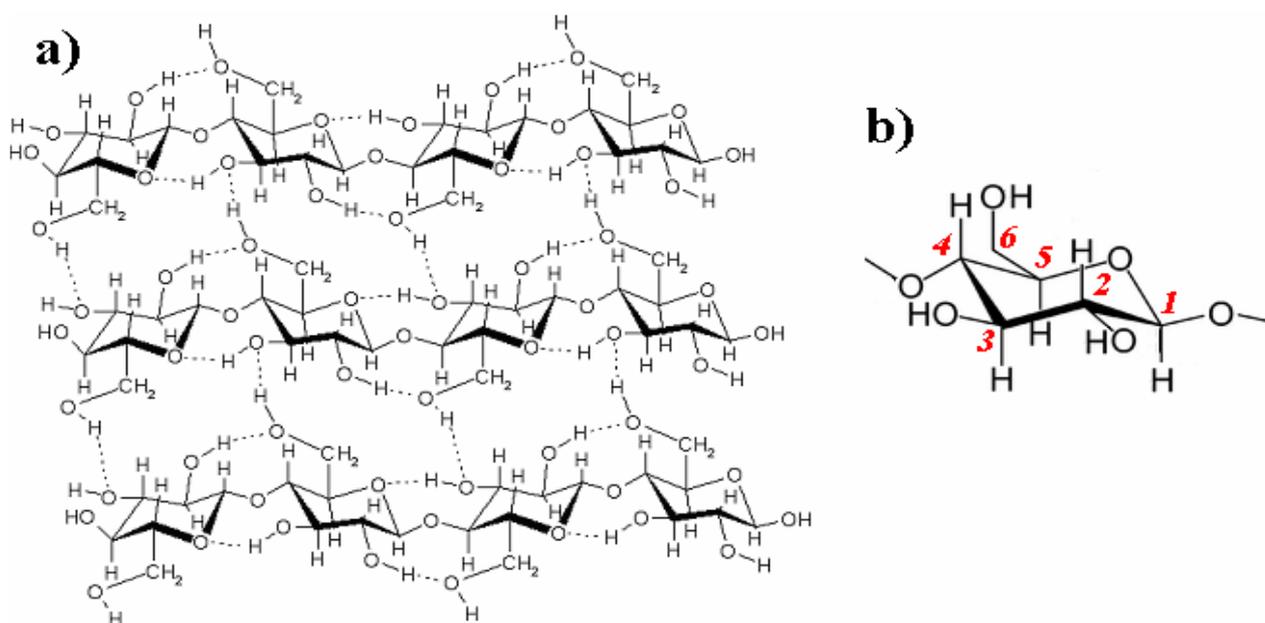


Figure II.9. a) Structure moléculaire de la cellulose,
b) nomenclature de numérotation des carbones des oses.

Le degré de polymérisation (DP) des chaînes de glucose de la cellulose se détermine par différentes techniques analytiques dont la mesure de la viscosité intrinsèque, le dosage des chaînes de cellulose et la chromatographie d'exclusion stérique. Les valeurs de DP et de distribution en masses moléculaires vont dépendre du mode de détermination mis en œuvre. Le DP de la cellulose native n'est pas connu du fait que son extraction soit nécessaire au préalable. Le DP des celluloses industrielles peuvent varier de quelques centaines à plusieurs milliers d'unités monomériques selon son origine, les traitements encourus et le mode de détermination (Atalla *et al.*, 2008). Les microfibrilles sont constituées d'édifices cristallins ordonnés ainsi que de zones dites amorphes beaucoup plus sensibles aux agressions physiques et chimiques.

Les régions cristallines sont constituées par différentes structures cristallines distinctes (Sugiyama *et al.*, 1991). La cellulose comporte de nombreux allomorphes et défauts cristallins. Dans le monde végétal, la cellulose native est synthétisée sous la forme nommée *I* dont la caractérisation en DRX, en spectroscopie IR et en CP/MAS ¹³C RMN a montré qu'elle était un composite de deux phases cristallines allomorphiques distinctes appelées *I* α et *I* β (VanderHart and Atalla., 1984). Sous l'action d'agents chimiques, la cellulose peut prendre d'autres formes cristallines, plus de cinq formes différentes ayant été identifiées jusqu'à ce jour. Le taux de cristallinité est généralement déterminé par DRX et permet d'évaluer la proportion en édifices cristallins par rapport aux zones amorphes. Ainsi, les propriétés cristallines de la cellulose dépendent aussi de la source, du mode d'obtention et du mode de détermination (Ribet, 2003).

II.3.4.4. Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est une famille de composés hétéropolysaccharidiques variés. Les unités monomériques de ces macromolécules glucidiques sont des pentoses (principalement xylose et arabinose), des hexoses (principalement glucose, mannose, galactose, rhamnose et fucose) et des acides carboxyliques (principalement les acides mannuronique et galacturonique). Les unités monomériques sont assemblées en chaînes ramifiées et constituent des macromolécules de nature amorphe qui diffèrent par les associations diverses d'oses et d'acides glucidiques, de degré de polymérisation variant de quelques dizaines à plusieurs centaines d'unités monomériques (Bobleter, 1994). Parmi les hémicelluloses les plus communes, se distinguent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes, polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est principalement constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités glucidiques ou de groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation d'autres sucres dans les chaînes. Chez les graminées, l'arabino-glucurono-xylane est le type majoritaire d'hémicelluloses, chez les conifères on retrouve principalement le type galacto-gluco-mannane alors que chez les feuillus, c'est le type glucurono-xylane qui est majoritaire (Harris et Stone, 2008). Le rôle structural de l'hémicellulose est le pontage des microfibrilles de cellulose avec la matrice de lignine, les pectines et d'autres composés des parois et des membranes cellulaires. Ainsi, il existe des liaisons chimiques plus ou moins fortes entre les différentes fractions constitutives des parois végétales lignocellulosiques, de nombreuses liaisons esters et éthers ayant été caractérisées entre l'holocellulose et la lignine (Harris et Stone, 2008 ; Ralph *et al.*, 1992a; Ralph *et al.*, 1992b).

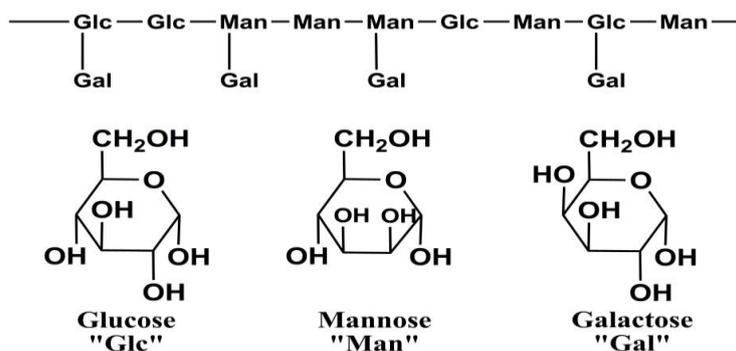


Figure II.10. Structure des hémicelluloses.

Bendahou *et al* ont procédé par extraction des hémicelluloses par voie alcaline, à partir des folioles du palmier dattier (*dactylifera L Phoenix*). L'analyse par RMN prouve que celles-ci appartiennent à la famille des xylanes. Les fractions hydrosolubles extraites des folioles sont des arabinoglucuronoxylanes qui sont monosubstituées avec de l'arabinose tandis que la fraction insoluble dans l'eau est constituée de 4-O-méthyl-glucuronoxylanes (Bendahou *et al.*, 2007). Les chaînes sont constituées par les D-xylopyrannose présentant des substitutions par l'acide 4-o-méthyl- α -glucopyranosyluronic et l' α -L-arabinofuranose **figure II.11** :

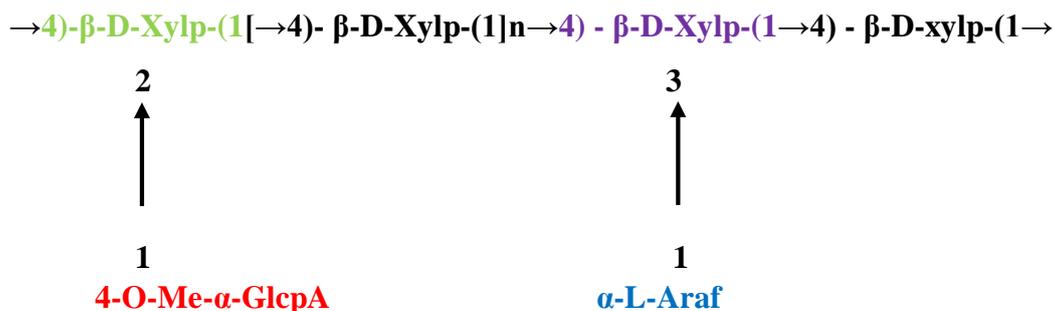


Figure. II.11. Structure proposée pour les hémicelluloses extraites des folioles du palmier dattier (Gatenholm et Tenkanen., 2003).

Comme ressources renouvelables, les hémicelluloses sont promises à un avenir industriel prometteur avec des produits comme des additifs alimentaires, des plastiques, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques (Gatenholm et Tenkanen., 2003).

❖ Les xyloglucanes, qui sont des polymères importants de réserve dans les graines de nasturtium et de tamarin. (Marcus *et al.*, 2008)

❖ Les galactomannanes, qui sont présents dans de nombreuses plantes économiquement importantes telles que la noix de coco, le guar et la caroube. Ils sont particulièrement abondants dans les légumineuses mais aussi dans le tabac et le café.

- ❖ Les glucomannanes, qui sont présent dans le konjac ; dans ce cas, l'organe de stockage est la racine tubéreuse et non la graine.
- ❖ Les arabinoxylanes, qui sont présents dans les graines de dicots tels que le lin, le psyllium, dans les légumineuses et les sons et aussi dans l'endosperme des céréales.
- ❖ Les glucanes à liaison mixte, qui sont présents dans l'endosperme des céréales.

Les hémicelluloses de réserve dans les graines sont employées directement comme produits dans l'industrie alimentaire (Scheller et Ulvskov 2010). Les hémicelluloses donnent des propriétés importantes à de nombreux produits alimentaires. Les xylooligosaccharides (XOS) et les arabinoxyloligosaccharides (AXOS) ont des propriétés prébiotiques (Escarnot *et al.*, 2010, Escarnot *et al.*, 2011, Escarnot, Aguedo et Paquot., 2011). Les hémicelluloses trouvent aussi des applications comme films et revêtements durables. Enfin, l'hydrolyse des hémicelluloses conduit à des sucres, principalement des pentoses, qui peuvent être chimiquement ou biochimiquement convertis en éthanol ou une multitude de produits chimiques.

II.3.4.5. La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé *in situ* ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. La structure de base **figure II.12** est du phénolpropane, elle possède une partie variable associée à la présence de substituant méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toutes les lignines est la présence de fonctions OH aliphatiques mais là aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine de polymère. Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée au polysaccharide par des liaisons covalentes qui améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette compatibilité est assurée par l'hémicellulose (Gandini *et al.*, 2002). Ces polymères aromatiques apparaissent dans les tissus secondaires des plantes supérieures. Ils forment un réseau tridimensionnel qui confère à la paroi son imperméabilité et sa résistance aux attaques microbiennes. Les lignines possèdent une fonction protectrice vis-à-vis des polysaccharides contre la dégradation biologique et atmosphérique et en termes de résistance à l'humidité (Sarkanen *et al.*, 1971). La structure de la lignine peut être représentée par l'exemple générique présenté dans la figure ci-dessous :

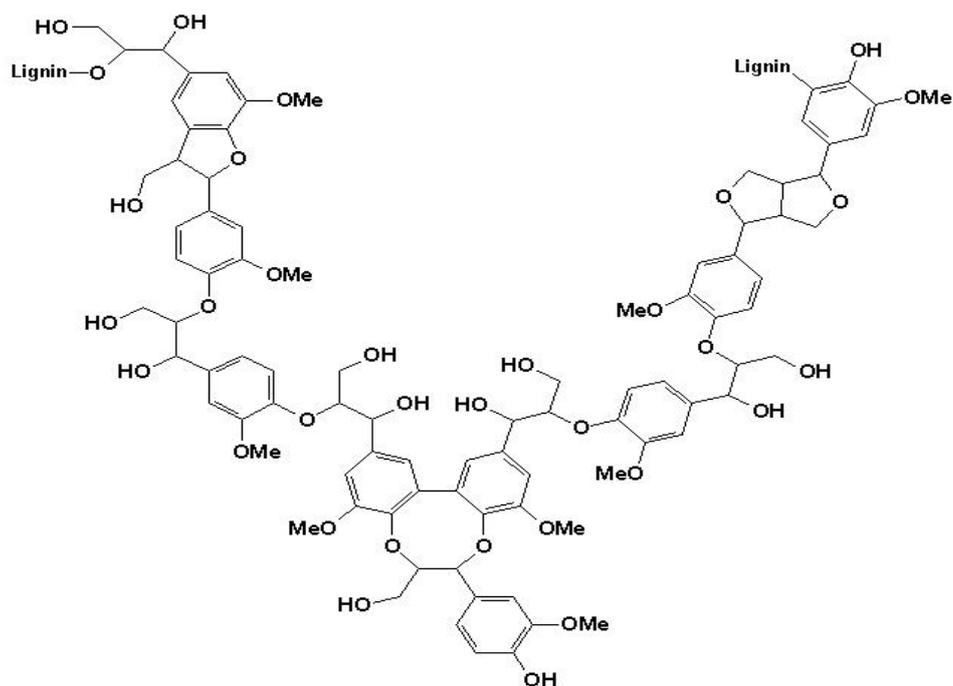


Figure II.12. Structure d'une lignine.

La lignine a plusieurs applications de relativement basse valeur ajoutée telles que : (Gosselink *et al.*, 2008)

- ❖ Combustible, fournissant plus d'énergie, une fois brûlée que la cellulose ;
- ❖ Additif dans le ciment, en particulier comme agent retardateur de prise du ciment ;
- ❖ Additif dans l'asphalte, en particulier à cause de ses caractéristiques anti-oxydantes ;
- ❖ Aiant dans les aliments pour animaux pour plastifier et tenir ensemble le pellet ;
- ❖ Additif dans les pellets combustibles basés sur la biomasse. (Kluko, 2009)

Les applications à haute valeur ajoutée pour la lignine et les lignines modifiées incluent (Gosselink *et al.*, 2008) :

- ❖ Matière première pour la production de vanilline ;
- ❖ Composites basés sur la lignine, en particulier les composites à matrice lignine (Eisenreich., 2008)
- ❖ Liant macromoléculaire pour bois et panneaux durables (panneaux de fibres de moyenne densité, contreplaqué) et produits de design, impliquant la substitution partielle de résines phénol-formaldéhyde par des lignines modifiées en raison de leur similarité structurale, ainsi que le développement de liants renouvelables sans émissions tels que les liants lignine-furane

- ❖ La lignine dépolymérisée pour des produits chimiques à base aromatique (tels que les phénols), les principales voies pour la dépolymérisation de la lignine étant la dépolymérisation catalysée, suivie de l'hydrodésoxygénation, la pyrolyse et le fractionnement, la liquéfaction catalytique, l'hydrocraquage et la dépolymérisation supercritique ;
- ❖ Molécule plateforme pour faire des fibres de carbone, des conditionneurs de sol, des fertilisants azotés et des catalyseurs de fabrication de la pâte (Brodin, 2009, Hatakeyama., 2002) ;
- ❖ Composant de matériaux polymères tels que film d'amidon, polymères conducteurs, polyuréthanes et thermoplastiques ;
- ❖ photostabilisation et amélioration de la pâte de bois mécanique riche en lignine et du papier mécanique (Hatakeyama., 2002) ;
- ❖ Simultanément stabilisateur UV et colorant (Van Dam *et al*, 2011) ;
- ❖ Tensioactif (Van Dam *et al*, 2011) ;
- ❖ Matière première pour la production de synthons aromatiques (Dole et Bouxin., 2008).

II.3.4.6. Récentes applications des matériaux lignocellulosiques

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans le traitement des eaux. Le **tableau II.3** représente quelques applications de ces biomatériaux dans le domaine d'adsorption des métaux lourds.

Tableaux II.3. Adsorption des métaux sur les matériaux lignocellulosiques

E : équilibre, **C** : cinétique, **L** : Langmuir, **F** : Freundlich, **L.G** : Lpoez- Garcia, **Es** : Escudero, **Pr** : Parck redox, **D.R** : Dubinin–Radushkevich, **R.P** : Redlich–Peterson, **T** : Toth, **K** : Khan, **D** : Dynamique, **Th** : thermodynamique, **B** : Brunauer.

Matériaux adsorbants	Polluant	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	pH optimal	Type d'étude	Isotherme	Model cinétique	Thermodynamique	Mécanisme proposé	Caractérisation du matériau	Références
Bagasse agave	Cd, Pb, Zn	8-14- 36	2-4	E	-	-	-	Echange d'ion, complexation	ATR-FTIR, titrage acido-basique	Litza Velazquez-Jimenez <i>et al</i> , 2013
Spirodela polyrhiza	Pb, Cd	137- 36	4-6	E, C	L	pseudo second ordre	Spontanée, exothermique	-	SEM/EDX, FTIR	Maibam et, Prasad, 2013
Noyaux de dattes activés	Co, Fe, Pb, Zn			E, C	L	pseudo second ordre	-	-	-	Awwad <i>et al</i> , 2013
Noyaux de dattes et les déchets du thé bruts	Cr (VI)	5,76- 3,19	2	E	L, F	-	Spontanée, endothermique	Complexation, réduction	SEM/EDX, FTIR	Albadarin <i>et al</i> , 2013
Noyaux de dattes	Cr (VI)	-	2	C	-	LG, Es, Pr	-	Réduction	-	Albadarin <i>et al</i> , 2014

Tableau .II.3. (Suite)

Matériaux adsorbants	Polluant	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	pH optimal	Type d'étude	Isotherme	Model cinétique	Thermodynamique	Mécanisme proposé	Caractérisation du matériau	Références
Lignine	Cr (VI)	31,6	2	E, C	D.R, F, R.P, T, K	Pseudo second ordre	-	Echange d'ions	FTIR, MEB	Albadarina <i>et al</i> , 2011
Noyaux de dattes brutes	Au	137-36	4-6	E, C	L, F	Pseudo second ordre	Spontanée, exothermique	Adsorption suivi de Réduction	FTIR	Al-Saidi, 2013
Poudre de pin brut et traitée à l'acide	Rouge Congo	32,6-40,1	3,55	E, Th, C	F	Pseudo second ordre	Spontanée, endothermique	-	FTIR, MEB	Dawood, Kanti Sen, 2012
Termite	Cr(VI)	3,70	2	E, D	-	Pseudo second ordre	-	Réduction	FTIR	Araújo <i>et al</i> , 2013
Noyaux de dattes modifiés	MB, Cu, Cd	350-50-50	2	E	L, F	-	-	Attractions électrostatiques, hydrophobique,	BET, FTIR	Al-Ghouti <i>et al</i> , 2013

Tableau .II.3. (Suite)

Matériaux adsorbants	Polluant	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	pH optimal	Type d'étude	Isotherme	Model cinétique	Thermodynamique	Mécanisme proposé	Caractérisation du matériau	Références
Meranti sawdust	Cu(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II)	32,05- 37,87- 35,97- 34,24	6	E, C	L, F, D-R	Pseudo second ordre	-	Echange d'ions	FTIR, MEB, BET, Ray-X	Rafatullah <i>et al</i> , 2009
Souches de tournesol prétraité	Cr (VI)	5 ?37	2	E	L, F, D-R	Pseudo second ordre	-	Complexation	MEB	Jain <i>et al</i> , 2009
Déchet d'olivier	Pb, Ni	37-87		E	L	Pseudo second ordre	-	Echange d'ions	FTIR	Anastopoulos, 2013
Micro-algues Chlamydomonas reinhardtii	Hg, Cd, Pb	38,9- 79,7- 230,5	6	E, C	L, F	Pseudo second ordre	-	-	-	Bayramoğlu <i>et al</i> , 2006
Grignons d'olive	Pb, Cd	18,14- 9,05	2	E	L, F	-	Spontanée, endothermique	Echange d'ions	MEB	Doyurum et Çelik, 2006

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence les différentes données concernant la technique d'adsorption choisie. Les mécanismes et leurs modélisations sont décrits afin de mieux appréhender et expliquer les résultats obtenus dans nos différents essais caractérisant ce type d'étude. La deuxième partie de ce chapitre a été concerné aux différentes applications de l'adsorption dans le traitement des eaux contenant des métaux lourds. L'accent a été porté sur les adsorbants non conventionnels comme les biosorbants ou déchets naturels (algues, grignons d'olives,...) qui peuvent constituer des substituts aux charbons actifs couramment employés et dont le coût est un facteur limitant.

Références bibliographiques

- Ahmad B. Albadarin**, Ala H. Al-Muhtasebb, Nasir A. Al-laqtaha, Gavin M. Walkera, Stephen J. Allena, Mohammad N.M. Ahmada. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chem. Eng J.* 169 p 20–30.
- Ahmad B. Albadarin**, Chirangano Mangwandi, Gavin M. Walker, Stephen J. Allen Mohammad N.M. Ahmad, Majeda Khraisheh. (2013). Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J Environ Manage.* 114, p 190-201.
- Ahmad B. Albadarin**, Yoann Glocheuxa, M.N.M. Ahmada, Gavin M. Walkera, Chirangano Mangwandia. (2014). Novel comparison of kinetic models for the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) using untreated date pit biomaterial. *Ecol Eng.* 70, p 200–205.
- Aksu Z.** (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40, p 997–1026
- Al-Saidi H.M.** (2013). The fast recovery of gold (III) ions from aqueous solutions using raw date pits: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *J Saudi Chem Soc.* xxx, xxx–xxx. Doi: 10.1016/j.jscs.2013.06.002.
- Anastopoulos I.**, Massas I., Ehaliotis C. (2013). Composting improves biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. *Chem Eng J.* 231, p 245–254
- Araújo B.R.**, Reis J.O.M., Rezende E.I.P., Mangrich A.S., Wisniewski Jr.A., Dick D.P., Romão L.P.C. (2013). Application of termite nest for adsorption of Cr(VI). *J Environ Manage.* 129, p216-223.
- Atalla R. H.**, Brady J. W., Matthews J. F., Ding S.Y., and Himmel M. E. (2008). Structures of plant cell wall cellulose in Biomass Recalcitrance, Himmel M. E., Blackwell Publishing, Oxford, UK
- Awwad N.S.**, El-Zahhar A.A., Fouda A.M., Ibrahim H.A. (2013) Removal of heavy metal ions from ground and surface water samples using carbons derived from date pits. *JECE.* 1, p416–423.
- Bansal R. C.**, Donnet J. B., Stockeli H. F. (1988). Active carbon, Marcel Dekker. New York and Basel.

Bayramoğlu G., Tuzun I., Celik G., Yilmaz M., Yakup Arica M. (2006). Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. *Int. J. Miner. Process.* 81, p35- 43.

Bendahou A., Dufresne, A., Kaddami, H. Habibi Y. (2007). Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of *Phoenix dactylifera* L. *Carbohydr Polym.* 68, p.601-608.

Bledzki A.K., and Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog Polym Sci.* 24(2), 221-274.

Bobleter O. (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Prog Polym Sci* 19, p797-841.

Brodin I. (2009). *Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins*, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.

Carrasco-Marin F., Mueden A., Centeno T. A., Stoeckli F., Moreno- Castilla C. J. (1997). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, p2211.

Chitour C.E. (2004). *Physicochimie des surfaces*. Office des publications universitaires. p87-100.

Coulson J.M., Richardson J.F. (1979). *Chemical Reactor Design, Biochemical Reaction Engineering Including Computational Techniques and Control*. Chemical Engineering Technical Series. 3rd Edition.

Dawood S., Kanti Sen T. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res.* 46, p 1933-1946

Dole P., and Bouxin F. (2008) *Macromolecular and Molecular Uses of Lignin*, GFP Lyon.

Doyurum S., Çelik A. (2006). Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard Mater.* B138, p 22-28.

Eisenreich N. (2008). EU project: BIOCOMP, New Classes of Engineering Composites Materials from Renewable Resources.

- Escarnot E.**, Agneessens R., Wathelet B., Paquot M. (2010). Quantitative and qualitative study of spelt and wheat fibres in varying milling fractions. *Food Chem.* 122, p 857-863.
- Escarnot E.**, Aguedo M., Agneessens R., Wathelet B., and Paquot M. (2011). Extraction and characterization of water-extractable and water-unextractable arabinoxylans from spelt bran: Study of the hydrolysis conditions for monosaccharides analysis. *Journal of Cereal Science.* 53.(1), 45-52.
- Escarnot E.**, Aguedo M., Paquot M. (2011). Characterization of hemicellulosic fractions from spelt hull extracted by different methods. *Carbohydr Polym.* 85, p419-428.
- Freundlich H.** (1906). *An adsorption in solutions; Physic-Chem.*
- Gandini A.**, Belgacem, M. N. (2002). *La chimie des substances renouvelables. L'actualité chimique.* November-December, p6-14.
- Gatenholm P.**, and Tenkanen M. (2003). *ACS Symposium #864 Hemicelluloses: Science and Technology*, Eds. Washington, DC
- Gosselink R.** (2008). *Valorization of Lignin Resulting from Biorefineries, Agrotechnology et Food Sciences Group*, Wageningen UR.
- Harris PJ.**, Stone BA. (2008). Chemistry and molecular organization of plant cell walls. In: Himmel ME, editor. *Biomass recalcitrance: deconstructing the plant cell wall for bioenergy.* Oxford: Blackwell publishing. p.61–93
- Hatakeyama H.** (2002). *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, Thomas.Q. HU Ed., Kluwer academic/ plenum publishers, Dordrecht.
- Hon D.N.-S.**, Shiraishi N. (1990). *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Edition, revises and expanded.
- Humphrey J.**, Keller G. E. (2001). *Procédés de séparation*, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris,
- Jankowska H.**, Swiatkowski A. and Choma J. (1991). «Active Carbon». *Military Technical Academy*, Warsaw; Poland.
- Kemmer F. N.** (1984). *Manuel de l'eau*, Edition technique et documentation, Lavoisier, Paris.

- Klu M., KO. (2009).** Densified Fuel Pellets, United States Patent Application 20090205546, *Macromolécules*. 24, 4168-4175
- Koller E. (2005).** Génie chimique, 2^{ème} Edition, Edition Dunod, Paris.
- Langmuir. (1915).** Modelisation of adsorption ; *Phys; Rev.* 6, 79-80.
- Litza H., Velazquez-Jimenez, Andrea Pavlick J., Rene Rangel-Mendez. (2013)** Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*. 43. p 200– 206
- Low K.S., Lee C.K., Liew S.C. (2000).** Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochem.* 36, p 59 – 64.
- Maibam D. M., Prasad M.N.V. (2013),** Lead (II) and cadmium (II) biosorption on *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, p 200–207.
- Marcus S.E., Verhertbruggen Y., Herve C., Ordaz-Ortiz J.J., Farkas V., Pedersen H.L., Willats W.G.T. and Knox J.P. (2008).** Pectic homogalacturonan masks abundant sets of xyloglucan epitopes in plant cell walls. *BMC Plant Biology* 8, p60.
- Mohammad A. Al-Ghouthi., Alaa Hawari, Majeda Khraisheh. (2013).** A solid-phase extractant based on microemulsion modified date pits for toxic pollutants. *J Environ Manage.* 130 p 80-89.
- Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A. (2009).** Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *J. Hazard Mater.* 170, p 969–977.
- Ralph J., Helm R. F., and Quideau S. (1992b).** Lignin-feruloyl ester cross-links in grasses. Part 2. Model compound syntheses. *J.Chem.Soc.Perkin Trans.I* 2971-2980.
- Ralph J., Helm R., Quideau S., and Hattfield R. D. (1992a).** Lignin-feruloyl ester crosslinks in grasses. Part 1. Incorporation of feruloyl esters into coniferyl alcohol dehydrogenation polymers. *J.Chem.Soc.Perkin Trans.I* 2961-2969.
- Reyne M. (1995).** Technologie Des Composites, *Traité des nouvelles technologies*. 2^{ème} Edition. Paris : Hermès, 190p.

Rinaudo M., and Joseleau J.P. (2008). La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole ? CERMAV-CNRS, www.cermav.cnrs.fr/etat_art/biomasse_petrole.pdf, consulté en mai 2013.

Rowell R. M., Jacobson R., O'dell J. L. (1995). Proceeding of 3rd Use of Natural Fibers in Resine Transfer molding. International Conference on Wood fiber - plasticComposites. Madison, USA, 137-140 p.

Rowell R. M., Sanadi A. R., Caulfield D. F., and Jacobson, R. E. (1997). Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 23 p.

Sarkanen K. V., Ludwig C. H. And Editors. (1971) Lignins: Occurence and Formation, Structure, Chemical and Macromolecluar Properties, and Utilization. Interscience, 896 p.

Scheller H.V., and Ulvskov P. (2010). Hemicelluloses. Ann. Rev. Plant Biol. 61, p 263-28.

Schiewer S., and Patil S. B. (2008). Modeling the effect of pH on,biosorption of heavy metals by citrus peels. J Hazard Mater. 157(1), p 8–17.

Slasli M. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale; Thèse de Doctorat. Université de Neuchatel.

Stoeckli H.F., Currit L., Laederach A. and Centeno. (1994). Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsk Equations J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, p 3689-3691.

Sugiyama J., Vuong R., and Chanzy H., (1991). Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. Macromolecules. 24 (14), p 4168-4175

Sun L., Meunier F., Baron G. (2005). Adsorption: Process and applications. Wat. Technol. Eng. Techn., J2731.

Taty-Costodes VC., Fauduet H, Porte C, Delacroix A. (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris. J Hazard Mater. 105 (1-3), p 121-42.

Van Dam J., GOSSELINK R., and E. DE JONG, *Lignin Applications*, Wageningen UR, Agrotechnology & Food Innovations
<http://www.biomassandbioenergy.nl/infoflyers/LigninApplications.pdf>

VanderHart D. L. and Atalla R. H. (1984). Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR. *Macromolecules*. 17, p1465-1472.

Vassilis I., Stavros G.P. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, Elsevier Press, Athens. p 274.

Vaughan T., Seo C. W., Marshall W. E. (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresour Technol*. 78, p 133-139

Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Eng. J*. 148, p 354-364.

Young R. A. (1997). Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications, in "Lignocellulosic-Plastics-Composites". A. L. Leao, F. X. Carvalho, and E. Frollini, (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 1.

Zakzeski J., Bruijninx P. C. A., Jongerius A. L., and Weckhuysen B. M. (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*. 110, p 3552-3599.

Chapitre III.

Matériels et Méthodes

Chapitre III. Matériels et Méthodes

III.1. Préparation et caractérisation des tiges de palmiers

Dans le but d'utiliser les tiges de palmiers dans l'adsorption du chrome et du cuivre de l'eau, il est nécessaire de préparer les échantillons de tiges de palmiers en leur enlevant les poussières et incrustations superficielles naturelles. Afin de mieux cerner le mécanisme d'adsorption, il est aussi nécessaire d'avoir une connaissance de base du matériau utilisé, c'est pourquoi une caractérisation de ces tiges de palmier a été organisée de telle sorte à avoir des informations de structure et de texture. La caractérisation a concerné : le pH, la granulométrie, la surface spécifique et les oxydes tapissant le matériau, la microscopie MEB etc. Il a été mis en place alors plusieurs techniques d'analyses : volumétrique, spectroscopiques et électrochimique qui sont pour la majorité abrégées dans le texte pour des raisons de facilité de lecture et d'objectifs visés et pour d'autres trop connues pour être détaillées.

III.1.1. Préparation des tiges de palmier

Les tiges de palmiers (*Phoenix L. Dactylifera*) **figure III.1** collectées sur les champs agricoles locaux d'Oued-souf, en Algérie ont été coupées en petits morceaux puis lavées avec de l'eau bidistillée pour enlever le sable et les poussières. Puis le matériau a été séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour évaporer l'humidité. La masse séchée a été broyée dont la fraction inférieure à 1 mm de diamètre a été conservée pour les essais d'adsorption. Le broyage et le tamisage fins sont rendus possible grâce à un appareil de marque JanKe et KunKel IKA labotechnik.

