

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

لأعلأ مبلعلأ قرأزول مبلعلأ ءءبلأ ول

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



آامعة باآل مآءار-عنابة

Année 2019/2020

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

# THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : chimie analytique et environnement

## Valorisation de certains déchets dans le traitement des différents effluents

Présenté par : M<sup>elle</sup> ALLAOUI Assia.

*Devant le jury composé de :*

Mr. HAZOURLI Sabir	Président	Professeur	Université d'Annaba
Mr. GUERFI Kamel	Encadreur	Professeur	Université d'Annaba
Mme. HATTAB Zhour	Co-Encadreur	Maître de Conférences	Université d'Annaba
Mr. GHEID Abdelhak	Examineur	Professeur	Université de Souk-Ahras
Mr. BENYAHIA Azzedine	Examineur	Maître de Conférences	Université de M'sila
Mr. BENDJEFFAL Hacem	Examineur	Maître de Conférences	ENSET de Skikda

# *Dédicaces*

Je dédie ce travail à :

Mes très chers Maman et à Papa,

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

Mes sœurs et mon frère.

Toute ma famille.

Tous mes amis

Et ceux qui me sont chers.

*Assía*

## **REMERCIEMENTS**

Cette thèse et le fruit d'un travail acharné, de sacrifices et participation de beaucoup de gents sans les quelles mon travail sera incomplet aujourd'hui. Je tiens donc sincèrement à les remercier.

Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur **GUERFI Kamel**, Professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de diriger cette thèse de doctorat. Je tiens à témoigner de toutes ses qualités aussi bien humaines que scientifiques, qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande gratitude.

Je remercie mon co-directeur de thèse Madame **HATTAB Zhour**, maître de conférences classe A à l'université de Badji Mokhtar Annaba, pour m'avoir offert cette chance de travailler sur ce projet emballant .Votre présence, votre assistance, et vos conseils m'ont été d'une aide précieuse. J'ai toujours trouvé en vous la personne attentive prête à m'écouter et à me conseiller pour tous les problèmes que j'ai rencontrée. Je vous prie d'accepter l'expression de mon profond respect.

Je remercie vivement Monsieur **HAZORLI Sabir**, Professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba, qui me fait l'honneur de présider mon jury.

J'adresse, de même, mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelhak GHEID**, Professeur à l'université de Mohammed Chérif Messaadia, Souk-Ahras, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **BENYAHIA Azzedine**, maître de conférences classe A à l'université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **BENDJEFFAL Hacem**, maître de conférences classe A à l'ENSET de Skikda. Qu'il veuille trouver ici, l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je remercie très chaleureusement madame **BERREDJEM Yamina**, Professeur à l'université de Mohammed Cherif Messaadia, Souk-ahras, d'avoir accepté d'être membre invité de jury.

Mes remerciements au personnel de la Faculté de Chimie pour leur diligence dans le règlement de toutes les formalités administratives.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

## **RESUME**

Dans ce travail, le débris de briques que nommé D.B, a été utilisé pour éliminer le chrome (VI) d'une solution synthétique. Des essais expérimentaux ont été réalisés en mode statique et en mode dynamique.

Ce matériau a été préalablement caractérisé au moyen de techniques physico-chimiques et spectroscopiques tels que : la DRX, FTIR, MEB, ATG, BET et le potentiel zêta.

Pour l'étude en mode statique, l'adsorption du Cr (VI) par les D.B à une température ambiante a permis de mettre en évidence l'efficacité de l'adsorbant sur les divers paramètres opératoires (pH, concentration initiale et masse d'adsorbant).

Il a été démontré que la capacité d'adsorption du chrome hexavalent diminue avec l'augmentation du pH et de la température. La rétention maximale a été trouvée en milieu acide (pH= 3).

L'adsorption du Cr (VI) suit convenablement les modèles de Langmuir, Temkin, Dubinin- Radushkevich et Freundlich et s'adaptent bien aux quatre modèles utilisés. La cinétique d'adsorption est de type pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est non-spontané et exothermique.

Pour l'étude en mode dynamique, les résultats obtenus montrent que le temps de percé des courbes diminue avec l'augmentation du débit et de la concentration initiale, mais augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit. Les modèles de Thomas et Yoon-Nelson, Adams -Bohart, Dose-réponse et Clark ont permis une bonne prédiction des courbes de percée expérimentales.

**Mots clés :** Adsorption, Débris de briques, Chrome hexavalent, Mode statique, Mode dynamique, Modélisation.

## ***ABSTRACT***

In this doctoral project, the brick debris named D.B has been used to eliminate the chromium of a synthetic solution. Microscopic essays have been realized in static and dynamic modes.

This material has been before hand characterized through physic-chemical and spectroscopique techniques such as the DRX, FTIR, MEB, ATG, BET and the zeta potential.

For the static mode study, the Cr (VI) adsorption by bricks debris of an ambient temperature has allowed to clarify the adsorbent efficiency on diverse operative parameters (pH, initial concentration and adsorbent mass).

It has been demonstrated that the adsorption capacity of hexavalent chromium minimizes with the rise of pH and the temperature. The maximum retention has been found in an acidic environment (pH=3).

The adsorption of Cr (VI) follows conveniently the Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich and Freundlich models and adapts better with the three utilized models. The kinetic adsorption is determined to be of pseudo- second order type, the thermodynamic study allows us to observe that the adsorption process is not spontaneous and exothermic.

For the dynamic mode study, the obtained results show that time breakthrough curves diminishes with the rise of flow rate and the initial concentration but it witnesses an increase with the rise of the height bed. The Thomas, Yoon- Nelson, Adams- Bohart, Dose-Réponse and Clark models have permitted good prediction of experimental breakthrough curves.

**Key words:** Adsorption, Brick debris, Hexavalent chrome, Static mode, Dynamic mode, Modeling.

## الملخص

في هذه الأطروحة، تم استخدام حطام الطوب المسمى D.B للتخلص من محلول الكروم السداسي ، حيث تمت عدة تجارب بالطريقة الثابتة والديناميكية.

هذه المادة تم تعيين خصائصها عن طريق عدة تقنيات فيزيائية ،كيميائية ومجهرية من بينها: BET,ATG ,MEB ,FTIR,DRX وخاصة زيتا.

فيما يخص الطريقة الثابتة ، ادمصاص الكروم السداسي عن طريق حطام الطوب في درجة حرارة عادية ، سمحت بتوضيح فعالية الامتزاز على مختلف المعايير التجريبية ( PH، التركيز الأولى والكتلة الممتزة) لقد ثبت أن حطام الطوب D.B يمتاز الكروم بشكل أفضل في الوسط الحمضي PH=3 وقدرة الادمصاص تنخفض عند ارتفاع درجة الحموضة وكذلك درجة الحرارة.

امتزاز الكروم بشكل مناسب يطبق على نماذج Freundlich وLangmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich ويتكيف بشكل أفضل مع النماذج الأربعة المستخدمة.تم تحديد الامتزاز الحركي ليكون من النوع الثاني في الترتيب ونشر الجسيمات، كما أن الدراسة الحرارية تسمح لنا ملاحظة أن عملية الامتزاز ليست عفوية وناشرة للحرارة. بالنسبة لدراسة الوضع الديناميكي، أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن منحنيات الاختراق الزمني تتناقص عند ارتفاع معدل التدفق والتركيز الأولي ولكنها ترتفع بزيادة ارتفاع السرير.

كما أن تطبيق نماذج Clark و Thomas , Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Dose-Response تسمح بالتنبؤ الجيد لمنحنيات الاختراق التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، حطام الطوب ، الكروم، الطريقة الثابتة ، الطريقة الديناميكية ، النمذجة

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau II-1: Les propriétés physico-chimique du chrome [65].....	15
Tableau II-2 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable [75,76]. .....	18
Tableau II-3: Normes des métaux lourds en rejets industriels .....	18
Tableau III-1: Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption. ....	21
Tableau III-2: Rapport <b>RL</b> en fonction de la concentration initiale du Cr(VI). ....	26
Tableau V-1 : Analyse chimique des D.B par micro fluorescence X .....	50
Tableau V-2 : les bandes de vibrations et de déformations des débris de briques. ....	52
Tableau V-3: Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre, modèle pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire d'adsorption de Cr(VI) par les D.B. ....	64
Tableau V-4: Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich) pour l'adsorption du Cr (VI) sur les D.B. ....	66
Tableau V-5: Rapport $R_L$ en fonction de la concentration initiale du Cr(VI).....	66
Tableau V-6: Valeurs des paramètres thermodynamiques du Cr (VI) à différentes températures. ....	68
Tableau V-7: L'influence du débit sur la courbe de percée. ....	70
Tableau V-8: L'influence de la hauteur sur la courbe de percée. ....	71
Tableau V-9: L'influence de la concentration sur la courbe de percée. ....	73
Tableau V-10: Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas .....	74
Tableau V-11: Les paramètres calculés à partir de modèle Dose-réponse .....	74
Tableau V-12: Les paramètres calculés à partir de modèle de Yoon-Nelson .....	76
Tableau V-13: Les paramètres calculés à partir de modèle Adams-Bohart. ....	77
Tableau V-14: Les paramètres calculés à partir de modelé Clark.....	79

## **LISTE DES FIGURES**

Figure I-1: Procédé de fabrication de briques cuites (source : <a href="http://www.monomur.com">http://www.monomur.com</a> ) .....	7
Figure I-2: Les couches octaédrique et tétraédrique de silice et d'alumine [34]. .....	9
Figure II-1: Répartition des différentes espèces en fonction du pH à 25°C .....	17
Figure II-2: Diagramme de la répartition espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH. ....	17
Figure III-1: principales interactions entre un atome et une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [93] .....	23
Figure III-2: Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles [94]. ....	24
Figure III-3: Description et utilisation des courbes de percée. ....	32
Figure III-4: Détermination de la quantité de métal fixé sur le débris de la brique. ....	33
Figure III-5: Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs. ....	38
Figure IV-1: Schéma de la méthode ATR. ....	40
Figure IV-2: Loi de Bragg. ....	42
Figure IV-3 : Dispositif expérimental des essais en batch .....	46
Figure IV-4 : Dispositif expérimental des essais en dynamique .....	48
Figure V-1: Spectre d'IRTF des débris de briques. ....	51
Figure V-2: Isotherme BET des débris de briques. ....	52
Figure V-3: Diffraction des rayons X des débris de briques. ....	53
<b>Figure V-4:</b> Thermogravimétrie des débris de briques. ....	54
Figure V-5 (a, b, c) : Images microscope électronique à balayage des débris de briques. ....	55
Figure V-6: Point de charge zéro des débris de briques. ....	56
Figure V-7: Granulométrie laser des débris de briques. ....	56
Figure V-8: Effet de masse sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques .....	57
Figure V-9: Effet de temps de contact sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques .....	58
Figure V-10: Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques .....	58
Figure V-11: Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques .....	59
Figure V-12: Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques .....	60
Figure V-13: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de .....	61
Figure V-14: Représentation de l'isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les D.B. ....	62
Figure V-15: Modèle cinétique du pseudo-premier ordre de Cr(VI) sur les D.B. ....	63
Figure V-16: Modèle cinétique du pseudo-second ordre de Cr(VI) sur les D.B. ....	63
Figure V-17: Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire de Cr(VI) sur les D.B. ....	64
Figure V-18: Représentation linéaire de modèle de Langmuir. ....	65
Figure V-19: Représentation linéaire de modèle de Freundlich. ....	67
Figure V-20: Représentation linéaire de modèle de Temkin. ....	67
Figure V-21: Représentation linéaire de modèle de Dubinin- Radushkevich .....	68
Figure V-22: Relation entre la constante d'équilibre $\ln K_d$ et la température. ....	69
Figure V-23: Evolution $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ .....	69
Figure V-24: Influence du débit du Cr(VI) sur la courbe de percée. ....	71
Figure V-25: Influence de la hauteur du Cr(VI) sur la courbe de percée. ....	72
<b>Figure V-26:</b> Influence de la concentration du Cr(VI) sur la courbe de percée. ....	73
Figure V-27: Application du modèle de Thomas pour les différentes concentrations. ....	75
Figure V-28: Application de modèle Dose-réponse pour les différentes concentrations. ....	75
Figure V-29: Application du modèle de Yoon-Nelson pour les différentes concentrations. ....	77
Figure V-30: Application du modèle d'Adams-Bohart pour les différentes concentrations. ....	78



## *Liste des symboles et des abréviations*

ATG : Analyse thermogravimétrique

$a_{\text{mdr}}$  : Constante de modèle Dose – réponse (MDR)

A : Paramètre de Clark

$b_{\text{mdr}}$  : Constante de modèle Dose – réponse (MDR)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

$C_e$  : Concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

D.B : Débris de briques

DRX : Diffraction des rayons X

DPC : Diphénylcarbazine

ETM : Eléments traces métalliques

$E_a$  : Energie d'activation (kJ/mol)

FTR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

FRX : Fluorescence par les rayons X

F : Le débit de la filtration ( mL/min)

H : Hauteur de garnissage (cm)

$K_L$  : Constante de l'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant selon Langmuir

$K_F$  : Constante de la relation de Freundlich

$k_1$  : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min)

$k_2$  : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g/mg.min)

$k_d$  : Coefficient de distribution du soluté

$K_{\text{th}}$  : La constante de la vitesse du modèle de Thomas (mL.min/mg)

$K_{\text{YN}}$  La constante de vitesse (1/min)

$K_{\text{AB}}$  : Constante d'Adams – Bohart

m : Masse de l'adsorbant (g)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

n : Coefficient de l'équation de Freundlich

$N_0$  : Capacité d'adsorption dynamique (mg/ L)

pH : Potentiel d'hydrogène

$\text{pH}_{\text{pzc}}$  : Potentiel de charge nulle

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_{\text{max}}$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$q_t$  : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

$q_{\text{tot}}$  : La quantité totale retenue dans la colonne (mg)

$q_{\text{eq}}$  : La quantité théorique du Cr (VI) fixée par un gramme des débris de briques (mg/g)

R(%) : Rendement d'élimination du Cr(VI)

R : Constante des gaz parfaits (K)

r: Paramètre de Clark

$t_{\text{totale}}$ : Correspond au temps total écoulé en minute.

$t_e$  : Temps nécessaire pour atteindre 90 % de saturation de la colonne.

$t_b$  Temps de percée (min)

$t_{50\%}$  : Le temps nécessaire pour un perçage de l'adsorbat à 50 % (min).

U : Vitesse dans le réacteur supposé vide (cm/min)

V : Volume de l'adsorbant (mL)

$V_{\text{eff}}$  : Volume d'effluent (mL).

ZTM : Zone de transfert de masse

$\varepsilon$  : Potentiel de Polanyi

$\Delta G^\circ$  : L'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$  : La variation de l'enthalpie (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$  : La variation de l'entropie (kJ/mol.K)

# **SOMMAIRE**

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Liste des symboles et des abréviations*

**INTRODUCTION GENERALE.....1**

**PARTIE I : Partie bibliographique**

**Chapitre I : Généralités sur les déchets « la brique »**

**I. Description générale des déchets..... 3**

I.1. Définition d'un déchet .....3

I.2. Sources de déchets.....3

I.2.1. Déchets industriels [25,26] .....3

I.2.2. Déchets ménagers et provenant des jardins maraîchers .....3

I.2.3. Déchets des marchés de commerce .....3

I.3. CLASSIFICATION DES DÉCHETS .....4

I.3.1. Selon leur nature [27] .....4

I.3.2. Selon le mode de traitement et d'élimination .....4

I.3.2.1. Déchets inertes .....4

I.3.2.2. Déchets banals .....4

I.3.2.3. Déchets spéciaux .....4

I.3.2.4. Déchets dangereux.....4

I.3.3. Selon les propriétés du déchet .....5

I.3.3.1. Déchets dangereux.....5

I.3.3.2. Déchets non dangereux .....5

I.4. Définition de la brique .....5

I.4.1. Historique des briques .....5

I.4.2. Procédés de fabrication de briques cuites .....6

I.4.2.1. Extraction et préparation des matières premières.....6

## SOMMAIRE

---

I.4.2.2. Mélange.....	6
I.4.2.3. Façonnage .....	6
I.4.2.4. Séchage .....	6
I.4.2.5. Cuisson.....	6
I.4.3. Différents types de briques .....	7
I.4.3.1. Brique creuse.....	7
I.4.3.2. Brique de parement.....	8
I.4.3.3. Brique rouge.....	8
I.4.3.4. Brique réfractaire.....	8
I.4.4. Principale matière première .....	8
I.5. Travaux antérieurs sur l'adsorption des différents polluants sur le débris de la brique .....	9
<b>II. Introduction.....</b>	<b>11</b>
II.1. Généralités sur les métaux et les éléments traces .....	11
II.1.1. Terminologie.....	12
II.1.1.1. Notion d'éléments traces métalliques.....	12
II.1.1.2. Notions de métaux lourds .....	12
II.1.2. Origines des éléments traces métalliques dans le sol.....	12
II.1.2.1. Origine naturelle.....	12
II.1.2.2. Origine anthropique.....	13
<i>a</i> <i>Activités industrielles</i> .....	13
<i>b</i> <i>Activités minières</i> .....	13
II.1.3. Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide [59] : .....	13
II.1.3.1. Précipitation .....	13
II.1.3.2. Substitution dans le réseau cristallin .....	13
II.1.3.3. Inclusion .....	14
II.1.3.4. L'adsorption.....	14
II.2. Généralités sur le chrome .....	14

## SOMMAIRE

---

II.2.1. Propriétés du chrome.....	14
II.2.2. Source d'émission du Chrome .....	15
II.2.2.1. Sources naturelles.....	15
II.2.2.2. Sources anthropiques.....	15
II.2.3. L'acide chromique .....	16
II.2.4. Normes et réglementation.....	17
II.3. Conclusion.....	19
<b>III. Introduction .....</b>	<b>20</b>
III.1. Définition de l'adsorption .....	20
III.2. Types d'adsorption .....	20
III.2.1. Adsorption physique .....	20
III.2.2. Adsorption chimique.....	20
III.3. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption .....	21
III.3.1. Nature de l'adsorbant .....	21
III.3.2. Influence de l'adsorbat .....	21
III.3.3. Dimension des pores .....	22
III.3.4. Surface spécifique.....	22
III.3.5. Influence de la température .....	22
III.3.6. Influence du pH .....	22
III.4. Mécanisme d'adsorption .....	22
III.5. Procédés d'adsorption .....	23
III.5.1. Etude de l'adsorption en mode statique .....	23
III.5.1.1. Classification des isothermes.....	24
III.5.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	25
<i>a</i> <i>Modèle de Langmuir</i> : .....	25
<i>b</i> <i>Isotherme de Freundlich</i> .....	26
<i>c</i> <i>Modèle de Temkin</i> .....	27

## SOMMAIRE

---

<i>d</i>	<i>Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (1947)</i> .....	27
	III.5.1.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption .....	28
<i>a</i>	<i>Modèle pseudo-premier ordre</i> : .....	28
<i>b</i>	<i>Modèle pseudo-second ordre</i> : .....	29
<i>c</i>	<i>Modèle de diffusion intra-particulaire</i> : .....	29
	III.5.2. Thermodynamique de l'adsorption .....	29
<i>a</i>	<i>Energie d'activation <math>E_a</math></i> .....	30
	III.5.3. Etude de l'adsorption en mode dynamique .....	31
	III.5.3.1. Une courbe de percé : .....	31
	III.5.3.2. Modélisation mathématique .....	34
<i>a</i>	<i>Modèle de Thomas</i> .....	34
<i>b</i>	<i>Modèle de Yoon-Nelson</i> : .....	35
<i>c</i>	<i>Modèle de Dose -réponse</i> : .....	35
<i>d</i>	<i>Modèle d'Adams - Bohart</i> .....	36
<i>e</i>	<i>Modèle de Clark</i> .....	36
	III.6. Différentes types d'adsorbants .....	36
	III.6.1. Adsorbants industriels : .....	36
	III.6.2. Zéolithes : .....	37
	III.6.3. Alumines activées : .....	37
	III.6.4. Argiles activées : .....	37
	III.6.5. Charbons actifs : .....	37
	III.7. Conclusion : .....	38
	<b>IV. Introduction</b> : .....	<b>39</b>
	IV.1. Préparation du débris de la brique .....	39
	IV.2. Caractérisation des échantillons : .....	39
	IV.2.1. Analyse chimique par fluorescence X : .....	39
	IV.2.2. Analyse chimique par spectroscopie infrarouge (IR) .....	40

## SOMMAIRE

---

IV.2.3. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET) : .....	40
IV.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) : .....	41
IV.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	42
IV.2.6. Analyse à microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
IV.2.7. Potentiel Zêta.....	42
IV.2.8. Détermination du pH de charge nulle (pHpzc) : .....	43
IV.2.9. Granulométrie.....	44
IV.3. Protocole expérimental .....	44
IV.3.1. Mtériels .....	44
IV.3.2. Réactifs .....	44
IV.3.3. Méthode de dosage du chrome (VI) : .....	44
IV.3.4. La loi de Beer Lambert : .....	45
IV.3.5. Procédé d'adsorption en mode batch : .....	45
IV.3.5.1. Influence de la dose de l'adsorbant : .....	46
IV.3.5.2. Influence du temps de contact : .....	46
IV.3.5.3. Influence de la vitesse d'agitation : .....	46
IV.3.5.4. Influence du pH : .....	47
IV.3.5.5. Influence de la température : .....	47
IV.3.5.6. Influence de la concentration initiale de la solution : .....	47
IV.3.6. Procédé d'adsorption en mode dynamique : .....	47
IV.3.6.1. Effet du débit : .....	48
IV.3.6.2. Influence de la hauteur du lit .....	48
IV.3.6.3. Influence de la concentration initiale .....	48
IV.4. Conclusion : .....	49
<b>V. Caractérisation des débris de briques .....</b>	<b>50</b>
V.1. Composition chimique .....	50
V.2. Etude par spectroscopie infrarouge : .....	50



## SOMMAIRE

---

V.3. BET .....	52
V.4. Diffraction des rayons X .....	53
V.5. ATG : .....	53
V.6. MEB : .....	54
V.7. Zétamétrie : .....	55
V.8. Détermination du pH de charge nulle .....	55
V.9. Granulométrie .....	56
V.10. Etude de l'adsorption en batch .....	57
V.10.1. Effet des paramètres d'adsorption .....	57
V.10.1.1. Effet de la masse d'adsorbant .....	57
V.10.1.2. Détermination du temps de contact .....	57
V.10.1.3. Influence de la vitesse d'agitation et le temps d'agitation .....	58
V.10.1.4. Effet du pH : .....	59
V.10.1.5. Effet de la température : .....	60
V.10.1.6. Effet de la concentration : .....	60
V.10.2.1. Détermination de type d'isotherme : .....	61
V.10.2.2. Etude cinétique de l'adsorption : .....	62
V.10.3. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	65
V.10.3.1. Modèle de Langmuir .....	65
V.10.3.2. Modèle de Freundlich : .....	66
V.10.3.3. Modèle de Temkin : .....	67
V.10.3.4. Modèle de Dubinin- Radushkevich : .....	67
V.10.4. Etude thermodynamique .....	68
V.10.4.1. Caractérisation thermique de l'adsorption : .....	68
V.10.4.2. Energie d'activation $E_a$ : .....	69
V.11. Etude de l'adsorption en mode dynamique : .....	70
V.11.1. Effet des paramètres d'adsorption : .....	70

## SOMMAIRE

---

V.11.1.1. Effet du débit : .....	70
V.11.1.2. Influence de la hauteur : .....	71
V.11.1.3. Influence de la concentration .....	72
V.11.2. Modelisation en mode dynamique .....	73
V.11.2.1. Modèle de Thomas et Dose-réponse : .....	73
V.11.2.2. Modèle de Yoon-Nelson.....	76
V.11.2.3. Modèle d'Adams-Bohart : .....	77
V.11.2.4. Modèle de Clark.....	78
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>80</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>82</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

### Introduction Générale

L'écosystème revêt un grand intérêt tant à l'échelle nationale qu'internationale et ceci nous conduit à développer des stratégies pour sa protection et l'élimination des facteurs qui participent à détérioration.

La nuisance environnementale s'est accentuée en même temps que l'industrialisation, cette dernière est le premier responsable de la pollution par des produits chimiques tels que les phénols, les pesticides, les métaux lourds, les détergents, ect...[1,2]. La pollution des eaux par le chrome est l'une des plus sérieuses vue de la toxicité de certains de ses dérivés.

Le chrome se retrouve dans les milieux récepteurs principalement à cause de deux sources : la première est le résultat d'activités industrielles et la deuxième d'origine naturelle. Sous des conditions environnementales connues de pH et de potentiel redox (Eh), le Chrome se présente sous deux états d'oxydation stables à savoir Cr (III) et Cr (VI) [3]. Dans les milieux aqueux, le Cr (VI) se trouve sous forme de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [4,5].

Le chrome hexavalent, Cr (VI), est caractérisé par toxicité élevée sur les organismes vivants et présente des effets néfastes sur la santé des être humains. En effet, cette substance diffuse facilement dans les membranes cellulaires pour y laisser des séquelles malades [6], à cause de ses propriétés oxydante et de ses caractéristiques mutagènes. Cette dernière explique comment le Cr (VI) se réduit en Cr (III) dans la cellule par l'intermédiaire des réducteurs cellulaires tels que la Cystéine, le Glutathion et l'Ascorbate, ce qui conduit à une accumulation intracellulaire importante. Cette mutation engendre aussi d'autres substances dans des états d'oxydation intermédiaires comme le Cr (V) et le Cr (IV) qui réagissent avec l'ADN humain et l'endommagent.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration maximale admissible du chrome de 0,05 mg/L, dans l'eau potable [7].

Il existe plusieurs méthodes (biologiques, physiques et chimiques) pour éliminer le Cr (VI). Les plus importantes sont : précipitation chimique [8], l'ozonation [9], la filtration membranaire [10], l'échange d'ions [11], les méthodes électrochimiques [12], coagulation-floculation [13], l'adsorption [14] et la biodégradation [15].

Il s'avère que l'adsorption est efficace dans l'élimination du Cr (VI), il est utilisé pour les eaux contaminées afin de les épurer. De nombreux chercheurs se sont intéressés à la recherche d'adsorbants plus efficaces et peu onéreux tels que la sciure de bois [16], les déchets du thé [17], les déchets de café [18], la biomasse [19], l'argile [20] ou certains déchets issus de l'exploitation industrielle comme les déchets de l'industrie des engrais [21],

des cendres [22] , des huiles usées [23], etc.

Les récentes recherches de traitements on aboutit à des solutions nouvelles qui permettent l'utilisation des résidus d'origine industrielle moins couteuse. Dans cette optique, Nous avons étudié la possibilité d'utiliser les débris de briques (D.B) comme adsorbant pour la rétention du Cr (VI) en solutions aqueuses synthétiques comme exemple de simulation à l'échelle laboratoire pour comprendre le mécanisme d'adsorption de ce matériau. Pour atteindre ce but nous avons structuré le manuscrit comme suit :

### **Partie I :**

Elle est composée de trois chapitres, le premier chapitre récapitule les généralités sur la fabrication de la brique à savoir la matière première utilisée et les procédés de fabrication.

Le deuxième chapitre consiste en une synthèse bibliographique des notions fondamentales sur la contamination du milieu aqueux par les métaux lourds. De même que des méthodes de traitements des effluents chargés en cations métalliques.

Le troisième chapitre expose des généralités sur le phénomène d'adsorption avec des modèles d'adsorption en mode dynamique (Thomas, Yoon – Nelson, Dose réponse, Adams-Bohart et Clark) et en mode statique (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich).

### **Partie II :**

Elle englobe l'étude pratique qui est divisé en deux chapitres :

Le chapitre IV présente l'inventaire des modes opératoires, des réactifs, des appareils de mesure et d'analyse physicochimiques utilisés, ainsi que les procédures expérimentales mises en œuvre pour la préparation et la caractérisation des débris de briques et en dernier une étude de l'adsorption du Cr (VI) sur les D.B. en mode dynamique et statique.

Chapitre V est consacré aux les résultats de la caractérisation physicochimique des D.B. L'étude de l'adsorption du Cr (VI) sur les D.B. En mode statique pour déterminer les différents paramètres réactionnels (la dose d'adsorbant, le temps de contact, le pH, température et la concentration initiale du chrome). De même qu'à l'étude de modélisation des isothermes, suivie de l'étude cinétique et thermodynamique.