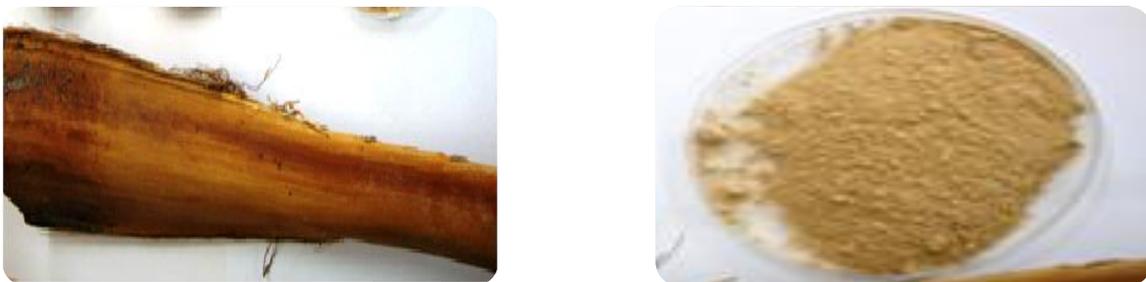


Figure III.1. Aspect de la tige de palmier avant et après broyage.

III.1.2. Caractérisation des tiges de palmier

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

❖ Analyse granulométrique

L'étude de la granulométrie a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide. La distribution granulométrique des tiges a été déterminée en utilisant un granulomètre laser de marque Horiba laser scahering. La technique de la granulométrie laser utilisée est basée sur le principe de la diffraction et de la diffusion d'un faisceau laser. Cette technique permet d'étudier la granulométrie des particules dont la taille est comprise entre 0,15 et 500 μm . Les appareils récents permettent d'observer une gamme de taille allant de 0,02 à 2mm avec une précision de 1% sur le diamètre médian.

❖ Mesure de pH et de conductivité

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

❖ Teneur en matière sèche

Le taux de matière sèche (MS) a été obtenu après passage à l'étuve d'un échantillon de 5g de TP_{AL} pendant 24 h à 105 °C suivi d'un refroidissement au dessiccateur.

❖ Taux de cendre

Le taux de cendre brute ou matières minérales (MM) a été obtenu par calcination à 550 °C pendant au moins 6 h. Tous les résultats ont été exprimés en pourcentage du produit sec.

❖ Teneur en matières azotées totales

La teneur en matières azotées totales (MAT) a été mesurée selon la méthode Kjeldahl qui consiste à une minéralisation de l'échantillon par l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur. L'azote organique se transforme en azote ammoniacal qui est déplacé par la soude et reçu dans une solution titrée d'acide borique. La quantité de NH₃ présente est mesurée par dosage par l'acide chlorhydrique.

❖ Taux de cellulose brute

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

❖ Taux de lignine de Klason

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

$$\text{lignine \%} = \frac{\text{masse du résidu}}{\text{masse de la prise d'essai}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

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

❖ Détermination de la teneur en sucres

La séparation et la quantification des sucres neutres et acides uroniques ont été réalisées en utilisant un système Dionex ICS-3000 (version Chromeleon 6,8 Dionex Corporation, Etats-Unis) **figure III.2** constitué d'une pompe à gradient SP, un échantillonneur automatique AS, un détecteur ED électrochimique avec une électrode de travail en Or, une électrode de référence Ag/AgCl. Une colonne PA20 Carbopac (3 x 150 mm, Dionex) avec une colonne de garde (3 x 50 mm, Dionex) ont été utilisées comme phase stationnaire.

La phase mobile est constituée de l'eau, de NaOH 250 mM et CH₃COONa. Ces éluants ont été préparés par dilution d'une solution d'hydroxyde de sodium 46-48% (Fisher Scientific) et l'acétate de sodium anhydre (Sigma-Aldrich) dans de l'eau ultra pure. Les monosaccharides et les acides uroniques sont séparés respectivement, en utilisant des conditions isocratiques et un gradient d'élution linéaire. Après chaque passage, la colonne est lavée pendant 10 min avec NaOH 250mM et rééquilibrée pendant 10 min avec les conditions de départ.

Les échantillons ont été injectés par le biais d'une boucle complète de 25 µL et les séparations ont été effectuées à 35°C à un débit de 0,4 mL/min. La séquence d'impulsions pour la détection ampérométrique pulsée est composée d'un potentiel de +100 mV (0-200ms), +100 mV intégration (200-400 ms), -2000mV (410-420 ms), +600 mV (430ms), et -100mV (440 -500ms).



Figure III.2. Système Dionex ICS-3000.

❖ Fonctions de surface

Les fonctions de surfaces des tiges ont été déterminées selon la méthode de Bohem (Boehm, 1966). Cette méthode consiste à doser les fonctions oxydes en utilisant les bases de forces croissantes telles que l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) la soude (NaOH) et l'éthanoate de sodium (NaOC_2H_5). Ces bases de concentration 10^{-1}M sont mises au contact avec l'échantillon pendant 24h. Les teneurs des groupes acides sont mesurées dans le filtrat comme suit :

- La quantité de NaHCO_3 consommée correspond à la réaction de salification des groupements carboxyliques forts (2-COOH voisins).
- La différence entre la salification Na_2CO_3 et NaHCO_3 correspond à la concentration de la fonction lactone.
- La différence entre la salification de NaOH et Na_2CO_3 correspond à la concentration de la fonction phénol.
- La concentration de la fonction quinone est donnée par la différence de salification entre NaOH et NaOC_2H_5 .

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

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

❖ Diffraction rayon X

La diffraction des rayons X est une technique de base de la caractérisation des matériaux. Elle permet la détermination des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches, monocristaux et chaînes de polymères). Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident λ) selon des angles définis θ dont les valeurs sont directement reliées aux distances "d" entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :

$$\sin\theta = \frac{k\lambda}{2d} \quad (\text{III. 2})$$

Où k est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

Dans cette étude, les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philipps X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands. Le rayonnement incident est engendré par la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). La **figure III.3** donne le schéma de principe de la diffraction X par une famille de plans réticulaires (hkl).

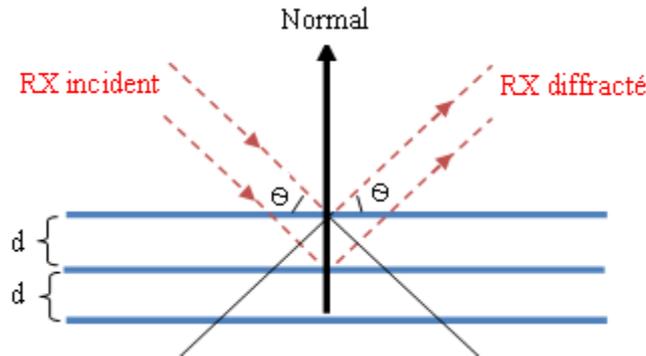


Figure III.3. Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

❖ Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. D'après Feng [Ning-chuan et al., \(2010\)](#) les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface. Pour cette étude, les images ont été prises par un microscope ESEM Quanta 200 (FEI) équipé avec une platine à effet Peltier motorisée (-5°C à $+55^{\circ}\text{C}$), une caméra infrarouge, un micro – injecteur et un micro – manipulateur. La résolution des images peut aller jusqu'à 3584×3094 pixels (16 bits). L'image obtenue donne une vision topographique de la surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

Une tension d'accélération de 10 kV a été utilisée de façon à éviter la dégradation de l'échantillon qui aurait lieu si la vitesse d'impact des électrons incidents sur l'objet était trop grande. La **figure III.4** donne une représentation schématique de l'optique en microscopie MEB.

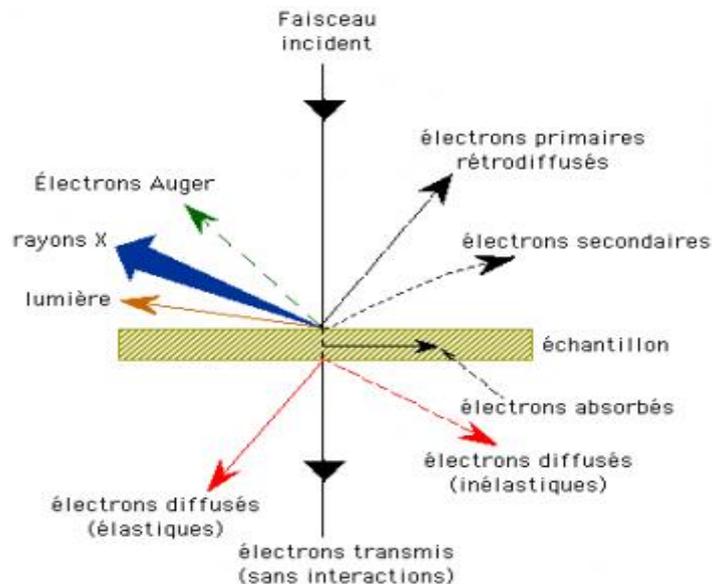


Figure III.4. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

❖ Mesure de la surface spécifique (BET)

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Les surfaces des solides propres adsorbent les molécules de gaz environnantes. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) constitue un modèle mathématique du processus d'adsorption ces gaz. Cette adsorption physique d'un gaz sur toute la surface exposée d'une matière, avec le remplissage de ses pores, est appelée physisorption. Ce phénomène permet de mesurer la surface totale et d'analyser la taille des pores dans les matières nanoporeuses, microporeuses et mésoporeuses comme le montre la **figure III.5** La surface spécifique d'une poudre de tiges est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression, à la température d'ébullition de l'azote liquide et à pression atmosphérique normale. Le procédé de mesure par physisorption implique le refroidissement de la surface de la poudre mesurée, en utilisant de l'azote pour adhérer à la surface (adsorption), puis le réchauffement de la surface (désorption).

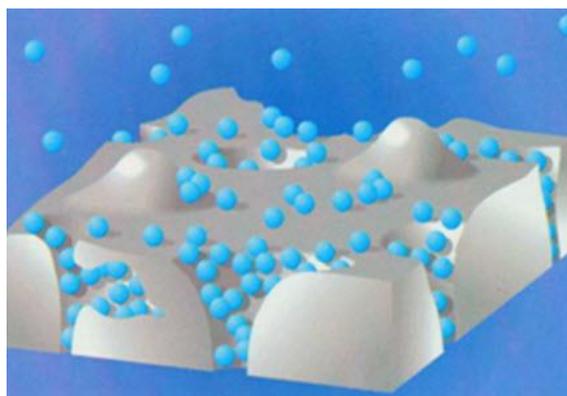


Figure III.5. Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.

La mesure BET a été réalisée à l'aide d'un appareillage de type ThermoQuest Sorptomatic 1990. La surface spécifique a été évaluée à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N_2 .

III.2. Préparation des solutions et appareils de mesure de Cu(II) et Cr(VI)

Pour cette étude, il a été utilisé des solutions métalliques de chrome hexavalent et de cuivre. Ces solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque produit dans de l'eau bidistillée. Pour les essais d'influence de pH sur l'adsorption de ces métaux, le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique et la soude à 1 molaire. Les solutions de chrome hexavalent ont été préparées à partir de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$). Alors que celles du cuivre à partir de l'acétate monohydrate $((CH_3COO)_2CuH_2O)$ (Prolabo $\geq 99,9\%$). L'étalonnage et la mesure du Cr(VI) ont été réalisés en spectrophotométrie UV-Visible à 540 nm après complexation avec la 1,5 diphenylcarbazine en milieu acide sur un appareil JENWAY 7315 Spectrophotomètre. La mesure du cuivre a été réalisée en absorption atomique sur un appareil SHIMADZU AA-6200. Dans la partie électrode à pâte de carbone, l'As(III) a été mesuré par ICP-AES (JobinYvon-Horiba, Ultima).

III.3. Essais d'adsorption sur les tiges de palmier

Pour l'étude de l'adsorption métallique du chrome, cuivre sur les tiges de palmiers, il a été testé deux modes d'adsorption, en batch classique et sur électrode pâteuse en carbone modifiée en tiges de palmiers. Cet apport électrochimique de l'électrode a été initié pour mettre en évidence l'efficacité, la rapidité la faisabilité de cette technique comparée à celle d'adsorption en batch classique.

III.3.1. Essais d'adsorption en batch sur les tiges de palmier

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en système batch dans des béchers de 100 mL. Dans chaque bécher une masse optimisée d'adsorbant a été soigneusement mélangée avec 50mL de la solution de Cu(II) ou Cr(VI). Les effets de pH, de la dose d'adsorbant, la force ionique, la température et la concentration initiale du métal ont été testés. Le maintien de la température a nécessité un bain-marie (memmert WNB 7-45). Après agitation de la série d'essais à température constante qui est donnée par l'eau d'un bain marie, les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin la concentration résiduelle du métal cuivre ou chrome hexavalent.

Le taux d'élimination et la quantité adsorbée du métal sur les tiges de palmiers, ont été calculés selon les équations suivantes :

$$Q_{ads} \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad \text{(III.3)}$$

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

Ou C_0 et C_{eq} sont la concentration initiale et celle à l'équilibre du métal dans la solution aqueuse respectivement (ppm).

m : masse du sorbant (g).

V : volume de la solution (L).

III.3.2. Essais d'adsorption sur les électrodes à pâte de carbone modifiée par les tiges de palmiers et les silices fonctionnalisées

III.3.2.1. Préparation des électrodes

Les électrodes à pâte de carbone modifiées ont été préparées en pesant 10 mg de tiges de palmiers ou de silice fonctionnalisée (A300-5Ph8HQ), avec 50 mg de graphite qui assure la conduction du courant électrique. Le mélange tiges/graphite ou silice/graphite est trituré au mortier pendant 15 min jusqu'à homogénéisation. On ajoute 40 mg de paraffine au mélange et on le chauffe à 60°C (température de fusion de la paraffine). Le mélange pâteux obtenu est introduit dans des embouts en plastique. Le contact électrique avec la pâte a été établi par l'intermédiaire d'une tige de cuivre mince traversant le support en Téflon. Un polissage de l'électrode a été réalisé par du papier ordinaire pour rendre douce la surface basale de l'électrode. Pour éliminer la paraffine diffusée à la surface de l'électrode, et diminuer son hydrophobie, on effectue en fin un traitement de 5min dans l'éthanol.

III.3.2.2. Principe du dosage sur les électrodes à pâte de carbone modifiée par les tiges de palmiers et les silices fonctionnalisées

Dans le cadre de cette étude, des électrodes ont été préparées à base de tiges de palmiers, afin d'être comparées à des électrodes avec des silices greffées par 5-phénylazo-8-hydroxyquinoline préparées précédemment au laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement à Nancy (France) pour la détection voltampérométrique du cuivre. La **figure III.6** montre une représentation schématique d'électrode à pâte de carbone modifiée.

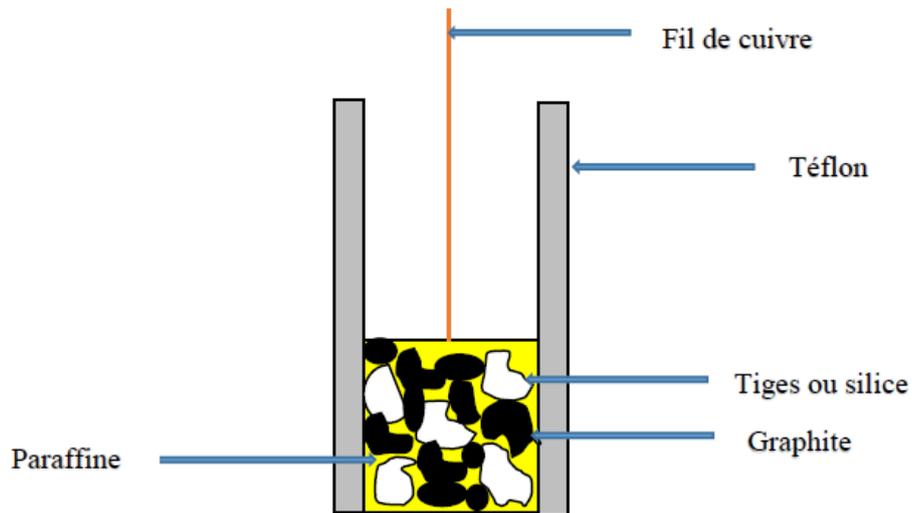


Figure III.6. Schéma représentatif d'électrode à pâte de carbone modifiée.

En comparaison avec les électrodes ordinaires, l'utilisation des électrodes modifiées permet d'améliorer la détection d'espèces métalliques. Cela est dû à l'introduction d'une première étape qui consiste à une préconcentration de l'analyte à l'interface de l'électrode avant sa détection électrochimique par voltampérométrie. C'est le principe d'accumulation- détection qui se passe en trois étapes :

1^{ère} étape : l'électrode, en circuit ouvert, est plongée dans un milieu d'accumulation contenant Cu^{2+} , durant un temps déterminé, sous une agitation constante. S'il existe une interaction entre le cuivre et les grains des tiges ou silice, le cuivre(II) en solution aqueuse va se fixer à la surface des grains. L'agitation régulière de la solution permet un apport constant de $\text{Cu}(\text{II})$ au niveau de la surface de l'électrode. On parle d'une étape d'accumulation comme le montre la **figure III.7**.

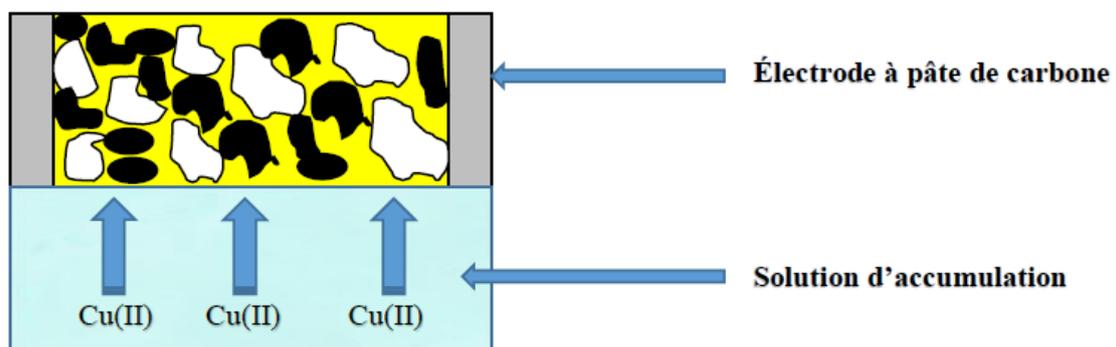


Figure III.7. Étape d'accumulation des ions de Cu^{2+} à l'interface de l'électrode.

2^{ème} étape : l'électrode est rincée dans de l'eau distillée de manière à ne conserver à la surface de l'électrode, que le cuivre chimiquement fixé, et éliminer les éventuelles gouttes de solution de cuivre(II) restées au contact avec l'électrode.

3^{ème} étape : l'électrode est plongée dans un milieu désorbant (dans notre cas : l'acide nitrique HNO_3 0,5M). L'acide nitrique assure un milieu conducteur et sert aussi comme électrolyte support. Le Cu(II) est alors désorbé des particules. Parallèlement, l'application d'un potentiel réducteur 0,5V durant un certain temps, permet la réduction du cuivre en Cu(0) à la surface de l'électrode et permet aussi d'éviter la perte de cuivre par diffusion. Dans un second temps, le cuivre précédemment réduit est détecté par redissolution anodique en appliquant un balayage de potentiel de -0,5V à +0,8V en voltampérométrie «ondes carrées». On obtient alors un voltampérogramme qui met en évidence un pic proche de 0V traduisant l'oxydation du cuivre.

Les processus intervenant à l'interface électrode/solution lors de l'étape de désorption et d'électrolyse ainsi que l'étape de la redissolution anodique sont schématisés dans les **figures III.8** et **III.9** respectivement.



Figure III.8. Processus intervenant à l'interface électrode/ solution lors de la désorption et l'électrolyse de Cu(II) .

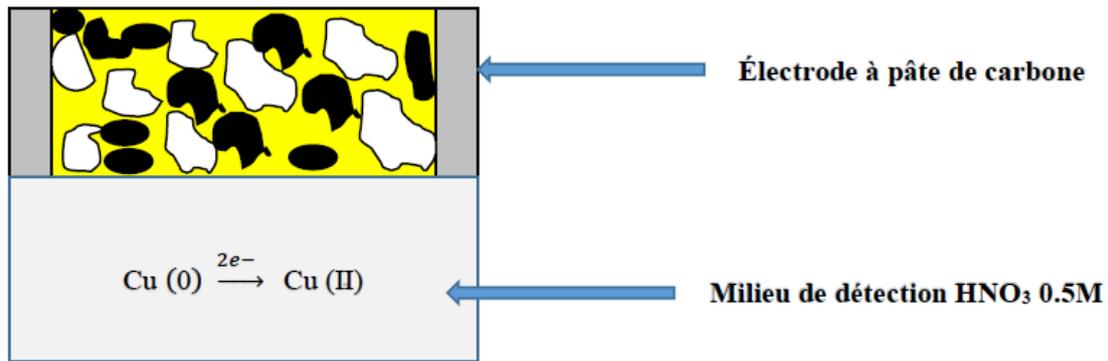


Figure III.9. Etape de la redissolution anodique.

La technique électrochimique d'analyse voltampérométrique utilisée dans cette partie adsorption sur électrode, a nécessité un montage à trois électrodes relié à un potentiostat. Les électrodes sont :

- 1- Electrode de référence Ag/AgCl permet d'imposer ou de mesurer le potentiel de l'électrode de travail.
- 2- La contre électrode de platine permet d'assurer la circulation du courant électrique.
- 3- L'électrode du travail : électrodes à pâte de carbone (CPE).

La **figure III.10** schématise le montage expérimental utilisé au cours des essais d'adsorption/désorption sur électrode.

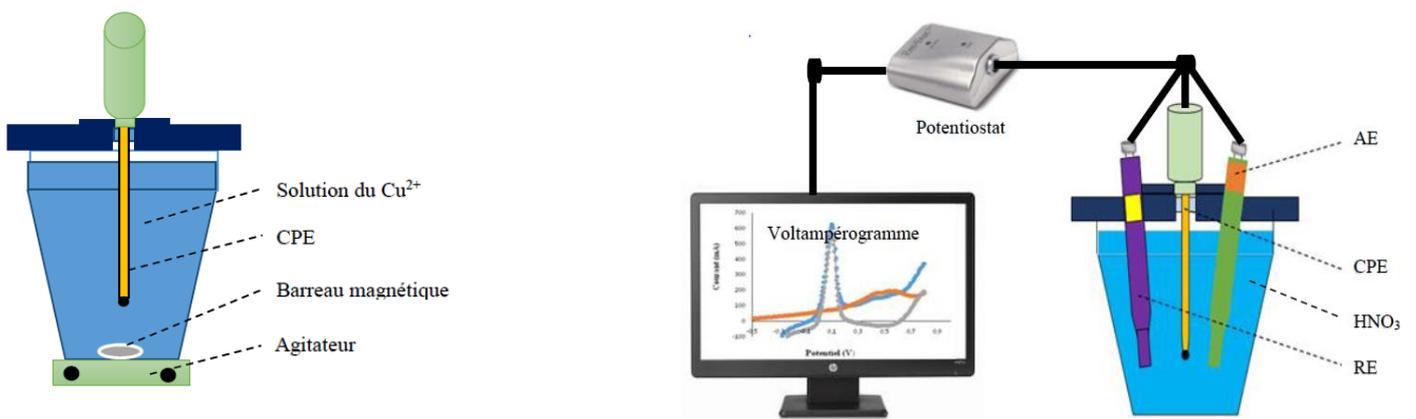


Figure III.10. Montage expérimental.

Chapitre IV.

Résultats et Discussion

Chapitre IV. Résultats et Discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés comme suit : tout d'abord une caractérisation nécessaire des tiges de palmiers à savoir la surface BET, les oxydes de surface, MEB etc. Les résultats vont permettre de mieux appréhender l'adsorption des métaux étudiés sur les tiges de palmiers. Dans ce contexte, deux séries d'adsorption sont réalisées, la première sur l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) sur les tiges de palmiers brutes sans prétraitement préalable. Les résultats de capacités d'adsorption des métaux toxiques sont discutés et comparés à d'autres matériaux. La modélisation et justification des résultats sont réalisées à partir des modèles de Langmuir et Freundlich. L'aspect thermodynamique de l'adsorption est observé et discuté. Dans un objectif de comparaison de l'adsorption métallique sur les tiges de palmiers mais sur électrode à pâte de carbone modifiée une seconde série d'essais est présentée.

IV.2. Caractérisation des tiges de palmiers

Les différents paramètres engagés dans la caractérisation des tiges de palmiers étaient nécessaires pour mieux appréhender et discuter les résultats des essais d'adsorption. L'ensemble des résultats de mesures des paramètres les plus pertinents dans la caractérisation d'un matériau lignocellulosique sont représentés dans le **tableau IV.1**. Comme on peut constater sur ce tableau, les TP_{AL} ont un pH plus tôt acide, des taux d'humidité et de cendre caractéristiques d'un matériau ligno-cellulosique. La composition chimique montre que l'oxygène, le carbone et l'hydrogène sont les éléments majoritaires. Nous observons aussi que les TP_{AL} contiennent seulement 0,2% d'azote ; ceci est cohérent avec le fait que les constituants principaux des TP_{AL} sont la cellulose et la lignine. Une observation similaire a été trouvée par [Ying-Shuian Shen et al., \(2012\)](#) dans les fibres de coco. La présence de monomère de polysaccharides montre une prédominance de glucose suivi du l'xylose. [Nunes et al. \(1999\)](#) ont rapporté un taux similaire de monomère des polysaccharides pour les écorces de pin maritime. La nature lignocellulosique des TP_{AL} est bien spécifiée par la présence de 14,87% de cellulose et 20,78% de lignine. La teneur faible en métaux lourds prédit l'emploi possible de ces tiges comme support filtrant ou autres. L'acidité totale de la surface du matériau est représentée par les oxydes de surface qui sont de 3,2 meq / g, avec un maximum de groupes lactones (2,1 meq / g) et des traces de groupes carboxyles (0,01 meq / g) et de phénol (0,4 meq / g). Cette acidité de la surface des TP_{AL} est bien corrélée avec l'eau acide extraite de la matière ou pH qui est de 6,02 ainsi que le

taux important d'oxygène trouvé dans le matériau. Ces résultats montrent que la surface des TP_{AL} est bien tapissée par des oxydes qui donnent bien une activité de la surface, rendue polaire pour d'éventuelles attractions ou adsorption métalliques ou organométalliques. Hazourli *et al.*, 1994 ont confirmé la forte relation entre l'acidité de surface et le taux d'oxygène de la structure de la matière ainsi que la relation entre la capacité d'adsorption et la présence d'oxydes de surface sur un matériau. D'autre part, les résultats montrent une faible surface spécifique et faible volume poreux trouvés : 5,9 m² .g⁻¹ et 0,07 cm³ .g⁻¹ respectivement, confortent l'idée que l'adsorption sur TP_{AL} serait liée et expliquée plus tôt en rapport avec les oxydes de surface.

Tableau. IV.1. Principales caractéristiques physico-chimiques des TP_{AL}.

Elements:	N	C	H	O	S	Ca	Mg	Al	Fe	Na	K	
(%)	0,25	42,31	6,44	46,6	0,98	0,16	1,20	0,25	0,05	0,38	0,57	
Monosaccharides :	Glucose	Mannose	Xylose	Rhamnose	Galactose	Arabinose						
(%)	26,68	1,35	12,68	0,43	1,33	0,34						
Fonctions acide (meqg):	Total : 3,2		Carboxyle : 0,01		Phénol : 0,4	Lactone : 2,1						
Cellulose- Lignine (%):	Cellulose: 14,87				Lignine: 20,78							
Propriétés de texture :	Surface spécifique : 5,9 m ² /g					Volume poreux : 0,07 cm ³ /g						
Métaux lourds :	Cd	Zn	Cu	Fe	Ni	Pb						
(ppm)	0,04	3,35	1,18	7,74	7,63	0,04						
Paramètres	Humidité à 105°C (%) : 4			pH : 6,09		Conductivité (μS.cm ⁻¹) : 809						
	Taux de cendre (%) : 2,12											

VI.2.1. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique réalisée à partir du cumul de masse de grains de TP_{AL} en fonction de leurs tailles montre, que ce support est de granulométrie variée (étalée) car CU>2. D'autre part ce même matériau est perméable car le coefficient perméabilité ou coefficient de HAZEN (K) qui le représente est compris entre 0,1<K<0,5 ; ce qui donne au TP_{AL} une aptitude à l'adsorption ou filtration de polluants. Les valeurs des coefficients CU et K sont obtenus à partir des équations (IV.1 et IV.2) successivement. Les valeurs de tailles effectives TE_{60%} et TE_{10%} sont extrapolées de la courbe granulométrique (**figure IV.1**).

$$CU = \frac{TE_{60\%}}{TE_{10\%}} \quad (IV.1)$$

$$K = 10^4 \times d_{10}^2 \quad (IV.2)$$

TE : taille effective en μm , d : diamètre effective à 10% en mm

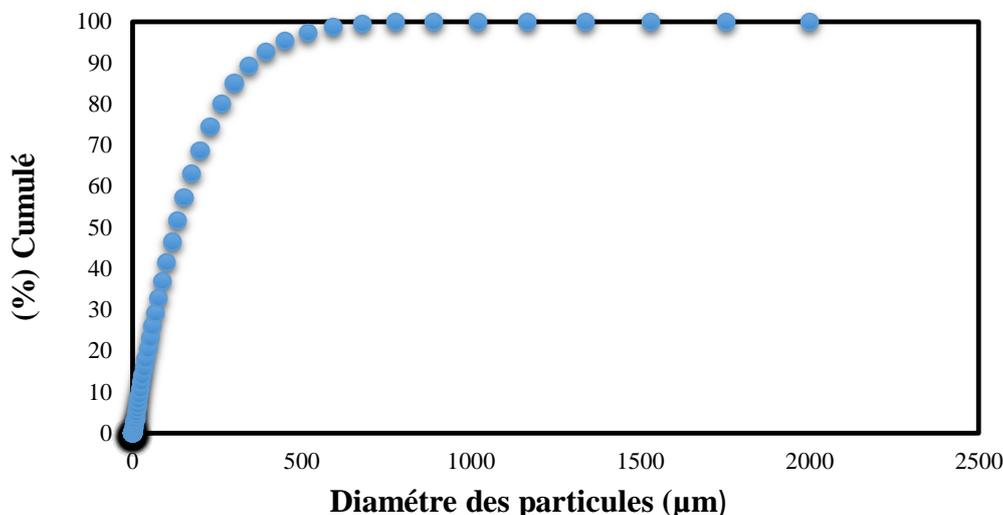


Figure IV.1. Courbe granulométrique des TP_{AL}

IV.2.2. Surface spécifique (BET)

La **figure IV.2** présente l'isotherme d'adsorption-désorption de gaz N₂ sur les TP_{AL}. Cette isotherme s'apparente à une isotherme de type III, ce qui laisse supposer des interactions relativement fortes adsorbat-adsorbant entre un échantillon macroporeux (ou non poreux) et le gaz adsorbé. Comme discuté déjà, les faibles surface spécifique 5,9 m².g⁻¹ et volume poreux 0,07 m³.mm⁻¹ consolident l'idée que l'adsorption s'effectuerait plus tôt sur les oxydes de surface tapissant les TP_{AL}.

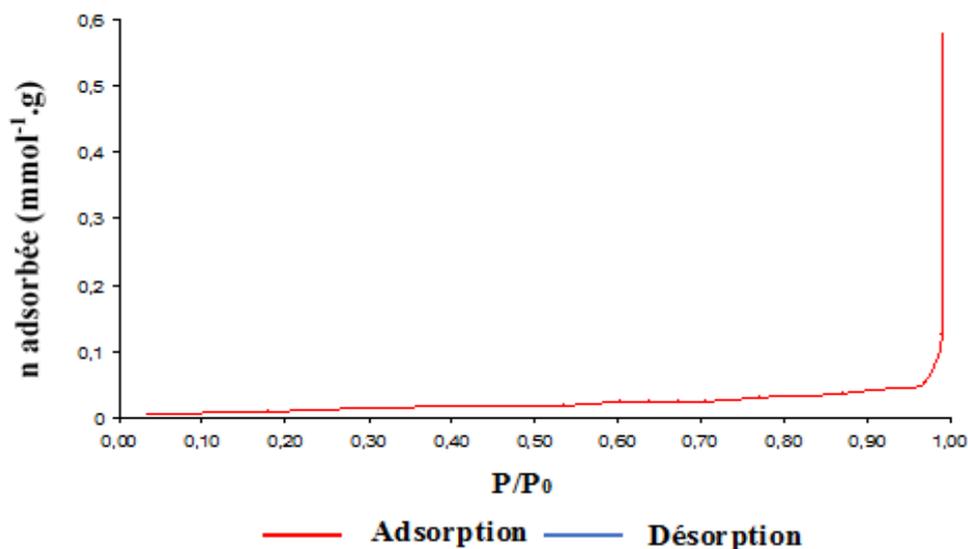


Figure IV.2. Isothermes d'adsorption-désorption des TP_{AL}.