L'adsorption en mode dynamique a permis de tracer des courbes de percée du Cr (VI). L'influence des paramètres hauteur du lit, concentration initial et vitesse d'écoulement sur ces courbes de percée a été examinée. Le modèle dynamique a permit d'obtenir et d'exploiter les résultats expérimentaux.

**PARTIE I**

**PARTIE BIBLIOGRAPHIQUES**

**Chapitre I**  
**Généralités sur les déchets « la brique »**

## **I. Description générale des déchets**

### **I.1. Définition d'un déchet**

La notion de déchets peut être définie de différentes manières selon, le domaine et l'intérêt d'études et parfois l'origine et l'état du déchet [24].

Parmi les nombreuses définitions existantes, nous pouvons mentionner celles qui nous paraissent les plus intéressantes :

- ✓ Le déchet est un résidu abandonné par son propriétaire, car inutilisable, sale ou encombrant,
- ✓ Est considéré comme déchet, tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon,
- ✓ Les déchets sont des résidus de l'emploi de matières solides qui peuvent être putrescibles ou non.
- ✓ Les déchets sont des matières normalement solides ou semi- solides résultant des activités humaines qui sont indésirables ou dangereuses.

### **I.2. Sources de déchets**

#### **I.2.1. Déchets industriels [25,26]**

Les déchets d'industries, tels que les produits chimiques, eaux usées, huiles, etc., peuvent contenir des composants dangereux qui doivent être manipulés, stockés, transportés et évacués à l'aide de traitements/procédés spéciaux. Ce type de déchet solide nécessite des accords institutionnalisés du type de ceux passés pour les déchets d'hôpitaux .

#### **I.2.2. Déchets ménagers et provenant des jardins maraîchers**

Les déchets ménagers proviennent des activités de préparation des repas et de nettoyage des foyers, cantines, hôtels, etc. Ils peuvent contenir des matières inorganiques, comme du vieux papier, des matériaux d'emballage, des bouteilles, des faïences, des tissus d'ameublement, des feuillages, etc. Et des matières organiques telles que des restes de légumes, des miettes, des huiles comestibles, etc.

#### **I.2.3. Déchets des marchés de commerce**

Ils sont produits à proximité des activités économiques, bureaux, magasins, escaliers et grandes surfaces. Ils comprennent du papier, des matériaux d'emballage, des invendus et objets abîmés, des matières organiques et inorganiques, qui pourraient parfois être dangereuses et contenir des produits chimiques.



### **I.3. CLASSIFICATION DES DÉCHETS**

La classification des déchets d'après leur nature aboutit à trois catégories essentielles susceptibles de nuire à la santé et/ou à l'environnement.

#### **I.3.1. Selon leur nature [27]**

- ✓ Déchets solides,
- ✓ Déchets liquides,
- ✓ Déchets gazeux.

#### **I.3.2. Selon le mode de traitement et d'élimination**

Professionnels et chercheurs s'accordent à regrouper les déchets solides en quatre grandes familles :

##### **I.3.2.1. Déchets inertes**

Généralement constitués d'éléments minéraux stables ou inertes au sens de leur incompatibilité avec l'environnement et qui proviennent de certaines activités d'extraction minières ou de déblais de démolition (terre, gravats, sables, stériles, ...etc).

##### **I.3.2.2. Déchets banals**

Cette catégorie regroupe essentiellement des déchets constitués de papiers, plastique, cartons, bois produit par des activités industrielles ou commerciales et déchets ménagers,

##### **I.3.2.3. Déchets spéciaux**

Ils peuvent contenir des éléments polluants et sont spécifiquement issus de l'activité industrielle (boues de peintures ou d'hydroxyde métallique, cendres d'incinération...etc). Certains déchets sont aussi dits spéciaux lorsque leur production importante sur un même site entraîne des effets préjudiciables pour le milieu naturel (mâchefers des centrales thermiques, phosphogypse, ainsi que certains déchets provenant des laboratoires universitaires et hospitaliers...etc.).

##### **I.3.2.4. Déchets dangereux**

Issus de la famille des déchets spéciaux, ils contiennent des quantités de substances toxiques potentiellement plus importantes et présentent de ce fait beaucoup plus de risques pour le milieu naturel (poussières d'aciéries, bains de traitement de surface contenant soit du chrome, cyanure ou une forte acidité).

### **I.3.3. Selon les propriétés du déchet**

Les déchets peuvent être divisés en trois catégories :

#### **I.3.3.1. Déchets dangereux**

Il s'agit des déchets qui présentent plusieurs propriétés de danger définies au niveau européen : inflammables, toxiques, dangereux pour l'environnement. Les déchets dangereux font l'objet de règles de gestion particulières en raison des risques particuliers d'impact environnemental et sanitaire associés à leur manipulation.

#### **I.3.3.2. Déchets non dangereux**

Il s'agit de déchets qui ne présentent aucune des propriétés de danger définies au niveau européen. Les règles de gestion sont plus souples que pour les déchets dangereux. Il s'agit par exemple de biodéchets, de déchets de verre ou de plastique, de bois...etc.

Les déchets non dangereux inertes : parmi les déchets non dangereux, ce sont des déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante, qui ne se décomposent pas, ne brûlent pas, ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas les matières avec lesquelles ils entrent en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine. Il s'agit en majorité de déchets provenant du secteur du bâtiment et des travaux publics (déchets de béton, de briques, de tuiles, etc.).

### **I.4. Définition de la brique**

La brique est un matériau utilisé pour la construction des murs et les revêtements décoratifs. On distingue les briques crues, séchées au soleil, des briques cuites dans des fours (briqueteries). Les briques sont généralement bon marché, résistent à l'humidité et à la chaleur, et peuvent durer plus longtemps que la pierre, et elles sont souvent dégraissées par le sable [28].

#### **I.4.1. Historique des briques**

Les briques sont des matériaux très anciens utilisés autant par les égyptiens que par les Romains, la brique façonnée ou moulée à partir de terre argileuse pétrie, séchée ou cuite, peut avantageusement remplacer la pierre naturelle ou les troncs d'arbre.

On a parlé au XIXe siècle de terre franche. Cette brique de terre crue d'autre part, abandonnée au feu, acquiert solidité et dureté. On lui enlève surtout l'inconvénient de se délayer dans l'eau. Ce progrès profite aux briques aussi bien qu'aux tuiles, aux carreaux et à la céramique

en générale [29].

#### **I.4.2. Procédés de fabrication de briques cuites**

Les étapes de fabrication de briques cuites sont généralement les mêmes, mais le procédé de façonnage peut changer selon la qualité et la nature de brique recherchée. Les étapes principales sont illustrées dans la **Figure I-1** et peuvent être résumées comme suit :

##### **I.4.2.1. Extraction et préparation des matières premières**

Les matières premières sont extraites généralement des carrières subissent une préparation préliminaires avant incorporation dans le mélange (enlèvement d'impuretés, concassage, broyage, dosage, etc....)

##### **I.4.2.2. Mélange**

Après l'étape de préparation, les ingrédients sont mélangés dans un procédé sec, semi-humide ou humide selon la qualité du produit recherché. La préparation humide est souvent la plus utilisée. L'eau est ajoutée dans le but d'obtenir une pâte homogène et facile à modeler. Les matières premières sont mélangées et homogénéisées dans le but de contrôler au maximum possible la qualité finale des briques cuites [30].

##### **I.4.2.3. Façonnage**

Les briques cuites peuvent être obtenues soit par un procédé d'extrusion (filage) ou par compactage (pressage) des matières premières. La qualité des produits de briques obtenues n'est pas forcément la même. On distingue divers qualités de briques selon la manière avec laquelle elles étaient produites [31].

##### **I.4.2.4. Séchage**

Une fois la forme souhaitée est obtenue, la brique subit un séchage pour évaporer l'eau de façonnage avant d'être introduite dans le four de cuisson. Cette opération doit se faire sous le contrôle de température et d'humidité afin de limiter les risques de fissuration ou de retrait qui peuvent survenir [31].

##### **I.4.2.5. Cuisson**

Après le séchage, les céramiques sont cuites à des températures variant entre 800 et 1150 °C, la cuisson donne les caractéristiques finales du produit qui doivent respecter les normes et les exigences technico-économiques prédéfinis. La vitesse, la température et la durée de cuisson doivent être contrôlées au cours du procédé de cuisson[31].



**Figure I-1:** Procédé de fabrication de briques cuites (source : <http://www.monomur.com>)

### I.4.3. Différents types de briques

Il existe de nombreux modèles de briques, utilisés à différents effets dans chaque type de travaux :

#### I.4.3.1. Brique creuse

Adaptée à tous types de travaux, la brique creuse est désormais l'une des plus répandue. Souvent formée en terre cuite, elles offrent à la fois une solidité à toute épreuve et une grande légèreté. Parmi les briques creuses, on favorisera la brique à alvéoles, qui offre une excellente isolation phonique et thermique [32].

#### **I.4.3.2. Brique de parement**

Très répandue sur les murs extérieurs, la brique de parement permet de donner une véritable personnalité à une maison. On différenciera les briques de parement moulées, qui donnent un aspect authentique et rural, aux briques de parement pressées, qui offre un aspect net et contemporain. Il existe un très grand nombre de briques de parement, aux prix très étendus, qui permettent avant tout de designer la façade d'une maison [32].

#### **I.4.3.3. Brique rouge**

Classique et pleine de charme, la brique rouge est formée à partir d'argile rouge et de sable. On parlera souvent de brique pleine pour ce type de brique, ce qui les oppose bien entendu à la brique creuse. L'avantage de ce type de briques est qu'elles offrent une très bonne isolation, grâce à l'épaisseur du mur qu'elles forment. Elles sont ainsi utilisées à l'extérieur comme à l'intérieur. Néanmoins, la brique rouge reste assez coûteuse, et est de plus en plus supplantée par la brique creuse [32].

#### **I.4.3.4. Brique réfractaire**

Enfin, nous pouvons citer ici la brique réfractaire, dont le principal avantage est sa grande résistance à la chaleur. Parfaitement isolante, la brique réfractaire permet de conserver la chaleur, ce pourquoi on l'utilise généralement pour le foyer d'une cheminée ou encore pour un barbecue en briques. Elle sera néanmoins boudée pour construire un mur, tout simplement car elle est bien plus coûteuse que les autres briques [32].

### **I.4.4. Principale matière première**

La matière première est l'ingrédient principal de la composition de la brique en ce qui concerne les matières premières normalement recommandées et à titre de première approche, nous pouvons citer quelques matériaux utilisables, en faisant bien remarquer que ces matériaux doivent passer par une phase de préparation de la masse afin d'être convenablement conditionnés pour leur transformation en brique [33].

La matière première provient des carrières ou excavations locales. En effet, le sous-sol vierge, est la matière première idéale pour la fabrication de la brique.

La matière première est l'argile essentiellement kaolinitique plus ou moins pur provenant du feldspath orthose (aluminosilicate naturel) décomposé ; il s'agit de plaquettes dont la surface est chargée négativement. Une plaquette peut donc attirer :

- une autre plaquette.
- des ions de charge opposée (cations).

- les molécules polaires ( $H_2O$ ).

Les argiles sont des silicates d'alumine hydratés. Minéraux cristallisés basés sur l'empilement de deux types de feuillets :

- ✓ Feuillet siliceux (silice  $SiO_2$ ) : Couche de tétraèdres de silice.
- ✓ Feuillet hydro-alumineux  $Al(OH)_3$  : Couche d'octaèdres d'alumine hydraté [34].



**Figure I-2:** Les couches octaédrique et tétraédrique de silice et d'alumine [34].

### I.5. Travaux antérieurs sur l'adsorption des différents polluants sur le débris de la brique

La capacité d'adsorption est un critère fondamental qui dirige le choix d'un adsorbant. Cette capacité est reliée à la surface spécifique et au volume poral de l'adsorbant. Plus cette capacité sera élevée, plus de sites spécifiques pour l'adsorption seront disponibles. Par ailleurs, l'efficacité du processus d'adsorption avec un adsorbant donné dépend de sa grande capacité d'adsorption, de son faible coût et de la facilité de sa régénération.

La capacité de fixation de divers polluants sur le débris de la brique a fait l'objet de plusieurs recherches.

- Hamdaoui (2006) [35] a exploré l'adsorption de bleu de méthylène sur le débris de la

brique. La capacité maximale d'adsorption mesurée 96.61 mg/g. Ces essais ont été menés à pH=7 avec une concentration initiale de 40 mg/L et à température ambiante.

- L'adsorption du cuivre sur le débris de la brique a également été étudiée par Hamdaoui (2008) [36] à des pH se situant entre 1 et 6. Une capacité maximale d'adsorption ( $q_{max}$ , isotherme de Langmuir) de 26.92 mg/g a été mesurée à pH=6 lors de ces travaux.
- L'élimination du phosphore sur le débris de la brique traitées avec (HCl, 1 M) et (Fe (III), 0.25) a été examinée par N. Boujelben (2008) [37]. La capacité de fixation maximale d'adsorbant, (isotherme de Langmuir) obtenue pour les essais menés à pH=5 et du temps de contact 15 min était de 0.88 mg/g.
- L'adsorption du Cr (VI) et Ni (II) sur le débris de la brique calciné a été examinée par P.V.Hemalatha (2014) [38]. Avec différentes concentrations initiale de (10 à 30 mg/L) pour le Cr(VI) et de (50 à 100 mg/L) pour Ni (II). Une capacité d'adsorption maximale était de 5.16 mg/g pour le Cr (VI) à pH=2 et de 34.50 mg/g pour Ni (II) à pH=4. Les isothermes étaient bien décrites aux isothermes de Langmuir et de Freundlich.
- les travaux de Fethi Kooli (2015) [39] à porté sur l'adsorption de bleu de base 41 sur le débris de la brique traité par l'acide sulfurique (à différentes concentrations 2 M, 4 M et 6 M) ou de NaOH (4 M). Des que les concentrations initiales de bleu basique est passé de 25 à 900 mg/L, le pourcentage d'élimination a diminué de 100% à 10%. Un maximum d'adsorption de 70 mg/g observé a T=30°C.
- K.U. Ahamad (2018) [40] à étudié l'élimination du fluore par la poudre de brique. Les expériences d'équilibre ont été réalisées à température ambiante avec une concentration initiale de 4 et 5 mg/L, à une solution pH=6 et à des doses d'adsorbant variées (1-4 g). l'isotherme d'adsorption obéit aux modèles de langmuir et freundlich avec une capacité maximale de l'orde de 1.84 mg/g. l'adsorption de fluorure était mieux représentée par un modèle de pseudo-second ordre et intraprticle de difusion.

**Chapitre II**  
**Les métaux lourds « Le chrome (VI) »**



## II. Introduction

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent des quantités importantes de métaux lourds [41]. Cette consommation s'est traduite par une croissance parallèle des rejets dans l'environnement.

La pollution du milieu hydrique par les métaux toxiques, présente à l'heure actuelle un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Elle peut engendrer des risques sanitaires pour l'homme et son environnement, principalement pour les raisons suivantes :

- Ils ne sont pas biodégradables (dégradation par des organismes vivants).
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [42].

A cet effet, des législations de plus en plus sévères ont apparues, impliquant le développement de procédés d'épuration sophistiqués, pour éliminer la pollution liée à ce que l'on nomme « les éléments traces métalliques » des effluents liquides.

### II.1. Généralités sur les métaux et les éléments traces

Selon la classification périodique des éléments [43], Les métaux comprennent les éléments du bloc s (alcalins et alcalino-terreux), ceux du bloc d (éléments de transition) et ceux du bloc p qui sont situés sous une diagonale allant du bore à l'astate, à l'exception de l'hydrogène, alors que les non-métaux sont situés au dessus de la diagonale du bloc p. Le long de la diagonale, on trouve les semi-métaux ou métalloïdes (Si, Ge, As, Se, Sb, Te) dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux. Ils ont en commun les propriétés suivantes :

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide.
- Aspect brillant.
- Ductilité, malléabilité.
- Electrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques.
- Bonne conductivité thermique et électrique [44].

### II.1.1. Terminologie

#### II.1.1.1. Notion d'éléments traces métalliques

La notion « d'éléments traces métalliques » ou « ETM » est mal définie, néanmoins, celle-ci se substitue peu à peu à celle de « métaux lourds » [45]. Par ce terme générique « d'éléments traces métalliques » on désigne des métaux et métalloïdes réputés toxiques et dont la teneur moyenne dans les sols est inférieure à 1g/kg.

Enfin, une des particularités de ces éléments est d'entraîner des effets majeurs sur la santé humaine (caractère toxique des substances) et/ou sur les écosystèmes (caractère écotoxique des substances) en cas d'exposition [40].

#### II.1.1.2. Notions de métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- ✓ Tout métal ayant une masse volumique supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>.
- ✓ Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11).
- ✓ Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N) [48].

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'Arsenic (As), le Cadmium (Cd), le Chrome (Cr), le Mercure (Hg), le Nickel (Ni), le Plomb (Pb), le Sélénium (Se), le Zinc (Zn).

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), le Zinc (Zn) [49].

### II.1.2. Origines des éléments traces métalliques dans le sol

#### II.1.2.1. Origine naturelle

Les ETM sont naturellement présents dans les sols en faibles quantités. Ils sont en partie libérés lors de l'altération de la roche mère (roches magmatiques, métamorphiques ou

sédimentaires) par l'altération des minéraux primaires et secondaires comme les argiles, oxydes et carbonates. Ils constituent le pool endogène appelé fond pédogéochimique : concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique [50,51].

#### **II.1.2.2. Origine anthropique**

##### **a Activités industrielles**

Les activités industrielles sont des sources importantes d'ETM, pour l'environnement en général et pour les écosystèmes terrestre en particulier. Les sources de contaminations industrielles sont la production de batteries ou d'accumulateurs, de matières plastiques, de vernis, de pigments de produits phytosanitaires et d'engrais [52–54].

Les rejets industriels, notamment composés de métaux lourds, sont les plus toxiques pour le sol même en faibles quantités et causent des problèmes de phytotoxicité et polluent les eaux souterraines.

##### **b Activités minières**

Avec la révolution industrielle, en particulier depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, l'exploitation des mines métallifères en vue de la production de produits manufacturés a augmenté de façon considérable les sources de pollutions [55,56].

La métallurgie (mines, fonderies) participe de façon importante à la contamination des sols via les rejets atmosphériques et le stockage des déchets [57,58].

#### **II.1.3. Mécanismes de rétention des métaux lourds sur un solide [59] :**

Le processus physico-chimique à l'interface solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des métaux lourds, sont les suivants :

##### **II.1.3.1. Précipitation**

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides, dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de phosphate ou de sulfures [60].

##### **II.1.3.2. Substitution dans le réseau cristallin**

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin : sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un

vide ou remplacer un atome du solide [61].

### **II.1.3.3. Inclusion**

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physiorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera d'avantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [62].

### **II.1.3.4. L'adsorption**

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Nous allons détailler ce procédé ultérieurement (voir chapitre III) [63].

## **II.2. Généralités sur le chrome**

Le chrome a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du « Plomb rouge de Sibérie ». Chromate naturel de Plomb appelé depuis crocoite. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [62].

Dans les vingt-cinq années qui suivirent, les composés du Chrome furent employés dans des procédés de coloration du textile et le tonnage des cuirs. Depuis, la consommation n'a cessé de croître.

### **II.2.1. Propriétés du chrome**

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe (VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution de fer (rayons ionique très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0.061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [64].

Il forme uniquement des liaisons de covalence et sa température de fusion est située à 1875 °C.

**Tableau II-1:** Les propriétés physico-chimique du chrome [65]

Numéro atomique	24
Masse atomique	51.996
Electronégative de Pauling	1.6
Masse volumique	7.19 g/cm <sup>3</sup> a 20 ° C
Température de fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique	0.127 nm
Rayon ionique	0.061 nm (+3) ; 0.044 nm (+6)
isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation	651.1 kJ/mol
Potentiel standard	-0.71 V (Cr <sup>+3</sup> /Cr)

### II.2.2. Source d'émission du Chrome

Le Chrome dans l'environnement à une origine d'une part des sources naturelles, et d'autres part des activités industrielles.

#### II.2.2.1. Sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont :

- **Altération et érosion des roches :** Environ 50.10<sup>3</sup> tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches.
- **Emission volcaniques :** Environ 4.10<sup>3</sup> tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques.

#### II.2.2.2. Sources anthropiques

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuse et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales.

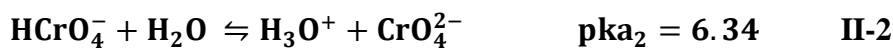
Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle [66]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques ou il sert d'un catalyseur dans les synthèses organiques [67,68]. Dans l'industrie des peintures et colorants [69,70], dans l'industrie du bois du pétrole [71], les industries agroalimentaires [72] et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [73]. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux. Des stockages inadaptés ou des infrastructures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. On estime les rejets anthropiques dans les différents compartiments de biosphère à :

- 30.10<sup>3</sup> tonnes de chrome par an de chrome émis dans l'atmosphère.
- 140.10<sup>3</sup> tonnes de chrome par an de chrome rejeté dans les eaux de surface.
- 900.10<sup>3</sup> tonnes de chrome par an de chrome rejeté dans les sols.

Ce rejet important du chrome d'origine anthropique dans les eaux de surface est assez problématique car ce compartiment de biosphère est très utilisé par l'homme [74].

### II.2.3. L'acide chromique

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> qui se dissocie sous forme ionique (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> et CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) selon les équations suivantes :



En notant [H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>]' la concentration totale du chrome sous toutes ses formes en solution, nous aurons :

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$\text{Or } K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HCrO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]} \text{ et } K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]}$$

$$\text{Donc : } [\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}\right)$$

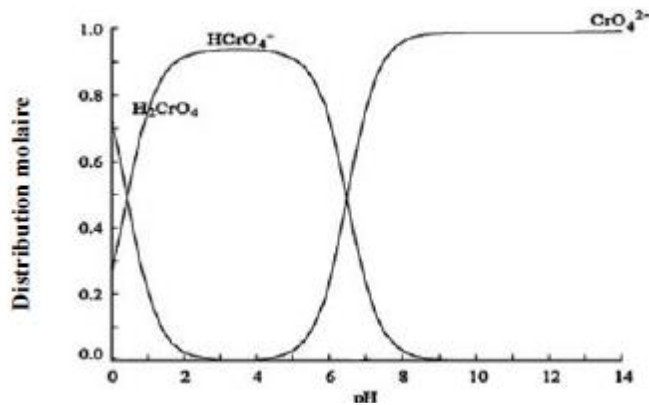
$$\text{Ou encore : } [\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] \cdot (1 + [\text{HCrO}_4^-] + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}})$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = [\text{H}_2\text{CrO}_4] \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4} \quad [\text{H}_2\text{CrO}_4]' = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]' = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{10^{2(\text{pH} - \text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2})}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}$$

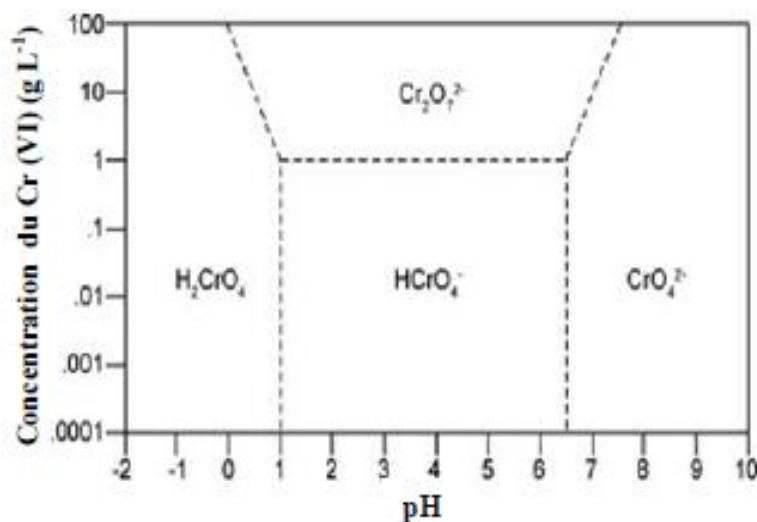
$$\% \text{H}_2\text{CrO}_4 = \frac{100}{\alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}} ; \% \text{HCrO}_4^- = 100 \cdot \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_{a1}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}} ; \% \text{CrO}_4^{2-} = 100 \cdot \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_{a1}-\text{pK}_{a2}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4}}$$

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25 °C, est donné par la figure II-1



**Figure II-1:** Répartition des différentes espèces en fonction du pH à 25°C .

Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est donné par la figure II-2.



**Figure II-2:** Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.

#### II.2.4. 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 (II.2, II.3).

**Tableau II-2 :** Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable [75,76].

Elément	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 II-3:** Normes des métaux lourds en rejets industriels

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



### **II.3. Conclusion**

Les quantités importantes du chrome (VI) rejetées dans l'environnement, causent de graves problèmes sur la santé humaine et le milieu récepteur. Pour remédier à ce problème, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination du chrome hexavalent par différentes techniques, citons la précipitation, l'oxydo-réduction, l'electrodialyse et l'adsorption sur des matériaux d'origines industrielles.

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption du chrome sur ces matériaux, il est nécessaire de caractériser les adsorbants utilisés.

**Chapitre III**  
**Elimination du Cr(VI) par adsorption**

### **III. Introduction**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [77,78].

#### **III.1. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement adsorbant la molécule qui adsorbe et adsorbant le liquide sur lequel s'adsorbe la molécule. Il y aura donc adsorption si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante. L'adsorption peut être physique ou chimique.

#### **III.2. Types d'adsorption**

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant.

##### **III.2.1. Adsorption physique**

La fixation des molécules d'adsorbant sur la surface adsorbante s'établit par des forces physiques faibles (forces de van der Waals, interactions électrostatiques...). La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol [79].

##### **III.2.2. Adsorption chimique**

La fixation des molécules d'adsorbant sur l'adsorbant se réalise en établissant des liens chimiques qui peuvent être des liaisons covalentes ou ioniques très fortes. Les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol [80].

Le tableau III-1 résume les différentes caractéristiques de ces deux mécanismes d'adsorption [81].

**Tableau III-1:** Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption.

<b>physisorption</b>	<b>chimisorption</b>
Faible interaction : Liaison électrostatique, liaison Van Der Waals, liaison hydrogène.	Forte interaction : Liaison covalente, liaison de complexations, échange d'ions
Réaction rapide (quelques minutes)	Réaction lente (peut aller à plusieurs jours)
Favorisé a des faibles températures	Favorisé a des hautes températures
Energie d'activation faible	Energie d'activation élevée
réversible	Irréversible/difficilement réversible

Dans le cas d'un adsorbat liquide et un adsorbant solide, la nature des interactions adsorbat-adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques [82,83].

### III.3. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat sera influencé par de nombreux paramètres.

#### III.3.1. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbant en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc...).
- Adsorbants polaires, comme les gels de silice et les argiles, qui adsorbent les électrolytes : Dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [84].

#### III.3.2. Influence de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption Il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croient avec la masse moléculaire de l'adsorbat [85].

### III.3.3. Dimension des pores

La dimension des pores est plus importante lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins [86].

### III.3.4. Surface spécifique

La capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption. [87].

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement :

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

### III.3.5. Influence de la température

L'adsorption physique est généralement exothermique, de sorte que lorsqu'on a une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. La chimisorption par contre est endothermique, l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [88].

### III.3.6. Influence du pH

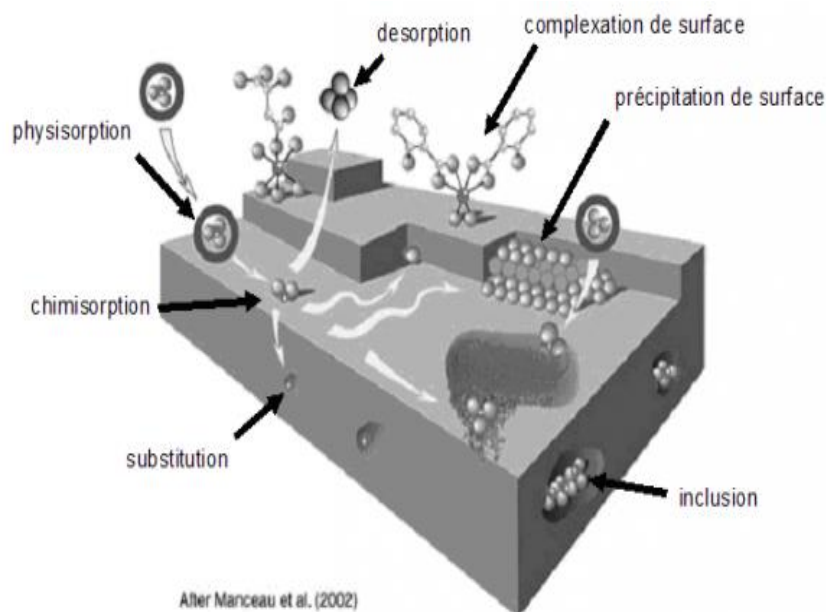
Le pH a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [89].