IV.2.3. Analyse MEB

La **figure IV.3** illustre la micrographie des TP_{AL} obtenue par MEB à l'échelle 50 μm . D'après cette figure nous remarquons que les tiges ont une surface irrégulière et une porosité hétérogène. Cette structure quasi-spongieuse du matériau, facilite la fixation de différents polluants. Cet aspect morphologique est dû aux fibres se trouvant dans ce type de matériau ligno-cellulosique.

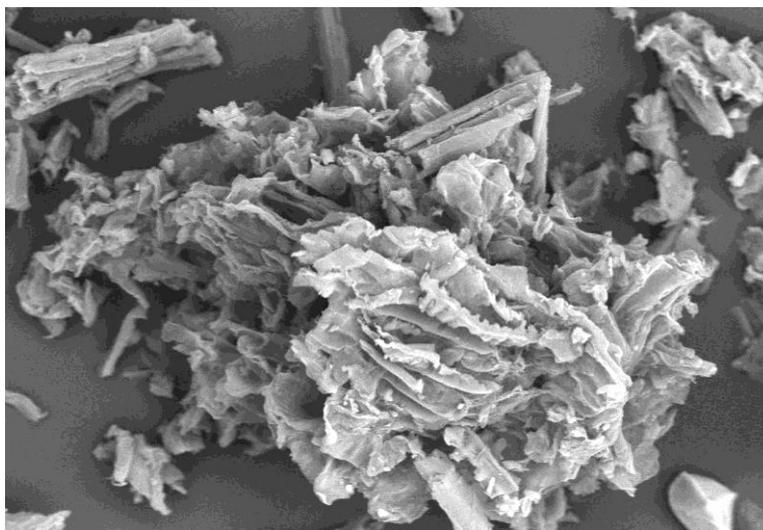


Figure IV.3. Micrographie MEB des TP_{AL}.

VI.2.4. Analyse DRX

La **figure IV.4** représente le diffractogramme des TP_{AL} qui par son intensité du pic à 15°, donne une structure amorphe du matériau. D'autre part la large bande à environ 22 ° justifie certaines phases cristallines dans le matériau. En effet les matériaux lignocellulosiques présentent des défauts de structures offrant la possibilité d'obtenir des monocristaux appelés whiskers, par l'hydrolyse des microfibrilles **figure IV.5**. Tout de même les whiskers gardent le même diamètre des microfibrilles de départ avec une longueur moindre. L'arrangement cristallin des chaînes individuelles au niveau de la microfibrille détermine la cristallinité, il existe des zones ordonnées dites zones cristallines et des zones non ordonnées (dislocation, torsions et contraintes ...) dites zones amorphes le long de la microfibrille (Klemm *et al.*, 1998).

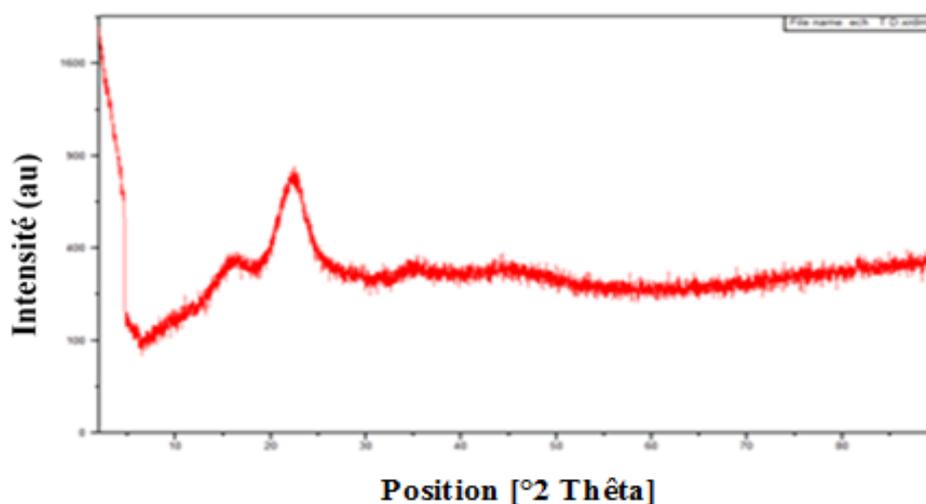


Figure IV.4. Spectre DRX des TP_{AL}.

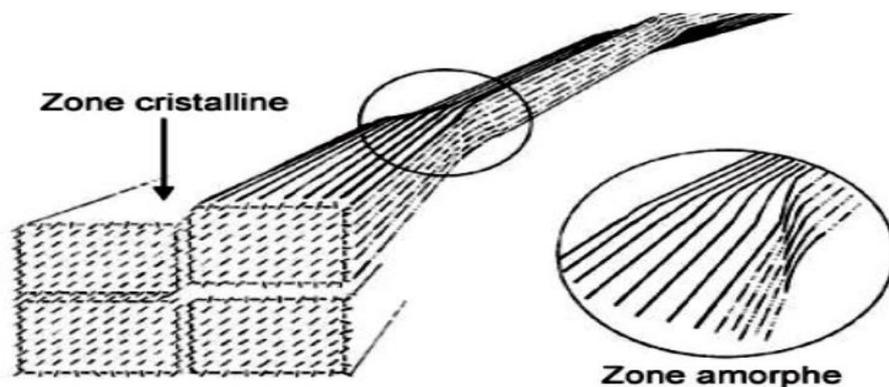


Figure IV.5. Représentation schématique des zones cristalline et amorphe d'une microfibrille.

IV.2.5. Spectroscopie Infrarouge IR

Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) des TP_{AL} est présenté dans la **figureIV.6**. Le **tableau IV.2** présente les principales bandes IR correspondantes aux vibrations des différents groupements. Le spectre présente une large bande dans la région de 3000-3500cm⁻¹ qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH). La bande à 2910 cm⁻¹ caractérise généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques (vibration d'élongation de la cellulose et hémicellulose). La bande apparaissant sur le spectre des TP_{AL} à 1728 cm⁻¹ a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate (COO⁻), cétones, aldéhydes ou lactones. Le pic à 1050 cm⁻¹ est dû aux vibrations de valence C-O/ C-C. ce spectre confirme davantage avec l'analyse chimique des oxydes de surface, l'état de surface fonctionnalisé du matériau étudié.

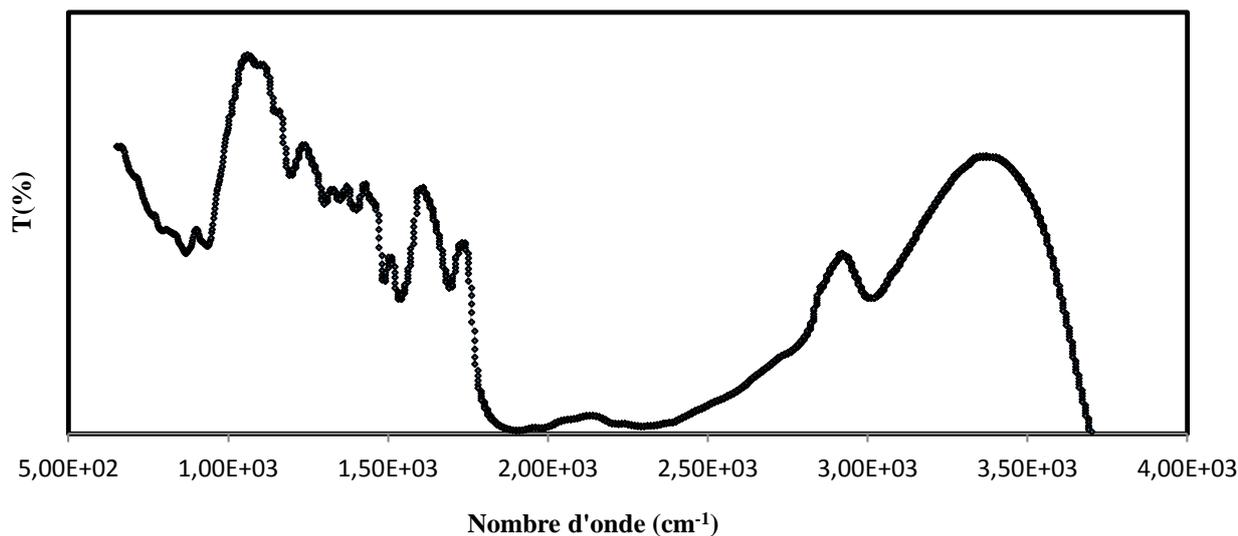


Figure IV.6. Spectre IRTF des TP_{AL}.

Tableau IV.2. Attributions des bandes IR existants dans les tiges de palmiers

Fréquence cm^{-1}	Attribution possible
3000-3500	Elongation OH ou NH
2910	Elongation C-H aliphatique
1728	C=O (vibrations d'élongation des groupements acide carboxylique)
1600	Eau adsorbée dans la cellulose cristalline
1050	C-O / C-C (vibrations de valence)

Le faible pic à 1600 cm^{-1} peut être attribué à l'eau adsorbée dans la cellulose cristalline. La bande de 1220 cm^{-1} représente l'élongation de C-O. Les résultats obtenus du spectre IRFT confirment davantage avec l'analyse des oxydes de surface, l'état fonctionnalisé et polaire du matériau étudié. Beaucoup de résultats semblables ont été observés mais sur d'autres matériaux ligno-cellulosiques (Jamil et al., 2008, Khormaei et al., 2007).

IV.3. Résultats des essais d'adsorption sur les TP_{AL}

Dans cette partie expérimentale, il nous avons visé l'optimisation de l'adsorption de deux métaux polluants à savoir le Cr (VI) et le Cu (II) sur les TP_{AL}, choisi comme matériau de base brute, sans prétraitement préalable. Il est à noter que les essais d'adsorption sont considérés séparément sans compétition dans le but de mieux cerner l'adsorption et ses mécanismes pour chacun des métaux. Pour l'optimisation, plusieurs conditions opératoires sont appliquées mettant en cause à chaque fois et séparément les paramètres physico-chimiques : masse du matériau, pH, température etc. Les objectifs finaux sont de mettre en évidence la capacité d'adsorption ultime, la rapidité, la rentabilité et l'efficacité de l'emploi du matériau à l'état brut. Des modélisations d'adsorption et thermodynamiques sont réalisées aussi.

IV.3.1. Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant (TP_{AL}) sur l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) à une concentration initiale 15 ppm a été étudié. Les masses de TP_{AL} utilisées entre 0,05 à 3 g ont données des taux de réduction métallique présentés dans la **figure IV.7**.

- Pour le Cr(VI), on peut observer que l'adsorption augmente proportionnellement avec la masse de TP_{AL}. En effet entre 0 et 1,5g, le taux de réduction du Cr(VI) augmente jusqu'à une valeur optimale avoisinant les 96 % à 1,5 g. Au-delà de cette masse, un palier est obtenu avec une adsorption qui continue mais non significative, pouvant atteindre les 99 % pour une masse de 3 g de TP_{AL}. L'adsorption rapide dans la partie 0,5 à 1,5 g de TP_{AL} est due à la disponibilité suffisante de site actif sur la surface de l'adsorbant qui facilite la fixation des ions Cr(VI). Au niveau du palier d'adsorption, les sites actifs sur TP_{AL} deviennent rares, mais les fixations du Cr(VI) restent possibles mais lentes.
- Pour l'adsorption du Cu(II), on observe la même allure de saturation que pour le Cr(VI) à savoir une rapide adsorption de Cu(II) jusqu'à 0,05 g de TP_{AL} pour un taux d'efficacité avoisinant les 85 %. Ce taux est conservé au-delà de la masse optimale à 0,05 g. Comme pour le Cr(VI), les sites de surface des TP_{AL} seraient responsables en grande partie dans l'adsorption.

Dans le but d'optimiser des conditions opératoires, la masse de TP_{AL} est choisie à 2 g et la concentration des métaux à 15 ppm que ce soit pour le Cr(VI) ou Cu(II) et ce pour tous les autres paramètres d'influence : pH, température et force ionique.

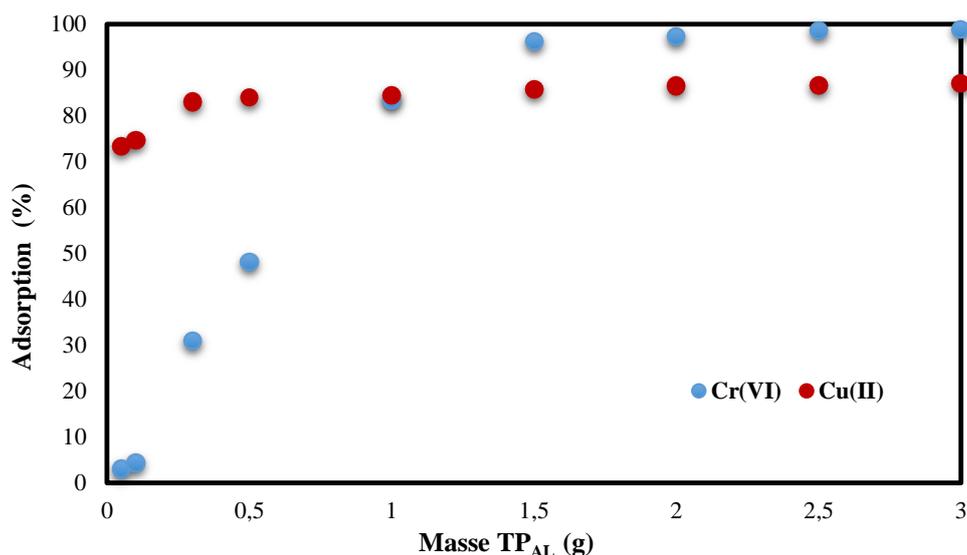


Figure IV.7. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II).

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^\circ$; Temps de contact : 24h ; [Cr(VI), Cu(II)]= 15ppm ; pH= 4 pour le Cr(VI) et 6 pour le Cu(II).

IV.2.2. Effet du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption des métaux, car il influe directement sur la charge de la surface des adsorbants et la nature des espèces ioniques des adsorbats. De fait l'adsorption ou capacité d'adsorption, évolue certainement avec le pH. Les résultats d'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) sur TP_{AL} en fonction de la variation du pH sont illustrés dans la **figure IV.8**.

- Pour le Cr(VI), il est constaté qu'un pH très acide, favorise l'adsorption alors que des pH basiques la diminuent. Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide les groupements fonctionnels tapissant la surface des TP_{AL} (groupements carboxyles, lactones, phénols) subissent une protonation forte qui donne au matériau une charge positive globale. Selon le pH ou domaine de pH, on peut retrouver différentes formes ioniques de Cr (VI). Par exemple à pH compris entre 1 et 6, les formes de Cr(VI) dominantes sont : HCrO_4^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui ont un caractère anionique alors que pour un $\text{pH} > 6$, on retrouve plutôt l'espèce CrO_4^{2-} (Batista *et al.*, 2009). À $\text{pH} < 1$, la forme dominante est H_2CrO_4 . A pH basique, l'adsorption diminue par l'effet d'ions hydroxyle (OH^-) qui peuvent adsorber sur la surface des TP_{AL} diminuant ainsi le nombre de sites accessibles au Cr(VI). La surface devient de moins en moins protonée entraînant une répulsion entre les espèces anioniques de Cr(VI) et la surface de TP_{AL}.

La même tendance de l'effet du pH a été rapportée pour d'autres matériaux (Araújo et al, 2013., Taha et al, 2012., Shi et al, 2011). Pour le mécanisme de biosorption des ions Cr(VI), quatre modèles ont été suggérés (Bidyut and Chris, 2010; Cerqueira et al., 2012) : Adsorption anionique du Cr(VI), adsorption couplée à la réduction, adsorption anionique et cationique, réduction et adsorption anionique. Tous ces modèles dépendent du pH de la solution. Le premier modèle (adsorption anionique) est basé sur l'adsorption des anions (chromate et dichromate) sur la surface de biosorbant chargée positivement (pH acide). Cette suggestion est en accord avec les résultats obtenus aux pH acides et basiques des solutions aqueuses de Cr(VI). Le second mécanisme pouvant prendre place sur la surface des TP_{AL} pour adsorber le Cr (VI) de la solution est la réduction d'adsorption-couplé. Selon ce mécanisme le Cr(VI) est complètement réduit en Cr (III) en milieu acide par les groupements fonctionnels à la surface du biosorbant. Selon l'origine et les caractéristiques de ce biosorbant une partie de Cr(III) sera adsorbée à la surface et une autre libérée en solution. Cette suggestion peut être acceptée dans notre cas de l'adsorption de Cr(VI) en milieu acide. Le troisième mécanisme est presque similaire au second, sauf que, seulement une partie de Cr(VI) est réduite. Le chrome trivalent obtenu (cationique) et le reste du chrome hexavalent (anionique) sont adsorbés à la surface biomatériaux. Dans ce cas, le pH de la solution affecte à la fois l'adsorption et la réduction des espèces de chrome. Le quatrième mécanisme proposé est basé sur la réduction du Cr(VI) en Cr(III) par le biosorbant tel que le Cr(VI) est adsorbé tandis que le Cr(III) reste en solution. La désorption du Cr(III) de la surface du biosorbant est due à la répulsion entre le Cr(III) et la charge de surface positive, protonée en milieu acide.

- Les résultats obtenus pour le cuivre **figure IV.8** montrent que le taux d'adsorption de Cu(II) est maximum à pH= 2. Au-delà de pH=7, l'adsorption du Cu(II) n'a pas été étudiée en raison de sa précipitation. En effet dans la gamme de pH 6,0 - 9,0, l'hydroxyde de cuivre insoluble Cu(OH)₂(s) commence à précipiter dans la solution, ce qui rend l'étude du phénomène d'adsorption difficile. Par conséquent, dans ce domaine de pH, l'adsorption et la précipitation seraient les deux mécanismes responsables de l'adsorption du cuivre (II) en solutions. Les résultats de l'effet de pH acide sur l'adsorption de cuivre peuvent être expliqués par le fait qu'à de valeurs du pH initial extrêmes <2, la surface de l'adsorbant serait suffisamment protonée (apport important H₃O⁺) ce qui diminuerait l'interaction du cuivre avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. L'adsorption du Cu(II) est donc minimale et l'adsorption des H₃O⁺ serait préférentielle.

L'adsorption préférentielle et la mobilité des H_3O^+ ont été citées par certains auteurs (Perez-Marín *et al.*, 2007). Un pH initial de la solution de Cu(II) compris entre 2 et 6 favorise l'adsorption. Les résultats obtenus sont intéressants, puisque les taux de réduction de Cu(II) avoisinent les 90 %. Des travaux sur l'adsorption du Cu mais sur d'autres matériaux, ont confirmé qu'à pH compris entre 3-6, la réduction de ce métal est optimale (Ning-chuan et Xue-yi1., 2012 ; Baskaralingam *et al.*, 2006). Au point de vu de spéciation du cuivre en fonction de pH, plusieurs auteurs (Ozer A., Ozer D., 2004, Elliot et Huang., 1981), ont rapporté qu'à pH compris entre 2-5, les espèces dominantes sont Cu^{2+} et $CuOH^+$. La forme insoluble ou $Cu(OH)_2$ est obtenue à pH de 6,3.

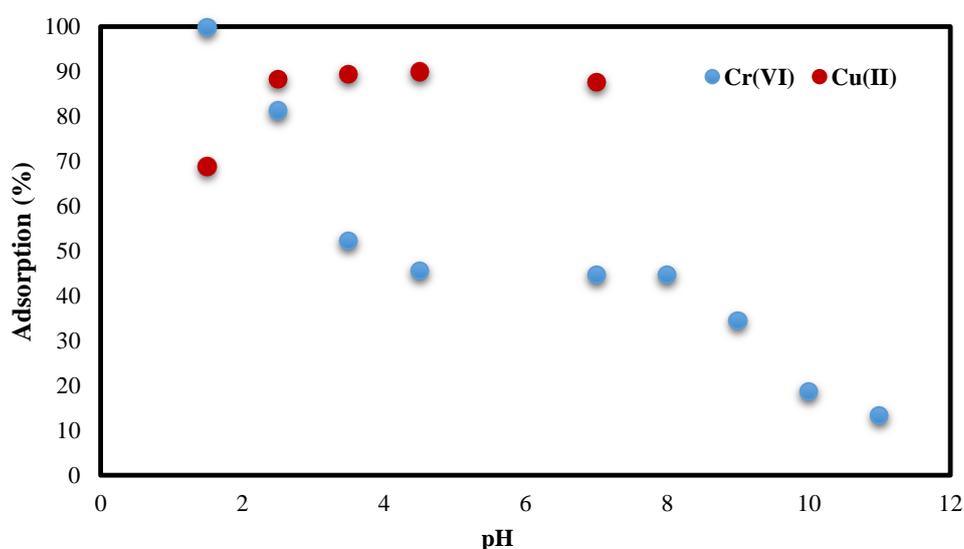


Figure IV.8. Effet de pH sur l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II).

Conditions opératoires : $t=20C^{\circ}$; Temps de contact : 3h ; $[Cr(VI), Cu(II)]= 15ppm$; masse = 2g.

IV.2.3. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

Il est connu que la concentration du polluant est un paramètre très influant sur l'adsorption, elle peut limiter l'efficacité de décontamination. Les résultats des essais d'adsorption du Cr(VI) et du Cu(II) pour des concentrations initiales de 5,10, 15, 30 et 50 ppm pour des temps de contact allant de 5 min à 3 h montrent (**figures VI.9** pour Cr(VI) et **figure VI.10** pour le Cu(II)) que la capacité d'adsorption augmente de 0,1 à 0.6 mg/g pour le Cr(VI), et de 0,1 à 1,2 mg/g pour le Cu(II). La disponibilité de sites d'adsorption que ce soit pour le Cr(VI) ou le Cu(II), fait que l'adsorption est proportionnelle à la concentration dans l'intervalle de concentration étudié.

Le même phénomène a été observé pour d'autres matériaux (Ucun *et al.*, 2002 ,Park *et al.*, 2006 ,Gupta *et al.*, 2013). Pour le temps de contact ou le temps d'équilibre du Cr (VI) et le Cu (II) avec TP_{AL}, dans les conditions expérimentales étudiées, il a été considéré comme 180 min. Cependant, 120 min était acceptable pour le Cr (VI) et 20 min pour le Cu(II). Habituellement, le temps de contact est choisi à la saturation du matériau ou au-dessus, car ce temps correspond à un pseudo-équilibre, sous certaines conditions et en utilisant les charbons actifs, ce temps est plus long et peut atteindre 72h (Hazourli *et al.*, 1996). Toutes les courbes ont comme pour l'effet de la masse, les mêmes allures, une phase exponentielle de saturation des TP_{AL} par le métal, suivie d'une phase constante. Les mêmes explications de l'adsorption pourront être portées dans ce cas d'effet de concentration. En effet dans la pratique, l'adsorption pourrait être suivie en variant la masse de l'adsorbant et garder constante la concentration du métal ou bien il est possible aussi de varier la concentration et garder constante la masse de l'adsorbant.

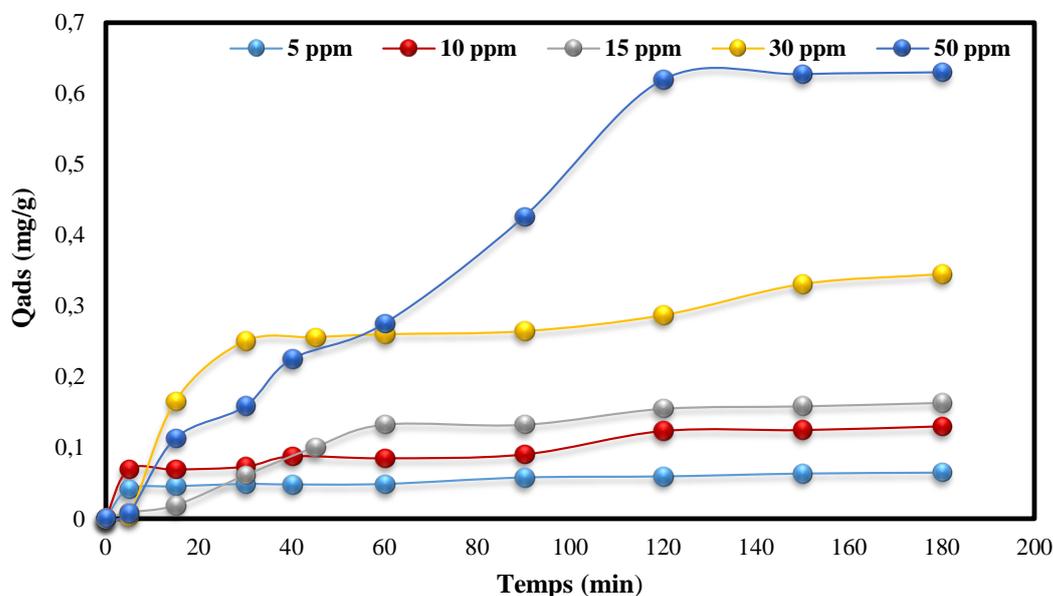


Figure IV.9. Effet de la concentration initiale du Cr(VI).

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^{\circ}$; Temps de contact : 3h ; pH= 4 ; masse= 2g.

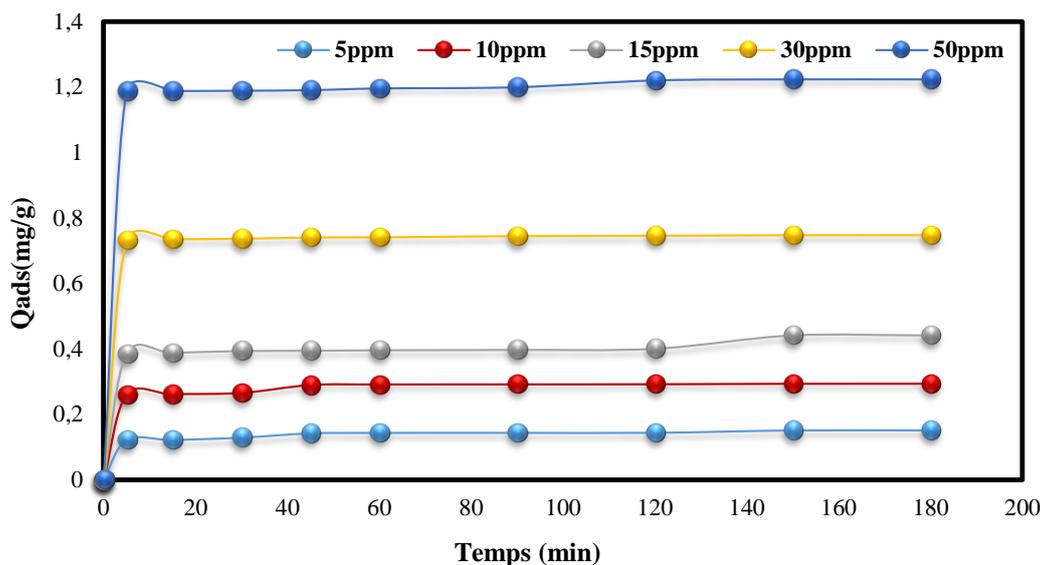


Figure IV.9. Effet de la concentration initiale du Cu(II).

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^{\circ}$; Temps de contact : 3h ; pH= 6 ; masse= 2g.

Par contre pour le taux de rétention illustré dans la **figure IV.11** montre qu'après une augmentation entre les concentrations 5 et 15 ppm, il subit une diminution à partir de la concentration 30 ppm. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions métalliques peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité des ions Cr(VI) et Cu(II) adsorbée par unité de masse d'adsorbant, Q_e , est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un taux faible (Zhu Bo *et al.*, 2008).

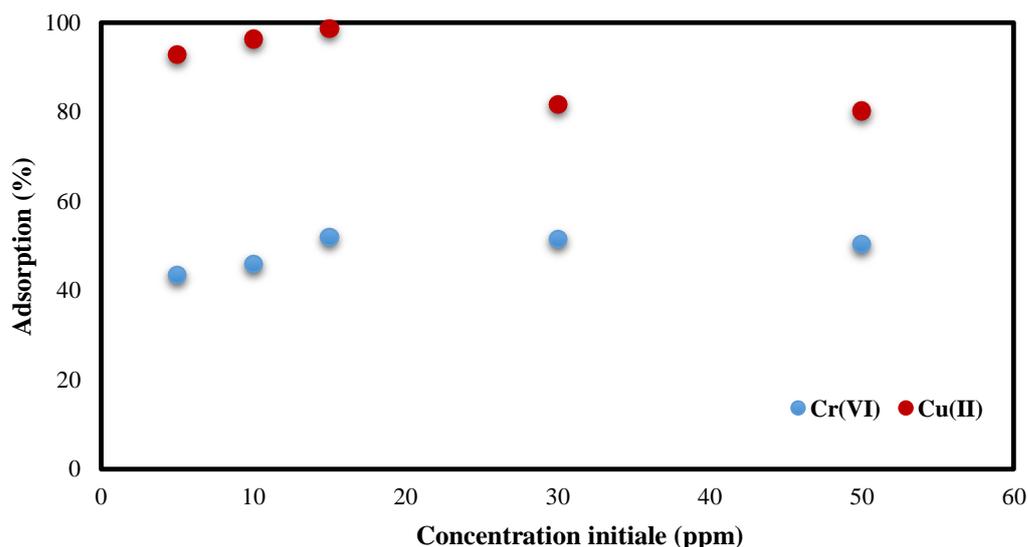


Figure IV.10. Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du Chrome hexavalent du Cuivre.

Conditions opératoires : $t=20^{\circ}\text{C}$; Temps de contact : 3h ; $\text{pH}=\text{pH}=4$ Cr(VI)-6 Cu(II) ; masse= 2g

IV.2.4. Effet de la température

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) sur TP est illustrée sur la **figure IV.12**.

- On peut observer que pour le Cr(VI) il y a une nette amélioration du taux d'adsorption avec l'augmentation de la température. La hausse de taux d'adsorption de 43 à 98% lorsque la température augmente de 20 à 50 ° C après 3 h. Le résultat obtenu laisse penser que l'adsorption du Cr (VI) par les TP_{AL} semble être un phénomène endothermique. Cela est expliqué par la progression de la mobilité des ions Cr (VI) dans la solution qui conduit à une adsorption rapide sur les sites actifs des TP_{AL}. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs tels que [Arica et Bayramoglu \(2005\)](#) et [Tewari et al., \(2005\)](#).
- Concernant le Cu(II), la température n'a pas d'effet spectaculaire sur l'adsorption. Toutefois il est constaté une baisse non significative de l'adsorption du Cu(II) d'environ 6 % quand la température augmente de 20 à 50° C. Cette diminution serait due à la désactivation partielle de la surface des TP_{AL} ou bien à la destruction de quelques sites actifs par rupture de leurs liaisons de surface des TP_{AL}.

L'aspect endothermique et athermique d'adsorption de Cr(VI) et de Cu(II) à la surface des TP_{AL} sera confirmé dans l'étude thermodynamique.

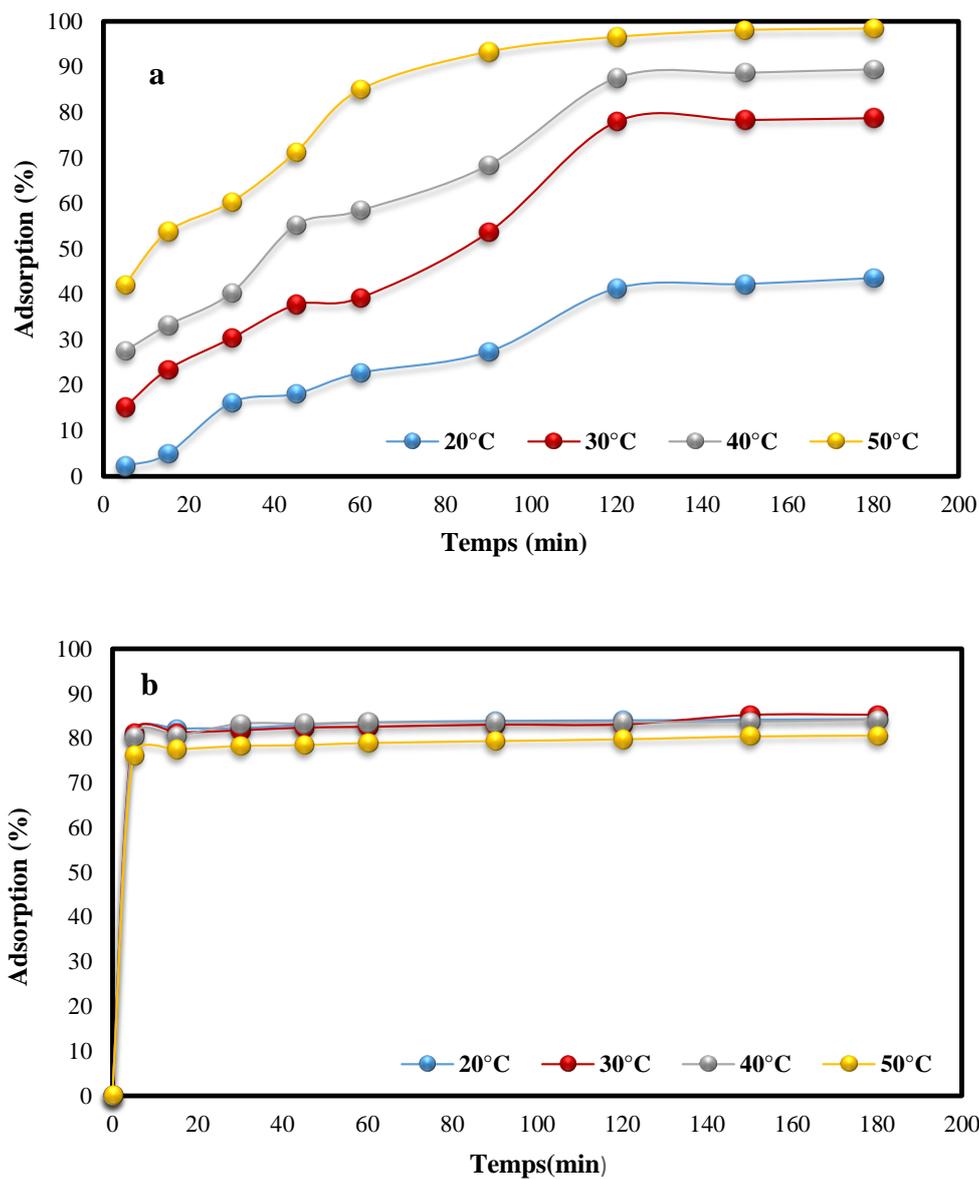


Figure IV.12. Effet de la température sur l'adsorption : a) Cr(VI), b) Cu(II)

Conditions opératoires : [Cr(VI), Cu(II)]_{initiale}=15ppm ; Temps de contact : 3h ; pH= 4 pour le Cr(VI) et 6 pour le Cu(II) ; masse= 2g.

IV.2.5. Effet de la force ionique

La force ionique influe beaucoup sur l'adsorption ou la diffusion métallique de la solution vers le support adsorbant. La force ionique est représentée par la conductivité ou bien l'ensemble des éléments conducteurs en solution, cela peut être des sels de sodium, calcium, magnésium etc. Pour éviter la compétition de sels, cette étude d'effet de la force ionique a été réalisée avec l'électrolyte NaCl à différentes concentrations. Le Cr(VI) et Cu(II) ont été préparés séparément dans ces solutions d'électrolyte NaCl. Les résultats obtenus sont montrés dans la **figure IV.13** et la **figure IV.14** respectivement. À partir de ces résultats, et quelques exceptions près, on peut déduire que l'augmentation de la force ionique diminue l'adsorption de Cr(VI) et de Cu(II) sur la surface des TP_{AL}. Ceci peut être attribué à l'adsorption compétitive des ions (Na⁺, Cl⁻) avec le Cr(VI) et le Cu(II) sur la surface du matériau. Ce comportement d'adsorption préférentielle avec effet répulsif d'ions métalliques comme le Cr(VI) et Cu(II) a été observé sur des matériaux lignocellulosiques par différents auteurs ([Albadarin et al., 2013](#), [Gupta et al., 2013](#)).

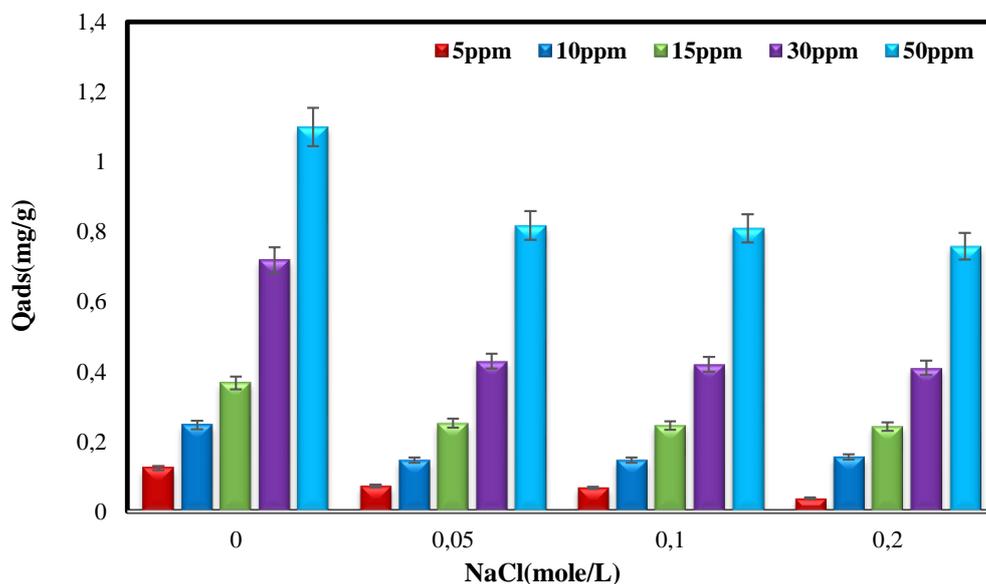


Figure IV.13. Effet de la force ionique sur l'adsorption du Cr(VI).

Conditions opératoires : [Cr(VI)]_{initiale}=15ppm ; Temps de contact : 3h ; pH= 4 ; masse= 2g.

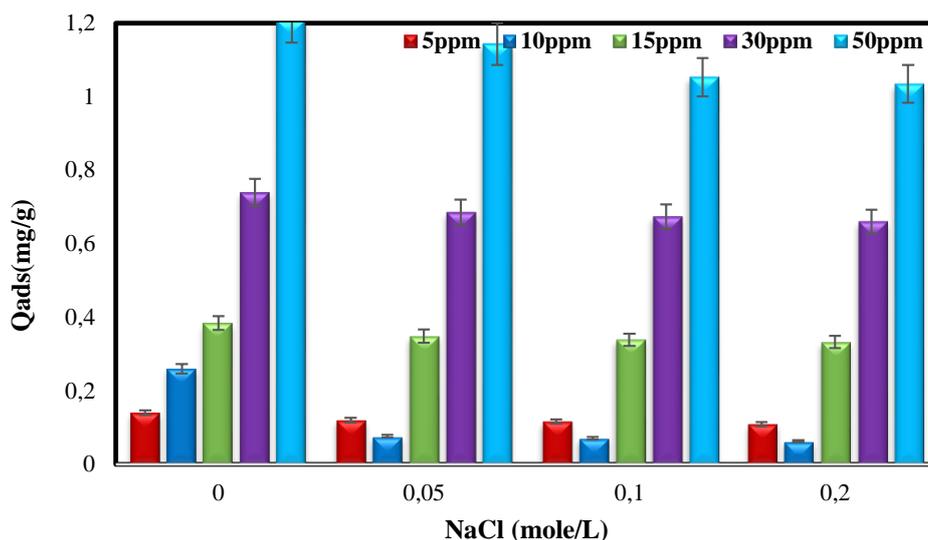


Figure IV.14. Effet de la force ionique sur l'adsorption Cu(II).

Conditions opératoires : [Cu(II)]_{initiale}=15ppm ; Temps de contact : 3h ; pH= 6 ; masse= 2g.

IV.4. Modélisation de l'adsorption

Afin d'examiner la possibilité de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, il a été testé deux modèles très appliqués en adsorption ce sont les modèles de Langmuir et Freundlich. L'emploi des équations linéaires de ces deux modèles (**équation II.2 et II.4 chapitre2**) aux résultats expérimentaux obtenus, donne les représentations graphiques ou isothermes correspondantes au Cr(VI) et Cu(II) (**figures IV.15 et IV.16**). Les constantes cinétiques et les coefficients de corrélations déduits de ces isothermes sont représentés dans le **tableau IV.3**. D'après ce tableau on peut remarquer que ce soit pour le Cr(VI), ou Cu(II) les coefficients de corrélation, sont plus élevés pour le modèle de Freundlich. Ceci suppose que l'adsorption des métaux étudiés sur les TP_{AL} se passe en multicouches, sur une surface hétérogène du matériau, sur des sites actifs d'énergie différentes et ce d'après les hypothèses du model Freundlich cité par [Ismadji et al., 2009](#). D'autre part, la constante de Freundlich (n) comprise entre 0,91 et 1,18 pour le Cr(VI) et entre 1 et 1,66 pour le Cu(II), indique une adsorption favorable pour ces deux matériaux sur les TP_{AL}. Les valeurs de n obtenus satisfont la condition d'hétérogénéité ($1 < n < 10$ et $0 < 1/n < 1$) requis par le modèle. Des résultats similaires ont été trouvés par ([Srihari et Das, 2008](#), [Albadarin et al., 2013](#), [Araújo et al., 2013](#), [Albadarin et al., 2011](#)).

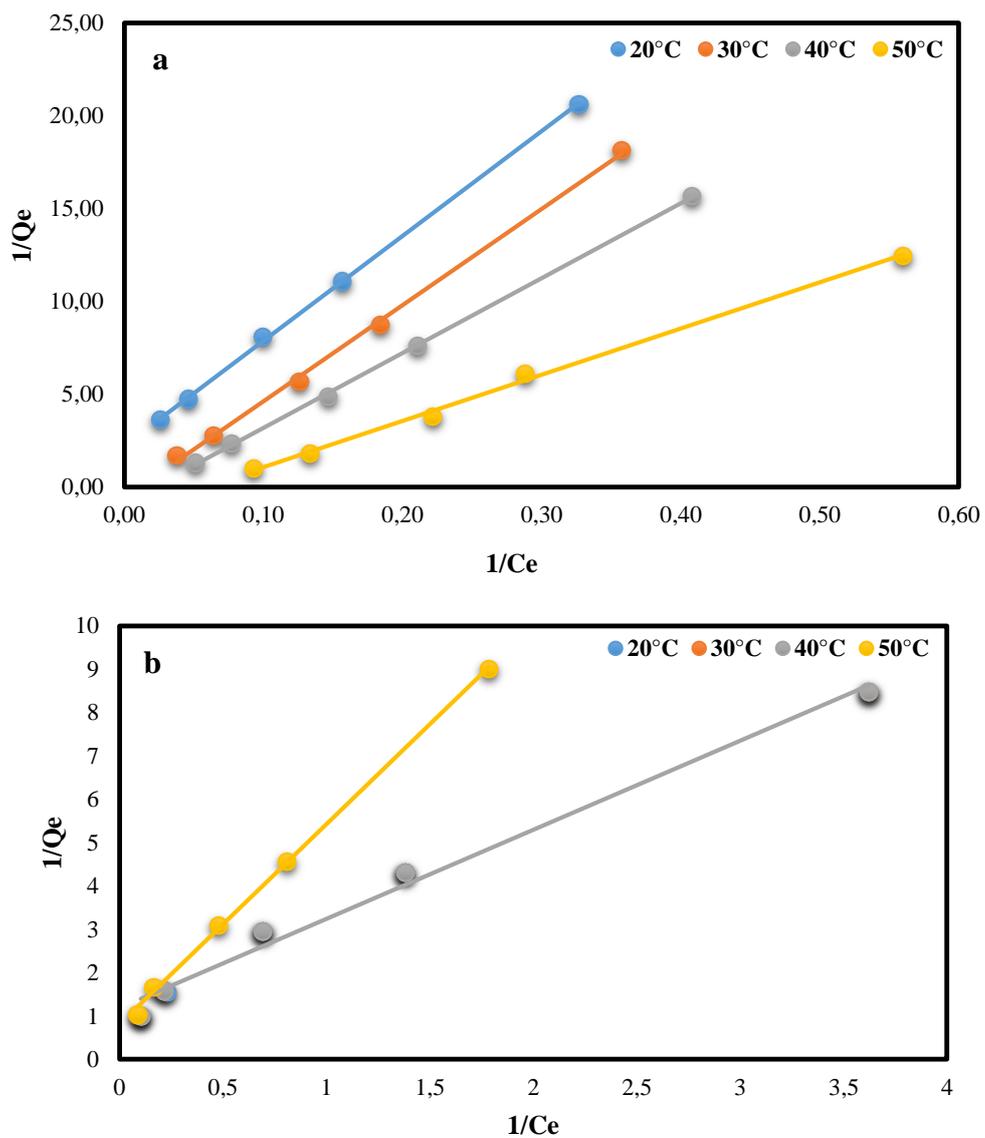


Figure IV.15. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir : a) Cr(VI), b) Cu(II)

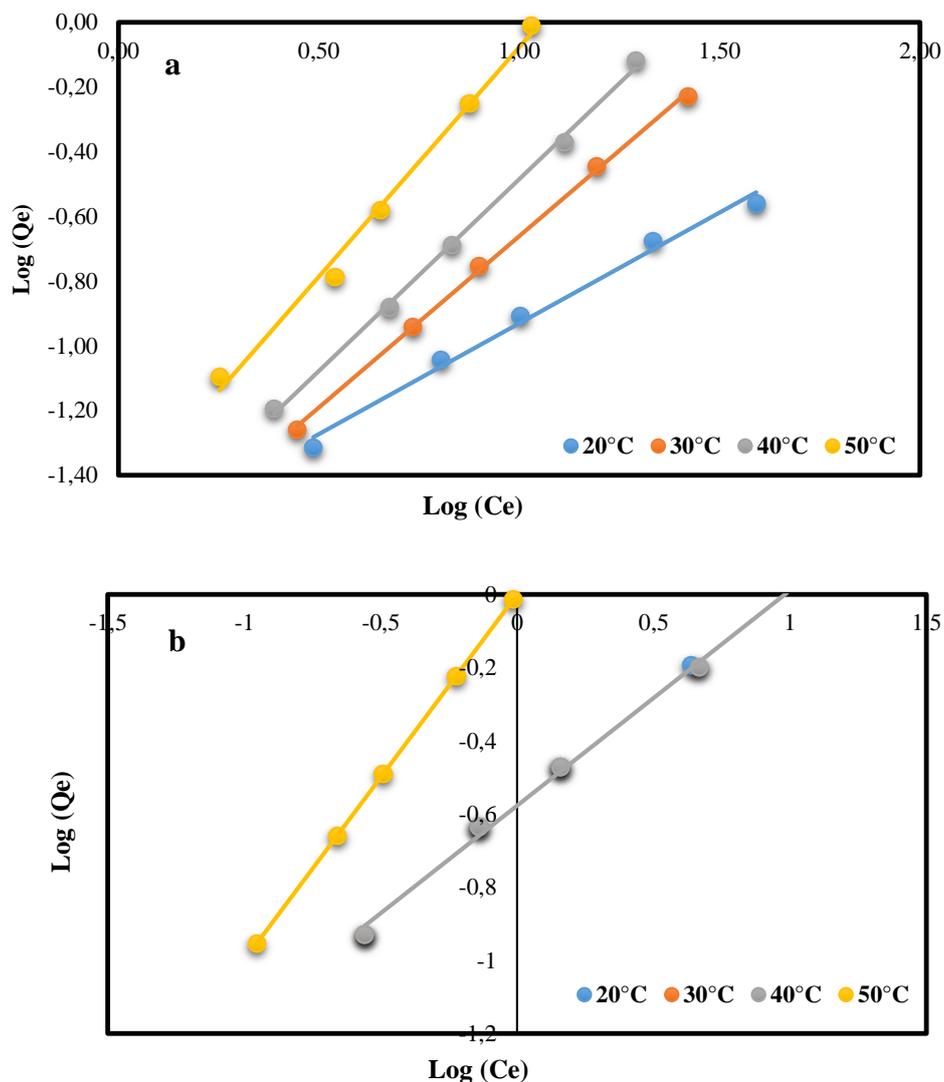


Figure IV.16. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich : a) Cr(VI), b) Cu(II).

Tableau.IV.3. Les constantes cinétiques et de corrélation déduites des isothermes d'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) sur TP_{AL}

Modèle	Paramètres	20°C		30°C		40°C		50°C	
		Cr(VI)	Cu(II)	Cr(VI)	Cu(II)	Cr(VI)	Cu(II)	Cr(VI)	Cu(II)
Langmuir	Q° (mg.g ⁻¹)	0,44	0,83	0,70	0,83	1,17	0,83	1,70	1,24
	K_L	0,1	0,56	0,2	0,56	0,4	0,56	0,6	0,17
	R^2	0,989	0,989	0,988	0,989	0,995	0,989	0,992	0,998
Freundlich	n	0,910	1,660	0,930	1,660	0,970	1,660	1,180	1
	K_F	0,190	0,260	0,210	0,260	0,240	0,260	0,320	1
	R^2	0,999	0,997	0,998	0,997	0,999	0,997	0,997	1

IV.5. Etude cinétique d'adsorption

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse du Cr (VI) et du Cu(II) à la surface de TP_{AL}, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Cette étude a été réalisée à différentes températures pour une concentration de 15 ppm (Cr(VI), Cu(II)) et un pH= 4. Le modèle de pseudo-premier ordre est décrit par l'équation de Langmuir-Hinshelwood (Wang *et al.*, 2010).

$$\ln \frac{C_0}{C_e} = -k_1 t \quad (\text{IV.2})$$

Où C_0 et C_e représentent la concentration du polluant en (ppm) avant et après adsorption, t est le temps de contact (minutes) et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Le modèle de pseudo-second ordre est donné par l'équation de Ho and McKay (2000) suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{IV.3})$$

Où Q_e et Q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), k_2 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). La forme intégrée de l'équation (IV.3) devient :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (\text{IV.4})$$

L'équation (IV.4) intégrée et réarrangée donne l'équation linéarisée (IV.5),

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{IV.5})$$

Si l'on remplaçait dans l'équation (IV.5) $k_2 Q_e^2$ par h ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1}$) comme étant le taux d'adsorption initiale, on obtiendrait alors l'équation linéarisée (IV.6) plus simplifiée que (IV.4)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{IV.6})$$

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont présentés dans les **figures IV.17, IV.18**, et les constantes cinétiques déduites de ces derniers sont présentés dans le **tableau IV.4**.

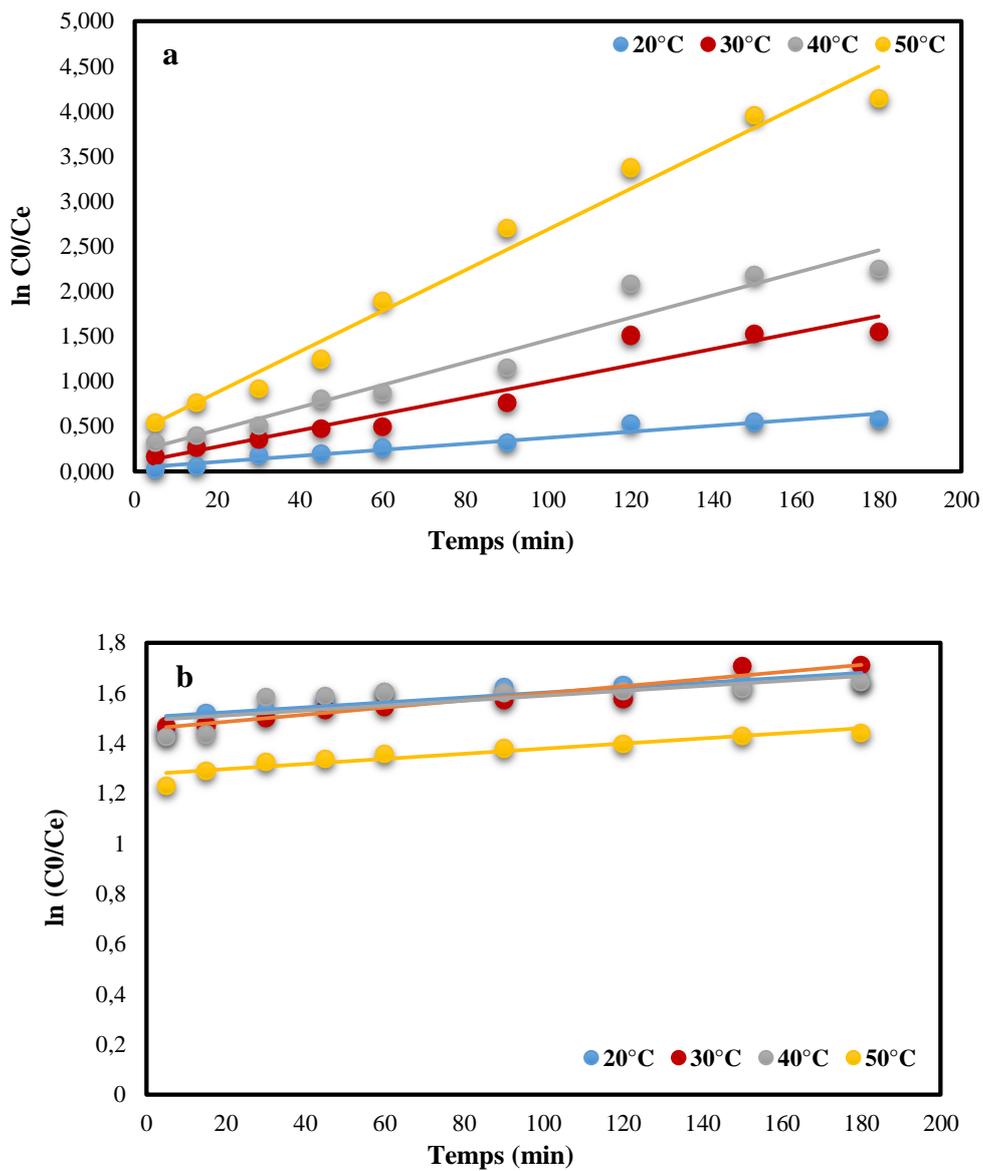


Figure IV.17. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre : a) Cr(VI), b) Cu(II).

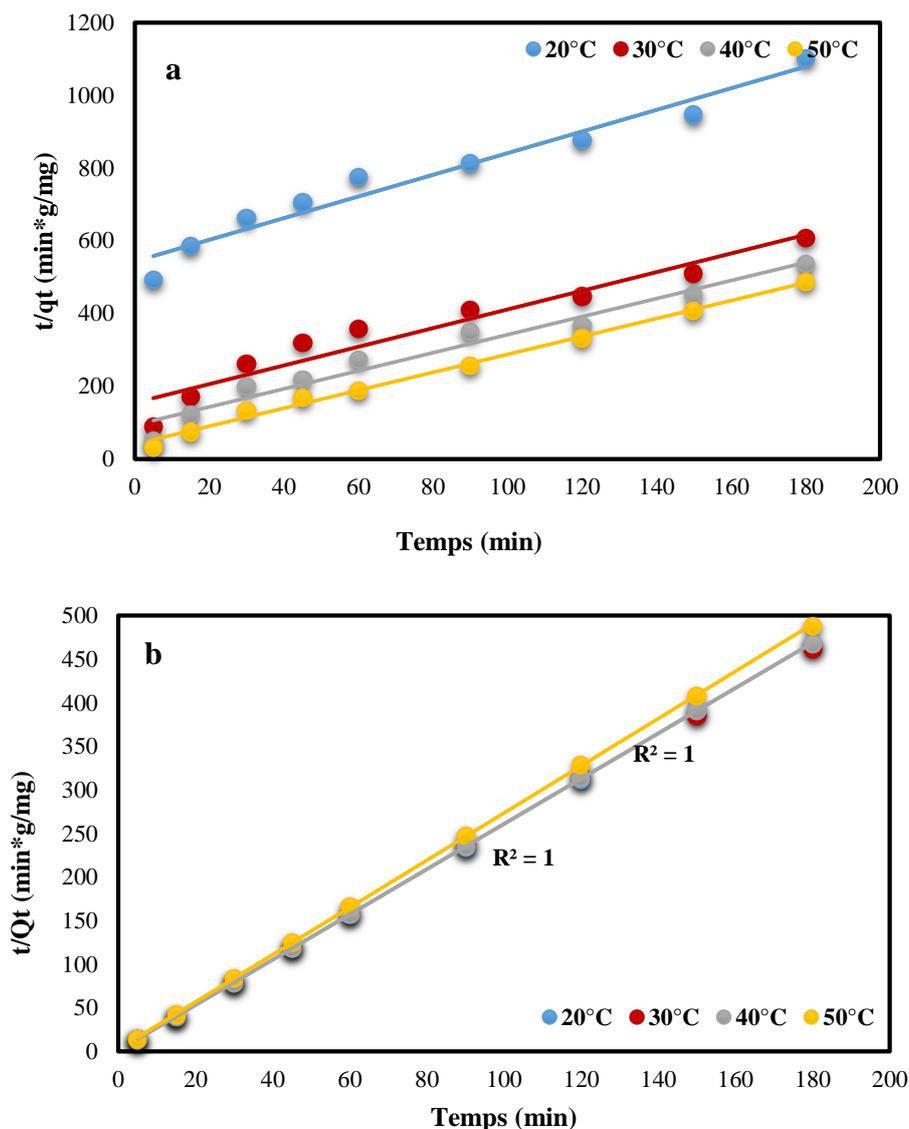


Figure IV.18. Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre : a) Cr(VI), b) Cu(II)

Selon les résultats de régression linéaire des deux modèles testés, et selon les coefficients de corrélation correspondants aux résultats expérimentaux du chrome et du cuivre, les cinétiques seraient plus tôt favorables au modèle du pseudo second ordre. Il peut être déduit aussi que le processus gouvernant l'adsorption du Cr (VI) et du Cu(II) sur la surface des TP_{AL} serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette hypothèse a été décrite par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre (Mohan *et al.*, 2006; Suhas *et al.*, 2007; Albadarin *et al.*, 2013).

Tableau.IV.4. Paramètres des deux modèles cinétiques étudiés.

Modèle	Paramètres	20°C		30°C		40°C		50°C	
		Cr(VI)	Cu(II)	Cr(VI)	Cu(II)	Cr(VI)	Cu(II)	Cr(VI)	Cu(II)
Pseudo premier ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,003	0,001	0,008	0,001	0,011	0,001	0,021	0,001
	R^2	0,9489	0,5793	0,9295	0,7766	0,9512	0,9314	0,9787	0,8915
Pseudo second ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,006	2,00	0,02	1,972	0,03	2,00	0,06	1,02
	H (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0017	0,772	0,006	0,772	0,011	0,772	0,025	0,378
	R^2	0,9763	1	0,9337	1	0,9616	1	0,9939	0,9999

IV.6. Etude thermodynamique

Afin d'identifier la nature de processus de la biosorption des ions Cr(VI) et Cu(II) sur la surface des tiges (endothermique ou exothermique et spontanée), il est nécessaire de déterminer les différents paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ° de ΔG° (J. Mol⁻¹), la variation d'entropie ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) et de l'enthalpie d'adsorption ΔH° (kJ.mol⁻¹). Ces paramètres peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT. \ln(K_d) \quad (\text{IV.8})$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV.9})$$

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

Où : R est la constante des gaz (8,3145 J.mol⁻¹.K⁻¹) ; T est la température (K) ; K_d (Lg⁻¹) est la constante d'équilibre thermodynamique calculée à partir des pentes des isothermes d'adsorption $Q_e = f(C_e)$ du chrome ainsi que du cuivre.

Le **tableau IV.5** donne les résultats de calcul de ces paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI) et du Cu(II) sur les TP_{AL}.

- Pour le Cr(VI) on observe des valeurs négatives de ΔG° pour les différentes températures expérimentées indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption. L'augmentation des valeurs de ΔG° avec l'élévation de la température justifie l'adsorption favorable à haute température. Des résultats similaires ont été rapportés (AL-Othman et Naushad, 2012 ; Gonzalez *et al.*, 2005 ; Tazerouti et Amrani, 2010). La valeur positive de ΔS° indique le désordre élevé dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur positive de ΔH° montre que l'adsorption est endothermique.
- En ce qui concerne le cuivre, les résultats sont l'inverse de ceux du Cr(VI), le processus d'adsorption reste toujours spontané. La valeur nulle de ΔH° désigne que l'adsorption du Cu(II) sur les TP_{AL} est athermique. Ceci est en conformité avec les isothermes d'adsorption sur les TP_{AL} à différentes températures.

Tableau IV.5. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI) et du Cu(II) sur les TP_{AL}

	ΔG° (j.mole ⁻¹ K ⁻¹)				ΔH° (j.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	20°C	30°C	40°C	50°C		
Cr(VI)	-634	-636	-638	-641	567	0,228
Cu(II)	247	256	264	272	0	-0,842

IV.7. Adsorption du Cu(II) sur les électrodes à pâte de carbone modifiées par les TP_{AL}

Dans le but de développer une autre technique alternative d'adsorption plus rapide, efficace et moins coûteuse, nous avons employé les électrodes à pâte de carbone modifiées. La modification a consisté à introduire les grains de TP_{AL} dans la matrice de l'électrode (graphite+ TP_{AL}+ paraffine). Parallèlement, nous avons préparé une autre électrode à pâte de carbone modifiée par la silice A300-gréffé au 5-Phenyl-azo-8-HydroxyQuinoline notée 5Ph8HQ (graphite+ silice+ paraffine) afin de comparer l'efficacité de deux préparations d'électrode. Il est à noter que le greffage à la silice A300-5Ph8HQ est bien connu pour être un bon complexant du Cu(II) qui est le métal principalement visé dans cette étude. Pour optimiser l'adsorption du Cu(II) sur l'électrode à pâte de carbone modifiée, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que : l'effet du temps d'accumulation du Cu(II) sur l'électrode, l'effet du pH, de la concentration initiale en Cu(II), ainsi que l'effet de la présence des interférents sur l'adsorption de Cu(II) comme Ca(II), As et Cr(VI). Le nombre de cycle d'adsorption/désorption du Cu(II) a été étudié aussi mettant en relief les limites de cette technique. La voltampérométrie de redissolution anodique à ondes carrées est la technique d'analyse du Cu(II) choisie, sous un balayage de -0,5 à 0,8V.

IV.7.1. Effet du temps d'accumulation

La sensibilité de la méthode voltampérométrique dépend de sa durée de pré-électrolyse. Une étude de l'influence du temps d'accumulation sur le signal du Cu(II) s'avère nécessaire. Ce paramètre pourrait influencer aussi le taux d'adsorption de l'ion métallique sur la surface de l'électrode. A cet effet, deux essais sur l'électrode de silice et trois sur l'électrode de TP_{AL} ont été réalisés pour des raisons de reproductibilité. La **figure IV.19** illustre les résultats obtenus pour l'électrode de silice (A300-5Ph8HQ) et celle de TP_{AL} pour des temps allant de 30 à 1800 secondes. On peut constater que l'intensité du pic augmente linéairement avec l'augmentation du temps d'accumulation et que la dispersion est plus grande avec les tiges (biosorbant naturel) qu'avec la silice modifiée (synthétique). D'après les séries d'essais réalisés, il est déduit que 5 min d'accumulation en circuit ouvert suffisent pour la détection du Cu(II). C'est la raison pour laquelle, tous les essais qui vont suivre seront effectués à 5min d'accumulation. La dispersion constatée serait justifiée en partie par la variabilité intrinsèque du matériau bio mais aussi à sa granulométrie. En effet, les particules étant beaucoup plus grandes pour les tiges que pour la silice, ceci est perceptible lors du compactage des électrodes où pour une masse identique de matériau, les particules de TP_{AL} sont plus visibles à la surface de l'électrode que celles de silice et par conséquent la distribution des particules est faible statistiquement.