## III.4. Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides/matrices d'adsorption sont les suivants [90] : adsorption, précipitation, substitution (Figure III-1).

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexations, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera d'avantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [91].

L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important, par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites [92].



**Figure III-1:** principales interactions entre un atome et une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [93]

### III.5. Procédés d'adsorption

#### III.5.1. Etude de l'adsorption en mode statique

A l'échelle du laboratoire, l'étude en mode statique est la plus souvent utilisée car elle est plus facile à mettre en œuvre, elle consiste à agiter, pendant un temps défini, une masse fixée d'adsorbant au sein d'un volume déterminé de solution contenant des contaminants en concentration connue. Cette technique est utilisée durant les tests d'adsorption.

Elle permet d'évaluer l'effet des paramètres opératoires (pH, températures, concentration initiale du polluant, temps de contact, charge de surface de l'adsorbant et la vitesse d'agitation) sur les performances du matériau utilisé. Elle permet aussi de modéliser l'équilibre et la cinétique d'adsorption ainsi que de déterminer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption.

Afin de calculer la quantité adsorbée à un instant t, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{III-1}$$

$q_e$ : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_0$  Concentration initiale de l'adsorbat, mg/L

$C_e$  Concentration finale de l'adsorbat (mg/L)

m: Masse de l'adsorbant (g)

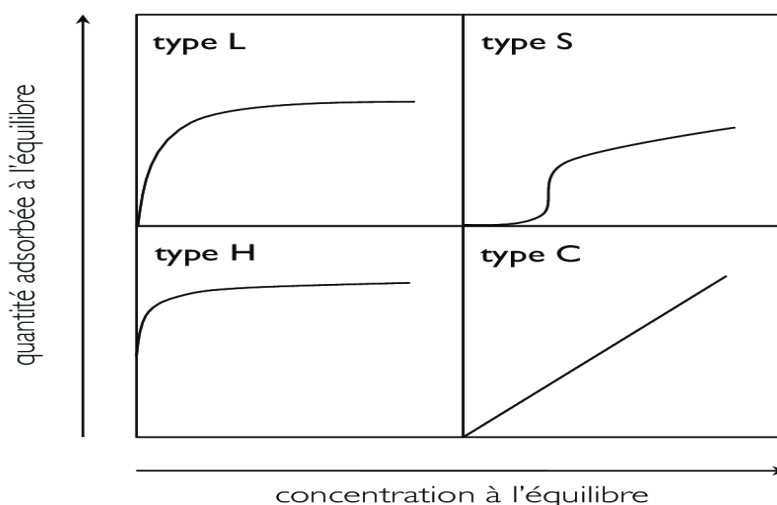
V : Volume de l'adsorbant (mL)

L'estimation du pourcentage d'adsorption s'est faite en utilisant l'équation suivante :

$$(R\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad \text{III-2}$$

### III.5.1.1. Classification des isothermes

Gilles et collaborateurs ont classé les isothermes en phase liquide/solide, en quatre groupes principaux [94].



**Figure III-2:** Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles [94].

#### Courbes du type (L)

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte

pour rendre négligeable les interactions latérales [94].

### **Courbes du type (S)**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lequel elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [94].

### **Courbes du type (H)**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [94].

### **Courbes du type (C) :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe ont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [94].

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

## **III.5.1.2.Modélisation des isothermes d'adsorption**

### **a Modèle de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- ✓ La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption.
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution.



✓ L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{k_l q_m c_e}{1 + k_l c_e} \quad \text{III-3}$$

Des développements de l'équation III-3 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [95] l'équation III-4 est très couramment utilisée :

$$C_e/q_e = 1/K_L \cdot q_m + C_e/q_m \quad \text{III-4}$$

$q_m$  : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g).

$q_e$  et  $q_m$  sont exprimées en (mg/g) et  $C_e$  en (mg/ L), la constante d'équilibre ou de Langmuir  $K_L$  est exprimée en (L /mg).

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel  $R_L$  :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{III-5}$$

La valeur de  $R_L$  au tableau III-2 indique la forme de l'isotherme comme suit :

**Tableau III-2:** Rapport  $R_L$  en fonction de la concentration initiale du Cr(VI).

Valeur de $R_L$	Type d'isotherme
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	linéaire
$0 < R_L < 1$	favorable
$R_L = 0$	irréversible

### b Isotherme de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich [96] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption

multicouches avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F C_e^n \quad \text{III-6}$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad \text{III-7}$$

$K_F$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich.  $1/n$  indique l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption et représente l'intensité de l'adsorption.

### c Modèle de Temkin

Temkin (1941) a établi l'isotherme logarithmique qui porte son nom, en considérant que la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. Cette isotherme a été formulée à la base, sur les résultats expérimentaux des électro-chimistes Frumkin et Shlygin, et Temkin l'a aussi justifiée autrement, en s'appuyant sur la théorie des gaz d'électrons de surface [97]. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$q_e = B_T \ln A_T C_e \quad \text{III-8}$$

Avec :  $B_T = \frac{RT}{b}$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est :

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad \text{III-9}$$

$q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $A_T$  (L/mg) est la constante de liaison à l'équilibre,  $B_T$  est lié à la chaleur d'adsorption,  $T$  (K) est la température absolue,  $R$  implique la constante de gaz universelle (8.314 J/K.mol),  $b$  est la constante isotherme de Temkin.

### d Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (1947)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) [98] repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement  $\theta$  [99].

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$q_e = q_m^{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{III-10}$$

Avec :  $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$

$q_m^{DR}$  : Capacité maximale d'adsorption selon D-R (mg/g)

$\beta$  : Coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)

$\varepsilon$  : Potentiel de Polanyi

L'équation de D-R peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = q_m^{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad \text{III-11}$$

En portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  on obtient des droites de pente  $-\beta$  est l'ordonné à l'origine  $\ln q_m^{DR}$ .

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est une parabole dans l'espace logarithmique ( $\log q_e$  vs  $\log C_e$ ). Elle représente bien les équilibres expérimentaux dans une plage de concentrations intermédiaires [100].

L'expression de l'énergie d'adsorption  $E$  (KJ/mol) est :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{III-12}$$

$E$  est indépendant de la température, elle dépend de la nature du couple adsorbat-adsorbant. Elle est utilisée pour estimer le type d'adsorption [101]. Si la valeur de  $E$  est entre 8-16 (KJ/mol), le processus d'adsorption est une chimisorption et si  $E < 8$  (KJ/mol), il s'agit d'une physisorption.

### III.5.1.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'expression cinétique de la réaction d'adsorption doit s'appuyer comme tout équilibre chimique sur l'étude de l'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant en fonction de temps.

La littérature fournit plusieurs modèles qui décrivent le phénomène d'adsorption. Selon l'ordre de la réaction et le processus de diffusion, on distingue deux modèles :

#### a Modèle pseudo-premier ordre :

Ce modèle a été proposé par Lagergren et exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{III-13}$$

Où :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g)

$q_t$  : Quantité de soluté adsorbé à l'instant  $t$  en (mg/g)

$K_1$  : Constante de vitesse de premier ordre en (1/min)

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{III-14}$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité

de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  et  $K_1$  [102].

**b Modèle pseudo-second ordre :**

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{III-15}$$

L'intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{III-16}$$

Avec :

$K_2$  : Constante de vitesse de second ordre (g/mol.min).

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et  $K_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'ordonnée à l'origine de  $\frac{t}{q_t} = f(t)$  [103].

**c Modèle de diffusion intra-particulaire :**

La diffusion intra-particulaire est l'étape limitante la plus fréquente dans les processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [104] :

$$q_t = K_{\text{dif}}\sqrt{t} + C_d \quad \text{III-17}$$

Ou :

$K_{\text{dif}}$ : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min<sup>1/2</sup>);

$C_d$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_{\text{dif}}$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

**III.5.2. Thermodynamique de l'adsorption**

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) sont des facteurs essentiels pour l'évaluation du phénomène

d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  sont calculés à partir des équations suivantes :

L'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) est estimée par la relation de Gibbs suivante [105] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{III-18}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{III-19}$$

Où :  $R$  est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.k),  $K_{\text{dif}}$ : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min<sup>1/2</sup>);

$C_d$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Pour la réaction d'adsorption est déterminé à partir de la pente de la courbe de  $\ln(q_e/C_e)$  par rapport à  $C_e$  à différentes températures. Où  $\Delta G^\circ$  est l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol);  $\Delta H^\circ$  est la variation de l'enthalpie (kJ/mol);  $\Delta S^\circ$  est la variation de l'entropie (J/mol.K);  $T$  est la température (K).

Les valeurs négatives de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  indiquent que le procédé d'adsorption est spontané par nature tandis qu'une valeur positive de ( $\Delta G^\circ$ ) indique un processus non spontané et dans ce cas, la réaction est considérée comme défavorisée.

L'enthalpie libre de la réaction ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie libre ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la relation de Van't Hoff ci – après :

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{III-20}$$

L'enthalpie  $\Delta H^\circ$  est positive dans les réactions endothermiques et négatives dans les réactions exothermiques. Le changement d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) exprime le caractère aléatoire des constituants d'un système thermodynamique. Les valeurs positives et négatives de  $\Delta S^\circ$  traduisent l'augmentation et la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption respectivement.

#### a Energie d'activation $E_a$

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius [106]:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{III-21}$$

Ou  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre pour l'adsorption,  $A$  (g/mol.s) le facteur Arrhenius indépendant de la température.

L'adsorption physique est caractérisée par les faibles énergies d'activation 5-40 (kJ/mol) parce que les forces impliquées sont faible, tandis que les plus élevées à 40–800 (kJ/mol) suggèrent une chimisorption et implique des forces plus fortes [107].

### **III.5.3. Etude de l'adsorption en mode dynamique**

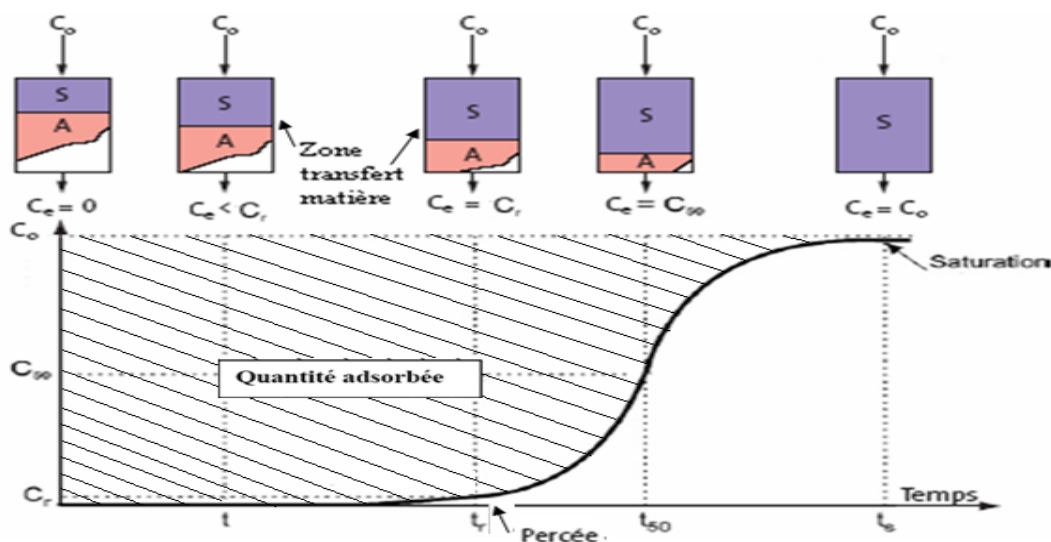
Un lit fixe a souvent la forme d'une colonne, soit une géométrie cylindrique et l'écoulement suit cet axe. L'écoulement radial est aussi existant mais souvent beaucoup moins important. Les lits fixes sont normalement composés de granules autour d'un centimètre et plus lors de la mise à l'échelle. De plus, ces grains sont entassés les uns sur les autres pour constituer un empilement figé (compacté), ayant des interstices permettant au fluide de circuler. Les lits fixes peuvent être opérés soit en mode discontinu ou en mode continu. Les réacteurs on « batch » sont utilisés lorsqu'il y a des arrêts entre les expériences. Pour un système dynamique, il est possible d'utiliser la colonne sans aucun arrêt. Le fluide est toujours fourni dans le système et l'expérience peut se continuer infiniment [108]. Pour les opérations à grande échelle, les lits fixes sont préférés, car le mode batch est limité à de petites quantités.

Les études en colonne visent à évaluer l'effet de divers paramètres de processus tels que la concentration initiale en soluté, la profondeur du lit et le débit à l'entrée de la colonne.

#### **III.5.3.1. Une courbe de percé :**

Le liquide à traiter traverse l'adsorbant et le polluant est éliminé par transfert de la phase fluide dans le solide poreux. La portion de garnissage où se tient le transfert de matière est appelée « zone de transfert de masse » (ZTM) ou « Front d'adsorption ». Le Front d'adsorption descend peu à peu. Il arrive un moment où la zone de saturation atteint l'extrémité inférieure de la colonne. Des ions métalliques apparaissent alors dans l'effluent de la sortie, c'est le seuil de saturation de la colonne. De nombreux travaux évaluent ce seuil à saturation lorsque la valeur de la concentration initiale  $C_t$  de l'effluent de sortie égale à 5 % de la concentration initiale  $C_0$  correspondant à un temps généralement appelé  $t_b$  « break through time ». Lorsque la concentration de l'effluent est identique à la concentration initiale, la colonne est saturée. De nombreux auteurs définissent le temps  $t_e$  « exhaustion time », correspondant à une valeur de la concentration de l'effluent de sortie de 90 % de la concentration initiale. En effet la valeur précise du temps  $t$  pour atteindre 100 % du polluant

adsorbé est plus difficilement mesurable. Le temps  $t_e$  correspondant à 90 % de polluant adsorbé est en plus choisi par les auteurs pour éviter l'influence des effets de bord que l'on ne peut pas éviter lors de l'expérience. En traçant la valeur du rapport  $C_t/C_0$  en fonction du temps, on obtient une courbe dite « d'épuisement » des sites actifs de la colonne comme présente sur la figure III-3. Entre  $t_e$  et  $t_b$ , cette courbe est appelée « courbe de saturation » ou « break through curve ».



**Figure III-3:** Description et utilisation des courbes de percée.

L'évolution des concentrations résiduelles de l'adsorbât dans l'effluent en fonction de volume filtré permet de déterminer expérimentalement la quantité totale retenue dans la colonne ( $q_{tot}$ ). Cette dernière correspond quantitativement à l'aire de la courbe d'évolution de l'adsorption du soluté en fonction du volume filtré ou du temps de filtration. La concentration adsorbée sur le support est ( $C_{ads}$ ) avec ( $C_{ads} = (C_0 - C_1)$ ). La quantité totale adsorbée ( $q_{tot}$ ) est obtenue par intégration numérique de la courbe donnée par l'équation suivante :

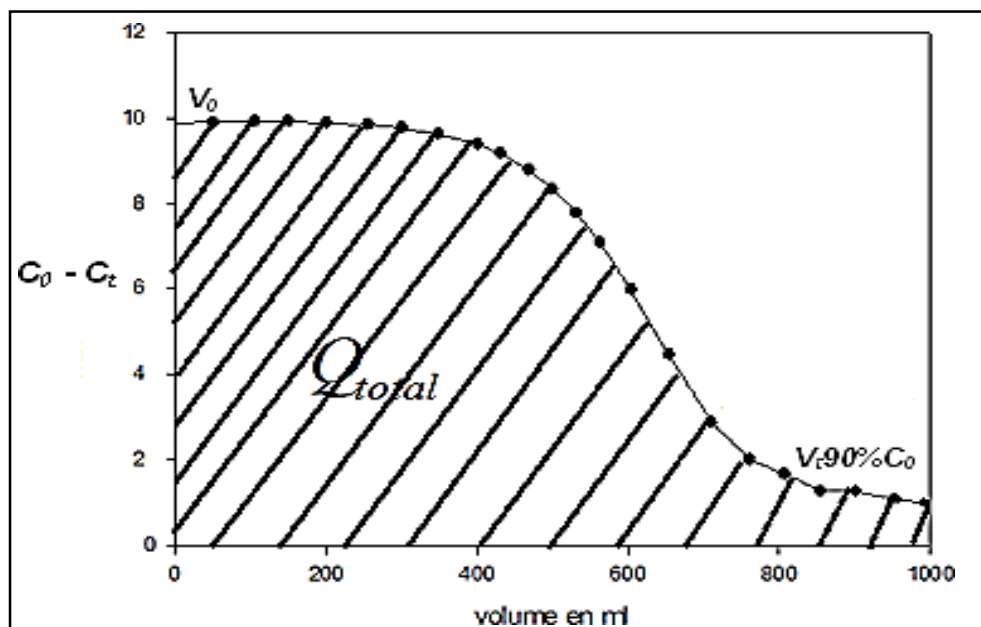
$$q_{tot} = F \frac{A}{1000} = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t_{totale}} C_{ads} dt \quad \text{III-22}$$

Ou F est le débit de la filtration (en mL/min) ;

A : Représente l'aire de la courbe d'évolution de l'adsorption du soluté en fonction de temps (courbe de saturation de la colonne)

$C_{ads}$  : Concentration adsorbée

$t_{totale}$  : Correspond au temps total écoulé en minute, nécessaire pour obtenir le temps exhaustif ( $t_e$ ), temps nécessaire pour atteindre 90 % de saturation de la colonne.



**Figure III-4:** Détermination de la quantité de métal fixé sur le débris de la brique.

Pratiquement, pour déterminer la quantité fixée  $q_{tot}$ , nous traçons la courbe  $(C_0 - C_t)$  en fonction du volume de l'effluent et intégrons par partie  $dv$  en faisant la somme des différentes parties. Nous limitons l'intégrale au volume lorsque la concentration  $C_t$  atteint 90 % de celle initiale  $C_0$ . La partie de courbe obtenue entre 90 et 100 % de  $C_0$  présente souvent un phénomène de traîne qui est variable selon les expériences. La capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre est donnée par la quantité de soluté adsorbée par masse de l'adsorbant (en mg/g) ; elle est calculée expérimentalement à partir de l'équation :

$$q_{exp} = \frac{C_0 \times t_{50\%} \times F}{m_{brick}} \quad \text{III-23}$$

Ou  $m_{brick}$  représente la masse de brique sèche à l'intérieur de la colonne (en gramme). La masse totale de soluté traversant la colonne durant l'expérience peut être calculée à partir de :

$$m_{soluté}^{tot} = \frac{C_0 F t_{tot}}{1000} \quad \text{III-24}$$

A partir de l'équation III-25, il est alors possible d'atteindre le pourcentage total de soluté retenu sur la colonne selon :



$$R\% = \frac{q_{tot} \times 100}{m_{soluté}^{tot}} \quad \text{III-25}$$

Ou  $q_{tot}$  est la quantité totale de soluté retenue dans la colonne exprimée en mg ; la masse total de soluté ayant circulé à travers la colonne durant toute expérience.

### III.5.3.2. Modélisation mathématique

Afin d'estimer les performances de la colonne d'adsorption utilisée dans cette étude, nous avons choisi cinq modèles mathématiques, le modèle de Thomas, modèle de Yoon et Nelson, modèle d'Adams – Bohart et modèle de Dose –réponse et modèle de Clark.

#### a Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est connu sous le nom de modèle Bed-Depth-Service-Time (BDST) L'approche BDST est basée sur le modèle d'isotherme irréversible de Bohart et Adams. Ce modèle de conception simplifié ignore à la fois la résistance de transfert de masse intraparticulaire (solide) et la résistance externe directe (film fluide). Cela signifie que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la réaction de surface entre l'adsorbat et la capacité inutilisée de l'adsorbant. Cette expression de Thomas pour une colonne d'adsorption est donnée comme suit [109] :

$$\frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{1 + \exp(K_{th}(q_{eq} m - C_0 V_{eff})/F)} \quad \text{III-26}$$

Ou :  $K_{th}$  est la constance de la vitesse du modèle de Thomas (mL.min/mg)

$q_{eq}$  : est la quantité théorique du Cr (VI) fixée par un gramme des débris de briques (mg/g)

$V_{eff}$  : est le volume effectif d'effluent ayant traversé la colonne de filtration (mL)

$m$  : est la quantité de l'adsorbant dans la colonne en (g)

$F$  :est la vitesse de la filtration en (mL/min)

$C_0$  et  $C_t$  sont les concentrations à l'entrée et la sortie de la colonne respectivement (mg/L)

L'équation III-26, peut être écrite par l'équation linéaire suivante [109]:

$$\left(\ln \frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{th} q_e q_m}{F} - \frac{K_{th} C_0 V_{eff}}{F} \quad \text{III-27}$$

A partir de la droite  $\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  en fonction  $V_{eff}$ , on peut déterminer la constante de la vitesse

$K_{th}$  et la capacité de sorption ( $q_{eq}$ ) du Cr(VI) par les D.B en mode continu.

Avec :  $a = -\frac{K_{th} c_0}{F}$  et  $b = \frac{K_{ht} q_e q_m}{F}$

**b Modèle de Yoon-Nelson :**

En 1984, Yoon et Nelson ont développé un modèle relativement simple pour décrire le perçage d'un composé gazeux sur un adsorbant. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la variation de la probabilité du perçage de l'adsorbat [110].

L'équation de Yoon-Nelson est exprimée comme suit :

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))} \quad \text{III-28}$$

Ou :  $K_{YN}$  est la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  est le temps nécessaire pour un perçage de l'adsorbat à 50 % (min).

La forme linéarisée du modèle Yoon et Nelson est la suivante :

$$\ln \frac{c_t}{c_0 - c_t} = Kt - \tau K_{YN} \quad \text{III-29}$$

On tracant la courbe  $\ln \frac{c_t}{c_0 - c_t}$  en fonction de  $t$ , nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes  $K_{YN}$  et  $\tau$

**c Modèle de Dose -réponse :**

Yan et Coll ont proposé un modèle Dose-réponse (MDR) pour décrire la cinétique de biosorption du métal par immobilisation de la biomasse Rouxii de mucor sur une colonne à lit fixe. Le modèle de dose-réponse minimise l'erreur résultant de l'utilisation du modèle Thomas.

La forme de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{eff}}{b_{mdr}}\right)^{a_{mdr}}} \quad \text{III-30}$$

Les constantes du modèle ( $a_{mdr}$  et  $b_{mdr}$ ) sont données par l'équation suivante :

$$\ln \left( \frac{c_0}{c_t} - 1 \right) = -a_{mdr} \ln(V_{eff}) + a_{mdr} \ln(b_{mdr}) \quad \text{III-31}$$

Avec :

$a_{mdr}$ : Constante de modèle Dose – réponse (MDR).

$b_{mdr}$ : Constante de modèle Dose – réponse (MDR).

$V_{eff}$  : Volume d'effluent (mL).

À partir de la valeur de  $b$ , la valeur de  $q_0$  peut être estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_0 = b_{madr} \frac{c_0}{m} \quad \text{III-32}$$

#### d Modèle d'Adams - Bohart

Le modèle d'Adams-Bohart a été l'un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif en grain [111]. L'équation suivante donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbant :

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_b} - 1\right) = \frac{K_{AB} N_0 H}{U} - K_{AB} C_0 t_b \quad \text{III-33}$$

Avec  $t_b$  temps de percée (min)

$U$  : vitesse dans le réacteur supposé vide (cm/min)

$N_0$  : Capacité d'adsorption dynamique (mg/L)

$H$  : Hauteur de garnissage (cm)

$K_{AB}$  : Constante d'Adams – Bohart

#### e Modèle de Clark

Le modèle de Clark est aussi un modèle très prisé dans le domaine de l'adsorption. Le modèle de Clark est basé en partie sur l'isotherme de Freundlich. Voici le modèle linéaire [112].

$$\ln\left[\left(\frac{c_0}{c_e}\right)^{n-1} - 1\right] = \ln A - rt \quad \text{III-34}$$

Le tracé de  $\ln\left[\left(\frac{c_0}{c_e}\right)^{n-1} - 1\right]$  en fonction de  $t$  est une droite avec une équation de la forme  $y=ax+b$  d'où on peut tirer les paramètres  $r$  et  $A$  à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

$n$  est la constante de Freundlich,  $r$  et  $A$  sont les paramètres de Clark.

### III.6. Différentes types d'adsorbants

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.

#### III.6.1. Adsorbants industriels :

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup>/g et pouvant même atteindre des valeurs de l'ordre du millier de m<sup>2</sup>/g. Les adsorbants

industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines et les argiles activées.

### **III.6.2. Zéolithes :**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$  ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique [113].

### **III.6.3. Alumines activées :**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $Al_2O_3, 0.5 H_2O$ , possédant une structure poreuse. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [113].

### **III.6.4. Argiles activées :**

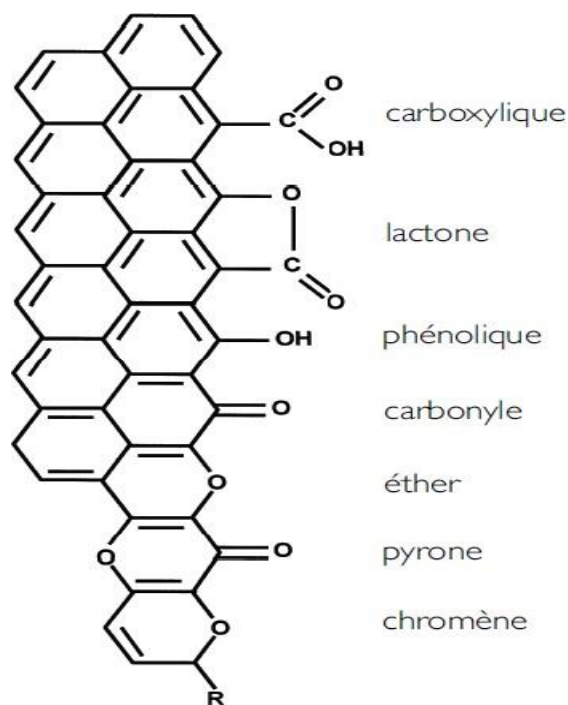
Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [114,115].

### **III.6.5. Charbons actifs :**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [116].

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (Matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [116]. Les groupements de surface responsables de ces propriétés acido-basiques sont essentiellement composés d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le chlore, le soufre et le phosphore [117]. La Figures III-5 présente les différents

types de groupements chimiques qui peuvent être observés à la surface des charbons actifs.



**Figure III-5:** Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs.

### III.7. Conclusion :

D'après toute cette revue et sur les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, il peut être conclu que l'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles.

Cette caractéristique a encore été renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les trois dernières décennies, et qui ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux industriels à être utilisés comme adsorbants.

**PARTIE II**  
**PARTIE EXPÉRIMENTALE**

**Chapitre IV**  
**Matériels et méthodes**

## **IV. Introduction :**

Ce chapitre détaille les techniques et les méthodes expérimentales qui ont été utilisées au cours de ce travail :

Les techniques spectrales : la spectrométrie de fluorescence X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB), la granulométrie, la mesure de la surface spécifique par la méthode BET, l'adsorption infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR et la spectrométrie d'adsorption (IR).

Les protocoles expérimentaux des études d'adsorption de chrome (VI) sur la D.B.

### **IV.1. Préparation du débris de la brique**

Ce travail a été réalisé sur la brique sans aucun traitement de surface. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail. Après le concassage des briques en morceaux par à un mortier, Les D.B à été lavée avec de l'eau distillée pour éliminer toutes impuretés et séchées dans une étuve durant 24 heures à 105°C et broyer dans un broyeur pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées à l'aide d'un tamis dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 800 µm.

### **IV.2. Caractérisation des échantillons :**

#### **IV.2.1. Analyse chimique par fluorescence X :**

La composition chimique de notre matériau a été réalisée au laboratoire centrale Sider à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X de marque Pioneer XRF-S4 au laboratoire de chimie URASM/CSC Annaba.

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillon très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...etc. L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents ; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité.

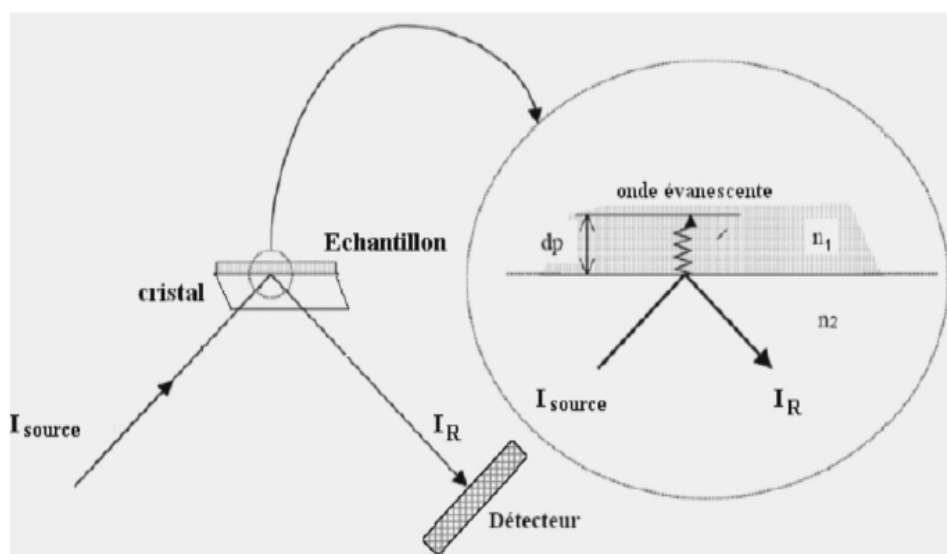


### IV.2.2. Analyse chimique par spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse a été effectuée avec un spectromètre **IRAffinity-1** équipé d'un système Golden Gate au Laboratoire de chimie de l'université de Mohammed Cherif Messaadia (Souk Ahras).

Le principe consiste à mettre en contact un cristal avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal ; si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente qui émerge du cristal et absorbée par l'échantillon. Cette onde est responsable du spectre infrarouge observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 mm ce qui fournit donc une information de surface. On utilise la technique ATR (Attenuated Total Reflection).

Les spectres d'absorption sont collectés à température ambiante dans le domaine 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  après 50 passages de faisceau et avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV-1:** Schéma de la méthode ATR

### IV.2.3. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET) :

La surface spécifique de D.B est estimée par la méthode BET (Brunner, Emat et Teller) en utilisant un appareil type ASAP 2000 au niveau de laboratoire de physique et chimique des matériaux de l'université de Mouloud Maameri –Tizi Ouzou.

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'utilisation (-196 °C). Ces mesures d'adsorption

nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Le modèle BET repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.

A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

#### **IV.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en générale pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident (Figure IV.2). Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $\theta$ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = q\lambda \quad \text{IV-1}$$

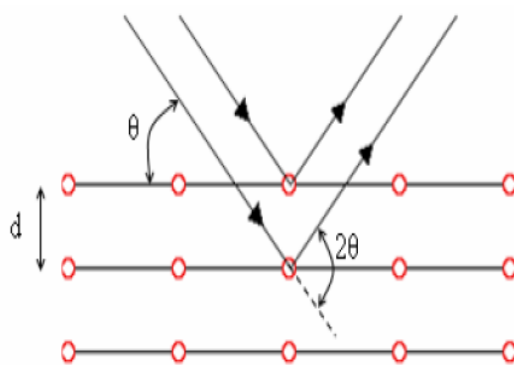
$q$ : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé.

$d$ : Distance réticulaire.

$\theta$  : Angle de diffraction.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type Bruker Axs en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes de D.B ont été enregistrés de  $0^\circ$  à  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .



**Figure IV-2:** Loi de Bragg

#### **IV.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrique, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au laboratoire de mécanique de l'université de Guelma sur un appareil (Star Système TGA/DSC +3) composé d'une microbalance à fléau solidaire d'un volet optique à fente et un four de forme cylindrique en graphite pouvant monter jusqu'à 1000 °C. Une quantité de 27.53 mg est placée dans un creuset en platine avec une rampe de chauffage en variant la température de 30°C à 950 °C. L'essai a été fixé à une vitesse de 5 °C/min sous balayage d'air.

#### **IV.2.6. Analyse à microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau, elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopie de l'échantillon étudié, les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type XL 30 à 20 KV au laboratoire de centre de recherche à Boumerdes. Les échantillons sont dispersés sur une pastille recouverte d'une fine couche d'or dont la surface est adhésive.

#### **IV.2.7. Potentiel Zêta**

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) des particules d'argiles permet une estimation de la charge de surface portée par celles-ci.

Le principe de la zétamétrie repose sur la mesure de la mobilité électrocinétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée : c'est le phénomène d'électrophorèse. Ce potentiel dépend de la viscosité du milieu, la mobilité des particules et la permittivité selon le modèle de Smoluchowsky (Equation IV-2) :

$$\zeta = \frac{\eta \times \mu}{\varepsilon} \quad \text{IV-2}$$

Avec :

$\zeta$ : Le potentiel zêta

$\eta$ : La viscosité du milieu

$\mu$ : La mobilité

$\varepsilon$ : La permittivité

Nous avons déterminé le potentiel zêta du D.B avec des particules inférieures à 63  $\mu\text{m}$ . Les suspensions ont été préparées dans des tubes en mélangeant 500 mg des différents échantillons avec 100 ml d'eau distillé. Le pH de mélange a été ajusté à 7 par l'addition d'une solution diluée de NaOH (0.1 M) ou HCl (0.1 M). Le pH mesuré après analyse de potentiel zêta a été enregistré comme le pH final. Les analyses ont été réalisées au laboratoire de centre de recherche à Boumerdes.

#### **IV.2.8. Détermination du pH de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) :**

La valeur initiale du pH de la solution est un facteur important effectuant la sorption du métal car il peut changer la charge de surface de l'adsorbant [118,119]. Le pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des débris de briques est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (0.1N) ou de soude (0.1N), pour ajuster le pH de 1 à 10 à une solution de nitrate de potassium KNO<sub>3</sub> (0,01 M) de volume 20 ml, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO<sub>3</sub> est fixe, on y additionne 0,1g de D.B. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures et le pH final est alors noté.

Le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses, donne le pH<sub>pzc</sub> du matériau.

### IV.2.9. Granulométrie

L'étude de la granulométrie a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide. La distribution granulométrique des D.B a été déterminée en utilisant un granulomètre laser de marque **Mastersizer 2000 Ver** au laboratoire de centre de recherche à Boumerdes. 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 200 et 800  $\mu\text{m}$ . Les appareils récents permettent d'observer une gamme de taille allant de 0.02 à 2 mm avec une précision de 1 % sur le diamètre médian.

### IV.3. Protocole expérimental

#### IV.3.1. Matériels

pH-mètre : Le pH et la température des solutions aqueuses du Cr (VI) ont été contrôlé avec un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA HI9812- 5 muni d'une électrode combinée en verre pour la mesure du pH et d'une sonde en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses des ions du chrome hexavalent ont été ajustées par ajout de chlorure d'hydrogène HCl et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentrations égales 0,1N.

#### IV.3.2. Réactifs

Les réactifs utilisés dans cette étude sont d'une haute pureté (réactif pour analyse). la diphénylcarbazine (DPC)  $\text{C}(\text{NH}_4)\text{O}(\text{C}_6\text{C}_6)_2$  et du dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), HCl et NaOH de qualité Sigma-Aldrich-Fluka.

#### IV.3.3. Méthode de dosage du chrome (VI) :

Le protocole suivi pour doser le chrome (VI) dans la phase aqueuse est celui adopté par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [120]. Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est de type JENWAL 7315. En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine (DPC)  $\text{C}(\text{NH}_4)\text{O}(\text{C}_6\text{C}_6)_2$ , pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr (II). La concentration de ce complexe est mesurée par spectrophotométrie au visible, à de très faibles teneurs. L'absorbance est proportionnelle à la concentration du chrome hexavalent. Le protocole de complexations et de réduction du chrome (VI) adopté est détaillé ci-dessous :

- Solution acide de diphénylcarbazine

On dissout 0.200 g de 1.5 – diphénylcarbazine chimiquement pure dans un volume de 100 ml d'alcool éthylique à 95 °. Ensuite, on rajoute 400 ml de la solution d'acide sulfurique de concentration 176 g/L. On conserve au réfrigérateur et dans un flacon teinté. Cette solution reste stable pendant un mois environ.

- Solution mère étalon de chrome à 1000 mg/ L

On dissout 2.829 g du dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans 1000 mL d'eau distillée. Cette solution est conservée à la température ambiante.

#### IV.3.4. La loi de Beer Lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité ( $I_0$ ) traverse une substance colorée, une adsorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent ( $I$ ) est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad \text{IV-3}$$

Avec :

$A$  : Absorbance

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

$I$  : Intensité du faisceau émergent de la solution.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ( $dm^3/mole.cm$ ).

$l$  : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

$c$  : La concentration molaire de l'espèce adsorbant ( $mol/dm^3$ ).

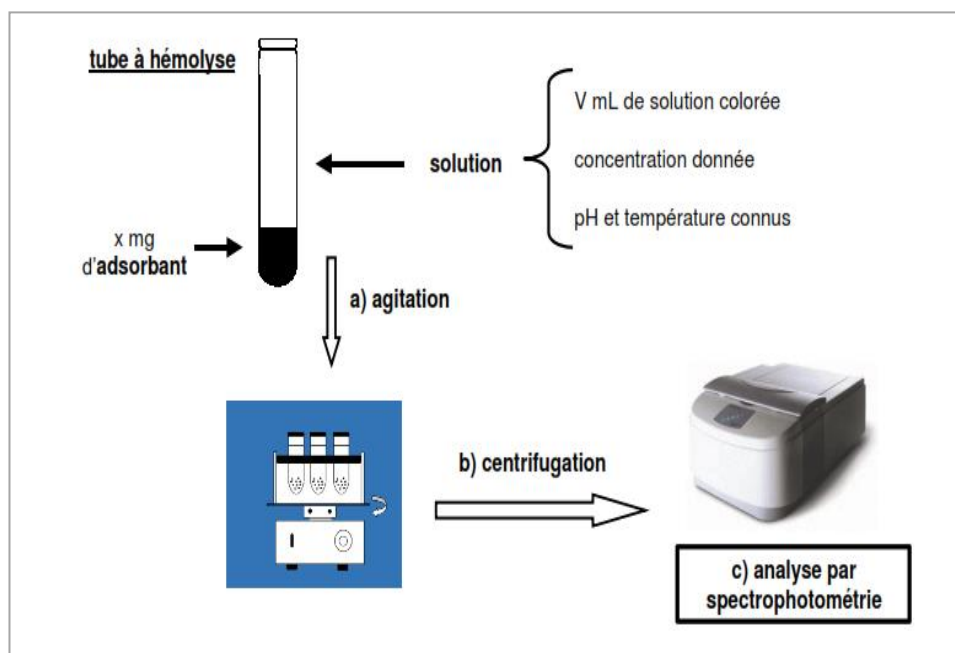
Les ions Cr (VI) ont été dosés par la méthode au diphénylcarbazine. Dans cette méthode, le chrome hexavalent réagit avec la diphénylcarbazine en solution légèrement acide, pour donner une coloration rouge violet susceptible d'un dosage par spectrométrie d'absorption moléculaire à 540 nm.

#### IV.3.5. Procédé d'adsorption en mode batch :

Les expériences ont été réalisées dans une série de tubes en pyrex, en introduisant 20 mL de solution du Cr (VI) en variant la concentration initiale de 5 à 90 (mg/L) et mise en contact avec une quantité de 0.4g des débris de briques est agitée de manière permanente à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse d'agitation 50 (tr/min) à une température ambiante ( $25 \pm 0.2^\circ C$ ).

Des prélèvements sont effectués à un intervalle de temps de 5 minutes pendant 80 min. Les suspensions sont centrifugées à 3000 (tr/min) pendant 15 min. Nous avons réalisé

des solutions filles de concentrations préparées par des dilutions successives qui sont ensuite analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les essais en batch, illustrés à la figure IV-3



**Figure IV-3 :** Dispositif expérimental des essais en batch

#### **IV.3.5.1. Influence de la dose de l'adsorbant :**

L'étude de l'influence de la dose des D.B sur l'adsorption du Cr (VI) a été effectuée en utilisant les mêmes conditions expérimentales mentionnées précédemment. La masse des D.B est comprise entre 0.06 g et 1.09 g. Le temps de contact pour chaque solide correspond à celui de l'équilibre.

#### **IV.3.5.2. Influence du temps de contact :**

Le temps de contact est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption. Car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les paramètres maintenus constants sont : la masse = 20 g/L, pH=2 vitesse d'agitations 50 (tr/min) et à température ambiante 25 °C.

#### **IV.3.5.3. Influence de la vitesse d'agitation :**

Les expériences sont réalisées dans des béchers de 500 mL, nous mélangeons une masse de 20 g/L d'adsorbant avec une solution du Cr (VI) de concentration 10 mg/L, temps de contact 80 min et nous agitons à l'aide d'une agitation mécanique en faisant varier la

vitesse d'agitation de 50 à 150 tr/min.

#### **IV.3.5.4. Influence du pH :**

Afin d'éviter la précipitation des métaux en solution, le pH doit être ajusté à une valeur inférieure au seuil de précipitation. Différentes études ont démontré que les métaux présents sous forme anionique (Cr, Se, Pt, Au). Ces métaux sont souvent adsorbés à des pH très faibles (1 à 2) [120].

Nous effectuons la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial du Cr (VI) par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) 0.1N ou de la soude (NaOH) 0.1N. Les valeurs du pH varient à un intervalle du pH (1-7).

#### **IV.3.5.5. Influence de la température :**

La température est un des paramètres expérimentaux les plus importants affectant le processus d'adsorption des ions métalliques. Il est largement rapporté que la température joue un rôle crucial dans l'équilibre d'adsorption, dépendamment de la structure et de la chimie de surface de l'adsorbant étudié [121–123]. L'effet de la température a été étudié en utilisant une solution du Cr (VI) à pH=3, les températures de système sont de 25, 35 et 45°C.

Les valeurs des autres paramètres influençant l'adsorption sont les mêmes que celles utilisées lors de la mesure du pH.

#### **IV.3.5.6. Influence de la concentration initiale de la solution :**

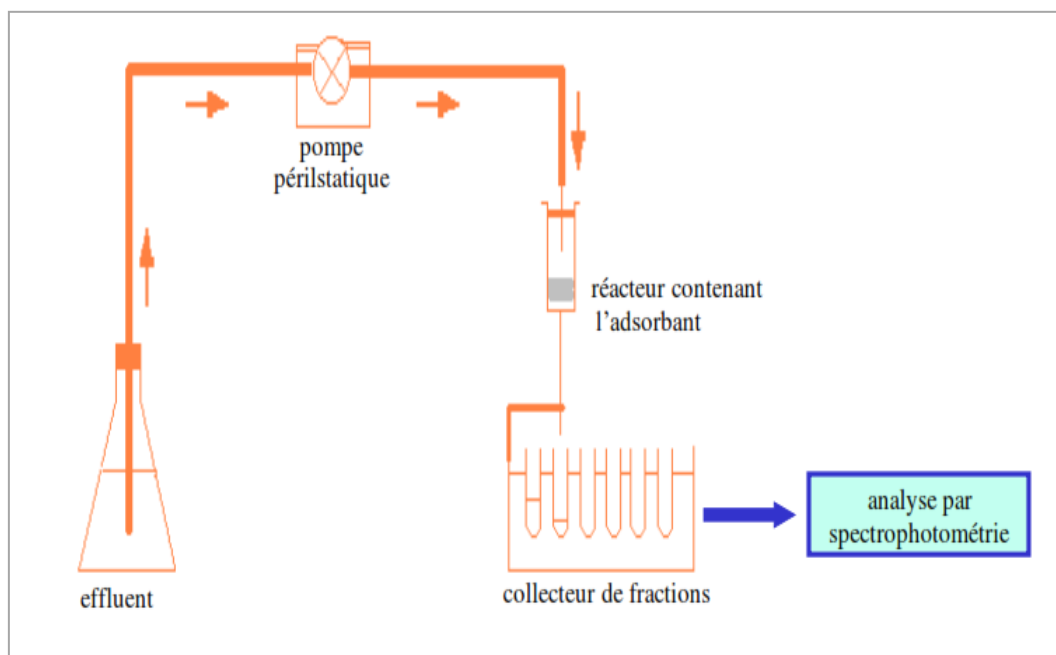
L'effet de la concentration initiale des contaminants est un des paramètres les plus étudiés dans le processus d'adsorption. Des études menées par plusieurs groupes de recherche ont révélé que la concentration initiale des métaux lourds joue un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption [124,125]. L'effet de la concentration initiale en Cr (VI) a été étudié par la même procédure que précédemment. Les concentrations choisies sont : de 5 à 90 mg/L et à température ambiante.

#### **IV.3.6. Procédé d'adsorption en mode dynamique :**

L'objectif principal de cette étude a pour but d'acquérir la capacité d'adsorption en mode dynamique des D.B par le Cr (VI) en faisant varier divers paramètres opératoires tels que le débit d'alimentation, la hauteur du lit fixe et la concentration initiale, en appliquant plusieurs modèles mathématiques. Premièrement, une quantité de D.B de diamètre 800 µm est mis dans une colonne de diamètre 30 mm et de hauteur 50 cm. Ensuite, à l'entrée de la colonne une



solution du Cr (VI) a été pompée vers le haut à travers la colonne à un débit contrôlé en utilisant une pompe péristaltique. Un volume suffisant de solution en entrée est préparée ainsi qu'un réservoir pour recueillir la solution en sortie de colonne. Les prélèvements sont effectués régulièrement, par exemple un prélèvement toutes les 3 minutes puis sont analysés par UV-vis (Figure IV-4).



**Figure IV-4 :** Dispositif expérimental des essais en dynamique

#### **IV.3.6.1. Effet du débit :**

Le débit est une caractéristique importante dans l'évaluation de la performance de la biosorption pour le traitement continu des eaux usées à l'échelle industrielle [126]. Pour cette expérience nous avons utilisé différents débits d'alimentation (2, 4 ,5 mL/min) et la concentration initiale en Cr (VI) a été maintenue à 10 mg/L, et la hauteur du lit était de 15 cm (20 g).

#### **IV.3.6.2. Influence de la hauteur du lit**

Cette expérience a été réalisée avec le même procédé en continu mais en faisant varier la hauteur du lit de l'adsorbant de 12 cm (18 g), 15cm (20g), 18cm (22 g). L'adsorption a été réalisée avec un débit d'alimentation et une concentration à l'entrée de la colonne constante, respectivement de 5 mL/min et de 10 mg/L.

#### **IV.3.6.3. Influence de la concentration initiale**

L'influence de la concentration initiale du Cr (VI) sur la courbe de percée a été

effectuée par le pompage d'une solution aqueuse d'une concentration de 10, 20 et 30 mg/L. Le débit d'alimentation et la hauteur du lit ont été maintenus constants à 5 mL/min et 15 cm (20 g) respectivement.

#### **IV.4. Conclusion :**

Les différentes techniques de caractérisation des débris de briques que nous avons présentées dans ce chapitre sont complémentaires. Elles apportent des informations nouvelles ou confirment les informations obtenues. Les essais d'adsorption des D.B sur le Cr(VI) ont été mis en œuvre par la méthode en mode batch : en fonction de certains paramètres (dose d'adsorbant, temps de contact, vitesse d'agitation, pH, température et la concentration) et en mode dynamique : en fonction de plusieurs paramètres (débit, hauteur et la concentration).

**Chapitre V**  
**Résultats et discussion**

## V. Caractérisation des débris de briques

Les principales propriétés physico-chimiques des D.B déterminées dans ce travail sont :

### V.1. Composition chimique

Les résultats de l'analyse chimique donnés au tableau V-1 montrent qu'une teneur importante en silice  $\text{SiO}_2$  (59.25%). Cette silice est attribuable majoritairement aux argiles, et au quartz et est légèrement riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une teneur de 16.22%. Cette teneur est représentative d'argile alumineuse. Les taux d'oxydes de Fe, K et Na ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 4.84 %,  $\text{K}_2\text{O}$ : 3.55 % et  $\text{Na}_2\text{O}$ : 2.52 %) sont relativement faibles. Les analyses chimiques révèlent des traces de ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ).

Le rapport silice sur alumine  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.65$  de notre échantillon indique la présence de quartz libre dans la fraction argileuse en grande proportion [120]. Le calcul de la perte au feu montre que celle-ci est de l'ordre de 11.66 %. Ce résultat reflète la faible valeur de la matière organique par rapport à la fraction minérale.

**Tableau V-1** : Analyse chimique des D.B par micro fluorescence X

Oxyde	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{ZnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	P.F
% d'oxyde	59.25	16.22	4.845	0.46	0.01	0.013	0.207	3.55	2.52	0.012	1.16	0.041	11.66

### V.2. Etude par spectroscopie infrarouge :

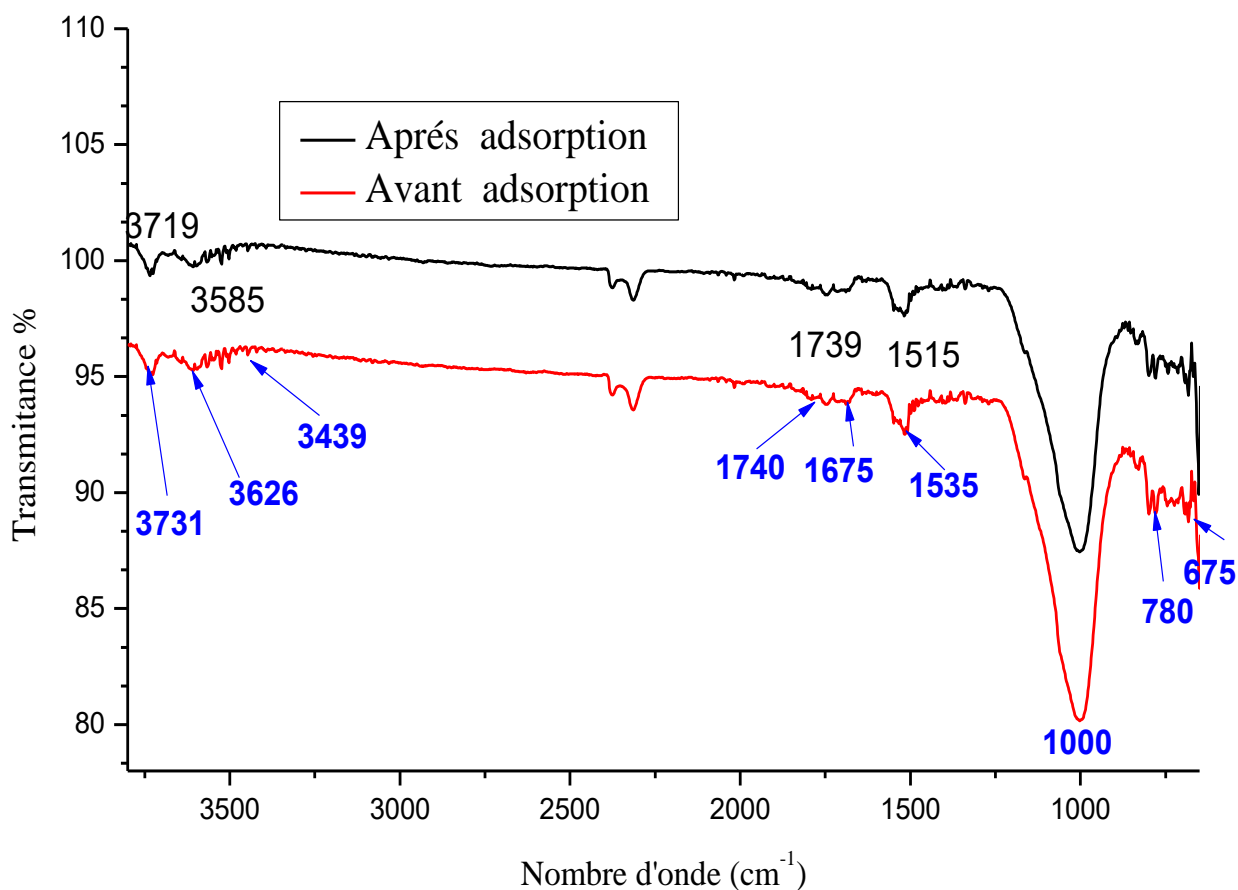
La figure V-1 représente les spectres infrarouges du D.B avant et après adsorption du chrome (VI), enregistrés dans l'intervalle de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

- Le doublet observé vers 780 et 788  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande située vers 675  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de valence des liaisons Si-O du quartz et aux vibrations des liaisons M-O (M = Fe, Al, ...) [127]. La bande intense située entre 886-1211.9  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande d'absorption centrée vers 1000  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration de valence antisymétrique de la liaison Si-O dans le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  de la matrice  $\text{SiO}_2$  [128,129]. Les bandes qui apparaissent vers 1675, 1740  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution [130,131].
- La bande qui apparaît approximativement vers 3430  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation et du groupement OH de l'eau adsorbée [132]. Les bandes d'adsorption qui apparaissent dans la région 3626 à 3731  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'allongement de

la liaison des groupement hydroxyles O-H de la couche octaédrique coordonnés soit a un atome d'aluminium et un atome de magnésium soit a deux atomes d'aluminium .

- L'analyse des spectres après adsorption du Cr(VI) montre la présence des mêmes bandes que celles des débris de la brique avant adsorption, seul avec une diminution de l'intensité des pics ce qui est expliqué par les interactions électrostatique qui a eu lieu entre le groupes fonctionnels du Cr(VI) et la surface des D.B.

Le tableau V-2 regroupe les bandes de vibrations et de déformations issues de la figure V-1.



**Figure V-1:** Spectre d'IRTF des débris de briques.

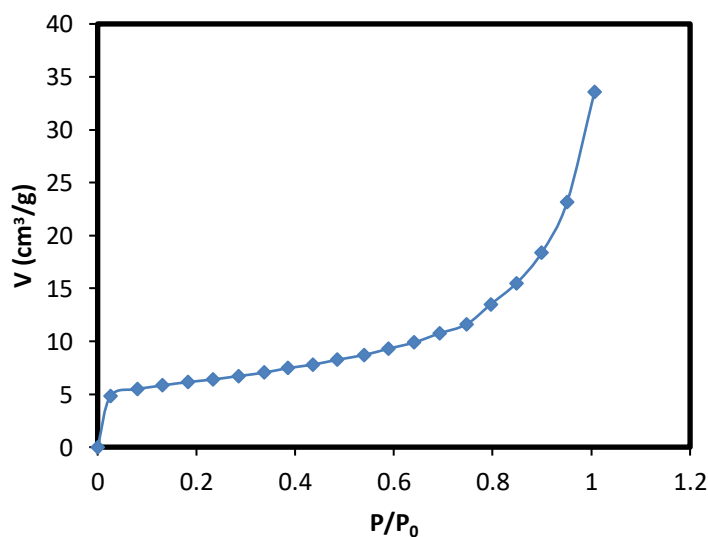
**Tableau V-2** : les bandes de vibrations et de déformations des débris de briques.

Attribution	D.B
VOH élongation (H <sub>2</sub> O)	3626.3552
VOH déformation (H <sub>2</sub> O)	1646
VSiO élongation dans le plan	1029
Al-O-H	912
Si-O-M VI	465
Quartz	675

### V.3. BET

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote des D.B est présentée sur la figure V-2. Cette isotherme s'apparente à une isotherme de type II avec l'absence d'une boucle d'hystérésis impliquait l'absence de mésopores [133]. On note une forte augmentation de l'adsorption de N<sub>2</sub> et à pression relative  $p/p^0 = 0$  est d'environ 4.91, ce qui est attribué au remplissage de N<sub>2</sub> dans les micropores [134].