Globalement, le transfert du Cu(II) se fait convenablement, malgré le nombre de particules sur la surface, différent d'une électrode à l'autre. En effet chaque électrode possède ses propres caractéristiques pour l'adsorption du Cu(II) telles que la porosité, le nombre de sites actifs etc. Des observations similaires ont été constatés mais pour d'autres électrodes et biosorbants ([Oliveira et al, 2015](#), [Janegitz et al, 2009](#)).

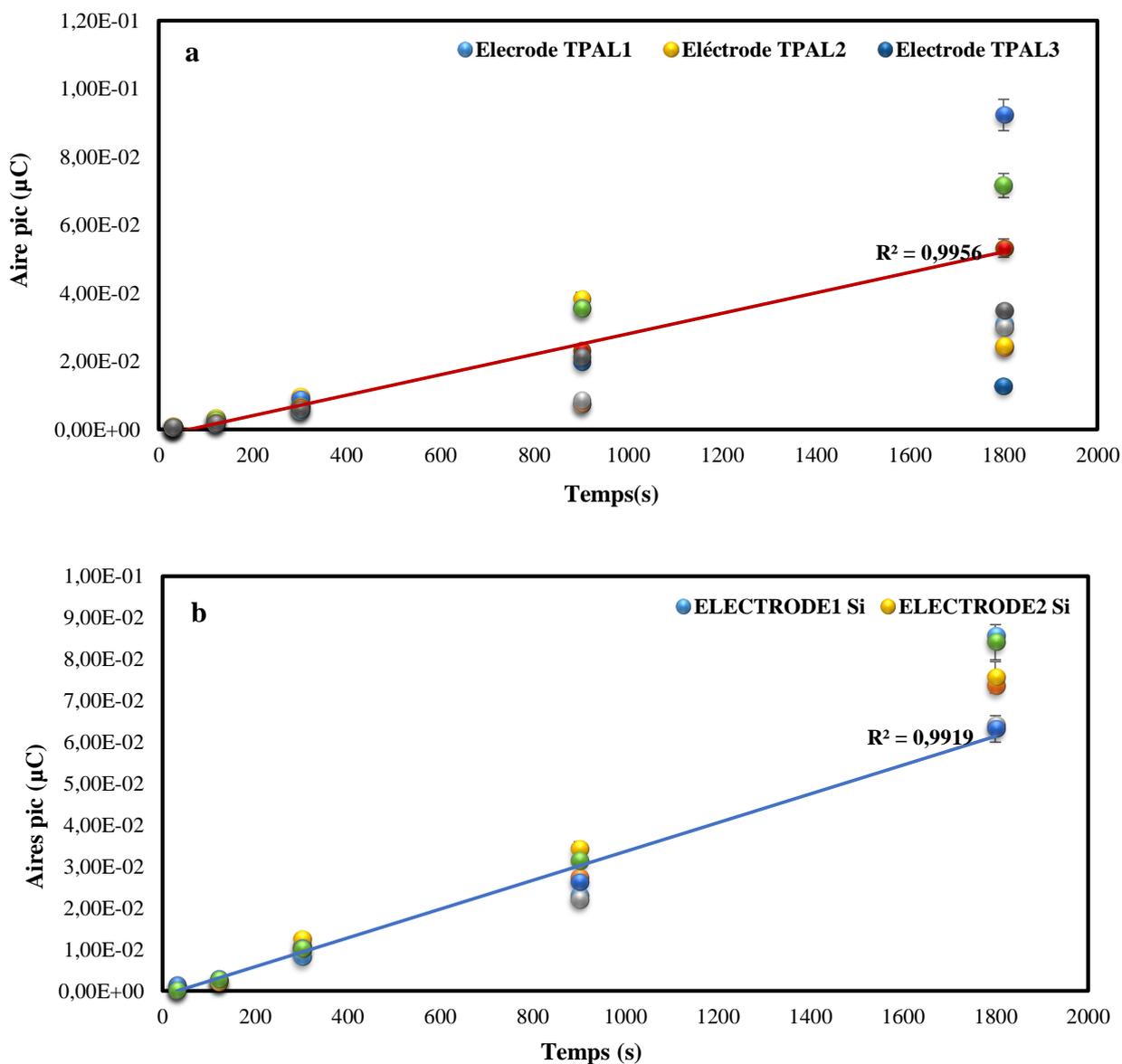


Figure IV.19. Effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic de Cu(II) sur trois électrodes modifiées en TP_{AL} (a) et deux électrodes modifiées en Si (b).

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^\circ$; $[\text{Cu(II)}]=10^{-6}\text{M}$; $\text{pH}=4$ Si- 5TP_{AL} ; redissolution anodique par voltamétrie ondes carrées après 60s d'électrolyse à $E=-0,5\text{V}$; électrode ECP : 10% TP_{AL} ou A300-5Ph8HQ ; 50% carbone ; 40% paraffine.

IV.7.2. Répétabilité de l'électrode

Comme toutes les électrodes, celles à pâte de carbone ont leurs limites d'emploi ou usure. Cette usure, a pour origine le traitement à l'éthanol servant à enlever l'hydrophobie de la paraffine. Ce traitement provoque au bout d'un certain nombre d'utilisation, la désagrégation de la pâte et donc entraîne une diminution de la quantité de Cu(II) fixé. L'utilisation fréquente de l'électrode, ne fait qu'accentuer cette usure. C'est pourquoi il est intéressant de connaître le nombre de cycle accumulation/détection réalisable avec une même surface d'électrode. Les essais de répétabilité de l'accumulation du Cu(II) sur les électrodes de TP_{AL} et silice, montrent **figure IV.20** qu'une moyenne de 10 utilisations en accumulation/détection est possible et ce quel que soit l'électrode employée. L'augmentation de l'accumulation/détection du Cu(II) observée pendant les trois à quatre premières utilisations, est due probablement à des effets d'adaptation de l'électrode. Ces résultats ont permis pour les essais qui vont suivre, d'utiliser l'électrode à son maximum soit 10 essais minimum.

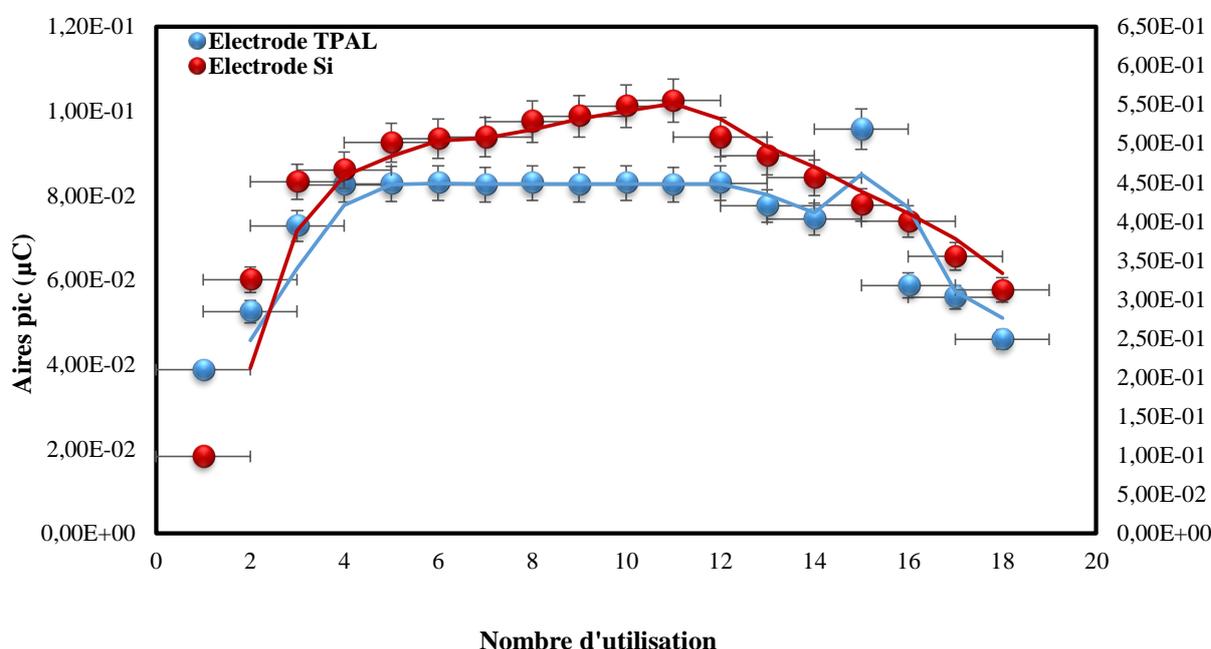


Figure IV.20. Effet de nombre d'accumulation/ détection

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^\circ$; $[\text{Cu(II)}]=10^{-6}\text{M}$; $\text{pH}=4$ (ECP A300-5Ph8HQ)-5 (ECP-TP_{AL}) ; temps accumulation : 5 min ; redissolution anodique par voltamétrie ondes carrées 60s d'électrolyse à $E=-0,5\text{V}$; électrode ECP : 10% tiges ou A300 ; 50% carbone ; 40% paraffine.

IV.7.3. Effet du pH

L'effet du pH des solutions de pré-concentration sur les signaux de cuivre ont été étudiés sur les électrodes de TP_{AL} et silice, dans la gamme de 3 à 7. Ce choix est motivé par le fait qu'à pH supérieure à 7, l'adsorption du Cu(II) est limitée en raison sa précipitation de plus la silice devient moins fonctionnelle aux valeurs de pH basiques.

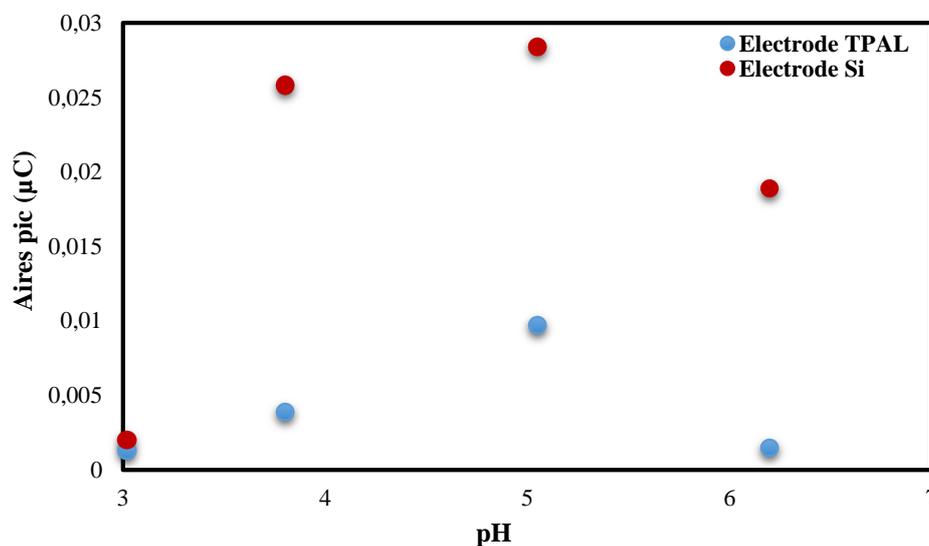
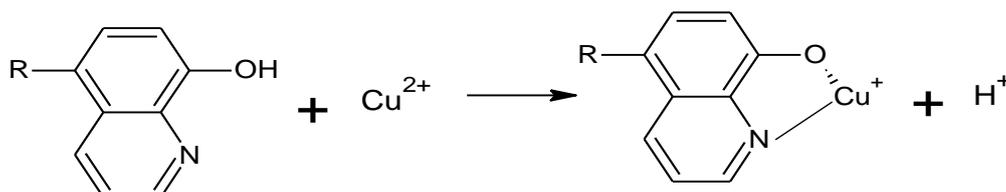


Figure IV.21. Effet du pH sur l'intensité du pic de Cu(II)

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^\circ$; $[\text{Cu(II)}]=10^{-6}\text{M}$; temps accumulation : 5 min ; redissolution anodique par voltamétrie ondes carrées 60s d'électrolyse à $E=-0,5\text{V}$; électrode ECP : 10% tiges ou A300 ; 50% carbone ; 40% paraffine

Les résultats de cet essai représentés sur **figure IV.21**, montrent que l'accumulation optimale du Cu(II) se fait approximativement au même pH soit $\text{pH}=4-5$ pour l'électrode de silice et $\text{pH}=5$ pour l'électrode de TP_{AL}.

- Pour la silice l'augmentation de la sensibilité d'accumulation du Cu(II) en milieu acide peut être liée à la déprotonation du groupe (5Ph8HQ) greffé sur la silice A300 ; c'est une réaction de complexation comme montré sur la structure du (5Ph8HQ).



- En ce qui concerne l'électrode modifiée TP_{AL}, à pH bas approximativement de 1-2, la surface de l'adsorbant serait excessivement protonée en H⁺, ce qui diminuerait l'interaction de Cu(II) avec les sites globalement acides de l'adsorbant par effet de forces répulsives. Avec l'augmentation du pH jusqu'à sa valeur optimale d'accumulation du Cu(II), la surface globale de l'adsorbant devient moins protonée d'où une augmentation sensible de la sorption.

IV.7.4. Effet de la concentration

L'étude de cet effet est importante pour observer les limites de concentration à détecter par la technique d'accumulation/détection du Cu(II) sur les deux électrodes employées : silice et TP_{AL}. C'est pourquoi il a été choisi au départ un large domaine de concentration en Cu(II) de 10⁻⁹ à 10⁻³M. Cependant, les premiers résultats ont montré une détection faible du Cu(II) due à l'aire du pic de Cu(II) non significative pour les concentrations 10⁻⁹ à 10⁻⁷ M. Il a été opté alors de réaliser un balayage de concentration adapté entre 6.10⁻⁵ à 10⁻⁵ M. Les résultats en **figure IV.22**, montrent que la réponse de l'électrode TP_{AL} à la variation de concentration, est non linéaire. Cette non-linéarité peut être expliquée par le fait de la saturation de la surface des TP_{AL} en Cu(II) qui est en rapport avec les sites de surface occupés. En effet l'accumulation du Cu(II) est limitée à la saturation en raison de la diminution des sites d'adsorption sur la surface des TP_{AL}. Aussi, il est possible que cette saturation soit due à un blocage de certains sites d'adsorption par la paraffine lors de la préparation de l'électrode. Par contre l'électrode de silice modifiée par 5Ph8HQ a une réponse linéaire ; ceci serait attribué à la sélectivité de cette électrode au Cu(II) liée au ligand greffé sur la silice ainsi que le pH acide favorable à cette augmentation proportionnelle de l'accumulation du Cu(II) en fonction de la variation de sa concentration.

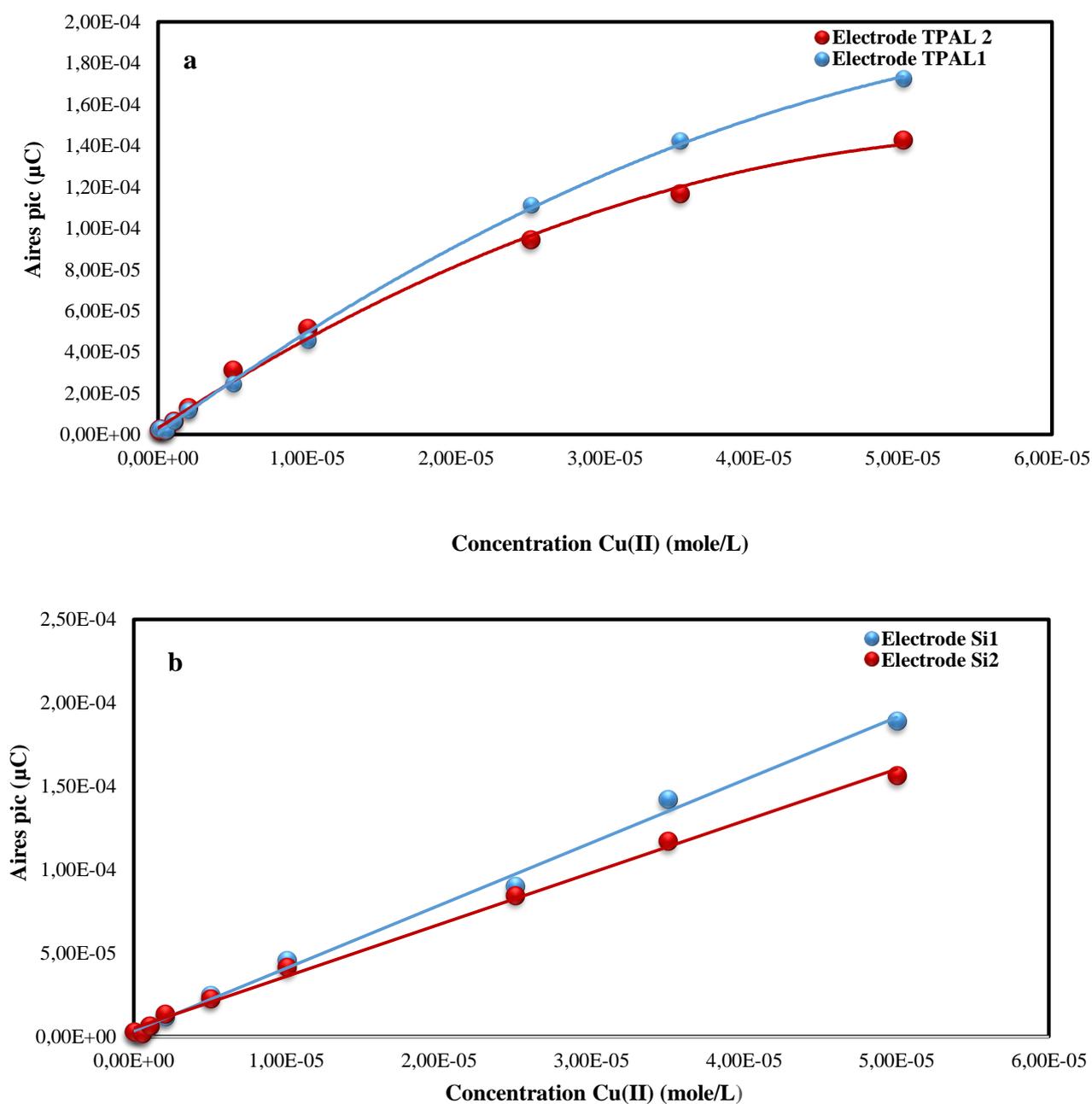


Figure IV.22. Effet de la concentration initiale en Cu(II) a) électrode TP_{AL} b) électrode Si

Conditions opératoires : $t=20^{\circ}\text{C}$; temps accumulation : 5 min ; $\text{pH}=4$ (ECP A300-5Ph8HQ)-5 (ECP-TP_{AL}) ; redissolution anodique par voltamétrie ondes carrées après 60s d'électrolyse à $E=-0,5\text{V}$; électrode ECP : 10% tiges ou A300 ; 50% carbone ; 40% paraffine.

IV.7.5. Effet des interférents

L'intérêt d'un capteur réside non seulement dans ses performances pour ce qui est de la limite de détection, mais aussi et surtout dans la variété des milieux dans lesquels on peut l'utiliser en termes de présence d'ions métalliques compétitifs au Cu(II) étudié. Pour ce faire, il est réalisé sur l'électrode de TP_{AL} ou de silice greffé des essais de compétition du Cu(II) constant à 10⁻⁶ M avec Ca²⁺, As(III) et Cr(VI) pris séparément en solution avec des concentrations progressives allant de 10⁻⁶ à 10⁻² M. La performance de la réponse d'accumulation du Cu(II) en compétition avec les interférents étudiés, est donnée par l'intensité du signal ou aire relative du pic de Cu(II)/Interfèrent. Les résultats des essais de compétition Cu(II)/Ca²⁺ représentés en **figure IV.23**, montrent que l'augmentation de la concentration du Ca²⁺ réduit considérablement la réponse d'accumulation du Cu(II) comparativement à la réponse témoin du Cu(II) sans interférent. Cette diminution de l'intensité du signal pourrait être liée à la compétition de l'adsorption du Cu(II) et Ca²⁺ sur les mêmes sites actifs et ce quel que soit l'électrode employée silice ou TP_{AL}. En d'autres termes, la sélectivité de cuivre / calcium serait la même pour les deux sorbants.

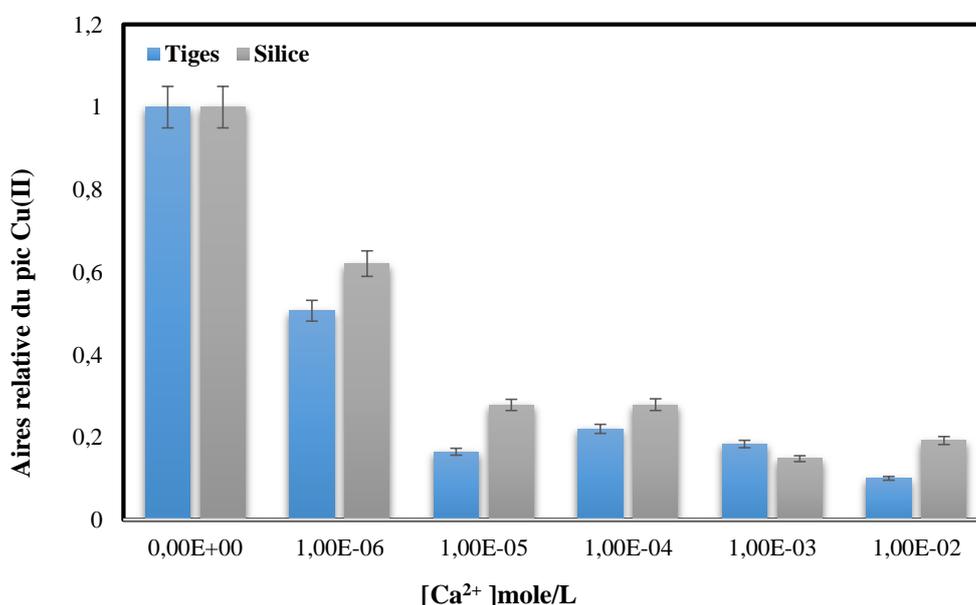


Figure IV.23. Effet du calcium sur l'intensité de pic de cuivre

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^{\circ}$; $[\text{Cu(II)}]=10^{-6}\text{M}$; $\text{pH}= 4$ (ECP A300-5Ph8HQ)-5 (ECP-TP_{AL}) ; temps accumulation : 5 min ; redissolution anodique par voltamétrie ondes carrées après 60s d'électrolyse à $E=-0,5\text{V}$; électrode ECP : 10% tiges ou A300 ; 50% carbone ; 40% paraffine

Les résultats des essais de compétition Cu(II)/As(III) représentés en **figure IV.24**, montrent des résultats différents de ceux obtenus avec l'interfèrent Ca^{2+} . D'une manière générale, As(III) n'a pas presque pas d'effet sur la réponse de l'électrode de TPAL ou silice. Ceci n'étant pas surprenant car il a été observé pour le cas des TPAL l'existence de sites basiques sur le solide qui ne sont pas en interaction avec ceux acides. Pour le cas de la silice, il n'est pas encore possible de juger de l'adsorption de As (III) en raison d'essais d'adsorption spécifiques de As (III) sur silice, qu'il faut réaliser d'abord avant compétition. Pour les résultats des essais de compétition Cu(II)/Cr(VI) représentés en **figure IV.25**, ils montrent que pour l'électrode de TPAL, la réponse est améliorée. Cette amélioration peut être expliquée par le fait que le chrome(VI) génère des fonctions complexantes par oxydation. Néanmoins, l'oxydation du chrome (VI) induit la formation de chrome (III) qui pourrait facilement entrer en compétition avec le cuivre (II). Le rôle du chrome (VI) au cours de l'étape de désorption-réduction peut être également discutable : s'il y a encore du chrome dans le milieu, est-ce que le chrome VI réagit avec le cuivre réduit. Est-ce qu'un tel phénomène se produit et que l'effet résultant serait le même avec A300-5Ph8HQ, et ce n'est pas le cas. Ainsi, pendant l'étape d'accumulation du Cu(II), le chrome serait le seul responsable de l'amélioration du signal.

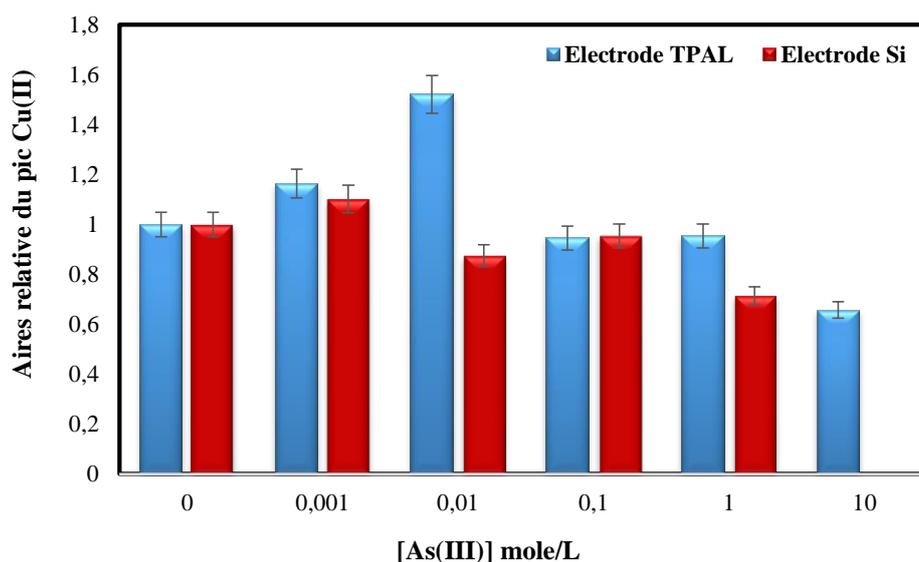


Figure IV.24. Effet de l'Arsenic(III) sur l'intensité de pic de cuivre

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^\circ$; $[\text{Cu(II)}]=10^{-6}\text{M}$; $\text{pH}=4$ (ECP A300-5Ph8HQ)-5 (ECP-TPAL) ; temps accumulation : 5 min ; redissolution anodique par voltamétrie ondes carrées 60s d'électrolyse à $E=-0,5\text{V}$; électrode ECP : 10% tiges ou A300 ; 50% carbone ; 40% paraffine.

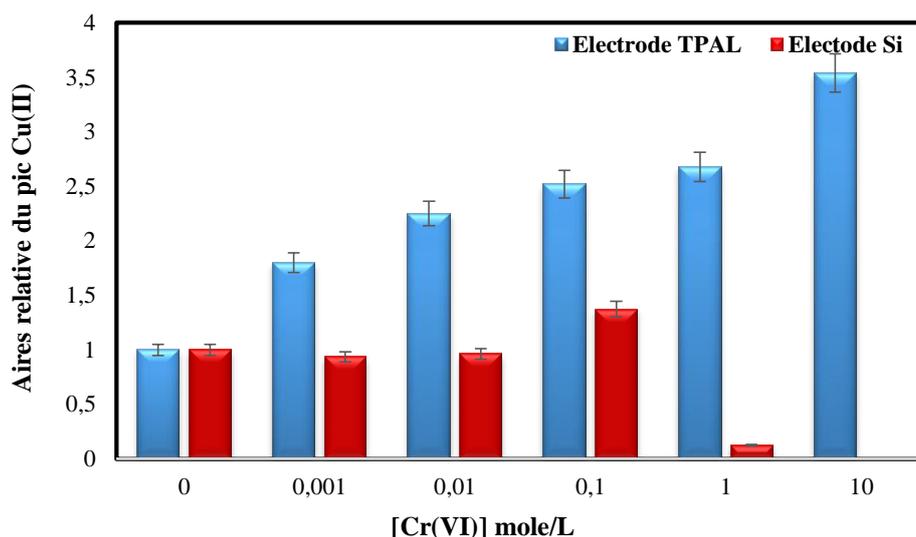


Figure IV.25. Effet du Chrome(VI) sur l'intensité de pic de cuivre

Conditions opératoires : $t=20\text{C}^\circ$; $[\text{Cu(II)}]=10^{-6}\text{M}$; $\text{pH}=4$ (ECP A300-5Ph8HQ)-5 (ECP-TP_{AL}) ; temps accumulation : 5 min ; redissolution anodique par voltamétrie ondes carrées 60s d'électrolyse à $E=-0,5\text{V}$; électrode ECP : 10% tiges ou A300 ; 50% carbone ; 40% paraffine.

IV.8. Conclusion

La caractérisation des TP_{AL} a montré que le matériau pourrait être utilisé en adsorption en raison essentiellement de sa texture ligno-cellulosique et les fonctions superficielles tapissant sa surface. Les essais d'adsorption du Cu(II) et Cr(VI) en batch, ont confirmé la possibilité d'employer les TP_{AL} pour une application en traitement des eaux éventuellement pour une décontamination métallique. A cet effet, différentes influences ont été testées pour l'optimisation de l'adsorption à savoir le pH et température du milieu, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale du métal etc. Globalement et pour les deux métaux étudiés, l'optimum d'adsorption est obtenu en 1h de temps d'équilibre ou temps de contact adsorbant/adsorbat, à pH entre 4-5, pour une masse 2 g de TP_{AL}. La mise en relation des résultats de caractérisation et d'adsorption, suggère que l'adsorption des métaux étudiés est plus tôt surfacique sur les oxydes de surface trouvée. La modélisation des résultats expérimentaux par la mise en application des modèles connus ou modèles de Langmuir et Freundlich a permis, au vu des isothermes linéarisées et leurs constantes, de déduire que le modèle le plus adapté est celui de Freundlich. L'étude cinétique modélisée par Langmuir –Hinshelwood et Mckay, a montré au vu des coefficients de corrélation des courbes linéarisées, que l'adsorption des métaux étudiés est du pseudo-second ordre. Pour l'étude thermodynamique, elle a permis de montrer que l'adsorption est endothermique pour le Cr(VI) et athermique pour le Cu(II).

Pour les essais réalisés sur les électrodes à pâte de carbone modifiées avec les TP_{AL} et silice fonctionnalisée (A300-5Ph8HQ) sur adsorption/désorption du Cu(II), il a été montré que la réponse de ces deux électrodes au Cu(II) est satisfaisante dans des conditions d'immersion de 5min, un pH entre 4-5, et un domaine de concentration des essais entre 6.10^{-5} et 10^{-5} . Cette réponse est répétable au moins pour 7-8 utilisations au-delà de ce nombre, les électrodes commencent à s'épuiser. Toutefois, des constituants du milieu peuvent interférer sur la réponse de l'électrode. Les éléments Ca⁺⁺, As(III) et Cr(VI) testés séparément comme interférents pour la réponse du Cu(II) ont montré qu'ils pouvaient : être en compétition sur des mêmes sites de surface (cas Ca⁺⁺/ Cu(II)), peu d'interférence (cas As(III)/ Cu(II)), la présence du Cr(VI) améliore la réponse du Cu(II).

Références bibliographiques

- Albadarin Ahmad B.**, Al-Muhtaseb Ala'a H., Al-laqtah Nasir A., Walker Gavin M., Allen Stephen J., Ahmad Mohammad N.M. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal* 169, 20–30
- Albadarin Ahmad B.**, Mangwandi, C, Gavin, M.W., Stephen, J. Allen, Mohammad N.M., Ahmad, Khraisheh., M. (2013). Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J. Environ. Manage.* 114, 190-201.
- Al-Othman Z.A.**, Ali.R., Naushad, Mu. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 184, 238–247
- Araújo B.R.**, Reis, J.O.M., Rezende, E.I.P., Mangrich A.S., Wisniewski, A., Jr., Dick, D.P., Romão, L.P.C. (2013). Application of termite nest for adsorption of Cr(VI) *J. Environ. Manage.* 129, 216-223
- Arica M.Y.**, Bayramoglu, G., (2005). Cr (VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinussajor-caju*: preparation and kinetic characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 253, 203-211.
- Baskaralingam P.**, Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S. (2006) Adsorption of acid dye onto organobentonite, *J. Hazard. Mater.*, 128, 138-144.
- Batista A. P. S.**, Romão, L. P. C., Arguelho, M. L. P. M., Garcia, C. A. B., Alves, J. P. H., Passos, E. A. (2009). Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. *J. Hazard. Mater.* 163, 517–523.
- Bidyut S.**, Chris O. (2010). Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews.* 254: 2959–2972.
- Cerqueira S.C.A.**, Lucas, S.C.O., Fraga, L.E., Simões, R.L., Hammer, P., Lead, J.R., Magoni, A.P., Mangrich, A.S. (2012). Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium (VI) by tropical peat and humin. *Fuel* 91(1), 141-146.
- Dakiki M.**, Khamis, M., Menassera, A., Merab, M. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.* 6, 533-540.