La mesure de la surface spécifique des D.B a été déterminée en utilisant la méthode BET. La valeur mesurée est de 20.11 m<sup>2</sup>/g avec un volume microporeux de 0.0094 cm<sup>3</sup>/g, un diamètre moyen des pores était de 2.26 Å et une densité de 3.56 g/cm<sup>3</sup>.



**Figure V-2:** Isotherme BET des debris de briques.

#### V.4. Diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon des D.B est montré sur la figure V-3. Cette dernière révèle que notre échantillon est essentiellement constituée de quartz ( $\text{SiO}_2$ ), Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Illite [ $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ].

L'examen de ces spectres montres que :

- la présence des raies caractéristiques de quartz à ( $2\theta=26.93^\circ, 21.05^\circ, 39.79^\circ, 50.32^\circ$  et  $60.05^\circ$ ).
- l'apparition des raies caractéristiques des phases minérales du kaolin à ( $2\theta = 19.97^\circ, 36.85^\circ, 45.98^\circ$  et  $68.28^\circ$ ).
- les pics de faible intensité à ( $2\theta = 17.65^\circ, 35.15^\circ, 40.72^\circ, 42.73^\circ$  et  $54.96^\circ$ ) sont attribués à la présence de l'illite.

L'étude réalisée par diffraction des rayons X est en bon accord avec les résultats trouvés par les analyses de l'infrarouge. Ils confirment la présence du quartz, de la Kaolinite et de l'Illite dans les D.B.

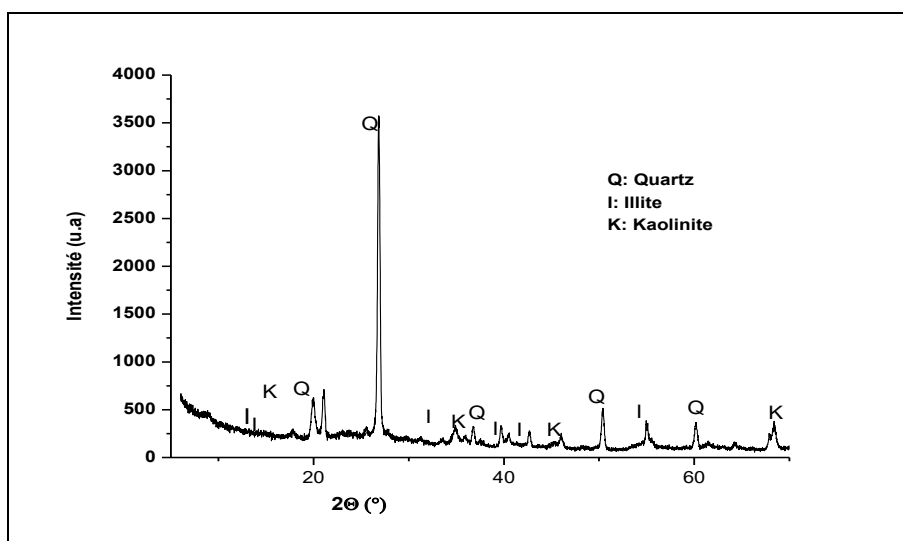


Figure V-3: Diffraction des rayons X des débris de briques.

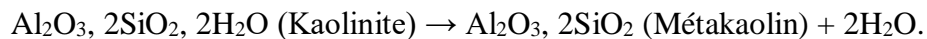
#### V.5. ATG :

La courbe des analyses thermogravimétrique de notre échantillon représenté par la figure V-4 montre que l'évolution de la perte en masse des D.B durant le traitement thermique peut être divisée en trois étapes.

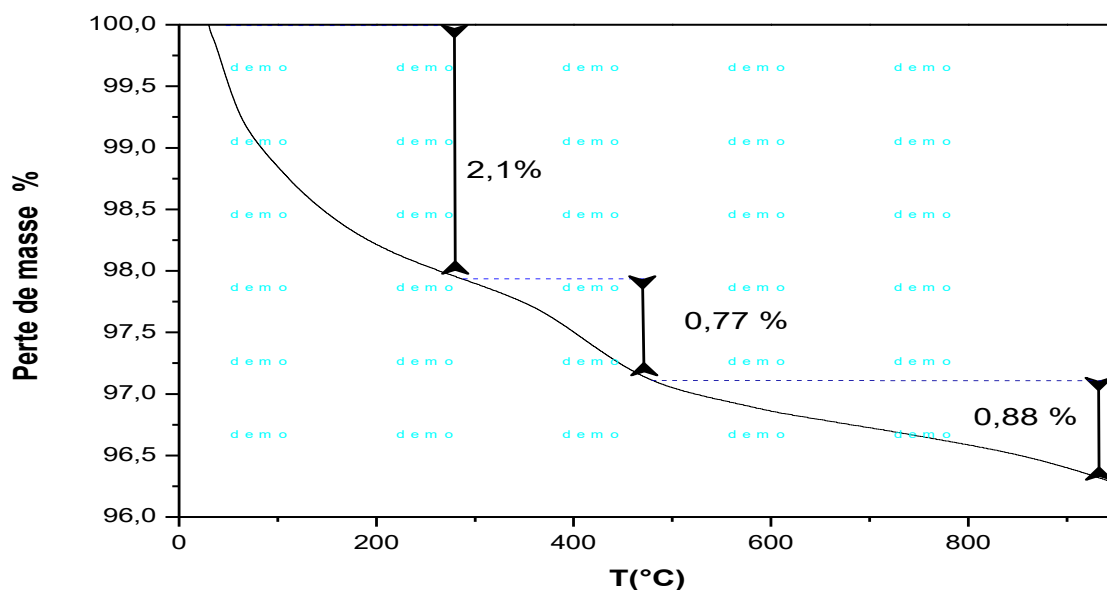
- la première à une température entre  $50^\circ\text{C}$  et  $290^\circ\text{C}$ , une perte de poids de 2.1% est attribuée à l'eau d'hydratation [135].
- La deuxième perte de poids de 0.77% a été observée entre  $290^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$ , il sagit d'une

eau physiosorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces interfoliaires.

- la troisième perte de masse de 0,88% apparaît dans l'intervalle de température de 480°C à 950°C. Il correspond à la décomposition de la kaolinite et sa transformation en métakaolin, à travers l'équation suivante [136,137] :



La perte totale pour les D.B est estimée à 3,75%



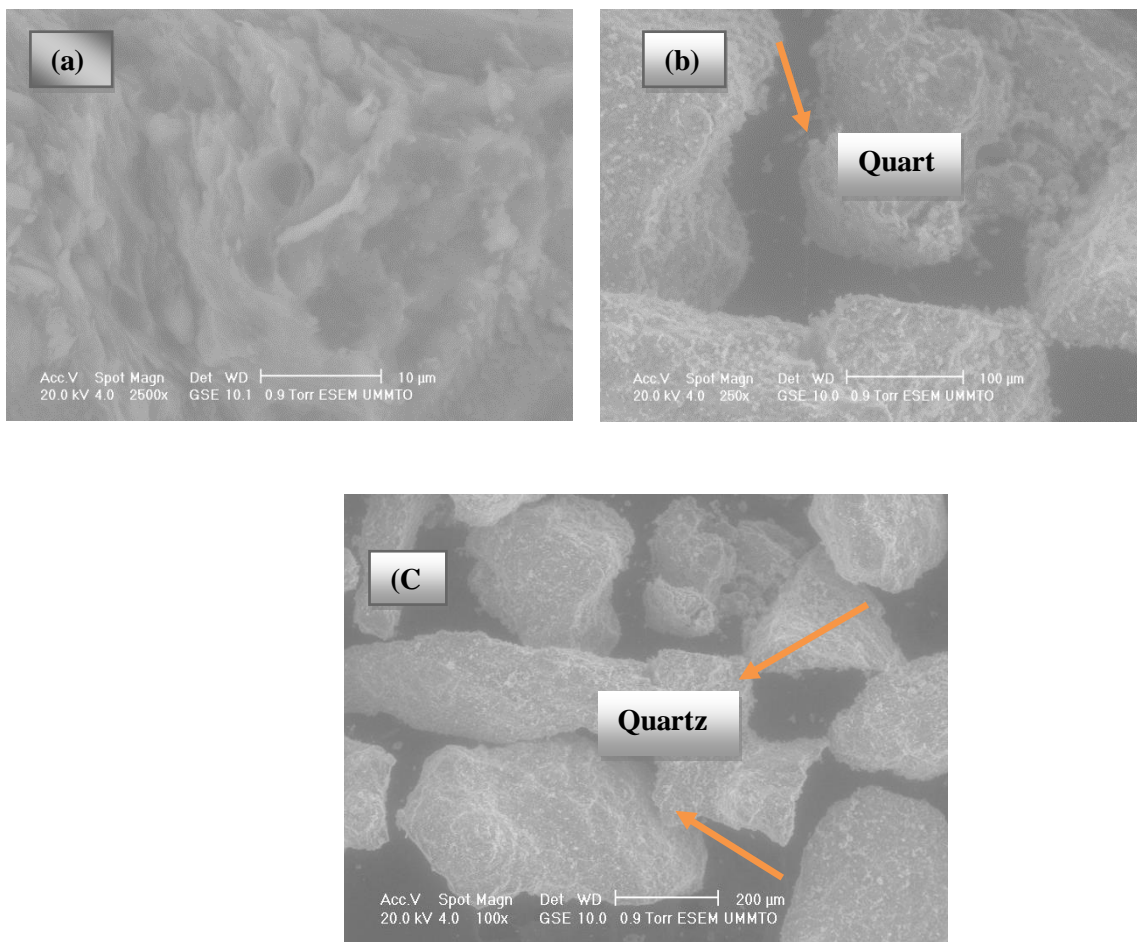
**Figure V-4:** Thermogravimétrie des débris de briques.

#### V.6. MEB :

La figure V-5 a été utilisée pour observer la texture de notre échantillon et de caractériser des assemblages minéralogiques par la microscopie électronique à balayage avec des agrandissements différents. Il apparaît clairement que le D.B possède une surface plus uniforme et homogène ce qui confirme la bonne purification de notre matériau [11].

L'image de la figure V-5 (b, c) et en accord avec ce que nous avons obtenu en DRX qui confirme la présence de quartz dans l'échantillon. Le quartz se présente sous forme de grains de petite taille [12,13]. On note aussi la présence de quelques pores et de microfissures.





**Figure V-5 (a, b, c) :** Images microscope électronique à balayage des débris de briques.

### V.7. Zétamétrie :

Le potentiel zêta a été déterminé pour connaître la charge superficielle des particules des D.B par conséquent prédire l'amplitude des interactions électrostatiques entre ces solides et les adsorbants.

Il apparaît d'après le résultat que la valeur du potentiel zêta est égal (-25.26 mV). La charge superficielle des particules de D.B à pH=7 est négative. L'excès de charges négatives est lié aux substitutions isomorphiques dans les couches de D.B et aux groupements hydroxyles de faces latérales.

### V.8. Détermination du pH de charge nulle

Pour déterminer le potentiel à charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), on trace le graphe  $(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}) = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ . Le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses, donne le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

La figure V-6 montre que le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  du D.B est de 4.3. La surface est chargée positivement lorsque le pH de la solution est en dessous de la PZC, ce qui favorise l'adsorption d'espèces

anioniques et chargé négativement à pH supérieur au PZC. Cela explique que la rétention du chrome est plus remarquable quand le pH du milieu est acide.

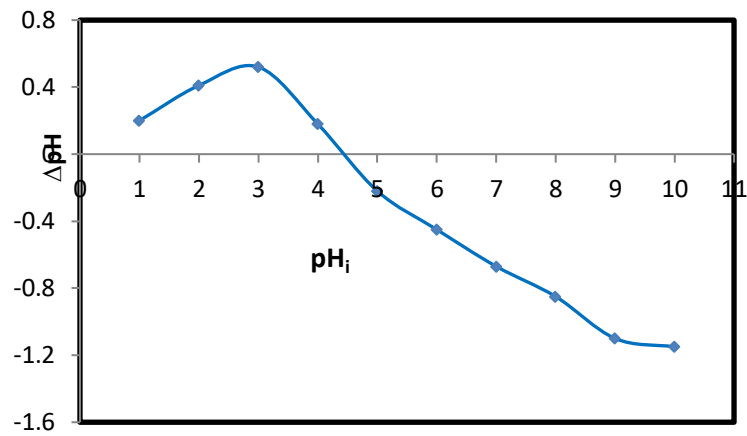


Figure V-6: Point de charge zéro des débris de briques.

### V.9. Granulométrie

La mesure de granulométrie est présentée sur la figure V-7. La courbe permet d'évaluer les paramètres  $d(0.1)$ ,  $d(0.5)$  et  $d(0.9)$  ; pour caractériser la taille des particules de D.B. Ce dernier est constitué d'une seule fraction majoritaire la plus grossière centrée à 223.93 $\mu$ m et deux autres populations minoritaires centrées à 5  $\mu$ m et 50  $\mu$ m.

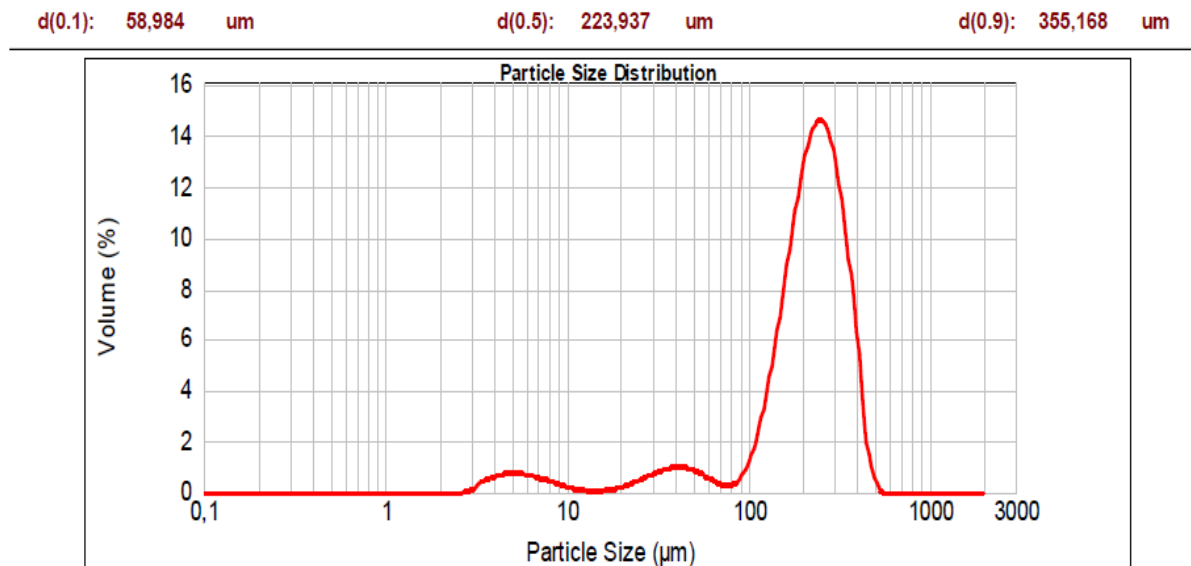


Figure V-7: Granulometrie laser des débris de briques.

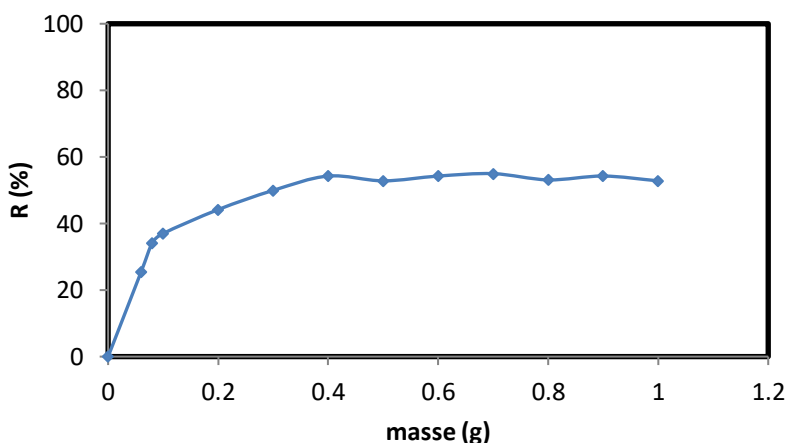
## V.10. Etude de l'adsorption en batch

### V.10.1. Effet des paramètres d'adsorption

#### V.10.1.1. Effet de la masse d'adsorbant

La figure V-8 montre que pour une augmentation de la masse d'adsorbant de 0.06 g à 0.4 g a entraîné au moins un taux d'élimination de 25.24% à 54.24% respectivement, le taux d'adsorption devient stable au delà de cette masse. 0.4 g d'adsorbant suffisent pour atteindre l'équilibre.

L'augmentation de la dose des D.B affect l'augmentation du taux d'élimination du Cr (VI). Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [138,139].



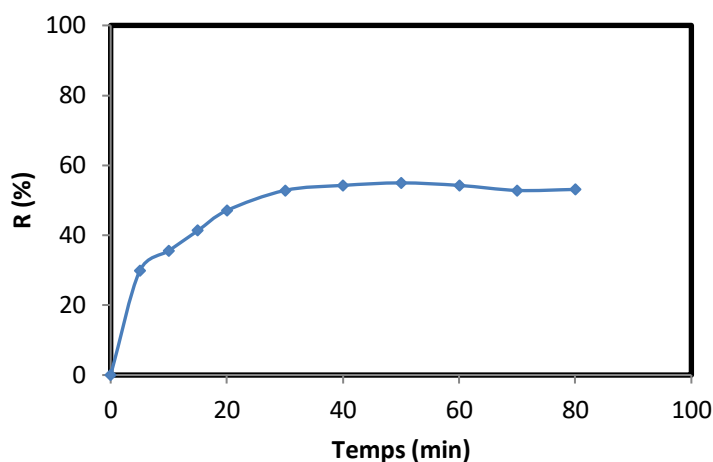
**Figure V-8:** Effet de masse sur l'adsorption du Cr (VI) sur les débris de briques ( $[\text{Cr VI}]_0 = 10 \text{ (mg/L)}$  ; vitesse d'agitation = 50 (tr/min);  $T = 25 \text{ (}^\circ\text{C)}$ ; pH 2).

#### V.10.1.2. Détermination du temps de contact

On constate d'après la figure V-9 que le taux d'élimination du Cr (VI) par les D.B augmente avec le temps jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Les résultats de cette figure montrent que l'adsorption se produit rapidement au cours des 30 minutes jusqu'à atteindre une valeur constante, ce qui montre que l'interaction entre le matériau et le chrome présent dans la solution a atteint l'équilibre [140].

Ceci est dû au fait qu'au début du processus, tous les sites actifs restent libres pour l'adsorption des espèces de chrome hexavalent et leur concentration diminue graduellement au fur et à mesure que l'adsorption se poursuit avec le temps. En outre, la concentration des ions Cr (VI) dans la solution diminue également avec l'adsorption au cours du temps. De ce fait, la force motrice diminue graduellement avec le temps, alors que l'agitation reste constante conduisant le système vers l'équilibre [141,142].



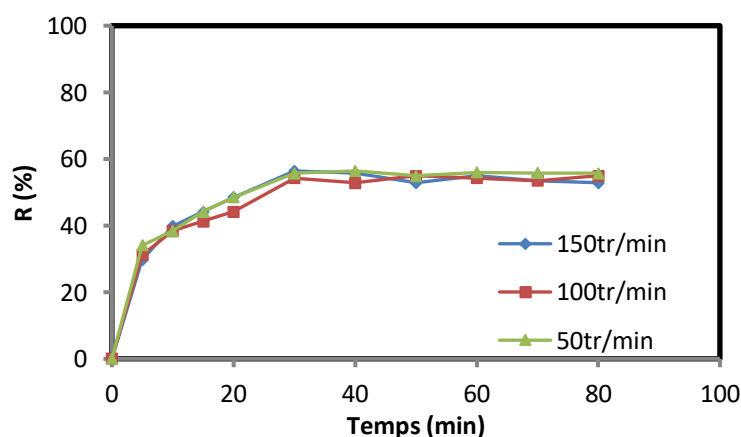
**Figure V-9:** Effet de temps de contact sur l’adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques ( $m = 20 \text{ g/L}$ );  $[\text{Cr VI}]_0 = 10 \text{ (mg/L)}$ ; vitesse d’agitation = 50 (tr/min);  $T = 25 \text{ (}^\circ\text{C)}$ ; pH 2).

### V.10.1.3. Influence de la vitesse d’agitation et le temps d’agitation

La Figure V-10 montre que le rendement d’adsorption du Cr (VI) reste pratiquement constant lorsque la vitesse d’agitation augmente pour l’intervalle de vitesse compris entre 50 et 150 tr/min.

D’après les résultats obtenus, la vitesse d’agitation n’a pas un effet significatif sur le rendement d’adsorption du chrome hexavalent. Alors l’adsorption du Cr (VI) par les D.B est indépendante de leur vitesse d’agitation. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les auteurs [143,144].

Les essais expérimentaux suivants ont été réalisés avec une vitesse de 150 tr/min.



**Figure V-10:** Effet de la vitesse d’agitation sur l’adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques ( $m = 20 \text{ (g/L)}$ );  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 10 \text{ (mg/L)}$ ;  $T = 25 \text{ (}^\circ\text{C)}$ ; pH 2).

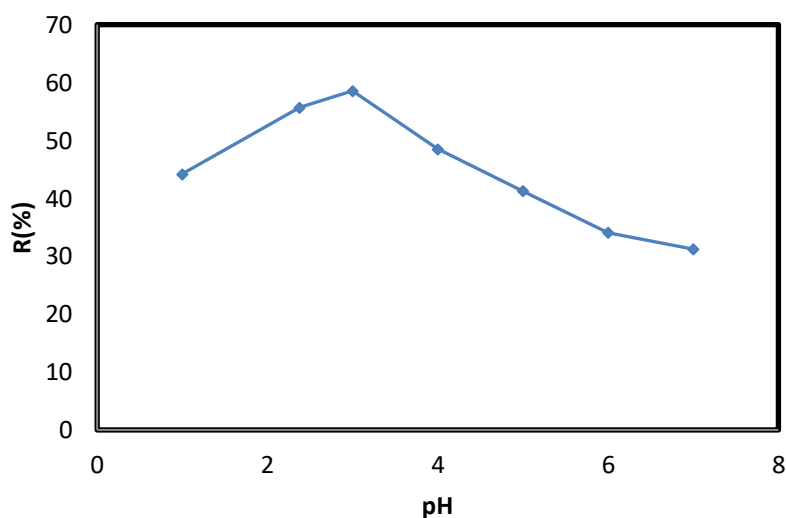
#### V.10.1.4.Effet du pH :

Le pH joue un rôle important sur l'efficacité d'élimination du Cr (VI) par les D.B comme le montre la figure V-11. Nous constatons d'après cette courbe que la capacité d'adsorption augmente dans un premier temps avec le pH de 44.17% à 58.56% pour un pH compris entre 1 à 3.

Dans un second temps, une baisse de la sorption est observée jusqu'à pH 7 passe de 48.49% à 31.22%.

Sur la base des propriétés de surface de D.B (notamment le point de charge zéro (PZC). A des valeurs de pH inférieures à 4.3 ( $pH_{pzc}$ ), la surface des particules du D.B est chargée positivement laissant penser que l'adsorption du Cr (VI) a eu lieu à travers une interaction électrostatique [145].

A un pH acide les groupements fonctionnels présents a la surface des D.B subissent une protonation forte qui confère au matériau une charge positive globale. Quand le pH augmente, la surface devient de moins en moins protonée, entraînant une répulsion entre les espèces anioniques du Cr (VI) et la surface des D.B [146]. Des résultats similaires ont été obtenus précédemment [147,148].

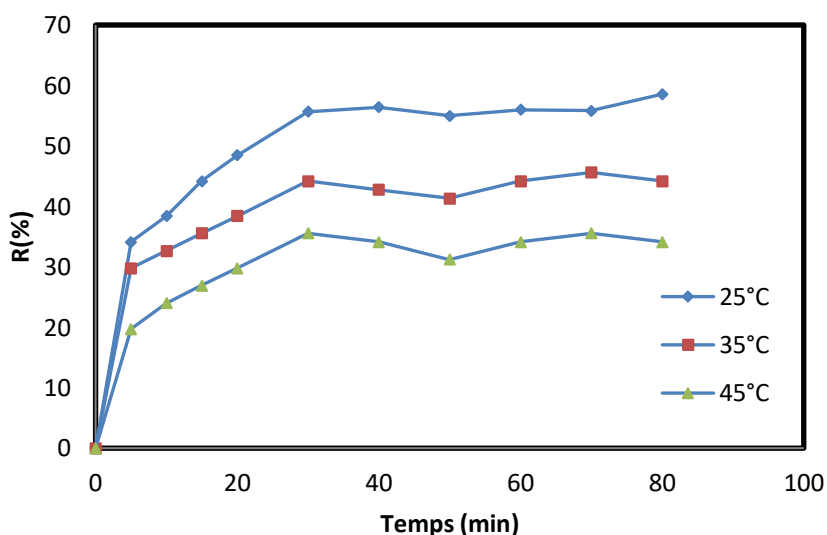


**Figure V-11:** Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques ( $m= 20$  (g/L); vitesse d'agitation = 150 (tr/min);  $[Cr(VI)] = 10$  (mg/L);  $T = 25$  (C°).

### V.10.1.5. Effet de la température :

La figure V-12 indique que l'élévation de température provoque une diminution considérable de la capacité de rétention du chrome hexavalent. Ce qui signifie que le processus d'adsorption du Cr (VI) sur les débris de briques est exothermique. Pour les températures 25 °C, 35°C et 45 °C, la capacité de rétention de chrome hexavalent décroît de 55.68% à 35.53% respectivement.

L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mise en jeu. L'étude thermodynamique va nous montrer par la suite que le processus d'adsorption du métal par le D.B est exothermique [138,149].

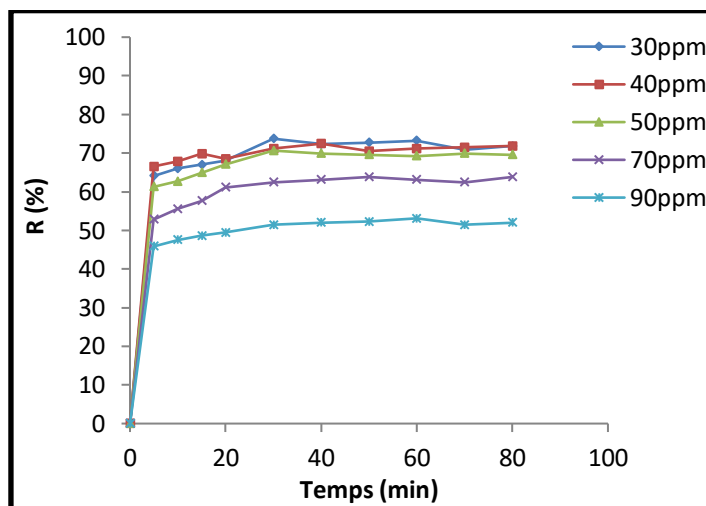
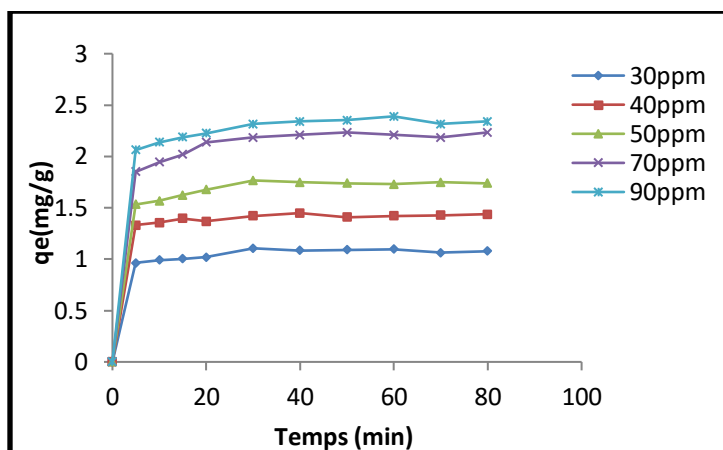


**Figure V-12:** Effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI) sur les débris de briques

( $m = 20$  (g/L); vitesse d'agitation = 150 (tr/min);  $[Cr(VI)]_0 = 10$  (mg/L);  $T = 25$  (°C) ; pH 3)

### V.10.1.6. Effet de la concentration :

L'effet de la concentration initiale du Cr (VI) a été étudié entre 5 et 90 mg/L. Les résultats, illustrés dans la figure ci-dessus, montrent une augmentation de la quantité du Cr (VI) adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale du métal de 0.114 mg/L à 2.31 mg/L respectivement. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration du chrome (VI) augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une diffusion importante des ions métalliques entre la phase aqueuse et la phase solide, ce qui a pour résultat une probabilité plus élevée de collision entre les ions de chrome hexavalent et les sites d'adsorption des D.B [150]. Le même phénomène a été également signalé dans d'autres études [151,152].