- Elliot H.A.**, Huang C.P. (1981). Adsorption characteristics of some Cu (II) complexes on aluminosilicates, *Water Res.* 15, 849–855.
- Febrianto J.**, Ismadji, S., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Indraswati, J.Y.N. (2009). Equilibrium and kinetic studies on adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616-645.
- Feng Ning-chuan**, Guo Xue-yi, Liang Sha. (2010). Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20, 146-152.
- Gonzalez –Romero J.**, Videa -Peralta. J.R., Rodriguez, E., Ramirez, S.L., Gardearresdey, J.L. (2005). Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass, *J. Chem. Thermodyn.* 37, 343–347.
- Gupta V. K.**, Pathania, D., Sharma, S., Agarwal, S., Sin, P. (2013). Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent. *J. Mol. Liq.* 177, 343–352.
- Hazourli S.**, Bonnacaze, G., and Astruc, M. (1994). Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. *Carbon* 32 (3), 523–535.
- Hazourli S.**, Bonnacaze, G., Potin-Gautier, M. (1996). Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie II: Influence de paramètres physico-chimiques. *Environ. Technol.* 1285-1295.
- Ho Y.S**, McKay G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.* 34(3), 735-742.
- Jamil R.** Memon, Saima Q. Memon, Muhammad I. Bhangar and Muhammad Y. Khuhawar. (2008). Banana Peel: A Green and Economical Sorbent for Cr (III) Removal, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 9(1) 20 – 25.
- Janegitza Bruno C.**, Luiz H. Marcolino-Junior, Sérgio P. Campana-Filho, Ronaldo C. Faria, Orlando Fatibello-Filho. (2009). Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with cross linked chitosan. *Sensors and Actuators B* 142, 260–266
- Khormaei M.**, Nasernejed B., Edrisi M., Eslamzadeh T. (2007). Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu. . *Hazard. Mater.* 149, 269 –274.

Klemm D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry Fundamentals and Analytical Methods*, v.1.

Mohan D., Pittmann Jr., C.U., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.* B137, 762-811.

Ning-chuan F., Xue-yi G. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 , 1224–1231

Norton L., Baskaran K., McKenzie T. (2004) Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids, *Adv. Environ. Res.* 8, 629–635.

Nunes E., Quilho, T., Pereira, H. (1996). Anatomy and chemical composition of *Pinus pinaster* bark. *IAWA J.* 17 (2), 141–149.

Oliveira P. Roberto, Alyne C. Lamy-Mendes, Edivaltrys Inayve Pissinati Rezende , Antonio Sálvio Mangrich , Luiz Humberto Marcolino Junior , Márcio F. Bergamini. (2015). Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. *Food Chemistry* 171, 426–431

Ozer A., Ozer D. (2004). The adsorption of copper (II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters », *Process Biochem.* 39, 2183–2191.

Park D., Yun, Y.S., Yim, K.H., Park, J.M. (2006). Effect of Ni(II) on the reduction of Cr(VI) by *Ecklonia* biomass. *Biores. Technol.* 97, 1592.

Perez-Marin A.B., Meseguer Zapata V., Ortuno J.F., Aguilar M., Saez J., Lorens M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.* B139, 122–131.

Shi L., Zhang, X., Chen, Z. (2011). Removal of chromium(VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research.* 45, 886–892.

Srihari V., Das Ashutosh. (2008). The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination* 225, 220–234

Suhas P.J., Carrott M.M. et Ribeiro C. (2007). Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Biores. Technol.* 98, 2301-2312.

Taha M., Wu, Y., Wang, H., Li, F. (2012). Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr(VI) ion removal from aqueous solution. *J. Environ. Manage.* 112, 10-16.

Tazerouti N., et Amrani, M. (2010). Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Rev. Sci. Eau /Journal of Water Science.* 23(3), 233-245

Tewari N., P. Vasudevan et B. Guha (2005). Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucorhiemalis*. *Biochem. Eng. J.* 23, 185-192.

Ucun H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., et ALGUR .O.F. (2002). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinussylvestris*. *Biores. Technol.* 85, 155-158.

Ying-Shuian S., Shan-Li, W., Yu-Min, T., Ya-Yi, Y., Wen-Hui, K. (2012). Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. *Biores Technol.* 104, 165-172.

Zhu Bo, Tongxiang Fan, Di Zhang. (2008) Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J. Hazard. Mater.* 153, 300–308.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de valoriser un matériau lignocellulosique local en l'occurrence les tiges de palmier dattier (TP_{AL}) considérées comme déchets naturels abondants a été atteint. La caractérisation physico-chimique et de surface du matériau prédit son emploi en adsorption, concurrençant ainsi le charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. En effet au vu des résultats obtenus, il apparaît que les (TP_{AL}) sont bien lignocellulosique, avec une très faible teneur en métaux lourds, une surface spécifique BET faible (~5 m²/g) mais riche en sites actifs essentiellement acides (3,2 méq/g). Le spectre IR conforte la présence des sites actifs de surface. L'image MEB a montré que la surface est hétérogène, irrégulière et poreuse. L'analyse DRX a révélé que les (TP_{AL}) présentaient une phase cristalline. Pour justifier l'emploi des (TP_{AL}) en traitement des eaux, il a été testé brut en technique d'adsorption batch pour fixer du chrome hexavalent Cr(VI) et du Cuivre Cu(II) qui sont des métaux lourds reconnus pour leurs toxicités et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent sur la flore et la faune y compris l'homme. Les résultats d'optimisation de l'adsorption de ces métaux, ont montré qu'à température ambiante (20°C), un pH compris entre 4 et 6, une masse de 2 g de (TP_{AL}), suffisaient à réduire la concentration initiale en métal (15 ppm) avec un taux considérable de l'ordre de 90%. Cependant, la force ionique réduirait ce taux ; les essais réalisés en milieu NaCl ont montré que l'efficacité de l'adsorption des deux métaux, est d'autant plus faible que la concentration en électrolyte est importante. La modélisation ainsi que les données thermodynamiques ont montré que l'adsorption des métaux considérés se fait en multicouches selon l'isotherme de Freundlich, endothermique pour le Cr(VI) et athermique pour le Cu(II). La cinétique d'adsorption est du type pseudo-second ordre. Les résultats comparatifs de l'adsorption du Cu(II) sur les électrodes à pâte de carbone modifiées (EPC) au (TP_{AL}) ou à la silice (A300-5Ph8HQ), ont montré la possibilité d'utiliser l'EPC modifiée au (TP_{AL}) en tant que capteur électrochimique. La rapidité et la répétabilité d'adsorption/désorption (7-8 cycles pour Cu(II)) a mis en relief la performance de ce type de traitement électrochimique. Toutefois, la présence d'autres ions en solution comme : Ca²⁺, As, Cr (VI), peuvent influencer sur l'adsorption du Cu(II) par effet de compétition sur les mêmes sites comme c'est le cas entre Ca²⁺/ Cu(II). Etant donné l'absence de travaux sur ce matériau jusqu'à ce jour, il est donc intéressant de poursuivre cette étude et dans un premier temps étaler les essais d'adsorption en batch et sur l'EPC, à un grand nombre de métaux lourds.

D'autre part des prétraitements chimiques voire électrochimiques des (TP_{AL}) pourraient s'effectuer afin d'augmenter la capacité adsorptive de ce matériau. En fin des essais en couplage avec des traitements : membranaire, photocatalyse, et électrosorption, seraient à prévoir pour tirer un maximum de profit de ce matériau.

Résumé

L'objectif de cette étude est de valoriser un matériau ligno-cellulosique local en l'occurrence les tiges de palmier dattier (TP_{AL}) considérées comme déchets naturels abondants et non réutilisées jusqu'à ce jour. La caractérisation physico-chimique et de surface du matériau prédit son emploi en adsorption, concurrençant ainsi le charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. Les résultats des essais d'adsorption batch du chrome hexavalent Cr(VI) et du Cuivre Cu(II) sur TP_{AL} utilisé brute, ont confirmé l'aptitude de ce matériau à adsorber les métaux. La modélisation ainsi que les données thermodynamiques ont montré que l'adsorption des métaux considérés se fait en multicouches selon l'isotherme de Freundlich, endothermique pour le Cr(VI) et athermique pour le Cu(II). La cinétique d'adsorption est du type pseudo-second ordre. Les résultats comparatifs de l'adsorption du Cu(II) sur les électrodes à pâte de carbone modifiées (EPC) au (TP_{AL}) ou à la silice (A300-5Ph8HQ), ont montré la possibilité d'utiliser l'EPC modifiée au (TP_{AL}) en tant que capteur électrochimique. La rapidité et la répétabilité d'adsorption/désorption (7 à 8 cycles pour Cu(II)) a mis en relief la performance de ce type de traitement électrochimique. La présence d'interférents a montré que le calcium et le cuivre s'adsorbent sur les mêmes sites, l'arsenic a peu d'effet et le chrome présente un effet synergique pour la détection de cuivre.

Mots clés : Adsorption, Tiges de palmiers dattiers, Métaux lourds, EPC modifiée

Abstract

The objective of this study is to valorize a local lignocellulosic material in this case the palm stems date palm (TP_{AL}) considered abundant natural waste and not reused up to date. The physico-chemical characterization and material surface adsorption predicted his employment and competing with frequently used activated carbon water treatment. The results of the batch adsorption tests hexavalent chromium Cr (VI) and copper Cu (II) on TP_{AL} used raw, have confirmed the ability of this material to adsorb metals. Modeling and thermodynamic data have shown that the adsorption of metal is considered multilayer according Freundlich isotherm, endothermic for Cr (VI) and athermic for Cu (II). The kinetic adsorption follows the pseudo-second order reaction. The comparative results of the adsorption of the Cu (II) on the carbon paste electrode modified (CPE) to the (TPal) or silica (A300-5Ph8HQ) showed the possibility of using the modified EPC (TPal) as an electrochemical sensor. The rapidity and repeatability adsorption / desorption (7-8 cycles for Cu (II)) has highlighted the performance of this type of electrochemical treatment. The presence of interferents showed that calcium and copper are adsorbed on the same sites, arsenic has little effect and chromium has a synergistic effect for the detection of copper.

Keywords: Adsorption, palm stems, heavy metals, modified CPE.

ملخص:

تعتبر جذوع النخيل واحدة من النفايات الموجودة بكميات معتبرة في صحراءنا والتي لا بد من التخلص منها أو تميمها واستعمالها في مجالات اخرى كمنبع مجاني. الهدف من هذه الأطروحة هو تميم واستخدام جذوع النخيل لإزالة أيونات الكروم السداسي والنحاس من المياه. كخطوة اولى، درسنا الخصائص الفيز وكميائية لهذه المادة الخام بعدة طرق. النتائج بصورة عامة تبين ان هذا المركب الطبيعي غني بالوظائف السطحية، ذو حبيبات غير متجانسة ويحتوي على نسبة منخفضة من المعادن الثقيلة مما يسمح باستخدامه في معالجة المياه. فيما يتعلق بتطبيق هذا المركب الخام، تطرقنا إلى محورين رئيسيين:

في المحور الاول، استخدمنا مسحوق المركب الخام لامتصاص الكروم السداسي والنحاس الثنائي في الماء بتطبيق نظام Batch. درسنا بعض العوامل المؤثرة على فعالية الإزالة. أظهرت النتائج أن إزالة الكروم السداسي والنحاس الثنائي من الماء سريعة جدا حيث يتم التوصل إلى التوازن بعد 5 إلى 10 دقائق. قدرة الامتزاز القصوى لهذا المركب هي نحو 1,24 بالنسبة للكروم السداسي 1,74 مغ/غ بالنسبة للنحاس الثنائي.

وقد خصص التطبيق الثاني لاستخدام هذا المركب الخام للكشف عن النحاس الثنائي في الماء بنظام كهروكيميائية. قمنا بتنقيح القطب الكهربائي الذي يحتوي على عجينة الكربون بمركبين مختلفين: مسحوق جذوع النخيل والسليكا. قارنا فعالية كل واحد منهما لالتقاط أيونات النحاس الثنائي في الماء. درسنا بعض العوامل المؤثرة. عموما، أظهرت النتائج ان فعالية الكشف عن النحاس (II) من خلال مسحوق جذوع النخيل او السليكا هي متقاربة. وتظهر النتائج الإجمالية إمكانية استخدام مسحوق جذوع النخيل كمادة كشف كيميائية.

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة، مسحوق جذوع النخيل، الامتزاز، مادة كشف كيميائية؛ وسط مائي.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Sorption of polluting metal ions on a palm tree frond sawdust studied by the means of modified carbon paste electrodes

Sana Nouacer^a, Sabir Hazourli^a, Christelle Despas^b, Marc Hébrant^{b,*}^a Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji-Mokhtar, BP12, Annaba 23000, Algérie^b Université de Lorraine and CNRS, Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), UMR7564, 54600 Villers-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2015

Received in revised form

11 June 2015

Accepted 17 June 2015

Available online 25 June 2015

Keywords:

Adsorption

Bio-sorbent

Copper(II)

Arsenic(III)

Chromium(VI)

Carbon paste

Sawdust

Palm tree frond

ABSTRACT

Water remediation by adsorption of the metal ions on a low cost sorbent is the frame of the present study. The metal ions adsorption properties of sawdust of palm tree fronds (PTF sawdust) are investigated by both equilibrium measurements and modified carbon paste electrode. The ability to adsorb Cu(II), Cr(VI) and As(III) in significant quantities is demonstrated. Carbon paste electrodes modified by incorporation of PTF sawdust (PTF-CPE) or, for comparison, an organically modified silica for the detection of copper(II) are investigated in term of sensitivity, estimation of number of possible reuses, repeatability and interference effect. A detection limit for Cu(II) analysis of 1.0×10^{-8} M has been achieved after 5 min preconcentration and a single PTF-CPE can be used for up to 10 preconcentration-analysis-regeneration cycles. The relative standard deviation ($n=9$) for the determination of a 10^{-6} M Cu(II) solution (pH=5) was about 26%. The effects of Ca(II), As(III) and Cr(VI) on the copper detection are investigated: calcium ions were shown to compete with copper on the same adsorption sites, arsenic(III) has no effect on the copper detection whereas chromium(VI) was shown to enhance the copper detection.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Remediation of waters polluted by metal is of great concern in many countries. Whatever the considered metal polluted flux, industrial waste or surface waters having a natural abundance coming from erosion, the cost is the first criterion taken into account in view of a scale-up of a treatment process. Logically this encouraged the researchers to evaluate low-cost sorbents for the metal ion removal. Many examples can be found in the literature, biomass [1] and agricultural wastes [2,3] have been used as bio-sorbents for heavy metal ion removal. Variety of bio-sorbents have been reviewed by Mudhoo et al. Depending on the bio-sorbent and on the metal species, adsorption capacities are reported in the range 5–1000 mg g⁻¹ with the majority of results between 5 and 150 mg g⁻¹ [4]. The results of ionic exchange or adsorption are determined either by establishing the adsorption isotherms (and/or the adsorption kinetic) in stirred batch experiments, or by recording breakthrough curves in column experiments. However, these experiments are time consuming, giving only conditional data, especially in the case of kinetic studies. We report here the input of electroanalysis with modified carbon paste electrodes for such studies.

As illustrated by recent reviews [5] since their invention, more than 50 years ago, carbon paste electrodes (CPE) have become increasingly popular. The relative ease of their use and their versatility are among the most important reasons of their development. They are indeed not only efficient for the analysis of hundreds of substances in solution but, when modified by addition of an active solid in the carbon paste, they may also contribute at the same time to the characterization of the modifier. For example, modified CPE lead to the detection of Cd when the modifier is *Typha latifolia* roots [6], Au, Ag and Hg with *Ulva rigida* [7], Cu with *Eisenia bicyclis* brown alga [8], *Rhodotorula mucilaginosa* [9], whole cells of *Circinella* sp. [10] *Tetraselmis chuii* microalgae [11], maize tassel [12], Cu and Pb with *Ramalina stenospora* lichen and *Sphagnum* (peat) moss [13], Pb with *Rhizopus arrhizus* [14], *Penisetum setosum* [15], Au with *Datura innoxia* flower [16]. In this non exhaustive list, the common point of all those studies is that they were devoted to electroactive species on CPE.

Owing to the environmental interest, we studied the chromium (VI), arsenic(III), and as metal ion model, copper(II). In particular, here, chromium and arsenic species were considered as potentially interfering ions for the detection of copper(II) on modified CPE.

Copper may be toxic towards microorganisms [17], but nevertheless not as preoccupying as chromium or arsenic. Owing to its very well-known properties in aqueous solution, Cu(II) is

* Corresponding author.

E-mail address: marc.hebrant@univ-lorraine.fr (M. Hébrant).

considered as a probe to describe our sorbent properties in this study.

Hexavalent chromium anions, CrO_4^{2-} are carcinogens and mutagens. Industrial effluents containing from tens to hundreds of mg L^{-1} of chromium are arising in processes such as electroplating, leather tanning, metal finishing.

Arsenic is highly toxic [18] and may be present as a trace element in fresh natural systems or as introduced in the environment by human activities. As(III), considered here, exists as a neutral species ($\text{As}(\text{OH})_3 - \text{pK}_{a1}=9.2$, [19]) under neutral pH conditions. This non-ionic As(III) is a much more mobile substance in the environment than anionic As(V) because of lack of ionic interaction with mineral surfaces [18]. It is thus particularly interesting to find an efficient adsorbent for As(III).

The bio-sorbent that we considered in this work, is among the most rustic ever considered: it is sawdust of palm tree fronds (*Phoenix dactylifera L.*), hereafter PTF sawdust. A very large amount of this substrate exists (over 1 Mt) and no real valuation exists today except as a fertilizer when left in place of the production. We demonstrate the ability of PTF sawdust to adsorb metallic species and then we show the CPE methodology allows to bring information on its adsorption properties. For comparison, we studied in the same experimental conditions a CPE electrode containing a very well characterized synthetic solid, an organically modified fumed silica bearing a hydroxyquinoline derivative covalently bound, hereafter FS-5Ph8HQ. Ca^{2+} , As(III) and Cr(VI) were considered as interfering species for the copper detection by modified carbon paste electrode.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

Na_2CrO_4 (Fluka), As_2O_3 (Merck), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Prolabo), HCl and HNO_3 were of analytical reagent grade. Sodium acetate and acetic acid were from Prolabo, Calcium nitrate was from Fluka. Carbon graphite powder (Alfa) and paraffin wax (Fluka) are the basis components for the preparation of the carbon paste. All solutions were prepared with ultrapure water (Elga, $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). ICP standards were prepared by dilution of certified 1 g L^{-1} standards (Merck).

2.2. Substrates characterization

2.2.1. Sawdust of palm tree fronds

The palm tree fronds were collected in the Ouad-Souf area (Algeria). They were first cutted into pieces, then rinsed with double distilled water to remove sand and dust. After drying at 105°C for 24 h, they were ground and the resulting powder was sieved to only select particles having a diameter of between $125 \mu\text{m}$ and 1 mm .

Specific surface area determination was attempted by N_2 gas adsorption volumetry (Bel, Belsorp). Specific surface area appeared to be limited i.e. inferior to $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Elemental analysis were performed on the obtained powder by CHNS elemental analysis (ThermoFinnigan FlashEA 1112 analyzer) and by ICP-AES (Jobin Yvon-Horiba, Ultima) after complete digestion ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: 50/50 w/w). The following weight percentages were obtained N 0.25; C 42.31; H 6.44; S 0.98; Ca 0.16; Si 1.20; Mg 0.25; Al 0.05; P 0.38; Fe 0.57; Na 0.17; K 0.59. The titration of the surface groups was performed according Boehm's method [20] with 0.1 M NaHCO_3 (carboxylic groups), Na_2CO_3 (lactonic groups), NaOH (phenolic groups) and NaOC_2H_5 (carbonyl groups). The results of the characterization of the sorbents are given in Table 1. Lignin content was obtained by hydrolysis of samples with 72% sulfuric acid for

Table 1
Surface groups of saw dust of PTF.

Acid groups (mmol g^{-1})					Total	Basic groups (mmol g^{-1})
Carboxylic groups	Lactonic groups	Phenolic groups	Carbonyl groups			
0.01	2.12	0.37	0.74	3.24	0.25	

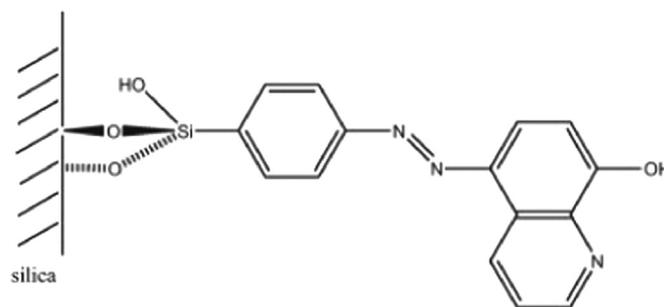


Fig. 1. FS-5Ph8HQ.

1 h, followed by dilution to 3% sulfuric acid with the addition of water. The autoclaved samples were filtered, and the dried residue was weighed to estimate the lignin content [21]. The Klason lignin content determined is $20.8 \pm 0.5\%$.

2.2.2. Organically modified silica (reference sorbing material)

The synthesis of the organically modified silica nanoparticles has been described in a previous paper [22]. Briefly, the starting material is fumed silica (FS) having $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (FS390) or $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (FS200) known to be composed of nanoparticles of unit size 7 nm or 14 nm respectively covalently associated into bundles having an hydrodynamic radius of about 200 nm in water. The pristine silica was first grafted with p-aminophenyl-triethoxysilane from which the organically modified FS-5Ph8HQ (Fig. 1) was then obtained by diazo coupling with 5-Phenyl-azo-8-HydroxyQuinoline (5Ph8HQ). When starting with FS390, the resulting materials displays $0.15 \pm 0.03 \text{ mmol g}^{-1}$ grafted 5Ph8HQ and a specific surface area of $343 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ whereas 0.12 mmol g^{-1} 5Ph8HQ was grafted on the FS200 that lead to a specific surface area of $184 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.3. Adsorption equilibrium measurements with PTF sawdust

Direct equilibration measurements were performed by putting 0.2 g of PTF sawdust in contact with 5 mL of metal ion solution. When necessary, the pH was adjusted by small amounts of 0.01 M HCl solution. The experiments were carried out at room temperature (typically $20\text{--}22^\circ\text{C}$). Based on preliminary experiments, the minimum equilibration time was set at 2 h, after which the supernatant solution was filtered on $0.45 \mu\text{m}$ filters (Millex, Millipore) and analyzed by ICP-AES. The quantity of adsorbed metal ions at a defined time, q_{ads} , was determined as the difference between the initial metal quantity N_{solution} and the sample concentration, N_{sample}

$$q_{\text{ads}} + \frac{N_{\text{solution}} - n_{\text{sample}}}{m_{\text{PTF sawdust}}} = \frac{N_{\text{ads}}}{m_{\text{PTF sawdust}}} \quad (1)$$

where $m_{\text{PTF sawdust}}$ is the dried weight of PTF sawdust (g)

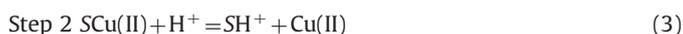
2.4. Carbon paste electrode

2.4.1. Electrode preparation

For both sorbents, the modified carbon pastes were prepared by mixing carbon graphite powder, paraffin wax and the studied sorbent. The homogeneous paste heated at 60 °C was then packed into a homemade PTFE cylindrical tube (O.D. 8 mm; I.D. 6 mm) equipped with a screwing stainless steel piston. The electrode surface was polished on a sheet of paper. Unmodified (*i.e.* without sorbent) carbon paste electrodes were also prepared in the same way for comparison purpose. In order to minimize the variability an amount of paste sufficient for at least 5 electrodes was prepared at the same time. Before the first use, each electrode was dipped in ethanol for 5 min under stirring.

2.4.2. Electrochemical analysis

All electrochemical measurements were carried out with an EMSTAT2 (PalmSens) at room temperature. An electrochemical cell with three electrodes system was used. The working electrode was the (un)modified CPE and the counter-electrode, a Pt wire. All potentials were referred to Ag/AgCl(KCl 3 M) reference electrode. The “preconcentration/voltammetric detection” scheme was chosen and included three steps (summarized in Eqs. (1)–(3)). Step 1: the modified electrode was immersed for a given period in the accumulation cell containing a Cu(II) solution (pH=5, acetate buffer) and under. The preconcentration that consists on the copper complexation on the surface sites *S* of the sorbent, was achieved at open circuit and under constant stirring (Eq. (2)). Step 2: the electrode removed from the solution was rinsed and transferred into a voltametric cell containing a 0.5 M HNO₃ solution. A potential of –0.5 V was applied to the electrode during 60 s under quiescent conditions. The step 2 results in the simultaneous desorption and reduction of copper(II) into copper(0) (Eqs. (3) and (4)). After this electrolysis time, the anodic stripping was achieved by scanning from –0.5 to 0.7 V in square wave mode (frequency 100 Hz, potential step 5 mV, modulation amplitude 50 mV (Step 3, Eq. (5)):



3. Results and discussion

3.1. Batch experiments

We put into contact the solid and a volume of solution (at pH 4 or 5) with varying concentrations of metal species. Owing to particular behavior of Cr(VI), As(III) in terms of solution chemistry, we did not attempt to obtain complete isotherms. Indeed let us briefly recall at the considered pH the hexavalent chromium can exist in two forms, Cr₂O₇²⁻ and HCrO₄⁻. To work only with HCrO₄⁻ as the predominant species, here, chromium concentration was limited to less than 10 mM [19]. In the case of As(III), known as HAsO₂ (also written As(OH)₃) in our conditions, the solubility is limited to 0.2 M in pure water and we wanted to be well under this limit to avoid any risk of precipitation. Moreover, we wanted copper(II) to be in its soluble form, Cu²⁺, at pH 4 and 5 and in the explored concentration range (10⁻⁸ M–10⁻² M). This is the reason why we did not attempt to determine the saturation limit of the substrate but rather to determine the affinity of the metal ion for the solid in definite conditions. Each value given in

the Table 2 is obtained from a root mean square analysis of at least ten determination. The maximum values of Nads the number of mole of metal adsorbed per gram of substrate experimentally observed (which must not be considered as the adsorption capacity of the substrate) are given in Table 2.

The chromium(VI) extraction increases with increasing the pH. It is thus clearly not driven by the simple adsorption by ion exchange of the anionic species of chromium on the protonated basic groups of the surface. The adsorption–reduction mechanism described in the literature [23,24] is likely to be the reason for this behavior. The very high amount which may adsorb on PTF is presumably the result of the availability of many reducing groups in PTF. Furthermore, the two fold increase of the adsorbed amount of chromium between pH=5 and pH=4 may be seen as the result of increased oxidative power of the Cr(VI)/Cr(III) couple with decreasing pH.

The affinity of copper for the PTF sawdust is clearly modest compared to its affinity to our FS390-5Ph8HQ reference solid. This was expected since the grafted molecule is known to be a very good complexing agent of copper(II).

In the case of arsenic, the adsorption ratio of PTF sawdust is really noticeable, in terms of affinity and of number of adsorbed moles. Indeed, the amount of arsenic adsorbed is much higher on PTF sawdust than on most of biosorbent reported in the literature [26–28]. At pH 5, up to 5 mmol g⁻¹ were extracted. This was not at all expected by us since neutral As(III) is known to be poorly adsorbing. One may object that in aerobic conditions As(III) might be transformed in As(VI) which is anionic in our pH range. Since we measured the total arsenic by ICP-AES, we indeed cannot exclude it could happen. Nevertheless, adsorb such a large amount (*i.e.*, 375 mg g⁻¹) is clearly a very good result and cannot be only based on the amount of PTF sawdust surface groups.

To complete the discussion on these data, we must specify that the data given here are deduced from the first contact between solutions and PTF sawdust. Indeed, we observed that rinsing three times the PTF sawdust with water for two hours before experiment with Cu(II) solutions, or using repeatedly the solid for adsorption–desorption experiments in column approach, led to an increase of the number of adsorbed Cu(II) entities by up to 30%.

3.2. Modified CPE approach

3.2.1. Electrode paste composition

The response of a modified CPE is affected by the composition of the paste, particularly the modifier content. Preliminary experiments were achieved and led to an optimal composition of the paste, typically carbon graphite powder, PTF sawdust and paraffin wax (50:10:40, w/w/w). For the sake of comparison, the respective proportions of components of the paste containing FS390-5Ph8HQ as modifier, are the same. For instance, some experiments were conducted considering higher quantity of organically modified silica but maintaining constant the paraffin wax ratio (*i.e.*, 40:20:40 w/w/w). It led to a lower mechanical stability of the paste. We observed its disintegration after a very limited number of reuses of the electrode.

3.2.2. Accumulation time

The Fig.2 illustrates the influence of the accumulation time on the response of the electrode for a copper(II) concentration of 10⁻⁶ M. We repeated three times (*n*=3) each analysis, and with three different electrodes prepared in the same manner and filled with modified carbon paste independently prepared. A linear response is observed over the explored time range. It appears that the saturation of the adsorption sites was still not reached after 30 min. By comparing the data of FS390-5Ph8HQ-CPE with those of PTF-CPE, it appears that the variability is higher with the bio

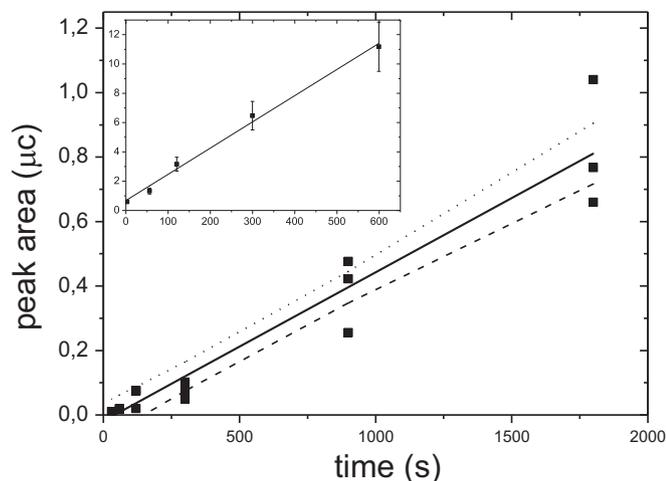


Fig. 2. Influence of the accumulation time on the stripping peaks surface area with three different PTF-CPE. Inset: response of the FS390-5Ph8HQ modified CPE. $[Cu(II)] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ Acetate buffer 1 mM. Dashed lines: 95% upper and lower confidence limits.