**Figure V-13:** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr (VI) sur les débris de briques ( $m= 20$  (g/L); vitesse d'agitation = 150 (tr/min) ;  $T = 25$  (°C); pH 3).

## V.10.2. Etude des isothermes d'adsorption :

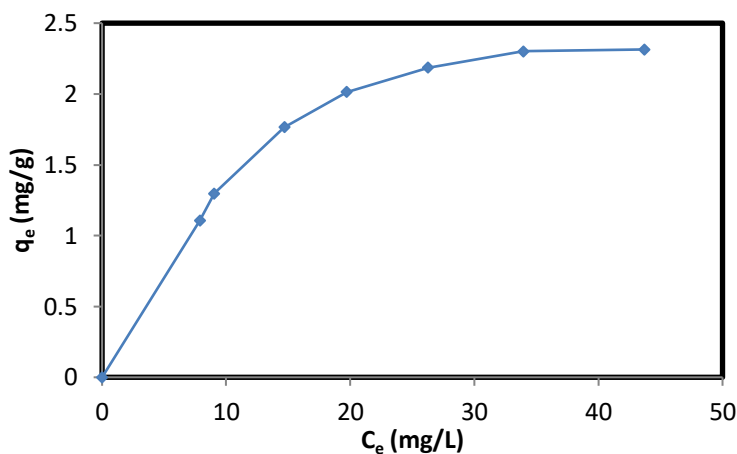
### V.10.2.1.Détermination de type d'isotherme :

Pour connaître l'efficacité du système D.B/Cr(VI). Nous avons définie l'isotherme d'adsorption à 25°C dans les conditions opératoires optimales. Ceci est illustrée dans la Figure V-14 représente la hausse de la capacité de fixation de faible concentrations du Cr(VI) et un palier de saturation lors de l'augmentation de la concentration d'équilibre. Ce plateau qui apparait montre une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs.

Suivant la classification l'U.C.P.A l'isotherme d'adsorption est de type I [153]

caractéristiques d'un adsorbant qui comporte le volume microporeux est élevé et par une affinité adsorbat-adsorbant importante, associés habituellement à une adsorption monomoléculaire avec un faible taux d'eau.

L'isothermes d'adsorption est de type L d'après la classification de Gilles et coll, type caractéristique des adsorbants microporeux de diamètre inférieur à 25Å [94].



**Figure V-14:** Représentation de l'isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les D.B

#### V.10.2.2. Etude cinétique de l'adsorption :

Les paramètres de la modélisation de pseudo-premier-ordre, pseudo-seconde-ordre et de diffusion intraparticule sont présentés dans les figures V-15,16 ,17.

Le tableau V-3 définit les constantes des types d'adsorption comme : les quantités adsorbées théoriques  $q_e$  (cal), expérimentales  $q_e$  (exp), la vitesse, les coefficients de corrélation  $R^2$ , paramètre de vitesse  $k_{int}$  du modèle de diffusion intraparticulaire, la constante C (qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite).



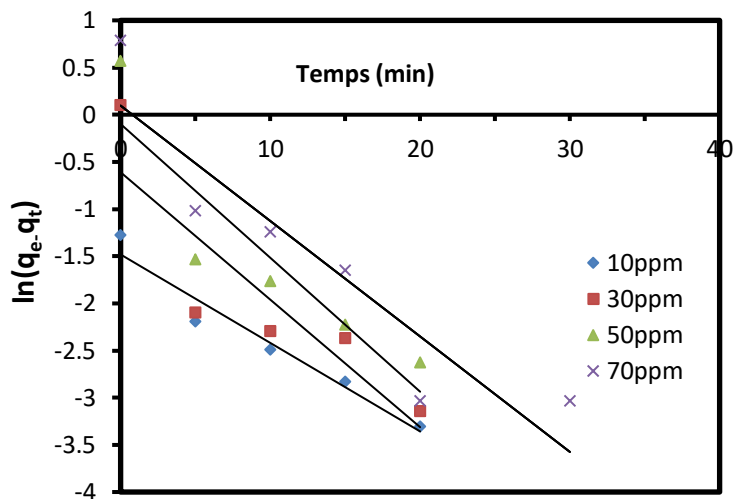


Figure V-15: Modèle cinétiques du pseudo-premier ordre de Cr (VI) sur les D.B.

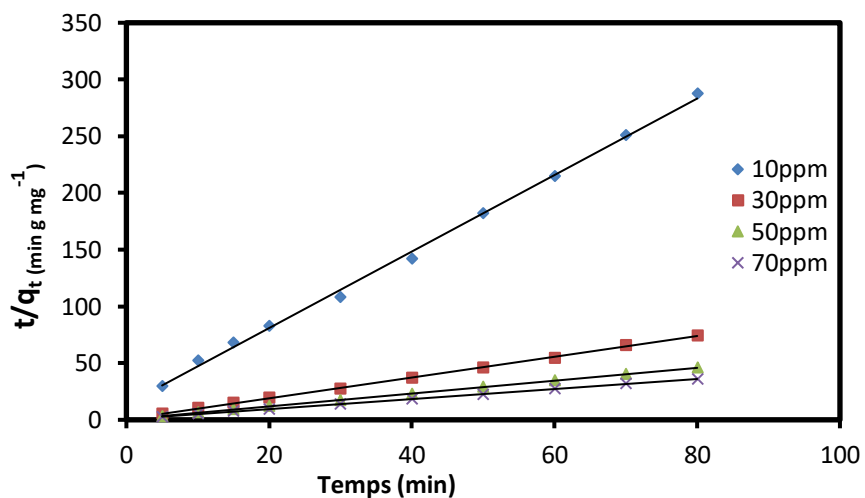
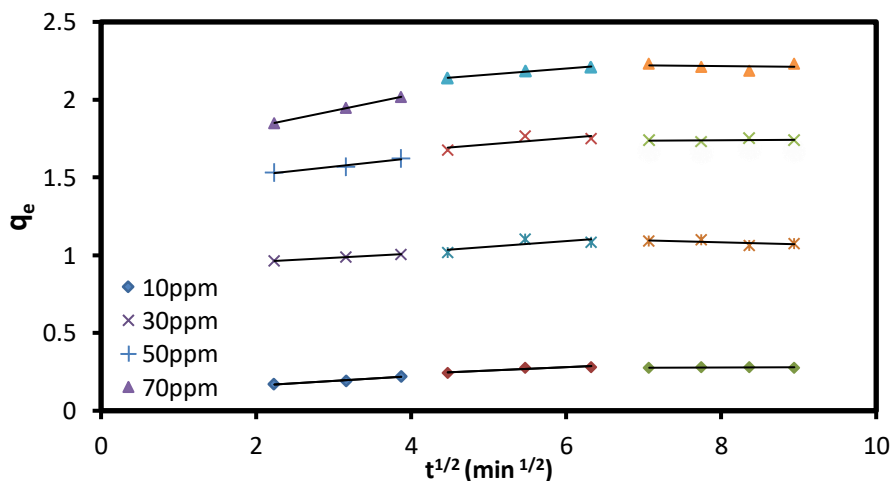


Figure V-16: Modèle cinétique du pseudo-second ordre de Cr(VI) sur les D.B.



**Figure V-17:** Modèle cinétique du de diffusion intraparticulaire de Cr(VI) sur les D.B.

**Tableau V-3:** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre, modèle pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire d'adsorption de Cr(VI) par les D.B.

Modèle	Paramètres	Concentration initiale du Cr (VI)			
		10	30	50	70
Pseudo-premier ordre	$q_{e,exp}$ (mg/g)	0.278	1.105	1.766	2.185
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	0.227	0.543	0.905	1.107
	$k_1$ (1/min)	0.093	0.135	0.141	0.122
	$R^2$	0.951	0.767	0.817	0.852
pseudo-second ordre	$q_{e,cal}$ (mg/g)	0.296	1.092	1.766	2.262
	$K_2$ (g/mg.min)	0.846	1.278	0.652	0.347
	$R^2$	0.997	0.999	0.999	0.999
diffusion intraparticulaire	$k_{dif}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0.030	0.026	0.054	0.102
	$C_d$	0.100	0.903	1.407	1.621
	$R^2$	0.975	0.987	0.964	1.000

Concernant le modèle du pseudo premier-ordre, le coefficient de corrélation est constamment inférieur ou égal à 0.95. En contraste avec celui du modèle pseudo- second ordre les coefficients de régression sont meilleurs, supérieur ou égaux à 0.999. Les modèles cinétiques de premier ordre ont donné des valeurs de  $q_e$  significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales. Ce qui est différent pour le modèle du pseudo-second ordre les valeurs de  $q_e$  (cal) sont presque les mêmes valeurs de  $q_e$  (exp) pour les différentes concentrations. Cette hypothèse a été décrite par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo -second ordre [154,155].

Le tracé de la quantité adsorbée  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  donne trois régions linéaires séparées, la première région peut être attribuée à la diffusion externe, la deuxième partie correspond à la diffusion intraparticulaire et la troisième région correspond à l'équilibre d'adsorption [156,157]. Le précédent tableau démontre des très faibles vitesses d'adsorption du chrome hexavalent et l'augmentation de la concentration du Cr (VI), augmentent les valeurs de  $C_d$  (donne idée sur l'épaisseur de la couche diffuse). Cela indique la diminution de la possibilité du transfert de masse externe et l'augmentation de la couche limite [158]. Le phénomène de diffusion existe et opère

simultanément avec le processus d'adsorption qui est le pseudo-second ordre.

### V.10.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

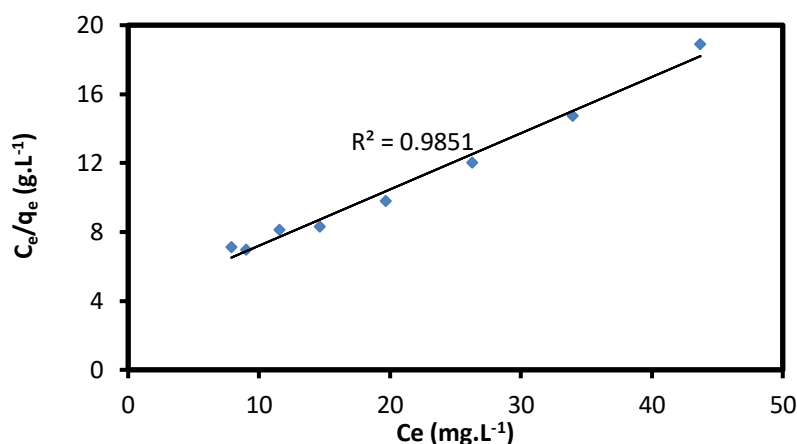
Pour mieux interpréter les données de l'effet de la concentration initiale en Cr (VI), des modèles d'adsorption classiques, Langmuir, Temkin, Dubinin- Radushkevich et Freundlich, ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions du Cr (VI) et les D.B.

Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) sont récapitulés dans le tableau V.4.

#### V.10.3.1. Modèle de Langmuir

L'application de l'équation de Langmuir nous permet d'obtenir les valeurs de  $K_L$  et  $q_m$ , données dans le tableau V-4, sont obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite ( $C_e/q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ) (Figure V-18).

L'isotherme d'adsorption est simulée très correctement par le modèle linéaire de Langmuir, puisque La quantité adsorbé maximale calculé  $q_{e (cal)}$  selon le modèle de Langmuir est plus proche de celle trouvé expérimentalement  $q_{e (exp)}$  avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,98$ .



**Figure V-18:** Représentation linéaire de modèle de Langmuir.

Le tableau V-5 illustre les valeurs de  $R_L$ . Ces valeurs sont entre 0 et 1 pour les gammes de concentrations utilisées. Ce qui nous laisse conclure que les conditions expérimentales est favorable de l'adsorption du Cr (VI).

**Tableau V-4:** Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich) pour l'adsorption du Cr (VI) sur les D.B.

Isotherme	Les constants des isothermes	
<b>Langmuir</b>	$q_e$ (cal) (mg/g)	3.067
	$q_e$ (exp) (mg/g)	2.31
	$K_L$ (L/mg)	0.082
	$R^2$	0.985
<b>Freundlich</b>	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	0.497
	n	2.290
	$R^2$	0.921
<b>D-R</b>	$\beta$	0.933
	$q_m^{D-R}$ (mg/g)	2.339
	E (kJ/mol)	1.071
	$R^2$	0.992
<b>Temkin</b>	$A_T$ (L/g)	0.619
	B	0.749
	$R^2$	0.959

**Tableau V-5:** Rapport  $R_L$  en fonction de la concentration initiale du Cr(VI).

$C_0$	5	10	15	20	40	60	90
$R_L$	0.719	0.562	0.461	0.391	0.243	0.176	0.125

### V.10.3.2. Modèle de Freundlich :

A partir des résultats du modèle de Freundlich donnés dans le tableau V-4, la valeur de n était de 2.29 supérieure à 1. Ceci est dûe que l'adsorption est favorable, que le modèle de Freundlich est applicable [159], que sa nature pourrait être physique [160] et que montre une bonne adsorption [161]. Le coefficient de corrélation de modèle de Freundlich ( $R^2=0.92$ ) est inférieure par rapport au modèle de Langmuir ( $R^2=0.98$ ) comme la montre la figure V-19.

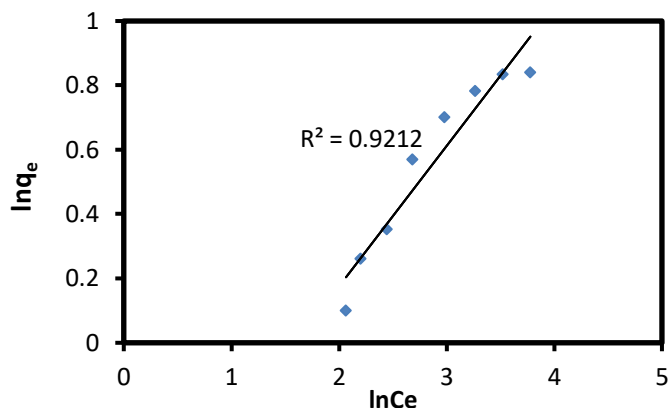


Figure V-19: Représentation linéaire de modèle de Freundlich.

### V.10.3.3. Modèle de Temkin :

La figure V-20 représente les résultats de la linéarisation des isothermes expérimentaux par le modèle de Temkin  $q_e$  par rapport de ( $\ln C_e$ ). Le tableau illustre les paramètres de l'équation de Temkin, la valeur du coefficient de corrélation est ( $R^2 = 0.95$ ).

La modélisation des résultats montre aussi que l'isotherme de Temkin décrit mieux le phénomène d'adsorption du Cr(VI) sur les D.B par rapport à l'isotherme de Freundlich.

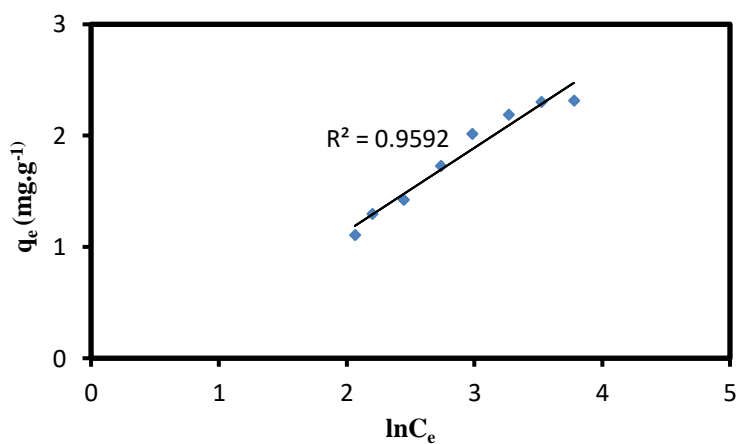
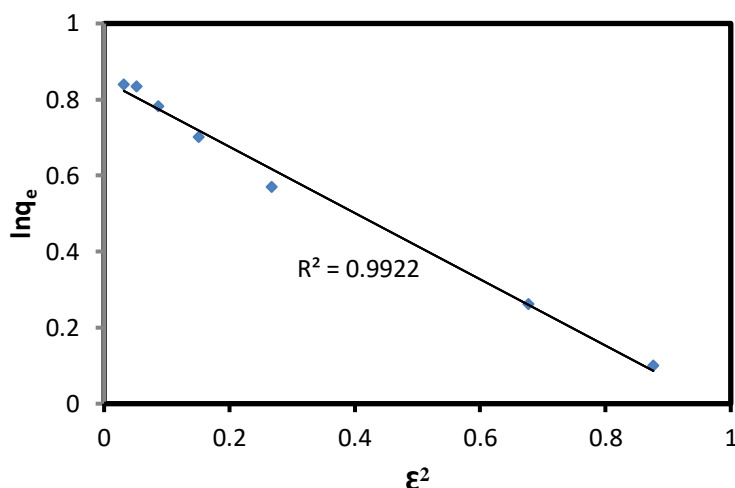


Figure V-20: Représentation linéaire de modèle de Temkin.

### V.10.3.4. Modèle de Dubinin- Radushkevich :

Dans le tableau V-4, la capacité d'adsorption maximale  $q_m^{D-R}$  obtenue par le modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R) est plus proche de la capacité d'adsorption expérimentale  $q_e$  (exp). La valeurs de l'énergie trouvée par le modèle D-R est inférieure à 8 kJ/mol, est caractéristiques d'une physiosorption.

La valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  (0.99) par le modèle de Dubinin- Radushkevich est supérieur au celle obtenue par le modèle de Langmuir (0.98).



**Figure V-21:** Représentation linéaire de modèle de Dubinin- Radushkevich .

#### V.10.4. Etude thermodynamique

##### V.10.4.1. Caractérisation thermique de l'adsorption :

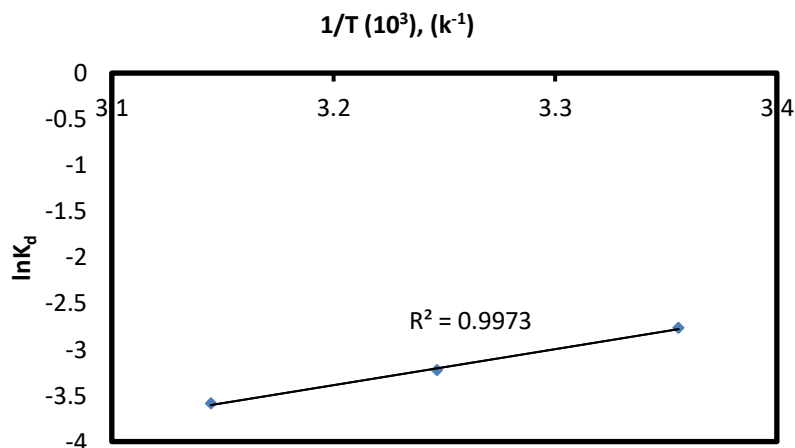
Le tableau V-6 montre que l'adsorption des ions Cr (VI) par la D.B donne les paramètres suivants : une enthalpie de -32.47 kJ/mol laisse à voir le caractère exothermique de l'adsorption. La faible valeur de l'enthalpie signifie que l'interaction entre les sites négativement chargés des débris de briques et les ions du chrome hexavalent est faible.

La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  représente une diminution dans le degré de liberté de l'adsorption du Cr(VI) sur l'adsorbant.

L'augmentation de la valeur de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température, ceci indique qu'une diminution de température favorise le processus d'adsorption et que l'adsorption des ions chrome (VI) par les D.B est non- spontané. Le caractère physique (physisorption) de cette adsorption est démontrée par le fait que ces énergies soit inférieures en valeurs absolues à 20 kJ/mol [162].

**Tableau V-6:** Valeurs des paramètres thermodynamiques du Cr (VI) à différentes températures.

Temperature	$\Delta H^\circ$ ( kJ /mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)	$\Delta G^\circ$ ( kJ /mol)
25°C	-32.47	-132.11	6.89
35°C			8.22
45°C			9.54

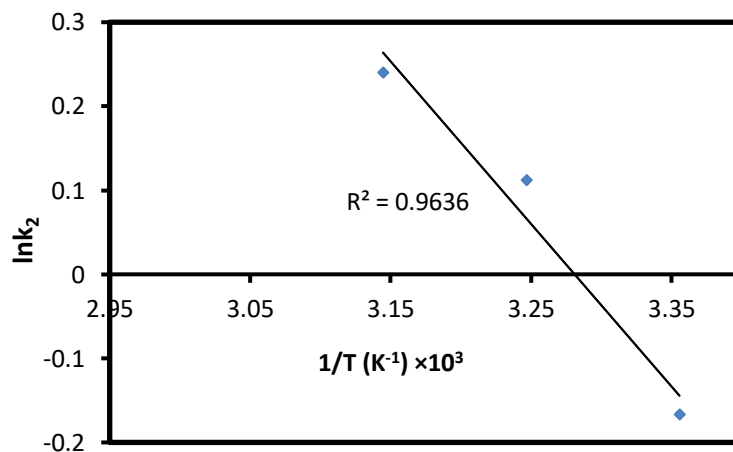


**Figure V-22:** Relation entre la constante d'équilibre  $\ln K_d$  et la température.

**V.10.4.2. Energie d'activation  $E_a$  :**

L'énergie d'activation est obtenue a partir de la pente et de l'ordonnée a l'origine de la droite  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$  (Figure V-23) est égal a 16.08 (kJ/mol).

Les besoins énergétique sont faibles dans l'adsorption physique et puisque les forces impliquées sont faible, l'énergie d'activation est de l'ordre de 5-40 (kJ/mol).



**Figure V-23:** Evolution  $\ln k_2$  en fonction de  $1/T$

**V.11. Etude de l'adsorption en mode dynamique :**

**V.11.1. Effet des paramètres d'adsorption :**

**V.11.1.1.Effet du débit :**

Le processus d'adsorption du Cr (VI) a été examiné en traçant le rapport de la concentration du Cr(VI) résiduelle dans l'effluent sur la concentration initiale ( $C_t/C_0$ ) en fonction du temps de service (en min).

La figure V-24, montrent que les valeurs particulières  $t_b$  diminuent lors que la vitesse de la filtration augmente.

Les données présentées dans le tableau V-7 montrent une diminution de  $t_b$ ,  $t_e$  et  $t_{50\%}$  en augmentant le débit d'alimentation de la colonne d'adsorption.

Dans l'intervalle de débit choisi dans cette étude, nous remarquons que le temps  $t_{50\%}$  devient plus proche au  $t_e$  que  $t_b$  en augmentant le débit d'alimentation, qui signifie que la quantité du chrome fixée par le lit adsorbant s'approche à la zone de saturation, donc l'augmentation de la vitesse de la filtration limite la diffusion du colorant dans les couches internes de la D.B et conduise à la saturation rapide de la colonne d'adsorption [163,164].

**Tableau V-7:** L'influence du débit sur la courbe de percée.

Débit (mL/min)	hauteur du lit (cm)	masse D.B(g)	$C_0$ (mg/L)	$t_b$	$t_{50\%}$	$t_e$	$m_{tot}$ (mg)	$q_{tot}$ (mg)	$q_{exp}$ (mg/g)	R (%)
2	15	20	10	85	130	195	4.8	2.307	0.13	48.067
4				74	120	180	8.2	3.89	0.24	48.69
5				55	100	150	9	6.26	0.25	69.57



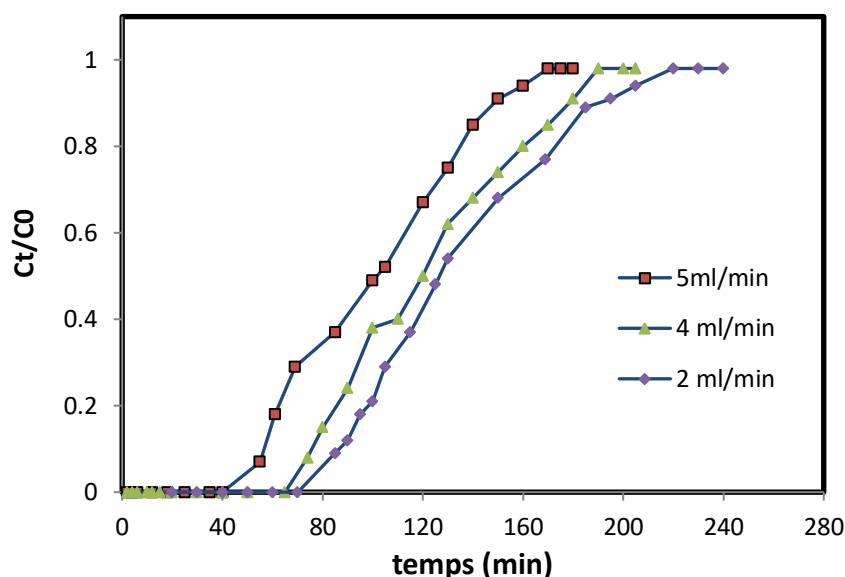


Figure V-24: Influence du débit du Cr(VI) sur la courbe de percée.

#### V.11.1.2. Influence de la hauteur :

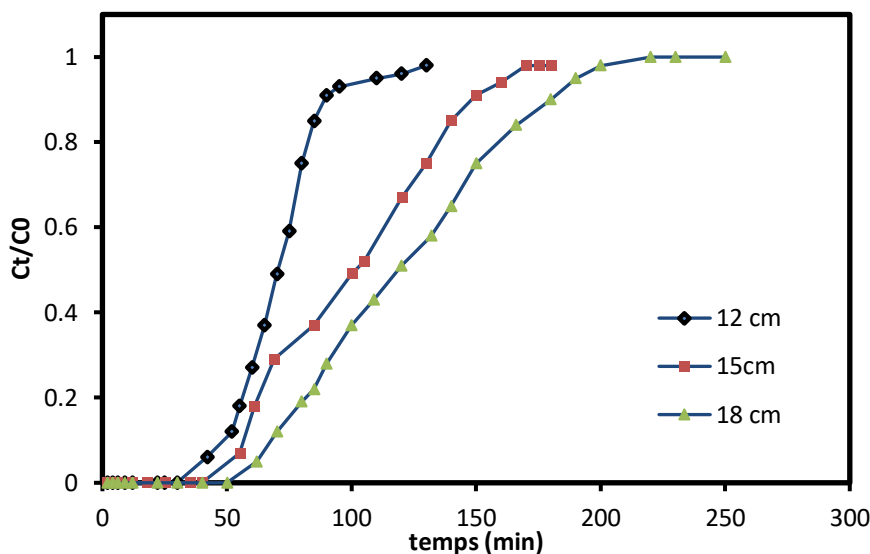
La figure V-25 montre que le temps de passage varie en fonction de la hauteur du lit.

Le temps de percé  $t_b$  de la colonne a été réduit de 62 min à 42 min pour D.B avec une diminution de la hauteur de 18cm à 12cm (tableau V-8). Au fur et à mesure que la hauteur du lit augmente, la solution a plus de temps de contact avec l'adsorbant ce qui a permis aux ions du Cr (VI) de se dissoudre plus profondément à l'intérieur du l'adsorbant [165,166].

La quantité totale adsorbée  $q_{tot}$ , la quantité expérimentale  $q_{exp}$  et le pourcentage d'élimination augmentent en augmentant la hauteur ceci est due à un plus grand nombre de sites d'adsorption pour le Cr (VI) avec une augmentation de la surface de l'adsorbant [167].

Tableau V-8: L'influence de la hauteur sur la courbe de percée.

hauteur du lit (cm)	Débit (ml/min)	masse D.B(g)	$C_0$ (mg/L)	$t_b$	$t_{50\%}$	$t_e$	$m_{tot}$ (mg)	$q_{tot}$ (mg)	$q_{exp}$ (mg/g)	R (%)
12	5	18	10	42	70	90	6.5	4.096	0.19	63.019
15		20		55	100	150	9	6.26	0.25	69.56
18		22		62	120	180	12.5	8.32	0.30	66.57



**Figure V-25:** Influence de la hauteur du Cr(VI) sur la courbe de percée.

### V.11.1.3. Influence de la concentration

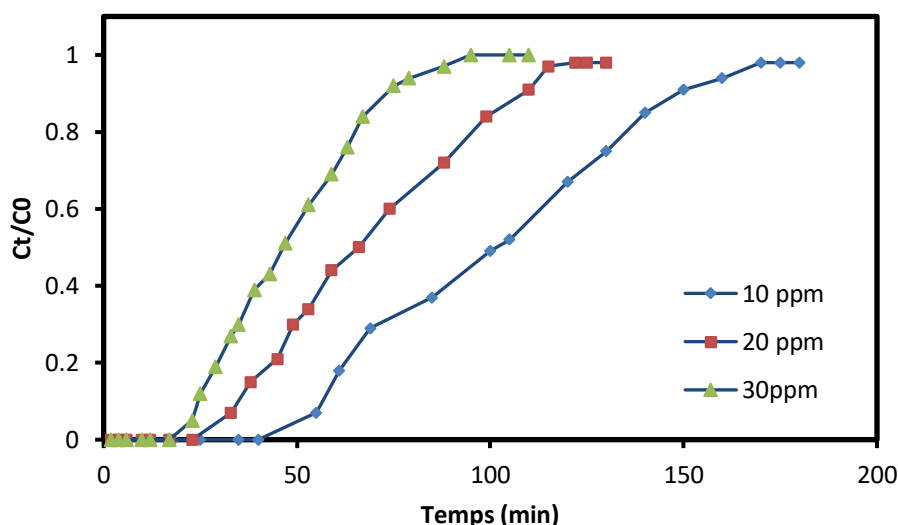
Les courbes de percée expérimentales pour la gamme de concentration étudiée sont présentées graphiquement sur la figure V-26. Comme le montre la figure V.26, on peut voir qu'une augmentation de la concentration initiale de Cr (VI) accélère le temps de fuite avec un temps de saturation réduit. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'un gradient de concentration plus faible provoque un transport plus lent en raison d'un coefficient de diffusion réduit ou d'un coefficient de transfert de masse réduit [168,169].

Selon le tableau V-9, on observe une augmentation de la capacité d'adsorption des ions du Cr(VI) à l'équilibre de 0.25 mg/g pour une concentration de 10 mg/L à une valeur de 0.35 mg/g pour une concentration de 30 mg/L. le phénomène peut être expliqué par le fait que plus la

concentration augmente plus la zone d'adsorption est grande. Des résultats similaires ont également été obtenus pour l'adsorption de Pb(II) et le bleu de méthylène sur un oxyde de graphite recouvert de sable dans une colonne à lit fixe [170,171].

**Tableau V-9:** L'influence de la concentration sur la courbe de percée.

$C_0$ (mg/L)	hauteur du lit (cm)	Débit (ml/min)	masse D.B(g)	$t_b$	$t_{50\%}$	$t_e$	$m_{tot}$ (mg)	$q_{tot}$ (mg)	$q_{exp}$ (mg/g)	<b>R</b> (%)
10	15	5	20	55	100	150	9	6.26	0.25	69.57
20				33	66	110	13	9.20	0.33	70.75
30				23	47	75	16.5	13.68	0.35	82.95



**Figure V-26:** Influence de la concentration du Cr(VI) sur la courbe de percée.

### V.11.2. Modelisation en mode dynamique

#### V.11.2.1. Modèle de Thomas et Dose-réponse :

Les paramètres obtenus à partir du modèle de Thomas sont regroupés dans le tableau V-10.

Les courbes représentées sur la figure V-27 de toutes les concentrations du Cr (VI), sont des droites avec des coefficients de détermination qui varient de 0,9792 à 0,9937 confirmant la description de l'équation de Thomas des données expérimentales.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration augmente la capacité d'adsorption et diminue la constante d'adsorption ( $K_{th}$ ). Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs [172,173].

Les valeurs de  $q_{th}$  calculées avec les équations du modèle de Thomas et de modèle de Dose-réponse sont aussi très proches de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que les deux modèles sont représentatifs de notre système.

D'après les résultats du tableau V-10, le modèle de Dose-réponse présente aussi des

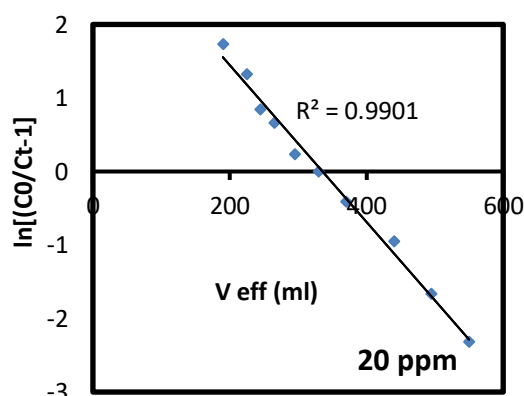
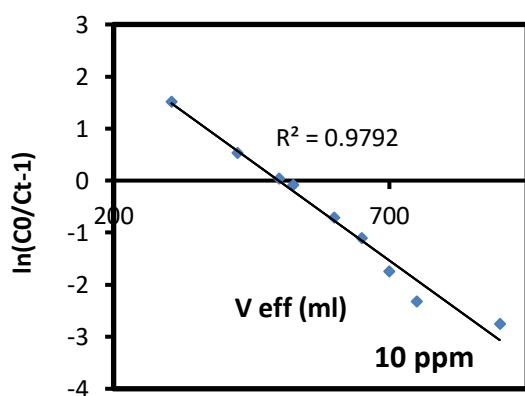
meilleurs coefficients de corrélation.

**Tableau V-10:** Les paramètres calculés à partir du modèle Thomas .

$C_0$ (mg/L)	$q_{exp}$ (mg/g)	$q_{th}$ (mg/g)	$K_{th} (\times 10^3)$ (mL/mg.min)	$R^2$
10	0.25	0.251	3.80	0.9792
20	0.33	0.335	2.675	0.9901
30	0.353	0.351	2.75	0.9937

**Tableau V-11:** Les paramètres calculés à partir de modèle Dose-réponse .

$C_0$ (mg/L)	$a_{mdr}$	$b_{mdr}$	$q_0$	$q_{exp}$ (mg/g)	$R^2$
10	5.088	460.58	0.23	0.25	0.9394
20	3.57	322.84	0.323	0.33	0.99
30	4.019	220.97	0.331	0.353	0.9737



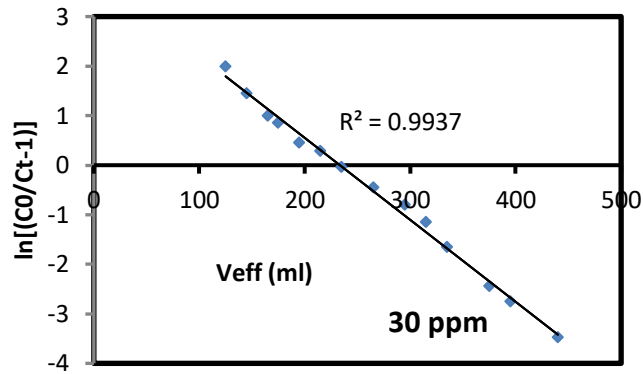


Figure V-27: Application du modèle de Thomas pour les différentes concentrations.

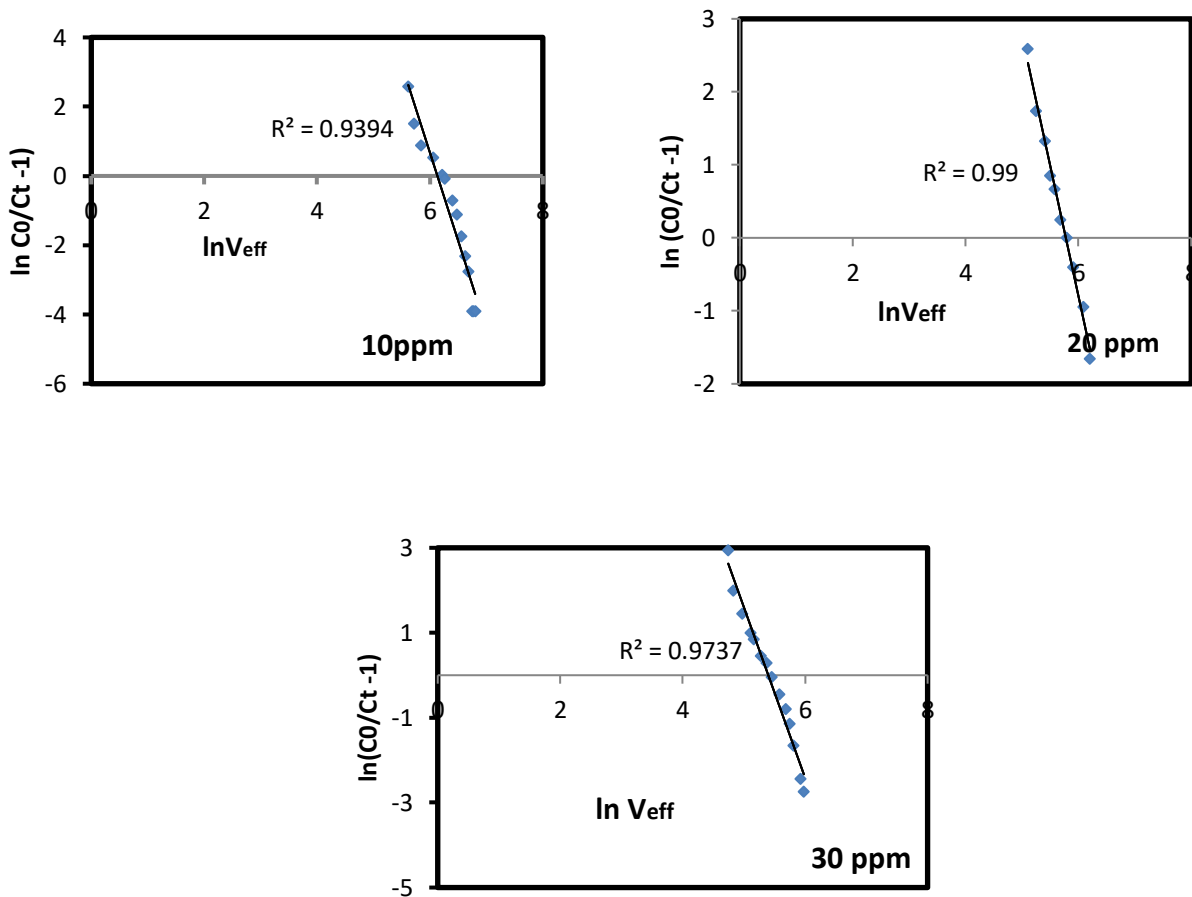


Figure V-28: Application de modèle Dose-réponse pour les différentes concentrations.

**V.11.2.2.Modèle de Yoon-Nelson**

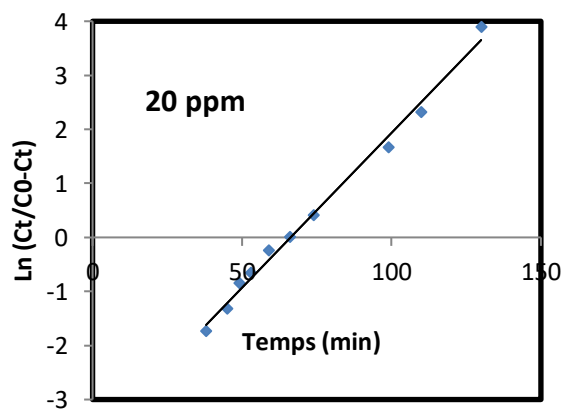
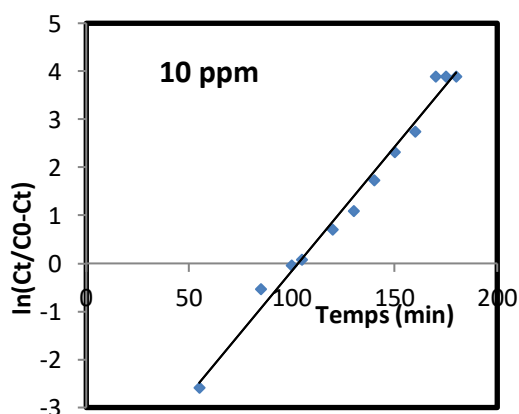
Le modèle de Yoon-Nelson est caractérisé par les courbes de  $\text{Ln} \frac{C_t}{C_0 - C_t} = f(t)$ . Ces courbes sont présentées dans la figure V-29 ci-dessous.

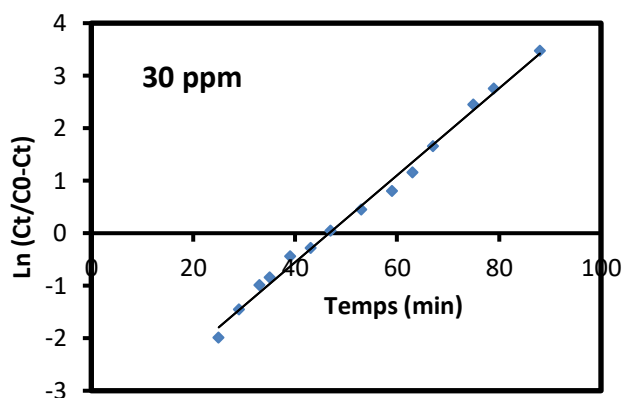
Le tableau V-12 indique que, les valeurs de  $K_{YN}$  augmentent avec des concentrations initiale croissants, tandis que les valeurs de  $\tau_{(exp)}$  (temps pour une percée de 50%) diminuent à mesure que la concentration initiale augmentait [172] .

Le temps préalable pour une percée de 50% d'adsorbat avec le modèle de Yoon-Nelson est presque le même que les données expérimentales. Ce qui fait que le modèle prédit très bien les courbes de percée, avec des coefficients de corrélation superieur a 0.98.

**Tableau V-12:** Les paramètres calculés à partir de modèle de Yoon-Nelson .

$C_0$ (mg/L)	$\tau_{(exp)}$ (min)	$\tau_{(théo)}$ (min)	$K_{YN} (\times 10^3)$ (Ml/min)	$R^2$
10	100	102.98	51.7	0.9867
20	66	66.26	57.3	0.9919
30	47	46.69	82.7	0.9937





**Figure V-29:** Application du modèle de Yoon-Nelson pour les différentes concentrations.

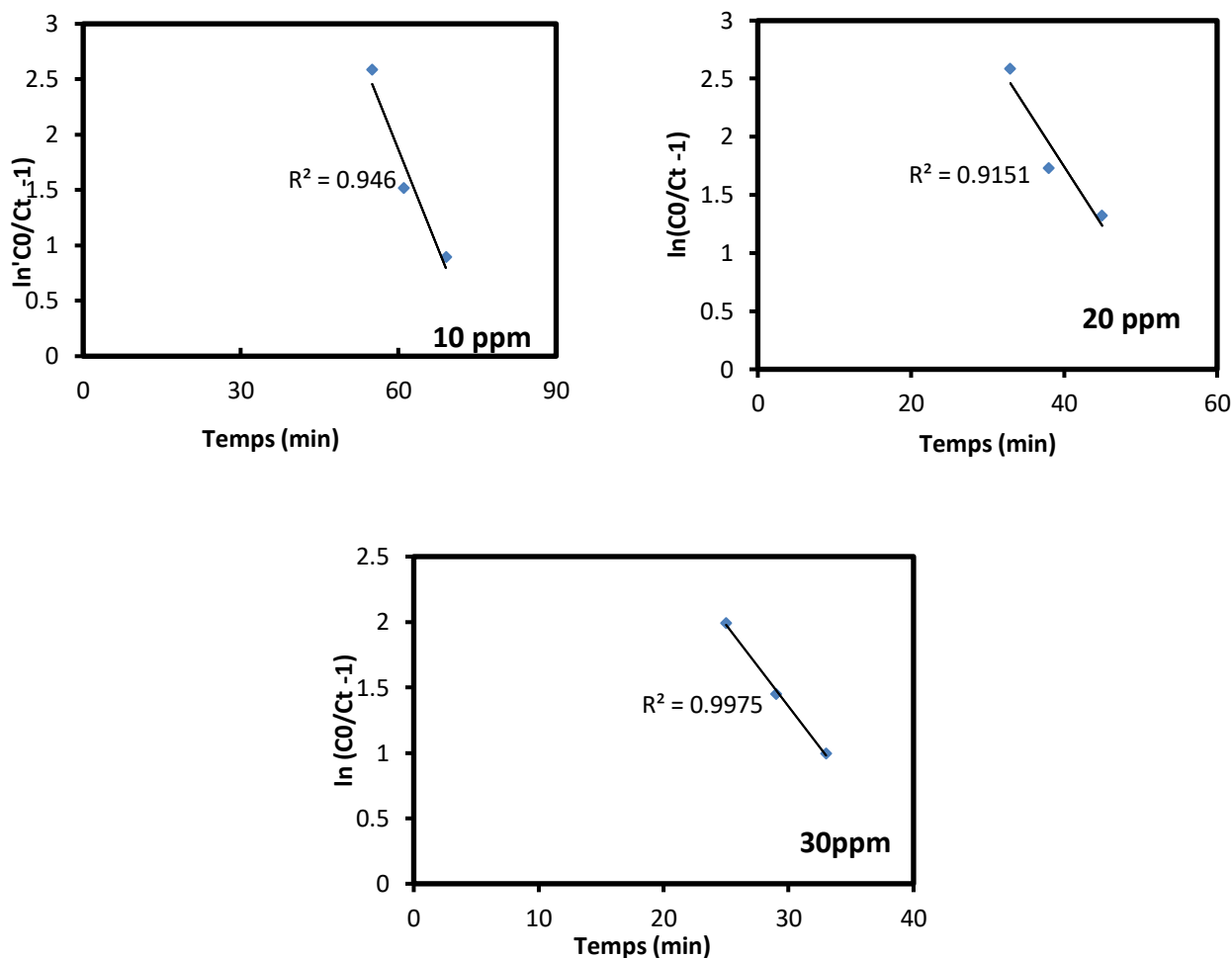
### V.11.2.3. Modèle d'Adams-Bohart :

Le tableau V-13, indique que l'augmentation de la concentration initiale augmente la capacité d'adsorption du lit  $N_0$  de 357.22 à 769.50 mg/L et diminue la constante de vitesse d'adsorption  $K_{BA}$  de 11.85 à 4.16 mL/mg.min avec des concentrations de 10 à 30 mg/L respectivement.

Nous avons représenté sur la figure V-30 des droites avec un très bon coefficient de corrélation : ( $R^2 > 0,91$ ), ce qui montre que le modèle d'Adams-Bohart décrit bien une partie des courbes de percée du Cr(VI) sur les D.B étudiés.

**Tableau V-13:** Les paramètres calculés à partir de modèle Adams-Bohart.

$C_0$ mg/L	$K_{AB} (\times 10^3)$ mL/ mg. min	$N_0$ mg/L	$R^2$
10	11.85	357.22	0.946
20	5.11	538.47	0.9151
30	4.16	769.50	0.9975



**Figure V-30:** Application du modèle d’Adams-Bohart pour les différentes concentrations.

#### V.11.2.4. Modèle de Clark

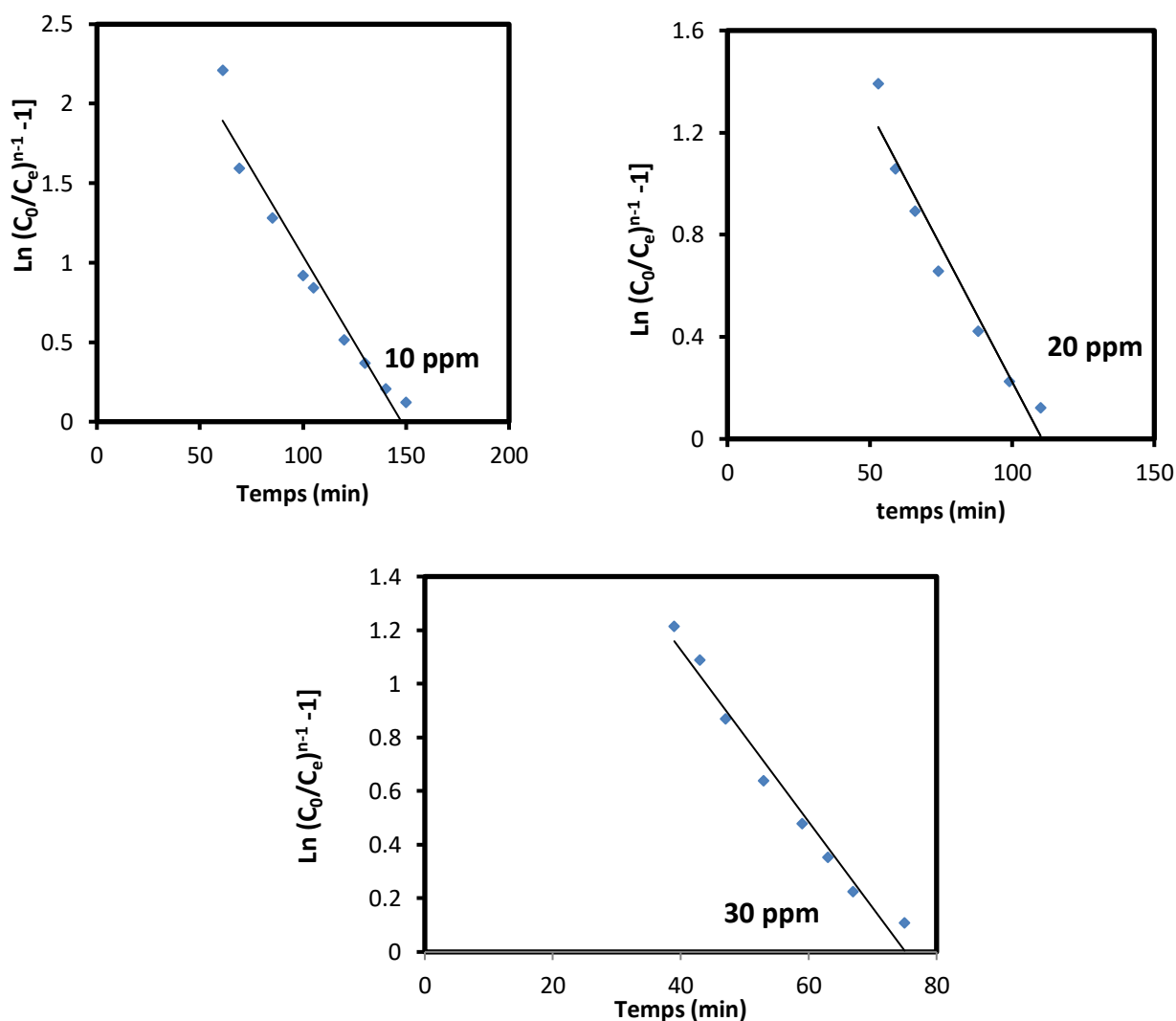
L’application du modèle de Clark, nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques du modèle. L’ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau V-14. Il a été trouvé que la constante de vitesse (A) diminue en augmentant la concentration initiale du Cr(VI). Ceci est dû au transfert de masse qui diffuse lentement dans la colonne pour une concentration élevée résultant un allongement de temps de contact et améliore la capacité d’adsorption.

Les courbes du modèle de Clark (Figure V-15) sont obtenues avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95 ce qui confirme que le modèle est représentatif du système étudié.



**Tableau V-14:** Les paramètres calculés à partir de modelé Clark.

$C_0$ mg/L	$r (\times 10^{-3})$	A	$R^2$
10	18.2	13.075	0.95
20	21.2	10.44	0.95
30	32.1	11.12	0.97



**FigureV-15:** Application du modèle de Clark pour les différentes concentrations

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GENERALE :

Des quantités énormes du déchet industriel (les débris de briques) sont annuellement jetées dans la nature. Ces déchets peuvent être économiquement valorisés s'ils sont bien exploités.

L'objectif de ce travail était l'élimination du Cr(VI) à partir des solutions aqueuses par deux procédés : discontinu (statique) et continu (lit fixe) par le débris de la brique pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de ce support en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux.

La première partie a consisté de la préparation du débris de brique à partir de la brique rouge obtenues après broyage et tamisage des particules de diamètre de [ 500 - 800]  $\mu\text{m}$  et suivi par le lavages avec de l'eau distillée ensuite, ces échantillons seront séchés à 105 °C pendant 24 heures.

La deuxième partie était d'étudier la caractérisation des débris de briques par La DRX, FTIR, MEB, ATG, BET, potentiel zêta et la granulométrie.

Les analyses par fluorescence des rayons X (FRX) montrent une dominance en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de l'ordre de 75.44 % qui est en accord avec les analyses par diffraction des rayons X. Cela veut dire que la présence de la kaolinite et le quartz a été bien confirmée de la D.B et la valeur obtenue pour le surface spécifique est de : 20.11  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La troisième partie consistait d'évaluer les effets des différents paramètres, des expériences macroscopiques en batch et en colonne ont été réalisées. Les essais effectués, ont démontré que la sorption de Cr (VI) est appréciable en milieu acide  $\text{pH} = 3$ , le chrome hexavalent forme un complexe coloré avec la diphénylcarbazine, ce qui nous a permis de le doser par spectrophotométrie au visible.

En mode statique, les résultats des essais macroscopiques, montrent que le processus d'adsorption du Cr (VI) par D.B est rapide, un temps de contact de 30 min et la cinétique d'adsorption est de même ordre (pseudo-second ordre) suivie par une diffusion intra-particule.

L'augmentation de la température, implique une diminution du taux d'élimination de l'adsorbant.

Les paramètres d'équilibre de l'adsorption sont déterminés via une modélisation par l'application de quatre modèles empiriques : modèle de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin). Les résultats obtenus montrent que l'état d'équilibre est bien décrit par l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale de sorption de 3.06 mg/g à 25°C.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques montrent que le phénomène d'adsorption du chrome hexavalent par les D.B suit des réactions non-spontanées et exothermiques.

En mode dynamique, les résultats ont permis de constater que le débit, la hauteur du lit et la concentration ont une influence sur le procédé d'adsorption.

La capacité d'adsorption du Cr (VI) augmente également avec l'augmentation de débit de 2 ml/min à 5 mL/min, de la hauteur du lit de 12 cm à 18 cm et de la concentration de 10 mg/L à 30 mg/L avec une capacité de sorption de 0.35 mg/L.

Les modèles d'Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson et Dose-réponse et Clark ont été appliqués aux données expérimentales. Tous les modèles sont en général bien simulés pour décrire la totalité (Thomas, Yoon-Nelson Dose-réponse et Clark) ou une partie (Adams-Bohart) des courbes de percée du chrome hexavalent sur les débris de briques.

- [1] V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma, Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud - An aluminium industry waste, *Water Res.* (2001). doi:10.1016/S0043-1354(00)00389-4.
- [2] C. Namasivayam, R.T. Yamuna, Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: Biogas residual slurry, *Chemosphere.* (1995). doi:10.1016/0045-6535(94)00418-T.
- [3] C. Balan, I. Volf, D. Bilba, Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* (2013). doi:10.2298/ciceq120531095b.
- [4] C.S. Uyguner, M. Bekbolet, Evaluation of humic acid, chromium (VI) and TiO<sub>2</sub> ternary system in relation to adsorptive interactions, *Appl. Catal. B Environ.* (2004). doi:10.1016/j.apcatb.2003.12.015.
- [5] R. Karthik, S. Meenakshi, Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite, *J. Water Process Eng.* (2014). doi:10.1016/j.jwpe.2014.03.001.
- [6] S.S. Kahu, A. Shekhawat, D. Saravanan, R.M. Jugade, Two fold modified chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents, *Carbohydr. Polym.* (2016). doi:10.1016/j.carbpol.2016.03.041.
- [7] A. Zhitkovich, Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks, *Chem. Res. Toxicol.* (2011). doi:10.1021/tx200251t.
- [8] K. Ogawa, T. Osuki, K. Ogawa, T. Osuki, Effects of alloying elements on sigma phase precipitation in duplex stainless steel (2) - Effects of alloying chromium, molybdenum and tungsten on C-curve of sigma phase precipitation in duplex stainless steel -, *ISIJ Int.* (2019). doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-478.
- [9] Q. Sun, G. Zhu, J. Wu, J. Lu, Z. Zhang, Simultaneous catalytic ozonation degradation of metronidazole and removal of heavy metal from aqueous solution using nano-magnesium hydroxide, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. (2019). doi:10.1080/09593330.2019.1648560.
- [10] R. Mukherjee, P. Bhunia, S. De, Long term filtration modelling and scaling up of mixed matrix ultrafiltration hollow fiber membrane: a case study of chromium(VI) removal, *J. Memb. Sci.* (2019). doi:10.1016/j.memsci.2018.10.026.