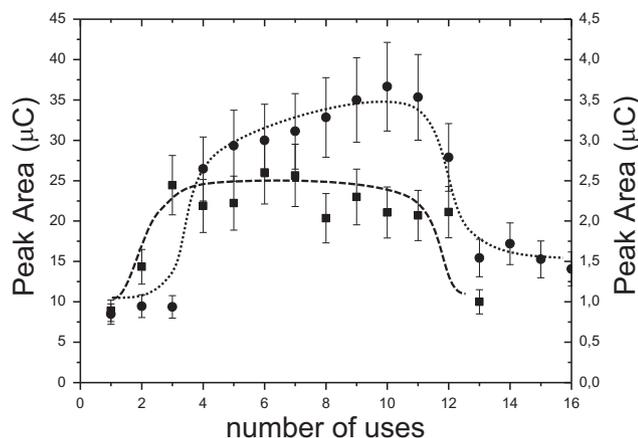


Fig. 3. Evolution of peak surface area as a function of the number of uses. $[Cu(II)] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; pH=4 (■) left scale PTF; Acetate buffer 1 mM; accumulation time: 300 s; (●) right scale FS200-5Ph8HQ; Acetate buffer 100 mM; pH=4; accumulation time: 120 s.

sorbent than with the synthetic one. In our point of view, this variability might be partly attributable to the intrinsic variability of the bio material but also to its granulometry. The PTF sawdust particles are much bigger than those of FS390-5Ph8HQ. As a consequence, the number of particles lying on the electrode surface is less important in the case of PTF sawdust for a same amount of dispersed solid in the carbon paste. The distribution of the particles is less statistically representative. The difference in the mass transport could also explain this variability. The porosity volume and pore shape are very different between the two considered solids. The regression analysis of the PTF sawdust data (Fig. 2) reveals that considering a 95% confidence interval, the slope is $(4.61 \pm 0.665) \times 10^{-10} \text{ C s}^{-1}$. In other words, the slope is defined at $\pm 14.7\%$. We thus applied in all the following figures, errors bars of $\pm 15\%$. From the analytical practical point of view, in the following, the accumulation time was set up at 300 s for PTF sawdust modified electrodes and 120 s for FS-5Ph8HQ-CPE. Setting such accumulation times eliminates any risk of partial desorption during the stripping process. Fig. 3

3.2.3. Stability and repeatability of the modified CPE

The number of possible successive uses was studied and revealed that after 3 uses an electrode gives a constant response for

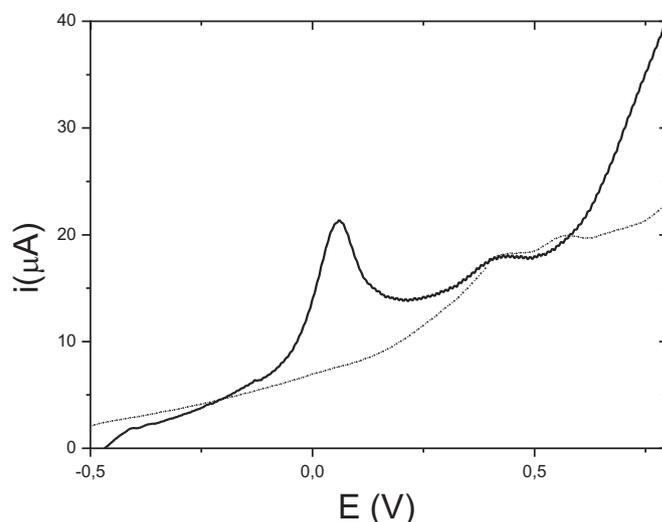


Fig. 4. Typical anodic stripping curve obtained with the optimized a CPE-PTF electrode. pH=4; acetate buffer=1 mM; $[Cu(II)] = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; dashed line: blank experiment without copper.

the following 7–8 uses (Fig. 4). The increase of the response during the first measurements shows that the modified CPE evolve during the first contacts with the solution. This may be related to the increase of copper adsorption after 3 rinses (batch experiments). All the results reported in the work have been obtained with electrodes having from 3 to 10 uses. The limited number of uses of the modified CPE is about the same with FS390-5Ph8HQ as with PTF sawdust. One can thus conclude that this may be attributed to a partial disintegration of the carbon paste rather than to a hydrolysis of the modifier sorbent.

Reproducibility of the preconcentration-voltammetric detection measurements was tested by preparing independently 3 pastes of identical chemical composition, allowing to prepare 9 electrodes. The relative standard deviation for the 9 electrodes was 26% for a copper concentration of 10^{-6} M (pH 5).

3.2.4. Copper quantitative analysis

The Fig. 4 displays a typical experimental result obtained with a PTF-CPE electrode detecting copper(II). The copper anodic signal appears at $0.1 \text{ V}_{/AgCl/Ag}$. The detection limit (LOD) determined on

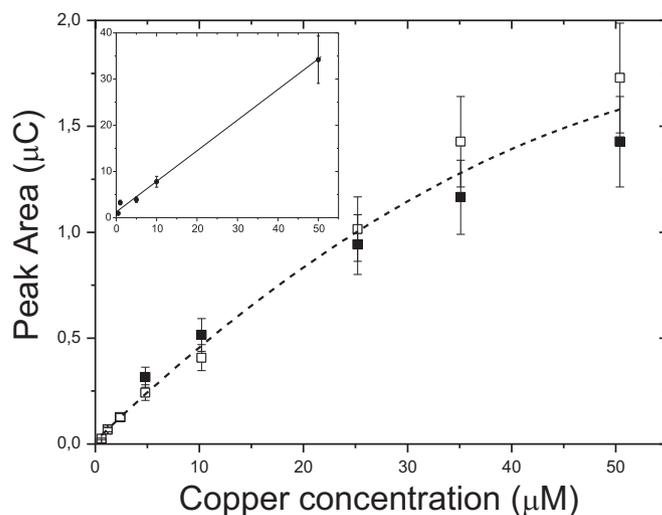


Fig. 5. Evolution of the peak area versus copper(II) concentration with CPE-PTF. pH=5, acetate/acetic buffer, (□)100 mM buffer (■) 1 mM buffer. Accumulation time: 300 s. Inset Peak area versus copper(II) concentration with CPE-FS200 5Ph8HQ, accumulation time 2 min in 100 mM acetate buffer.

the ratio between the signal and 3σ of the background is found to be 1.0×10^{-8} M. As illustrated by Fig. 4, a concentration as small as 10^{-8} M is easily detected in our experimental conditions (300 s accumulation time with a subsequent electrolysis time of 60 s at -0.5 V). Moreover, smaller LODs could be easily attained by increasing the accumulation times.

The Fig. 5 exhibits the evolution of the peak area in function the copper(II) concentration in the preconcentration medium. The acetate buffer concentration seems to have no significant impact on the PTF-CPE response in terms of magnitude or evolution. Contrary to what is observed as a function of time and constant copper concentration ($[Cu(II)] = 10^{-6}$ mol L $^{-1}$), the response does not vary linearly with the copper concentration in solution. This non linear behavior indicates a surface sites saturation. In contrast, FS390-5Ph8HQ modified electrode clearly displays a linear response as a function of copper(II) concentration. A first explanation based on a kinetic limitation of the desorption does not stand since no effect of a second anodic stripping cycle, systematically

done, was observed (no recorded copper signal at all). The detection procedure ensures the complete desorption of all the previously adsorbed copper before its voltammetric sensing. Since, it is reported in the first part of this study that the number of available sites does not seem limited on PTF powder in the concentration range explored. The limitation could come from the limited number of solid particles available towards dissolved species (with the result that the number of available sites at the CPE/solution interface might be much lower with the PTF-CPE than the modified FS390-5Ph8HQ-CPE) and/or the heterogeneity of the distribution of PTF sawdust surface groups. One can imagine that the first copper ions occupy the site having the highest affinity and the following being accumulated with less efficiency on the electrode surface.

3.2.5. Interferences

The three selected solutes to evaluate the selectivity of PTF sawdust toward Cu^{2+} are Ca^{2+} , H_3AsO_3 and CrO_4^{2-} . They were introduced in the pre-concentration solution at a concentrations range between 0 to 10^{-2} M (i.e., between 0 and 10,000-fold excess of these species over $Cu(II)$)

As shown in Fig. 6, the Ca^{2+} decreases the response of the copper. The calcium ions compete for the same adsorption sites as copper(II) ions. It is not surprising at all for two cationic species. The surprising fact is that the extent of the perturbation of the response by the calcium is the same for both the FS390-5Ph8HQ modified electrode and the PTF one. In other words, the selectivity copper/calcium would be the same for both sorbent. It is especially astonishing since 8-hydroxyquinoline derivatives are known to be very efficient complexing agents of copper.

The effect of the species of arsenic and chromium are, as expected very different to one of calcium. It can be seen from Fig. 7 that the arsenic has no systematic and significant effect on the electrode response and that the chromium enhance the response of the PTF-CPE electrode whatever the concentration ratio is. Regarding the arsenic case, its non-influence on the copper detection means (i) that the arsenic does not influence the copper adsorption, (ii) and consequently that the site implied in the copper adsorption are different and independent of those allowing the arsenic adsorption. The characterization of the sorbent (Table 1) showed that basic sites exist on the solid

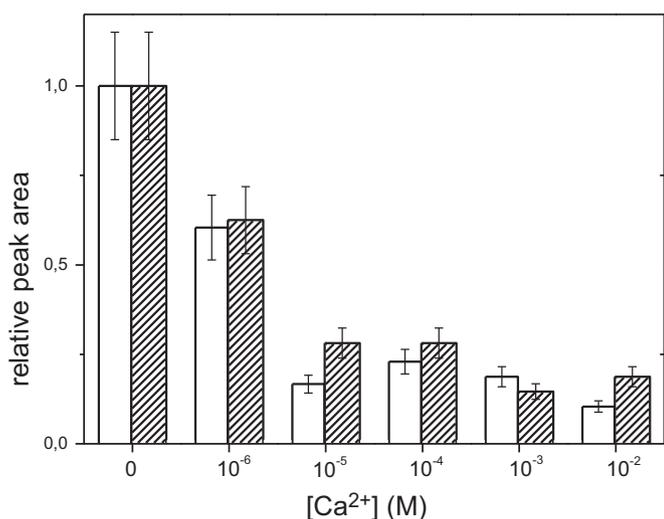


Fig. 6. Effect of the presence of calcium on the copper (II) detection by PTF-CPE (empty bars), FS390-5Ph8HQ (hatched bars). Acetate buffer (0.1 M), pH=5.0. $[Cu^{2+}] = 10^{-6}$ M.

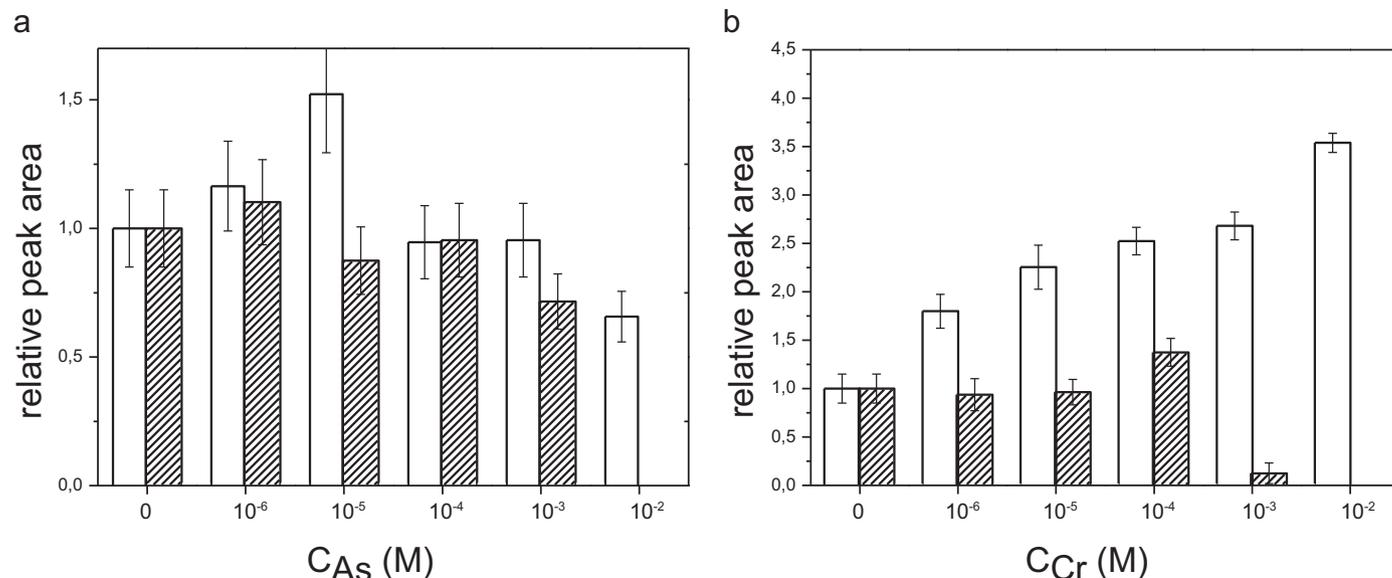


Fig. 7. Effect of Arsenic(III) (a) and Chromium(VI) (b) on the peak surface area of copper. Acetate buffer (1 mM), pH=5.0. $[Cu^{2+}] = 10^{-6}$ M. White bars: PTF-CPE; hatched bars: FS390-CPE.

Table 2
Adsorption constants (Langmuir model).

Substrate	PTF				FS390-5Ph8HQ ^a	
	Cr(5)	Cr(4)	As(5)	Cu(5)	Cu(4)	Cu(5)
Element (pH)						
Adsorption coefficient (g ⁻¹ L ⁻¹)	0.0225	0.0161	0.707	0.0586	0.975	9.75
Max exp value of N _{ads} (mmol g ⁻¹)	0.05	0.1	5	0.06	0.15	0.15

^a From Ref. [25].

The results with chromium is very astonishing with PTF-CPE. It has been previously demonstrated that reduction–sorption is the mechanism of Cr(VI) sorption either on natural biomaterials [23] or synthetic material such as organically modified silica [24]. Thus, with PTF sawdust, chromium(VI) would generate new copper complexing functions by oxidation. Nevertheless, the oxidation by chromium(VI) implies the formation of chromium(III) which easily competes for the sites with copper(II), so the resulting gain in term of number of available sites is not obvious. The presence of chromium(VI) during the desorption–reduction step (step 2) is doubtful, indeed would there be remaining chromium(VI) in the medium, it would react with the reduced copper. Would such a phenomenon occurs, the resulting effect would be the same with the FS390-5Ph8HQ-CPE, and it is not the case. Thus, only a role of chromium on the pre-concentration step by modification of the PTF can be responsible for the signal enhancement (Table 2).

4. Conclusion

The adsorption of metal ion on low cost sorbent is one potential way of environment remediation. In this work, the PTF sawdust adsorption properties towards copper, arsenic and chromium has been investigated by direct equilibrium and using the CPE methodology. We were able to demonstrate that the amount of adsorbed metal are significant for Cr(VI), Cu(II) and 100 times greater for As(III) at pH 5. The CPE methodology allowed us to describe the competition for sites when cationic species are considered, no competition between copper and arsenic but chromium was shown to greatly enhance the detection of copper signal.

Acknowledgments

The authors wish to thank Pr. N. Brosse (LERMAB, UL) for the Klason lignin determination, the Elemental Analysis Service (S. Adach) of SRSMC laboratory in Nancy for CHNS analysis, A. Renard of LCPME laboratory for performing the BET measurements.

References

- [1] J. Wang, C. Chen, Bio-sorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.* 27 (95) (2009) 226.
- [2] T. Ahmad, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim., Oil palm biomass-based adsorbents for the removal of water pollutants: a review, *J. Environ. Sci. Health Part C* 29 (2011) 177–222.
- [3] T.S. Najim, S.A. Yassin, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified pomegranate peel: equilibrium and kinetic studies, *E.-J. Chem* 6 (2009) 5129–5142.
- [4] A. Mudhoo, V.K. Garg, S. Wang, Removal of heavy metals by biosorption, *Environ. Chem. Lett.* 10 (2012) 109–117.
- [5] (a) I. Svancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarus, J. Wang, Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis, *Electroanalysis* 21 (2009) 7–28;
- (b) I. Svancara, A. Walcarus, K. Kalcher, K. Vytras, Carbon paste electrodes in the new millennium, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 598–656.
- [6] C. Martinez-Sanchez, L.M. Torres-Rodriguez, L.H. Velazquez-Jimenez, J. I. Sustaita-Martinez, R.F. Garcia-de la Cruz, Use of carbon paste electrode modified with biomass for studying the equilibria, kinetics, and proton exchange processes associated with bioaccumulation, *Electroanalysis* 24 (2012) 1121–1128.
- [7] G. Cepria, L. Irigoyen, J.R. Castillo, A. Microscale, Procedure to test the metal sorption properties of biomass sorbents: a time and reagents saving alternative to conventional methods, *Microchim. Acta* 154 (2006) 287–295.
- [8] J. Gardea-Torresdey, D. Darnall, J. Wang., Bioaccumulation and measurement of copper at an alga-modified carbon paste electrode, *Anal. Chem.* 60 (1988) 72–76.
- [9] M. Yuce, H. Nazir, G. Donmez., A voltammetric *Rhodotorula mucilaginosa* modified microbial biosensor for Cu(II) determination, *Bioelectrochemistry* 79 (2010) 66–70.
- [10] S. Alpat, S.K. Alpat, B.H. Cadirci, I. Yasa, A. Telefoncu., A novel microbial biosensor based on *Circinella sp.* modified carbon paste electrode and its voltammetric application, *Sens. Actuators B* 134 (2008) 175–181.
- [11] S.K. Alpat, S. Alpat, B. Kutlu, O. Ozbayrak, H.B. Buyukisik, Development of biosorption-based algal biosensor for Cu(II) using *Tetraselmis chunii*, *Sens. Actuators B* 128 (2007) 273–278.
- [12] M. Moyo, J.O. Okonkwo, N.M. Agyei, Maize tassel-modified carbon paste electrode for voltammetric determination of Cu(II), *Environ. Monit. Assess.* 186 (2014) 4807–4817.
- [13] H. Yao, G.J. Ramelow, Biomass-modified carbon paste electrodes for monitoring dissolved metal ions, *Talanta* 45 (1998) 1139–1146.
- [14] M. Yuce, H. Nazir, G. Donmez, Using of *Rhizopus arrhizus* as a sensor modifying component for determination of Pb(II) in aqueous media by voltammetry, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7551–7555.
- [15] W. Ouangpipat, T. Lelasattarakul, C. Dongduen, S. Liawruangrath Bioaccumulation and determination of lead using treated-*Pennisetum*-modified carbon paste electrode, *Talanta* 61 (2003) 455–464.
- [16] J. Wang, B. Tian, G.D. Rayson., Bioaccumulation and voltammetry of gold at flower-biomass modified electrodes, *Talanta* 39 (12) (1992) 1637–1642.
- [17] V. Ochoa-Herrera, G. Leon, Q. Banihani, J.A. Field, R. Sierra-Alvarez, Toxicity of copper(II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems, *Sci. Total Environ.* 412–413 (2011) 380–385.
- [18] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 517–568.
- [19] M. Pourbaix (Ed.), *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [20] H.P. Boehm, Chemical identification of surface groups, *Adv. Catal.* 16 (1966) 179–274.
- [21] M.H. Hussin, A. Hazwan, I. Abdul Rahim, N. Mohamad, M. Mohamad Nasir, D. Yemloul, N. Perrin, Brosse. Investigation on the structure and antioxidant properties of modified lignin obtained by different combinative processes of oil palm fronds (OPF) biomass, *Ind. Crop. Prod.* 52 (2014) 544–551.
- [22] M. Hebrant, M. Rose-Helene, J.-P. Joly, A. Walcarus, Kinetics of the complexation of Ni²⁺ ions by 5-phenyl-azo-8-hydroxyquinoline grafted on colloidal silica particles, *Colloids Surf. A* 380 (1–3) (2011) 261–269.
- [23] A.B. Albadarina, A.H. Al-Muhtasebb, N.A. Al-laqtaha, G.M. Walkera, S.J. Allena, M.N.M. Ahmada, Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 20–30.
- [24] N. Zaitseva, V. Zaitsev, A. Walcarus, Chromium(VI) removal via reduction-sorption on bi-functional silica adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013) 454–461.
- [25] M. Hebrant, M. Rose-Helene, A. Walcarus, Metal ion removal by ultrafiltration of colloidal suspensions of organically modified silica, *Colloids Surf. A* 417 (2012) 65–72.
- [26] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: a critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53.
- [27] A. Sari, M. Tüzen, Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by lichen (*Xanthoria parietina*), *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 463–471.
- [28] A. Sari, O.D. Uluoğlu, M. Tüzen, Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genulfexa*) biomass, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 155–161.

Using a new lignocellulosic material based on palm stems for hexavalent chromium adsorption in aqueous solution

Nouacer, S.*, Hazourli, S., Djellabi, R., Khelaifia, F/Z., Hachani, R. and Ziati, M.

¹Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Chemistry department, Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar University, BP12 2300, Annaba, Algeria.

Received 20 December 2014;

Revised 04 Mar. 2014;

Accepted 09 Mar. 2014

ABSTRACT: The objective of this work was focused on the use of a new natural lignocellulosic material based on palm stems for adsorbing of hexavalent chromium (Cr(VI)) in water. The palm stems powder (PSP) was characterized using different techniques. The effects of different operating parameters on the adsorption of Cr(VI) ions were investigated. The results show that the increase of the temperature and the initial Cr(VI) concentration leads to increase the adsorption quantity of Cr(VI) on PSP up to the a maximum in the range of 1.5-2.5 mg/g. On the other hand, the results of the adsorption isotherms follow the Freundlich model and the kinetic adsorption follows the pseudo-second order reaction. In addition, the thermodynamic study indicates that the adsorption process which depending the solution pH, is an endothermic and spontaneous phenomenon. Overall, our results show the adsorption behavior of this raw material that can be used as a low-cost alternative to commercial materials.

Keywords: Hexavalent chromium; Lignocellulosic material; Palm stems; Adsorption; Water.

INTRODUCTION

Hexavalent chromium (Cr(VI)) is one of the most toxic heavy metals that exists in contaminated wastewaters discharged from pigment and paint production, leather tanneries and textile industries etc...(Elovitz and Fish1995; Walsh and O'Halloran 1996, Anirudhan *et al.*, 2013). It is known as a notoriously toxic and potential carcinogen (Palmer and Wittbrodt 1991; Costa 2003). Of the classical techniques have been used for removing of Cr(VI) from wastewater, the adsorption is considered as one of the most advantageous processes due to its efficiency, low cost and much more practical.

Even the granular activated carbon recognized as the best available adsorbent for water treatment, it is still considered more expensive. Furthermore, both chemical and thermal regeneration of used granular activated carbon is costly, impractical on a large-scale, and can produce additional effluents and results in considerable loss of the adsorbent. Recently, many researchers have interested to cheaper natural alternative adsorbents like lignocellulosic materials such as olive pits/stones (M. Isidora Bautista-Toledo *et al.*, 2013), date stones (Ziati *et al.*, 2012) peach pits and almond shells (Amit and Mika., 2010). As consequently, this strategy reduces significantly

*Corresponding author E-mail: sana.nouacer@yahoo.com

the treatment cost and contributes to sustainable development. In the present work, we have used the raw palm stems, an agricultural waste abundantly available in the south of Algeria (Oued-Souf region) as an adsorbent to remove hexavalent chromium from water. For well-understanding the adsorptive capacity of this material, its characterization and the Cr(VI) adsorption experiments have been achieved. The characterization of this material was concerned: the surface functions, the material composition, the specific surface area and the morphology. For the adsorption optimization, the influence of some parameters namely adsorbent mass, Cr(VI) concentration, pH, temperature, ionic strength have been investigated. Finally, a modeling of adsorption isotherms has been studied.

2. MATERIALS & METHODS

2.1. Preparation of palm stems powder

The palm stems collected from a local farmland in Oued-Souf region (Algeria) was used in this study. This material was cut into small pieces and was washed several times by double-distilled water in order to eliminate the impurities like sand and dust. After that, the material was dried at 105°C for 24 h to evaporate the humidity. The obtained material was ground using grinder of type Janke and Kunkel IKA labortechnik in order to improve its specific area. Finally, the powder was sieved at a diameter of 1 mm.

2.2. Characterization of palm stems powder (PSP)

The characterization was realized for exploring the structure and the texture of the material. The surface functions of the material were determined using the method described by Boehm 1966. The BET specific surface area was

measured by N₂ adsorption isotherm at 77 K using Thermo Quest Sorptomatic 1990. The surface morphology of the material was carried out using Scanning Electron Microscope (SEM) model XL-3 CP, Philips. The chemical composition of PSP by-elements was determined by humid mode (AFNOR 1979). Sugars species are measured and identified by HPAEC-PAD. The analyses are performed on a chromatograph Dionex ICS-3000 equipped with a column Carboxyl PA20 Dionex (3x150 mm) and a guard column (3x50 mm) as stationary phase to separate and identify sugar molecules depending to their sizes. The mobile phase was prepared by diluting a NaOH solution of 46-48% in ultrapure water. Monosaccharides and uronic acids are separated respectively in isocratic conditions and using a linear elution gradient. X-ray analysis (XRD) was carried out on X-ray diffractometer (Philips X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands) using monochromatized CuK α radiation at $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

2.3. Preparation of Cr(VI) solution

All chemicals used in this study have an analytical grade. The chromium stock solution was prepared by dissolving of 2.828 g of potassium dichromate (98% Aldrich) in 1L of ultrapure water with a resistivity of 18 M Ω .cm. From this stock solution, working solutions with different concentrations were prepared by dilutions. The adjustment of the pH of solution was achieved with HCl (Aldrich) or NaOH (Aldrich) and monitored by a pH-meter (HANNA HI 9812-5).

2.4. Adsorption experimental procedure

The determination of Cr(VI) adsorption capacity on PSP required in first the optimization of two important parameters : the mass of PSP and the contact time. In order to accomplish this, masses of PSP varying from 0.05 to 3 g, previously dried at 105°C until a constant weight, were mixed with 50 mL of a Cr(VI) solution at 15 ppm in a set of Erlenmeyer flasks with a capacity of 100 mL. After having

been agitated for 3 h at a maintained constant temperature in water-bath of 20°C in a solution pH of 5.4, the samples are filtrated in order to measure the residual concentration of Cr(VI) using a UV-Vis spectrophotometer (JENWAY 6405) at a wavelength of 540 nm via the 1,5-diphenylcarbazide standard method (ASTM., 2009).

The adsorption rate of Cr(VI) was calculated using equation (1):

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

The adsorbed quantity of Cr(VI) ions was calculated by the method of rest (equation 2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Where, C_0 and C_e are the concentrations of initial Cr(VI) solution and at the equilibrium respectively (ppm); Q_e is the equilibrate adsorption capacity (mg/g); V is the solution volume (L); m is the adsorbent dose (g). The effect of solution pH was tested in the range of 1.5-11 under the following conditions: [Cr(VI)] = 15 ppm; [PSP] = 2 g; temperature = 20°C; contact time = 3 h. The effect of Cr(VI) concentration was realized with concentrations from 5 to 50 ppm under these conditions: [PSP] = 2 g; pH = 5.4; temperature = 20°C; contact time = 3 h. The influence of the temperature was tested with values 20; 30; 40 and 50°C under these conditions: [PSP] = 2 g; [Cr(VI)] = 15 ppm; pH = 5.4 and contact time = 3 h. The study of the effect of ionic strength was carried out with different concentrations of NaCl (0; 0.05; 1 and 2 mol/L) on different solutions of Cr(VI) at different concentrations from 5 to 50 ppm, pH = 5.4, contact time 3 h and 2 g of PSP.

3. RESULTS & DISCUSSION

3.1. Characterization of PSP material

The determination of different physico-chemical properties of adsorbent is an important point for well understanding the adsorption process. From table 1, it can be noticed that both

carbon and oxygen elements represent a major part of this material with mass ratios of 42.3 and 46.6 % respectively, followed by the hydrogen with a ratio of 6.4 %. However, only 0.2 % of nitrogen was detected in the material. This is consistent with the fact that the important PSP constituents are cellulose and lignin. Ying-Shuian Shen *et al.*, (2012), have found similar observation in the coir fibers. The cellulose and lignin amounts represent 14.87 and 20.78 % respectively. For the monomer composition of the polysaccharide, the Glucose and Xylose consist the major composition of monosaccharides with 26.68 and 12.48 % respectively. The BET specific surface area of PSP sample determined from the adsorption-desorption isotherm of nitrogen at a liquid temperature of 77 K is 5.9 m²/g. The total pore volume is 0.07 cm³/g. The total acidity of the material surface is 3.2 meq/g with a maximum fraction of lactone groups (2.1 meq/g), traces of carboxyl groups (0.01 meq/g) and phenolic (0.4 meq/g). This acidity of the PSP surface is well correlated with the acidic water extracted from the material, which is 6.02, and with the important rate of oxygen found in the material. Several authors have confirmed the strong relationship between the surface acidity and the rate of the structure oxygen of the material (Hazourli *et al.*, 1994).

In general, XRD result (Fig. 1.a) shows that the PSP is an amorphous material. It is worth noting that the broad band at around 22° in the halo-pattern may be represented some crystalline phases in the material.

The morphology of the material described by SEM analysis is shown in Fig. 1.b. From this figure, it is clear that the material has a quasi-spongy structure which facilitates the fixation of different pollutants into its pores. This specific perforated surface is consisted by the fibers containing in these kinds of materials.

Table 1. Principal physico-chemical characteristics of PSP material.

Element: (%)	N 0.25	C 42.31	H 6.44	O 46.6	S 0.98	Ca 0.16	Mg 1.20	Al 0.25	Fe 0.05	Na 0.38	K 0.57
Monosaccharides : (%)	Glucose 26.68	Mannose 1.35	Xylose 12.68	Rhamnose 0.43	Galactose 1.33	Arabinose 0.34					
Functions acid groups (m ² /g):	Total : 3.2		Carboxylic : 0.01		Phenol: 0.4		Lactone : 2.1				
Cellulose- Lignin content (%):	Cellulose: 14.87				Lignin: 20.78						
Texture properties:	Specific surface area: 5.9 m ² /g					Pore volume: 0.07 cm ³ /g					

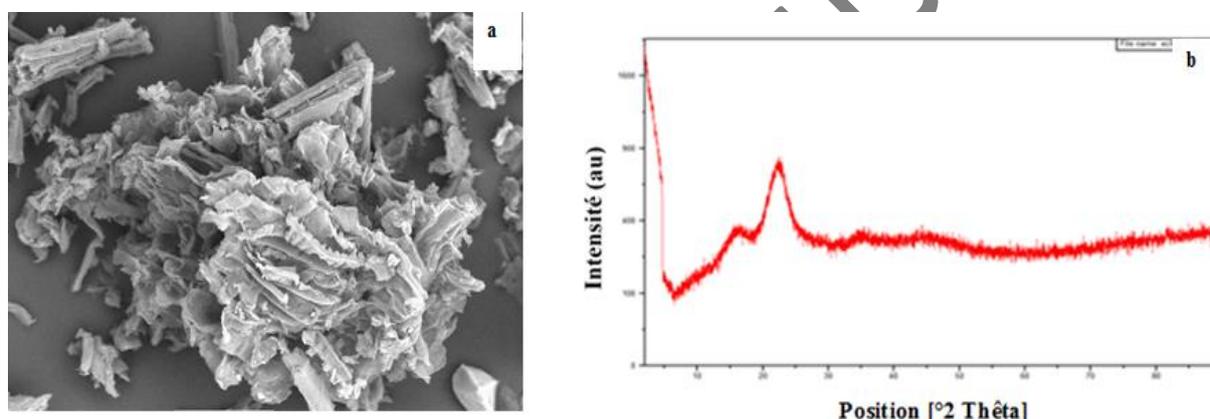


Fig.1. XRD pattern (a) and SEM picture (b) of PSP sample.

3.2. Effect of adsorbent mass

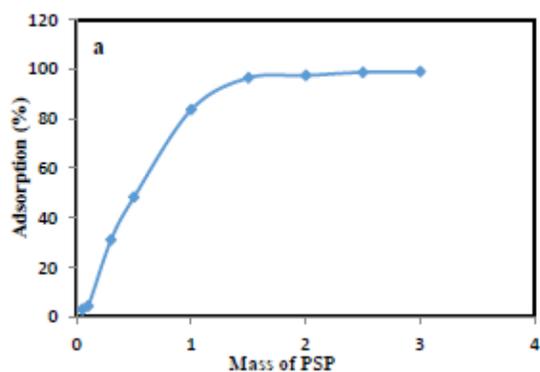
The effect of adsorbent mass on the Cr(VI) adsorption (15 ppm) was studied in

the range of 0.05-3 g. The results are shown in Fig.2.a. From this figure, it can be seen that the adsorption rate of Cr(VI) increases proportionality with the increase of PSP mass in the range of 0.5-1.5 g which varies from 3 to 96.3 %. Above this value, there is a slight increase on the adsorption rate for the values 2

g (98 %), 2.5 g (98.6 %) and 3 g (98.9 %). The increase on the adsorption rate in the range of 0.5-1.5 g is due to the availability of enough active sites on the adsorbent surface which facilitates the Cr(VI) ions fixation. After that, the

mass of PSP does not affect the adsorption rate as the number of adsorptive sites is as much as necessary for the immobilization of Cr(VI) ions at 15 ppm from the value 2 g. Also, the adding of higher adsorbent mass above the saturation, results a lower adsorption capacity value as the

availability of higher energy sites decreases with a large fraction of lower energy sites



occupied (Gupta and Rastogi., 2008). Based on these results, the mass of 2 g was selected for the study of the subsequent experiments.

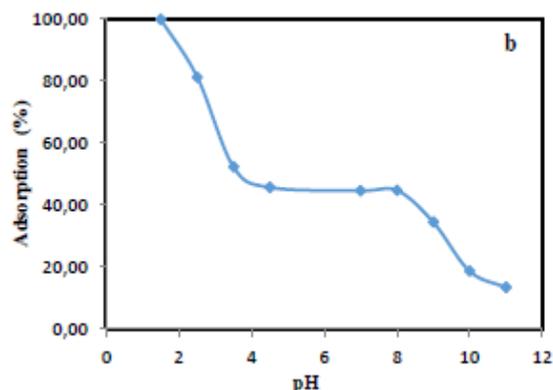


Fig. 2. Effect of PSP mass (a) and pH solution (b) on the adsorption of Cr(VI). Conditions: (a) [Cr(VI)]: 15 ppm, pH solution: 5.4, temperature: 20°C and contact time: 3h. (b): [Cr(VI)]: 15ppm, mass of PSP: 2 g; temperature: 20°C and contact time = 3 h.

3.3. Effect of solution pH

The pH of the solution is an important parameter for the adsorption process of metallic ions. It can change the ionization of the adsorbent surface and the metallic cation species in the aqueous solution. Furthermore, it can also affect the biosorption mechanism of different ions on the biomaterials surface. The adsorption effectiveness of Cr(VI) ions at 15ppm as a function the initial pH of the solution was studied from 1.5 to 11. The results

are represented in Fig.2.b. From these results, it is clear that the adsorption of Cr(VI) depends strongly the pH. The removal of Cr(VI) from the solution is highly observed in low pH values and it decreases at basic solutions. This

behavior is explained by the role which has the acidic pH, the functional groups presented in the PSP surface (*i.e.* carboxyl groups, lactones, phenols) undergo a strong protonation which gives the material a global positive charge. Furthermore, the ionic forms of Cr(VI) presented in the solution have an anionic nature

such as HCrO_4^- and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ at pH between 1 and 6 and CrO_4^{2-} at pH above 6 (Batista *et al.*, 2009). However, at lower pH less than 1, H_2CrO_4 is the predominate form. At basic pH, the adsorption decreases by the effect of hydroxyl ions (OH^-) which can adsorbed on the PSP surface leading to decrease the adsorption of anionic Cr(VI) by the repulsion of charges. The same tendency of the effect of pH has been reported for others materials (Araújo *et al.*, 2013; Taha *et al.*, 2012; Shi *et al.*, 2011). In general, the distribution of chromium species is dependent on the pH of the solution (Mohan and Pittman., 2006; Taha *et al.*, 2012). Between pH 2 and 6, HCrO_4^- and the orange red dichromate ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ are in equilibrium. Above pH 6, Cr(VI) forms tetrahedral yellow chromate ion CrO_4^{2-} . For the mechanism of Cr(VI) ions biosorption, there are four suggested models (Bidyut and Chris, 2010; Cerqueira *et al.*, 2012): anionic Cr(VI) adsorption, adsorption-coupled reduction, anionic and cationic adsorption and reduction and anionic adsorption. All of these models are dependent on the pH of the solution. The first model (anionic adsorption) based on the adsorption of negatively charged Cr(VI) ions (chromate and dichromate) onto the positively surface of

biosorbent (PSP). This suggestion is in accord with our results that at low pH of Cr(VI) solution, the adsorption increases and at high pH it decreases. This is due to the protonation of the biosorbent surface at low pH leads to attract more negatively charged Cr(VI) ions. However, at high pH, the surface becomes less or non-protonated where a repulse between the negative chromium species and the biosorbent surface takes place. The second mechanism which can take place on the surface of biomass for removing Cr(VI) from solution is the adsorption-coupled reduction. According to this mechanism Cr(VI) is completely reduced to Cr(III) by functional groups in the biomass surface in acidic medium. Then dependent on the nature of biosorbent, a part of obtained Cr(III) is adsorbed in the surface and a part is released from the surface to the solution. This suggestion is also according to our results as the reduction reaction of Cr(VI) occurs in acidic solution. The third mechanism is almost similar to the second except that it suggested that not all Cr(VI) is reduced but only a part from it. Then, the obtained trivalent chromium (cationic) and the rest of hexavalent chromium (anionic) are adsorbed to biomaterial surface. In this case, the pH of the solution affects in the same time the adsorption and the reduction of chromium species. The fourth proposed mechanism is based on the reduction of hexavalent chromium to trivalent chromium by biosorbent and mainly of hexavalent chromium is adsorbed while trivalent chromium remains in the solution. The desorption of Cr(III) from the surface is due to the repulsion between these cationic charge and protonated biomass surface at acidic medium. From all these explications, we can concluded that the pH of the solution has a strong effect on the adsorption of Cr(VI) in biomaterial surface by different mechanisms.

3.4. Effect of Cr(VI) concentration and contact time

The influence of Cr(VI) concentration on the adsorption capacity of PSP was investigated with different Cr(VI) concentrations from 5 to 50 ppm. The results are illustrated in Fig.3.a. From this figure, the adsorption capacity increases from 0.12 to 0.62 mg/g when the Cr(VI) increases from 5 to 50 ppm after 3h. This increase can be explained the availability of more Cr(VI) ions around the PSP surface when the concentration is increased which facilitates the fixation of more Cr(VI) ions. The same phenomenal was observed for others materials (Ucun *et al.*, (2002) and Park *et al.*, (2006) and Gupta *et al.*, 2013). For the contact time or the equilibrated time of the Cr(VI) with the PSP, under the studied experimental conditions, it was considered as 180 min. However, 60 min was acceptable for Cr(VI) initial concentrations of 5 to 30 ppm. Usually, the contact time is selected at the material saturation or above, because these times correspond to pseudo-equilibriums. For example, under certain conditions and using activated carbons, these times are longer and can reach 72 h (Hazourli *et al.*, 1996).

3.5. Effect of temperature

The study of the effect of temperature on the Cr(VI) adsorption on PSP surface is illustrated in Fig. 3.b. It can be noticed that there is a clear improvement in the adsorption rate with the increase of the temperature. The adsorption rate increases from 43 to 98 % as the temperature increases from 20 to 50°C after 3h. Therefore, the adsorption of Cr(VI) by PSP seems to be an endothermic phenomenon. It can progress the mobility of Cr(VI) ions in the solution which leads to a fast adsorption on the active sites of PSP. Similar results have been reported by other groups such as Arica and Bayramoglu (2005) and Tewari *et al.*,(2005).The endothermic adsorption phenomenon of Cr(VI) on PSP surface will be confirmed in the thermodynamic study (section 3.9.).

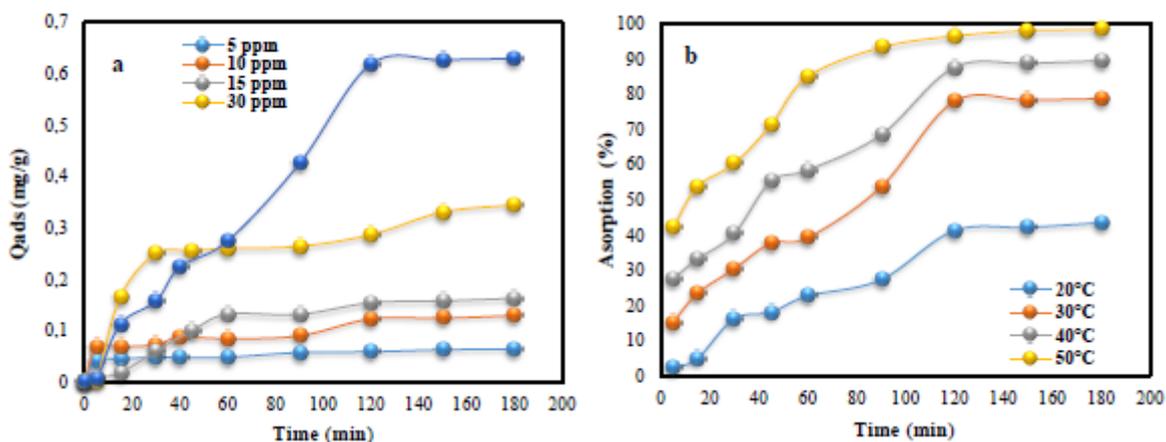


Fig.3. Effect of initial Cr(VI) concentration (a) and temperature (b) on the adsorption of Cr(VI). Conditions: (a): pH solution: 5.4, temperature: 20°C, mass of PSP: 2 g. (b): [Cr(VI)] : 15 ppm, pH solution: 5.4, mass PSP: 2 g and contact time: 3 h.

3.6. Effect of ionic strength

The presence of interfering ions with Cr(VI) in wastewaters is unavoidable. In order to investigate their effects on the Cr(VI) adsorption on PSP surface, NaCl salt has been chosen as an electrolyte which can increase the ionic strength and interferes in aqueous solution by the presence of its ions. The study was realized by the application of different concentrations of NaCl on the different concentrations of Cr(VI). The results are shown in Fig.4. From this figure, the increase of ionic

strength decreases the Cr(VI) adsorption on PSP. This is may be attributed to the competitive adsorption of these ions (Na⁺, Cl⁻) on the surface of PSP and blocked its sites which can reduce the coulomb attraction between the PSP surface and the Cr(VI) ions. This repulsive behavior has been observed by Albadarin *et al.*, 2013 for the ions CO₃²⁻ on the date-pits/tea-waste biomaterials and by Gupta *et al.*, 2013 using acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent and HCO₃⁻ as interfering.

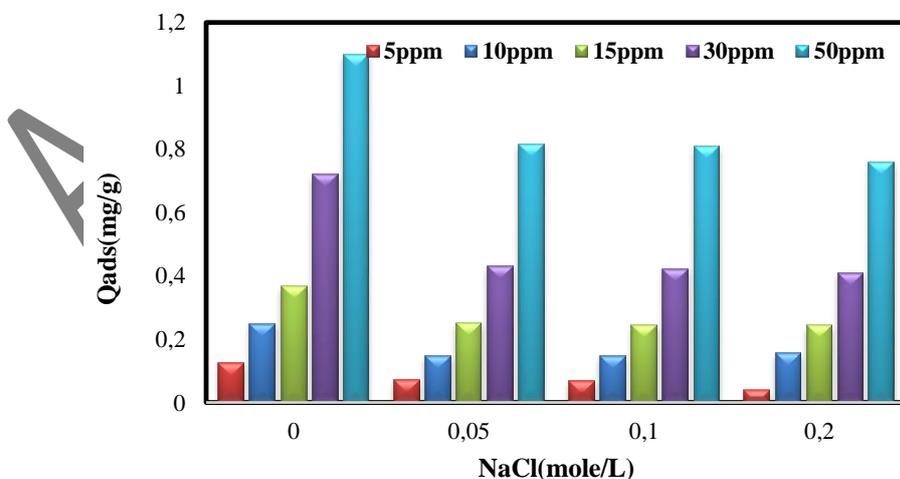


Fig. 4. Effect of ionic strength on the Cr(VI) adsorption. Conditions: [PSP]: 2 g, pH solution: 5.4 and contact time: 3 h.

3.7. Adsorption isotherms

In the present study, the adsorption equilibrium of Cr(VI) on PSP surface was described by two models such as Langmuir and Freundlich. The nonlinear and linear forms of Langmuir isotherm (Langmuir, 1918) are represented in the following equations respectively:

$$Q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q^0} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (4)$$

Where, Q_e is the adsorbed quantity of the pollutant on the adsorbent surface at the equilibrium (mg/g); Q^0 represents the maximal quantity of adsorbate (mg/g); K_L is the relative constant of adsorption energy (L/mg). The graphic representation of the rapport variation (C_e / Q_e) as a function of (C_e) gives a linear. From this latter, the theoretic values such as Q^0 and K_L are calculated.

The nonlinear and linear forms of Freundlich isotherm (Freundlich., 1906) are represented by the following equations respectively:

$$Q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$\text{Ln} Q_e = \text{Ln} K_F + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (6)$$

Where, K_F is the Freundlich constant; n is a relative factor of adsorption intensity, it can be also named a heterogeneity factor. The graphic representation of $\text{Ln} Q_e$ as a function of $\text{Ln} C_e$ leads to a linear regressions from where the theoretic values n and K_F are calculated. The best adjustment of each isotherm model is estimated from both the correlation coefficient (R^2) and the percentage of error deviation (% D).

Furthermore, the results of modeling are considered as appropriate for describing the biosorption process if the error deviation is less than 5% and the coefficient R^2 is more than 95%. The percentage of error deviation (% D) is calculated from this formula:

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Q_e - Q_{\text{cal}}}{Q_e} \right| \cdot 100 \quad (7)$$

Where, N is the number of experimental points; Q_{cal} is the calculated quantity of Cr(VI) adsorbed (mg/g).

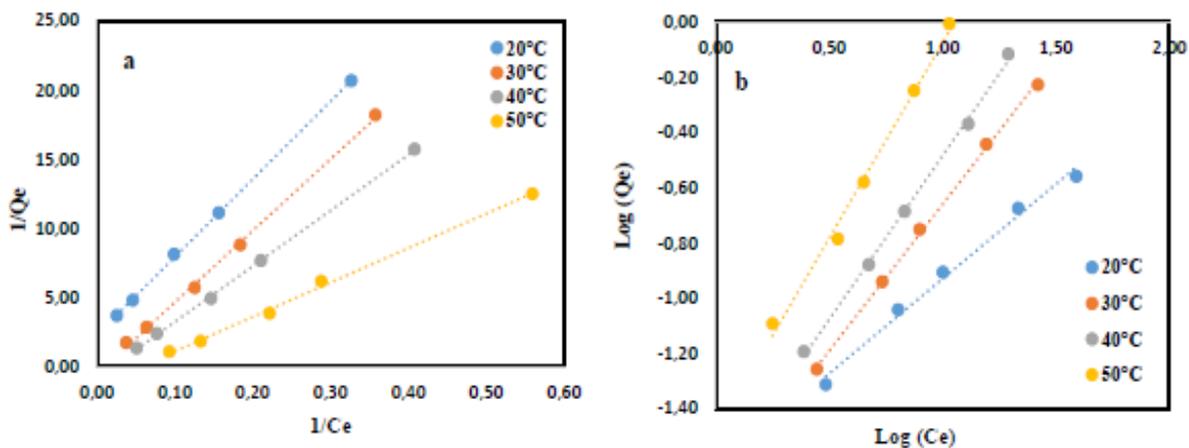


Fig. 5. Isotherms of Langmuir (a) and Freundlich (b) models for Cr(VI) adsorption on PSP.

The results of correlation coefficients and percentage of error deviation constants for both models for a temperature of 20°C are shown in table 2.

The obtained experimental adsorption capacity data were compared with the theoretical values obtained from the linear model constants derived from the empirical non-linear equations of the Langmuir and Freundlich isotherms (Eqs. (3) and (5) respectively). The adsorption data were best fitted using the Freundlich model (Table 2 and Fig.5 b), with a good linear

According to Febrianto *et al.*, (2009), a favorable adsorption is normally indicated by a Freundlich constant (n) between 1 and 10. A higher value of n (smaller value of 1/n) implies strong interaction between adsorbate and adsorbent, while n equals to 1 indicates a linear adsorption process, with constant energy on the entire surface. Application of the linear

correlation for the concentration range used (5-50 mg/L). The R² value obtained for the Freundlich model applied to adsorption of Cr(VI) on palm stems was compared to a value of R² obtained using the Langmuir model. Furthermore, both the obtained calculated percentage of error deviation of Freundlich and Langmuir are lower than 5%. These results indicate that the adsorption process involved multiple layers, a heterogeneous surface, and active sites with different bonding energies (Ismadji *et al.*, 2009).

Freundlich model gave a value of n equals to 1.91, reflecting a favorable adsorption process and satisfying the condition of heterogeneity ($1 < n < 10$ and $0 < 1/n < 1$) (Srihari and Das, 2008), as required by the model. Similar conclusions were found by Albadarin *et al.*, (2013), Araújo *et al.*, (2013), Albadarin *et al.*, (2011).

Table 2. Constants of Langmuir and Freundlich for Cr(VI) adsorption on PSP

Models	Parameters	20°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir isotherm	Q ^o (mg/g)	0.44	0.70	1.17	1.70
	K _L	0.1	0.2	0.4	0.6
	R ²	0.989	0.988	0.995	0.992
	D (%)	2.04	2.2	2.5	2.8
	n	0.91	0.93	0.97	1.18
Freundlich isotherm	K _F	0.19	0.21	0.24	0.32
	R ²	0.999	0.998	0.999	0.997
	D (%)	0.07	0.09	1.2	1.8

Moreover, as shown in table 3, we made a comparison between our experimental results of Cr(VI) adsorption on PSP surface with others studies reported in the literature using some lignocellulosic materials. From this table, the results of our new raw adsorbent (PSP) show

adsorption capacities such as Bengal gram husk: 91.64 mg/g (Ahalya *et al.*, 2005) and

that it has an acceptable potential for removing of Cr(VI) from water with a maximum adsorption capacity of 2.44 mg/g compared to several materials shown in this table. However, others lignocellulosic materials applied in others studies have been shown much higher

Rice: 285.71 mg/g (Singh *et al.*, 2005). These differences of adsorption capacity of Cr(VI)

ions may be attributed to the adsorbent properties like the structure, the functional groups and the specific surface area. Furthermore, the chemical and thermal

treatments usually applied for these materials in order to increase their adsorptive behaviors can be envisaged.

Table 3. Cr(VI) adsorption by lignocellulosic materials.

Adsorbent material	Q _{max} (mg/g)	pH	References
Palm stems	2.44	2.0	This study
Neurosporacrassa	0.43	1.0	Tunaliet <i>et al.</i> , 2005
Crust of soybean	0.28	1.0	Daneshvaret <i>et al.</i> ,2002
Sugarcane	0.28	2.0	Garg <i>et al.</i> , 2007
Cake Oil cake	0.63	2.0	Garg <i>et al.</i> , 2007
Maize corn cob	0.82	2.0	Garg <i>et al.</i> , 2007
Soya cake	0.28	<1.0	Daneshvar <i>et al.</i> , 2002
Pine	0.47	2.0	Aliabadi <i>et al.</i> , 2006
Oak tree (treated)	1.74	3.0	Argun <i>et al.</i> , 2007
Almond	3.40	3.2	Pehlivan and Altun 2008
Walnut	2.28	4.0	Agarwal <i>et al.</i> , 2006
Palm flower	4.90	4.50	Elangoyan <i>et al.</i> , 2008
Volcanic rocks-pumice	0.046	2.0	Alemayehu <i>et al.</i> , 2011

3.8. Adsorption kinetics

In order to examine the kinetics of mass transfer of Cr(VI) onto PSP surface, two kinetic models have been used to test the experimental data: pseudo-first order and pseudo-second order. The kinetic data of Cr(VI) adsorption on PSP has been realized at different temperatures for a Cr(VI) concentration of 15 ppm and a pH of 5.4. The model of pseudo-first order is shown by the Langmuir-Hinshelwood equation (Wang *et al.*, 2010):

$$\ln \frac{C_0}{C_e} = -k_1 t \quad (8)$$

Where C_0 and C_e represent the Cr(VI) concentration (ppm) before and after adsorption, t is the contact time (min), and k_1 is the adsorption rate constant of pseudo-first order (min^{-1}).

The model of pseudo-second order is given by the following equation (Ho and McKay., 2000):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (9)$$

Where Q_e and Q_t are the adsorption capacity at equilibrium (mg/g), respectively, k_2 is the adsorption rate constant of the pseudo-second order (g/mg.min). For the boundary conditions $t = 0$ to $t = t$ and $Q_t = 0$ to $Q_t = Q_t$, the integrated form of equation (9) will be as follows:

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (10)$$

Equation (10) can be rearranged to obtain equation (11), which has a linear form:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (11)$$

The initial adsorption rate, h ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1}$) is given as:

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (12)$$

Furthermore, equation (11) can be written as:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{Q_e} \quad (13)$$

The results of the application of both model equations are shown in Fig. 6 and the kinetic constants deduced from these figures are presented in table 4. The comparison allows to concluded that the Cr(VI) removal follows the

pseudo-second order model with correlation coefficients (R^2) of 0.95 to 0.99. The increase of the rate constant k_2 as a function the temperature signifies the increase of interactions between Cr(VI) ions and PSP surface. Similar results have been reported by Dakiki *et al.*, 2002 for

removing of Cr(VI) using different lignocellulosic adsorbents at temperature of 30°C and pH 2, and by Li *et al.*, 2007 for Cr(VI) adsorption on modified sawdust and bark peanut for temperature values of 20, 25, 30 and 40°C. These results indicate that the process governing the Cr(VI) adsorption on PSP surface is a chemisorption which involves forces and electron exchanges between the adsorbent and the adsorbate. This hypothesis has been described by several authors in the case of pseudo-second order kinetics (Mohan *et al.*, 2006; Suhas *et al.*, 2007; Albadarin *et al.*, 2013).

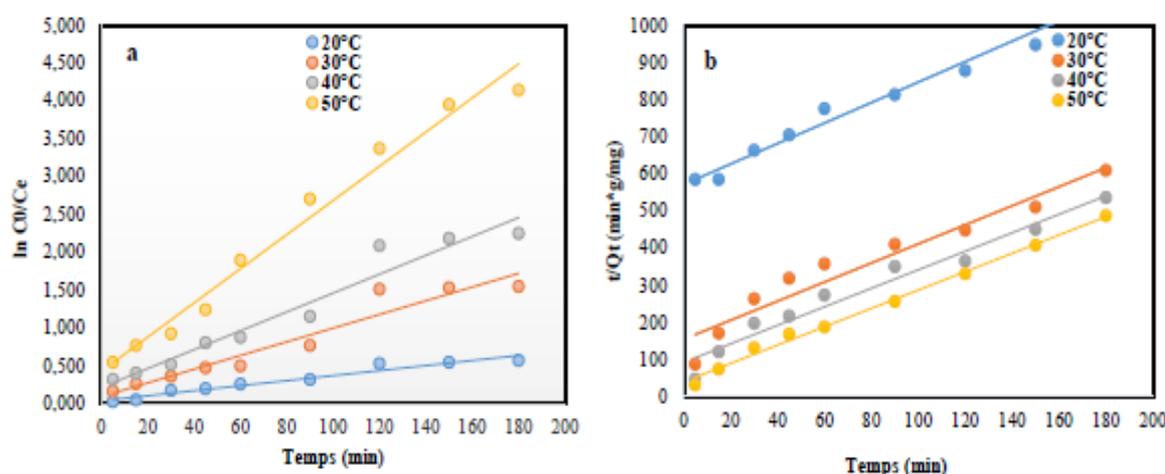


Fig. 6. Slopes of Pseudo-first order (a) and Pseudo-second order (b) kinetics for Cr(VI) adsorption on PSP.

Table 4. Kinetic constant parameters obtained for Cr(VI) adsorption on PSP

T (°C)	Pseudo-first order		Pseudo-second order		
	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 (g/mg.min)	H (g/mg.min)	R^2
20	0.003	0.9489	0.006	0.0017	0.9589
30	0.008	0.9295	0.02	0.006	0.9337
40	0.011	0.9512	0.03	0.011	0.9616
50	0.021	0.9787	0.06	0.025	0.9939

3.9. Thermodynamic study

The determination of different thermodynamic parameters such as Gibbs free energy ΔG°

(J/mol), Entropy variation ΔS° (J/mol.K) and Enthalpy adsorption ΔH° (Kj/mol) is useful to identify the biosorption process nature (endothermic or exothermic and spontaneous).

These parameters can be calculated from these equations:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_d) \quad (14)$$

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

Where R is the gas constant (8.3145 J/mol.K); T is the temperature (K); K_d (L/g) is the

adsorption equilibrium constant calculated from the slope of the graph $\ln(Q_e)/C_e$.

From the thermodynamic data results illustrated in table 5, the negative value of ΔS° indicates the favorable nature of the adsorption phenomenon. The negative values of ΔG° show that the Cr(VI) adsorption process is spontaneous. The increase in ΔG° with increasing temperature showed that the adsorption was more favorable at high temperature. Furthermore, the positive value of ΔH° proves the endothermic nature of this process. Other workers have also reported similar results for the adsorption of Cr(VI) (AL-Othman et Naushad, 2012 ; Gonzalez *et al.*, 2005 ; Tazerouti et Amrani, 2010).

Table 5. Thermodynamic parameter values for Cr(VI) adsorption equilibrium on PSP.

ΔG° (j/mol.K)				ΔH° (kj/mol)	ΔS° (J/mol.K)
20°C	30°C	40°C	50°C	21.46	-54,87
-504	-435	-330	-270		

CONCLUSION

In the present work, we showed the adsorption capacity of a new natural lignocellulosic material based on the palm stems. The most remarkable results of the characterization of this material are the BET surface area (about 5.4 m²/g) and the pore volume (about 0.07 cm³/g), the amorphous structure of this material and the presence of surface oxides mainly acids. The study of the effects of different operating parameters shows that the adsorption capacity of Cr(VI) on PSP surface is between 1.5 to 2.5 mg/g. The Cr(VI) adsorption effectiveness depends strongly the pH of the solution where it is more important at low pH values. The adsorption capacity of PSP increases with the increase of the initial Cr(VI) concentration and temperature. The effect of ionic strength study shows that the presence of NaCl with Cr(VI) inhibits the adsorption process. On the basis of the results obtained, it can be concluded that the palm stems materials can be used alternative successful to the commercial granular activated carbon for Cr(VI) removing from wastewaters.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria.

References

- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., Chaudhari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindusindica seeds. *Bioresour. Technol.*, **97**, 949–956.
- Ahalya, N., Kanamadi, R.D., Ramachandra, T.V. (2005). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electron. J. Biotechnol.*, **8**, 258–264.
- Albadarin, A.B., Al-Muhtaseb Ala'a H., Al-Iqtah Nasir A., Walker Gavin M., Allen Stephen J., Ahmad Mohammad N.M. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chem. Eng. J.*, **169**, 20–30

- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Gavin, M.W., Stephen, J., Allen-Mohammad N.M., Ahmad, Khraisheh., M. (2013). Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. *J. Environ. Manage.*, **114**, 190-201.
- Alemayehu, E., Thiele-Bruhn, S., Lennartz, B. (2011). Adsorption behaviour of Cr(VI) onto macro and micro-vesicular volcanic rocks from water, *Purif. Technol.*, **78**, 55–61.
- Aliabadi, M., Morshedzadeh, K., Soheyli, H. (2006). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by lignocellulosic solid wastes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **3**, 321–325.
- Al-Othman, Z.A., Ali.R., Naushad, Mu.(2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, **184**, 238–247
- Amit, B., Mika, S. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chem. Eng. J.*, **157**, 277–296.
- Anirudhan, T.S., Nima, J., Divya, P.L. (2013). Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate grafted densified cellulose with quaternary ammonium groups. *Appl. Surf. Sci.*, **279**, 441-449.
- Araújo, B.R., Reis, J.O.M., Rezende, E.I.P., Mangrich A.S., Wisniewski, A., Jr., Dick, D.P., Romão, L.P.C. (2013). Application of termite nest for adsorption of Cr(VI) *J. Environ. Manage.*, **129**, 216-223
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.*, **141**, 77–85.
- Arica, M.Y., Bayramoglu, G. (2005). Cr (VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinussajor-caju*: preparation and kinetic characterization. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects.*, **253**, 203-211.
- Association Française De Normalisation (AFNOR). (1979), Recueil de normes françaises. Eaux: méthodes d'essais. 342 p.
- ASTM Annual Book of ASTM Standards, 'Standard Test Methods for Chromium in Water', D1687-02R07E01, 11.01, (2009).
- Batista, A. P. S., Romão, L. P. C., Arguelho, M. L. P. M., Garcia, C. A. B., Alves, J. P. H., Passos, E. A., (2009). Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. *J. Hazard. Mater.*, **163**, 517–523.
- Bidyut S., Chris O. (2010). Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews.*, **254**, 2959–2972.
- Boehm, H.P. (1966). Chemical identification of surface groups, *Advances in catalysis*, D.D.Eley, H.Pines and P.B.Weisz, Eds. Academic press, New.Yok, p16.
- Cerqueira, S.C.A., Lucas, S.C.O., Fraga, L.E., Simões, R.L., Hammer, P., Lead, J.R., Magoni, A.P., Mangrich, A.S. (2012). Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium (VI) by tropical peat and humin. *Fuel.*, **91**(1), 141-146.
- Costa, M.(2003). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **188**, 1–5
- Dakiki, M., Khamis, M., Menassera, A., Merab, M. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.*, **6**, 533-540.
- Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S.(2002). Chromium adsorption and Cr (VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *J. Hazard. Mater.*, **B94**, 49–61.
- Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K. (2008). Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassusaethiopum*). *Chem. Eng. J.*, **141**, 99–111.

- Elovitz, M.S. and Fish, W. (1995). Redox interaction of Cr(VI) and substituted phenols Products and mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1933 – 1943.
- Febrianto, J., Ismadji, S., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Indraswati, J.Y.N. (2009). Equilibrium and kinetic studies on adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.*, **162**, 616-645.
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470.
- Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.*, **140**, 60–68.
- Gonzalez –Romero, J., Videa -Peralta, J.R., Rodriguez, E., Ramirez, S.L., Gardearresdey, J.L. (2005). Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass, *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 343–347.
- Gupta, V. K., Pathania, D., Sharma, S., Agarwal, S., Sin, P. (2013). Remediation of noxious chromium (VI) utilizing acrylic acid grafted lignocellulosic adsorbent. *J. Mol. Liq.*, **177**, 343–352.
- Gupta, V.K., Rastogi, A. (2008). Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *J. Hazard. Mater.*, **154**, 347–354.
- Hazourli, S., Bonnacaze, G., and Astruc, M. (1994). Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. *Carbon*, **32** (3), 523–535.
- Hazourli, S., Bonnacaze, G., Potin-Gautier, M. (1996). Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie II : Influence de paramètres physico-chimiques. *Environ. Technol.*, 1285-1295.
- Ho, Y.S., McKay, Wase, D.A.J., Foster, C.F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat Adsorption. *Sci. Technol.*, **18**, 639–650.
- Isidora, Bautista-Toledo, M., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R., Carrasco-Marín, F., Sanchez-Polo, M. (2014). Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. *Carbon*, **73**, 338–350
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.
- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wan, M., et Zhou, J. (2007). Kinetic studies of adsorption of Pb (II), Cr (VI) and Cu (II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *J. Hazard. Mater.*, **141**, 163-167.
- Mohan, D., Pittmann Jr., C.U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 762-811.
- Mohan, D., Singh, K.P., SINGH, V.K. (2006). Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloths. *J. Hazard. Mater.*, **135**, 280-295.
- Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R. (1991). Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites, *Environ. Health Perspect.*, **92**, 25–40.
- Park, D., Yun, Y.S., Yim, K.H., Park, J.M. (2006). Effect of Ni(II) on the reduction of Cr(VI) by *Ecklonia* biomass. *Biores. Technol.*, **97**, 1592.
- Pehlivan, E., Altun, T. (2008). Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *J. Hazard. Mater.*, **155**, 378–384.
- Shi, L., Zhang, X., Chen, Z. (2011). Removal of chromium(VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research*, 45, 886–892.
- Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H. (2005). Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran. *J. Colloid Interface. Sci.*, **290**, 61–68.
- Srihari V., Das, A. (2008). The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination*, **225**, 220–234

Suhas, P.J., Carrott, M.M., et Ribeiro, C. (2007). Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Biores. Technol.*, **98**, 2301-2312.

Taha, M., Wu, Y., Wang, H., Li, F. (2012). Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr(VI) ion removal from aqueous solution. *J. Environ. Manage.*, **112**, 10-16.

Tazerouti, N., et Amrani, M. (2010). Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Rev. Sci. Eau /Journal of Water Science.*, **23(3)**, 233-245

Tewari, N., P. Vasudevan et B. Guha. (2005). Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucorhiemalis*. *Biochem. Eng. J.*, **23**, 185-192.

Tunali, S., Kiran, I., Akar, T. (2005). Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurosporacrassa* fungal biomass. *Miner. Eng.*, **18**, 681–689.

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., et Algur .O.F. (2002). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinussylvestris*. *Biores. Technol.*, **85**, 155-158.

Walsh, A.R., O'Halloran, J. (1996). Chromium speciation in tannery effluent-II. Speciation in the effluent and in a receiving estuary. *Water Res.*, **25**, 1019–1026.

Wang, N., Zhu, L.H., Deng, K.J., She, Y.B., Yu, Y.M., Tang, H.Q. (2010). Visible light photocatalytic reduction of Cr (VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acid. *Appl. Catal.*, **B 95**, 400–407.

Ying-Shuiian, S., Shan-Li, W., Yu-Min, T., Ya-Yi, Y., Wen-Hui, K. (2012). Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. *Biores Technol.*, **104**, 165–172.

Ziati M., Hazourli S., Nouacer, S., and Khelaifia, F.Z. (2012). Elimination of arsenic (III) by adsorption on coal resulting from date pits and activated thermally and chemically. *Water. Qual. Res. J. Can.*, **47(1)**, 91-102.