- [11] J. Regan, N. Dushaj, G. Stinchfield, Reducing hexavalent chromium to trivalent chromium with zero chemical footprint: Borohydride exchange resin and a polymer-supported base, *ACS Omega*. (2019). doi:10.1021/acsomega.9b01194.
- [12] N.J.S. Furtado, E.A. de O. Farias, C. Eiras, J.L. Magalhães, J.B. Silva, Electrochemical behaviors of alizarin and Cr(VI)–Alizarin complex adsorbed on edge-plane pyrolytic graphite electrode, *Surfaces and Interfaces*. (2019). doi:10.1016/j.surfin.2019.01.002.
- [13] B. Lekhlif, L. Oudrhiri, F. Zidane, P. Drogui, J.F. Blais, Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI), *J. Mater. Environ. Sci.* (2014).
- [14] X. jiang Hu, J. song Wang, Y. guo Liu, X. Li, G. ming Zeng, Z. lei Bao, X. xia Zeng, A. wei Chen, F. Long, Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* (2011). doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.034.
- [15] S. Mona, A. Kaushik, C.P. Kaushik, Biosorption of chromium(VI) by spent cyanobacterial biomass from a hydrogen fermentor using Box-Behnken model, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* (2011). doi:10.1016/j.ibiod.2011.04.002.
- [16] R. Chakraborty, R. Verma, A. Asthana, S.S. Vidya, Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 00 (2019) 1–18. doi:10.1080/03067319.2019.1673743.
- [17] M. Nigam, S. Rajoriya, S. Rani, P. Kumar, *Journal of Environmental Chemical Engineering* Adsorption of Cr ( VI ) ion from tannery wastewater on tea waste : Kinetics , equilibrium and thermodynamics studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103188. doi:10.1016/j.jece.2019.103188.
- [18] G.V.K. Mohan, A.N. Babu, K.K.K. Ravindhranath, Removal of chromium ( VI ) from water using adsorbent derived from spent coffee grounds, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2017). doi:10.1007/s13762-017-1593-7.
- [19] N. Kumar, M. Angela, S. Palas, R. Biswajit, Optimization study of adsorption parameters for removal of Cr ( VI ) using Magnolia leaf biomass by response surface methodology,

- Sustain. Water Resour. Manag. (2019). doi:10.1007/s40899-019-00322-5.
- [20] Y. Shiferaw, J.M. Yassin, A. Tedla, Removal of organic dye and toxic hexavalent chromium ions by natural clay adsorption, 165 (2019) 24585. doi:10.5004/dwt.2019.24585.
- [21] V.K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, Journal of Colloid and Interface Science Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material, J. Colloid Interface Sci. 342 (2010) 135–141. doi:10.1016/j.jcis.2009.09.065.
- [22] A.G. Kieling, T. Mendel, M.O. Caetano, Efficiency of rice husk ash to adsorb chromium (VI) using the *Allium cepa* toxicity test, (2018).
- [23] A.A. Smirnov, I.N. Shilov, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, Hydrotreatment of Anisole and Furfural as Model Compounds of Bio-oil over Chromium Modified Nickel-Based Catalysts, (2019) 7317–7326. doi:10.1002/slct.201901087.
- [24] L. David, Politique des déchets : l'approche du Royaume –Uni , Economie et statique, 1995.
- [25] Bulletin des Energies Renouvelables, J. Off. La République Algérienne. (2010) 1112–3850.
- [26] B. Djemaci, La gestion des déchets municipaux en Algérie : Analyse prospective et éléments d'efficacité, These Dr. (2013).
- [27] M. .M, Valorisation des déchets et des sous –produits industriels, Paris, 1981.
- [28] L.A. Salvétat, Leçons de céramique professées à l'Ecole centrale des arts et manufactures, ou Technologie céramique : comprenant les notions de chimie, de technologie et de pyrotechnie, applicables à la fabrication, à la synthèse, à l'analyse et à la décoration des pots, Mallet-Bac, 1857.
- [29] S.B. y et J.-J. Germain, la brique, l'or rouge du Midi Toulousain, Tourisme M, n.d.
- [30] L.DUFOURNI, Terre cuite et construction, in: éditée par La, fédération B. de la Brique (Eds.), Rev. Trimest. N°105, 2003: p. 4.
- [31] G.PIERS, La brique : fabrication et traditions constructives, Editions, 2005.

- [32] D. SAMIA, Thèse étude de l'influence des ajouts (grignon d'olive et foin) sur les caractéristiques physico-mécaniques de la brique de terre cuite, n.d.
- [33] R.MOREL, Les Sols Cultivés. Lavoisier, édition La, Paris, 1996.
- [34] J. PICOCHÉ, Dictionnaire étymologique du français", Editions, 1984.
- [35] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J. Hazard. Mater.* (2006). doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.062.
- [36] R. Djeribi, O. Hamdaoui, Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, *Desalination*. (2008). doi:10.1016/j.desal.2007.04.091.
- [37] N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel, Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 103–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.057.
- [38] P.P.V.V.P. Rao, Adsorption Batch Studies on Calcined Brick Powder in Removing Chromium and Nickel Ions, 1 (2014) 14–21.
- [39] F. Kooli, L. Yan, R. Al-Faze, A. Al-Sehimi, Removal enhancement of basic blue 41 by brick waste from an aqueous solution, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 333–342. doi:10.1016/j.arabjc.2014.04.003.
- [40] K.U. Ahamad, R. Singh, I. Baruah, H. Choudhury, M.R. Sharma, Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder, *Groundw. Sustain. Dev.* 7 (2018) 452–458. doi:10.1016/j.gsd.2018.06.005.
- [41] J.L. Vignes, Données industrielles économiques géographiques sur des produits inorganiques et métaux, Cachan : C, Paris, 1993.
- [42] F. Edeline, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, 1993.
- [43] L. Domange, Précis de chimie générale et de chimie minérale, Tome2 ed., Masson, Paris, 1974.
- [44] B.F. et C.C. P. Duverneuil, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues



- des traitements des effluents, Editeur La, 1997.
- [45] M.G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001.
- [46] A.G. et G. Ducos, . La connaissance des éléments traces métalliques : un déficit pour la gestion de l'environnement, in: Air Pur, N° 75, p.1, 2008.
- [47] J. Laurent, Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées, Université de Limoges, 2009.
- [48] S. Traore, Mise au point d'une méthode d'analyse de trois métaux lourds dans le sel de consommation: le cadmium, le cuivre et le plomb, Faculté de Médecine, 2007.
- [49] M.L.B. et J.C. Burridge, Uptake, distribution, and effects of metal compounds on plants, *Met. Their Compd. Environ.* 2 (1997) 399-410.
- [50] J.R. Vaillant, Protection de la qualité des eaux et maîtrise de pollution, contrôle de déversement d'eaux polluées, Edition Ey, Paris, 1973.
- [51] H.S. et Z. Kreipcio, The Effects of Supplementary Cr<sup>3</sup> (Chromium(III) Propionate Complex) on the Mineral Status in Healthy Female Rats, *Biol. Trace. Elem. Res.* 180 (2017) 90–99.
- [52] E. Hoque, J. Fritscher, Multimetal bioremediation and biomining by a combination of new aquatic strains of *Mucor hiemalis*, *Sci. Rep.* (2019) 1–16. doi:10.1038/s41598-019-46560-7.
- [53] J. Bi, J. Zhang, Y. Ren, Z. Du, Q. Li, Redox Biology Irisin alleviates liver ischemia-reperfusion injury by inhibiting excessive mitochondrial fission, promoting mitochondrial biogenesis and decreasing oxidative stress, *20* (2019) 296–306. doi:10.1016/j.redox.2018.10.019.
- [54] V. Felten, Effets de l'acidification des ruisseaux vosgiens sur la biologie, l'écologie et l'écophysiole de *Gammarus fossarum* Koch, 1835 (Crustacea Amphipoda) : approche intégrée à différents niveaux d'organisation, Université de Metz, 2003.

- [55] H.A.W. et D. Stöfen, Sub-clinical lead poisoning, Acad. Press. (1974) 224.
- [56] Y. Andre, M. Ralet, Z. Reddad, C. Ge, Ni ( II ) and Cu ( II ) binding properties of native and modified sugar beet pulp, 49 (2002).
- [57] N. Sivarajasekar, J. Prakashmaran, M. Naushad, B.Z. Alfarhan, S. Poornima, S. Sivapriya, V. Gayathri, T. Pradeepika, V. Raghu, Recent Updates on Heavy Metal Remediation Using Date Stones ( *Phoenix dactylifera L.* ) – Date Fruit Processing Industry Waste, (n.d.) 193–206.
- [58] T. Mitra, S. Kumar, Cr ( VI ) removal from aqueous solution using *Psidium guajava* leaves as green adsorbent : column studies, Appl. Water Sci. (2019) 1–8. doi:10.1007/s13201-019-1029-2.
- [59] Removal of Some Heavy Metal Cations from Aqueous Solutions by Spruce Sawdust . I . Study of the Binding Mechanism through Batch Experiments, (2010) 37–41.
- [60] and U.F. Salomons, Wim, Metals in the Hydrocycle, Springer S, 2012.
- [61] A.L.I. Ghasemi, M. Pouranvari, Fast Isothermal Solidification During Transient Liquid Phase Bonding of a Nickel Alloy Using Pure Copper Filler Metal : Solubility vs Diffusivity, Metall. Mater. Trans. A. (n.d.). doi:10.1007/s11661-019-05149-5.
- [62] A. B.J, Heavy metals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 1995.
- [63] et al. Crini, Grégorio, Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, Green Adsorbents Pollut. Remov. (2018) 23-71.
- [64] K. GOVINDARAJU, compilation of working values and sample description for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals., Geostand. Newsl. 8 (1984) 3-16.
- [65] J.F. Chiffolleau, D. Cossa, D. Auger, I. Truquet, Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime, Mar. Chem. (1994). doi:10.1016/0304-4203(94)90105-8.

- [66] A.C. RICHARD, Françoise C. et BOURG, Aqueous geochemistry of chromium: a review, *Water Res.* 25 (n.d.) 807–816.
- [67] and T.C.W. Anastas, Paul T., Lauren G. Heine, No Title, *Green Chem. Synth. Process. Introd.* (2000) 1–6.
- [68] and J.S. Milacic, Radmila, Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste-and sewage sludge-amended soils, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 506–514.
- [69] and R.A.S. Weckhuysen, Bert M., Israel E. Wachs, Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides, *Chem. Rev.* 96 (1996) 3327-3350.
- [70] N. Salgado-gómez, M.G. Macedo-miranda, M.T. Olgúin, Applied Clay Science Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff, *Appl. Clay Sci.* (2014). doi:10.1016/j.clay.2014.04.013.
- [71] M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, (1994) *Bioremediation of Chromate-Contaminated Groundwater by Reduction and Precipitation in Surface Soils*, (1994).
- [72] com Recovery of an Agro-industrial Vinasse by Adsorption on Different Wood Materials: Parametric Study at Laboratory Scale, 9 (2014) 7764–7781.
- [73] S. Kim, J. Kim, H. Kim, H. Cho, W. Ahn, Adsorption / catalytic properties of MIL-125 and NH<sub>2</sub>-MIL-125, *Catal. Today.* 204 (2013) 85–93. doi:10.1016/j.cattod.2012.08.014.
- [74] G.M. Gadd, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, (2009) 13–28. doi:10.1002/jctb.1999.
- [75] *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
- [76] *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
- [77] F. MEUNIER, L.-M. SUN, Adsorption - Aspects théoriques, *Tech. l'ingénieur.* (2003).

- [78] L. Sun, F. Meunier, Adsorption - Aspects théoriques, Tech. l'Ingénieur. (2016).
- [79] E.I. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, E.I. Fasuyi, K.O. Adebowale, Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer-clay composite adsorbent, *J. Hazard. Mater.* (2010). doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.020.
- [80] G.-M. Côme, Cinétique chimique générale Cinétique expérimentale, Tech. l'ingénieur. (1995).
- [81] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* (2003). doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [82] S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manage.* (2008). doi:10.1016/j.jenvman.2007.01.048.
- [83] V. Bernal, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, M. Balsamo, A. Erto, Mechanisms of methylparaben adsorption onto activated carbons: Removal tests supported by a calorimetric study of the adsorbent-adsorbate interactions, *Molecules.* (2019). doi:10.3390/molecules24030413.
- [84] T.S. Khokhar, F.N. Memon, A.A. Memon, F. Durmaz, S. Memon, Q.K. Panhwar, S. Muneer, Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent, *Sep. Sci. Technol.* (2019). doi:10.1080/01496395.2018.1536150.
- [85] A.A. Khan, M. Javed, A. Rauf Khan, Y. Iqbal, A. Majeed, S.Z. Hussain, S.K. Durrani, Influence of preparation method on structural, optical and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles, *Mater. Sci. Pol.* (2017). doi:10.1515/msp-2017-0006.
- [86] E. Lorenc-Grabowska, M.A. Diez, G. Gryglewicz, Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* (2016). doi:10.1016/j.jcis.2016.02.007.
- [87] J. Wang, Y. Huyan, Z. Yang, H. Zhang, A. Zhang, X. Kou, Q. Zhang, B. Zhang, Preparation of surface protein imprinted thermosensitive polymer monolithic column and its specific adsorption for BSA, *Talanta.* (2019). doi:10.1016/j.talanta.2019.03.056.

- [88] S. Rani, D. Sud, Effect of temperature on adsorption-desorption behaviour of triazophos in Indian soils, *Plant, Soil Environ.* (2015). doi:10.17221/704/2014-PSE.
- [89] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* (1999). doi:10.1016/S0043-1354(98)00475-8.
- [90] P.H. Kollewijn, A. Kirrmann, *Chimie organique*, Books Abroad. (1949). doi:10.2307/40088017.
- [91] M.S. Chiou, P.Y. Ho, H.Y. Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dye. Pigment.* (2004). doi:10.1016/S0143-7208(03)00140-2.
- [92] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* (1984). doi:10.1016/0043-1354(84)90124-6.
- [93] Y. Melek, O.U. Aytun, An energy benchmarking model based on artificial neural network method utilizing US Commercial Buildings Energy Consumption Survey (CBECS) database, *Int. J. Energy Res.* 31 (2007) 135–147. doi:10.1002/er.
- [94] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* (1960). doi:10.1039/jr9600003973.
- [95] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* (1917). doi:10.1021/ja02254a006.
- [96] H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen, *Z., Phys. Chem.* (1906).
- [97] M.I. Temkin, Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules, *Zh. Fiz. Khim.* (1941). doi:10.1016/j.micromeso.2017.02.015.
- [98] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, The equation of the characteristic curve of activated charcoal., *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect.* (1947). doi:10.4236/ojs.2014.41001.
- [99] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J. Hazard. Mater.* (2008).

- doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.035.
- [100] M. Jahandar Lashaki, M. Fayaz, S. Niknaddaf, Z. Hashisho, Effect of the adsorbate kinetic diameter on the accuracy of the Dubinin-Radushkevich equation for modeling adsorption of organic vapors on activated carbon, *J. Hazard. Mater.* (2012).  
doi:10.1016/j.jhazmat.2012.09.024.
- [101] F. AL MARDINI, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles, école supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2008.
- [102] Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. (1996).  
doi:10.1080/09593331708616362.
- [103] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* (1999). doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [104] W. Weber, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div.* (1963).
- [105] A.M. Donia, A.A. Atia, H. El-Boraey, D.H. Mabrouk, Uptake studies of copper(II) on glycidyl methacrylate chelating resin containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Sep. Purif. Technol.* (2006). doi:10.1016/j.seppur.2005.08.008.
- [106] V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems, *Desalin. Water Treat.* (2012).  
doi:10.1080/19443994.2012.669169.
- [107] Z. Aksu, S. Tezer, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: Effect of temperature, *Process Biochem.* (2000).  
doi:10.1016/S0032-9592(00)00233-8.
- [108] V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Sci. B V. (2006). doi:10.1016/B978-044452783-7/50003.
- [109] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.* 66

- (1944) 1664–1666.
- [110] N. Ho, Modeling hydrogen sulfide adsorption by activated carbon made from anaerobic digestion by-product, universite de Toronto, 2012.
- [111] O.F.-D. M. Sahel, Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles, *Rev. Sci. Eau.* (1993) 63– 80.
- [112] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 429–436. doi:10.1016/j.cej.2011.08.001.
- [113] B. Hafida, Etude comparative de d'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, l'université du 20 août 1955 SKIKDA, 2008.
- [114] E. Wibowo, M. Rokhmat, R. Murniati, Thermally Activated Clay to Compete Zeolite for Seawater Desalination, 1112 (2015) 154–157. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.154.
- [115] N.J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse Université de Toulouse, 2010.
- [116] T. and chemical characterization of microporous Carbons, Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76 (1998) 271–294.
- [117] and K.S.W.S. Carrott, P. J. M., R. A. Roberts, Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons, *Carbon* 25.1. (1987) 59–68.
- [118] E. Hoseinzadeh, A.R. Rahmanie, G. Asgari, G. McKay, A.R. Dehghanian, Adsorption of acid black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires: Kinetic and equilibrium studies, *J. Sci. Ind. Res. (India)*. (2012).
- [119] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ. Res.* (2002). doi:10.1016/S1093-0191(01)00079-X.
- [120] E.M. Kalhori, K. Yetilmezsoy, N. Uygur, M. Zarrabi, R.M.A. Shmeis, Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay

- aggregate (LECA), *Appl. Surf. Sci.* (2013). doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.175.
- [121] G. Annadurai, L.Y. Ling, J.F. Lee, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *J. Hazard. Mater.* (2008). doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.002.
- [122] V.O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *Clean - Soil, Air, Water.* (2008). doi:10.1002/clen.200800167.
- [123] J. Shen, Z. Duvnjak, Effects of temperature and pH on adsorption isotherms for cupric and cadmium ions in their single and binary solutions using corncob particles as adsorbent, *Sep. Sci. Technol.* (2004). doi:10.1081/SS-200030335.
- [124] Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* (2002). doi:10.1021/es0102989.
- [125] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namieśnik, Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.* (2006). doi:10.1016/j.jcis.2006.07.068.
- [126] T. Akar, Z. Kaynak, S. Ulusoy, D. Yuvaci, G. Ozsari, S.T. Akar, Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode, *J. Hazard. Mater.* (2009). doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.084.
- [127] C. Varlikli, V. Bekiari, M. Kus, N. Boduroglu, I. Oner, P. Lianos, G. Lyberatos, S. Icli, Adsorption of dyes on Sahara desert sand, *J. Hazard. Mater.* (2009). doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.030.
- [128] B. Meroufel, O. Benali, M. Benyahia, M.A. Zenasni, A. Merlin, B. George, Removal of Zn (II) from Aqueous Solution onto Kaolin by Batch Design, *J. Water Resour. Prot.* (2013). doi:10.4236/jwarp.2013.57067.
- [129] A.J. Margenot, F.J. Calderón, K.W. Goyne, F.N.D. Mukome, S.J. Parikh, IR Spectroscopy,



- Soil Analysis Applications, in: *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, 2017. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.12170-5.
- [130] V.C. Farmer, F. Palmieri, *The Characterization of Soil Minerals by Infrared Spectroscopy*, in: *Soil Components*, 1975. doi:10.1007/978-3-642-65917-1\_17.
- [131] F. Zibouche., *Phénomènes physico – chimiques liés aux transformations des kaolins*, université Boumerdés, 2009.
- [132] J. Rocha, J. Klinowski, *Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite*, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. (1990). doi:10.1002/anie.199005531.
- [133] T. Wang, X. Lu, Y. Yan, *Synthesis, characterization and crystallization mechanism of SAPOs from natural kaolinite*, *Microporous Mesoporous Mater.* (2010). doi:10.1016/j.micromeso.2010.08.010.
- [134] et al Haiyan, L. I. U., *In-situ synthesis and catalytic properties of ZSM-5/rectorite composites as propylene boosting additive in fluid catalytic cracking process*, *Chinese J. Chem. Eng.* 20 (2012) 158–166.
- [135] Y.H. Chen, F.A. Li, *Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts*, *J. Colloid Interface Sci.* (2010). doi:10.1016/j.jcis.2010.03.050.
- [136] J. Dweck, C.A. Pinto, P.M. Büchler, *Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis*, in: *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008. doi:10.1007/s10973-007-8750-z.
- [137] T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, *Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites*, *Chem. Mater.* (1995). doi:10.1021/cm00059a023.
- [138] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, *Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin*, *J. Hazard. Mater.* (2009). doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.110.
- [139] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, *Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies*, *Appl. Clay Sci.* (2009). doi:10.1016/j.clay.2008.03.015.
- [140] D. Nadia, *Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement*,

- Université de Mostaganem, 2015.
- [141] N.Y. Mezenner, A. Bensmaili, Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste, *Chem. Eng. J.* (2009). doi:10.1016/j.cej.2008.06.024.
- [142] A.B. Albadarin, C. Mangwandi, A.H. Al-Muhtaseb, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N.M. Ahmad, Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent, *Chem. Eng. J.* (2012). doi:10.1016/j.cej.2011.10.080.
- [143] S. Karaca, A. Gürses, M. Açikyildiz, M. Ejder (Korucu), Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon, *Microporous Mesoporous Mater.* (2008). doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.008.
- [144] M. Doğan, M. Alkan, A. Türkyilmaz, Y. Özdemir, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *J. Hazard. Mater.* (2004). doi:10.1016/j.jhazmat.2004.03.003.
- [145] G. Asgari, A.R. Rahmani, J. Faradmal, A.M. Seid Mohammadi, Kinetic and isotherm of hexavalent chromium adsorption onto nano hydroxyapatite, *J. Res. Health Sci.* (2012).
- [146] O. Ajouyed, C. Hurel, N. Marmier, Evaluation of the Adsorption of Hexavalent Chromium on Kaolinite and Illite, *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* (2011). doi:10.4236/jep.2011.210155.
- [147] B. Ramavandi, G. Asgari, J. Faradmal, S. Sahebi, B. Roshani, Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: Taguchi L16 orthogonal array optimization, *Korean J. Chem. Eng.* (2014). doi:10.1007/s11814-014-0172-6.
- [148] G. Asgari, B. Ramavandi, L. Rasuli, M. Ahmadi, Cr (VI) adsorption from aqueous solution using a surfactant-modified Iranian zeolite: Characterization, optimization, and kinetic approach, *Desalin. Water Treat.* (2013). doi:10.1080/19443994.2013.769928.
- [149] C. Jeon, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using amine-impregnated crab shells in the batch process, *J. Ind. Eng. Chem.* 77 (2019) 111–117. doi:10.1016/j.jiec.2019.04.025.
- [150] E. Nakkeeran, N. Saranya, M.S. Giri Nandagopal, A. Santhiagu, N. Selvaraju, Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by a novel powder prepared from Colocasia

- esculenta leaves, *Int. J. Phytoremediation*. (2016). doi:10.1080/15226514.2016.1146229.
- [151] H. Uzun, Y.K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici, O. Faruk Algur, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresour. Technol.* (2002). doi:10.1016/S0960-8524(02)00086-X.
- [152] B.M. et M.S. M.C. Ncibi, Etude de la biosorption du chrome par une biomasse méditerranéenne., *Rev. Des Sci. l'Eau*. (2008) 441-449.
- [153] L. Kong, H. Adidharma, A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms, *Chem. Eng. J.* 375 (2019) 122112. doi:10.1016/j.cej.2019.122112.
- [154] V. Zelentsov, T. Datsko, Modelling of kinetics of fluorine adsorption onto modified diatomite, *Sci. Study Res. Chem. Chem. Eng. Biotechnol. Food Ind.* (2017).
- [155] K. Kayalvizhi, K. Vijayaraghavan, M. Velan, Biosorption of Cr(VI) using a novel microalga *Rhizoclonium hookeri*: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Desalin. Water Treat.* (2015). doi:10.1080/19443994.2014.932711.
- [156] A.E. Ofomaja, E.I. Unuabonah, Kinetics and time-dependent Langmuir modeling of 4-nitrophenol adsorption onto *Mansonia* sawdust, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (2013). doi:10.1016/j.jtice.2012.12.021.
- [157] W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, Y. Li, Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chem. Eng. J.* (2010). doi:10.1016/j.cej.2010.06.020.
- [158] M. Ramaswamy, Synthesis, sorption and kinetic characteristics of silica-hexacyanoferrate composites, *Solvent Extr. Ion Exch.* (1999). doi:10.1080/07366299908934668.
- [159] A. Özer, H.B. Piriñçi, The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran, *J. Hazard. Mater.* (2006). doi:10.1016/j.jhazmat.2006.03.009.
- [160] O. Alabi, A.A. Olanrewaju, T.J. Afolabi, Process optimization of adsorption of Cr(VI) on adsorbent prepared from *Bauhinia rufescens* pod by Box-Behnken Design, *Sep. Sci. Technol.* (2020). doi:10.1080/01496395.2019.1577436.

- [161] L. Deng, Z. Shi, B. Li, L. Yang, L. Luo, X. Yang, Adsorption of Cr(VI) and phosphate on Mg-Al hydrotalcite supported kaolin Clay prepared by ultrasound-assisted coprecipitation method using batch and fixed-bed systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014). doi:10.1021/ie402917s.
- [162] C.H. Weng, Y.C. Sharma, S.H. Chu, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay, *J. Hazard. Mater.* (2008). doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.029.
- [163] C.A. da Rosa, I.C. Ostroski, J. Gimenes Meneguín, M.L. Gimenes, M.A.S.D. Barros, Study of Pb<sup>2+</sup> adsorption in a packed bed column of bentonite using CFD, *Appl. Clay Sci.* (2015). doi:10.1016/j.clay.2014.11.021.
- [164] E.I. Unuabonah, M.I. El-Khaiary, B.I. Olu-Owolabi, K.O. Adebowale, Predicting the dynamics and performance of a polymer-clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead (II) ion, *Chem. Eng. Res. Des.* (2012). doi:10.1016/j.cherd.2011.11.009.
- [165] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chem. Eng. J.* (2014). doi:10.1016/j.cej.2013.09.066.
- [166] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study, *Bioresour. Technol.* (2012). doi:10.1016/j.biortech.2011.11.110.
- [167] W.C. Tsai, M.D.G. De Luna, H.L.P. Bermillo-Arriego, C.M. Futralan, J.I. Colades, M.W. Wan, Competitive Fixed-Bed Adsorption of Pb(II), Cu(II), and Ni(II) from Aqueous Solution Using Chitosan-Coated Bentonite, *Int. J. Polym. Sci.* (2016). doi:10.1155/2016/1608939.
- [168] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone, *Desalin. Water Treat.* (2015). doi:10.1080/19443994.2014.924034.
- [169] M. Calero, A. Ronda, A. Pérez, A. Yáñez, M.C. Trujillo, M.Á. Martín-Lara, The scale-up of Cr<sup>3+</sup> biosorption onto olive stone in a fixed bed column, *Desalin. Water Treat.* (2016). doi:10.1080/19443994.2016.1150209.

- [170] J.L. Gong, Y.L. Zhang, Y. Jiang, G.M. Zeng, Z.H. Cui, K. Liu, C.H. Deng, Q.Y. Niu, J.H. Deng, S.Y. Huan, Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column, *Appl. Surf. Sci.* (2015).  
doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.068.
- [171] S.M. Ghasemabadi, M. Baghdadi, E. Safari, F. Ghazban, Investigation of continuous adsorption of Pb(II), As(III), Cd(II), and Cr(VI) using a mixture of magnetic graphite oxide and sand as a medium in a fixed-bed column, *J. Environ. Chem. Eng.* (2018).  
doi:10.1016/j.jece.2018.07.014.
- [172] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio, M.A. Martín-Lara, Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* (2009).  
doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.082.
- [173] J. Samuel, M. Pulimi, M.L. Paul, A. Maurya, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, Batch and continuous flow studies of adsorptive removal of Cr(VI) by adapted bacterial consortia immobilized in alginate beads, *Bioresour. Technol.* (2013).  
doi:10.1016/j.biortech.2012.10.116.

