

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا للعلوم والبحر وتهيئة الساحل

École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME D'INGENIEUR ET DE MASTER EN**

SCIENCES DE LA MER

OPTION : Biotechnologie Marine

Thème :

**Etude de la fixation du Chrome
hexavalent sur une argile minérale**

Présenté par :

KHELLAL Meriem Rima

MOKRANI Walid

Soutenu le **29/09/2021** devant le jury composé de :

Mme. S. BENZOUAI	Maître-Assistante (A)	ENSSMAL	Président
Mme. L. BENTCHIKOU	Maître-Assistante (A)	ENSSMAL	Promotrice
M. M. ZERROUKI	Maître-Assistant (A)	ENSSMAL	Examineur

Année universitaire: 2020- 2021

Remerciements

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à notre promotrice Mme. **BENTCHIKOU Latifa** qui a inspiré ce travail et l'a conduit avec dextérité. Ses remarquables qualités pédagogiques dont nous avons bénéficié ont contribué à l'aboutissement de ce mémoire, d'autant plus pour le temps qu'elle nous a consacré malgré ses multiples responsabilités.

Nous tenons à remercier Mme. **BENZOUAI Sihem** de nous avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, qu'elle trouve ici l'expression de notre profond respect.

Nos profonds remerciements aux valeureux membres du jury M. **ZERROUKI Mohamed** pour avoir aimablement pris le temps d'analyser notre travail et en discuter pour lui donner une plus-value.

Nous exprimons notre gratitude à M. **AROUA Mohamed** pour son soutien, ses contributions scientifiques et sages, sans omettre ses judicieux conseils tout au long de notre parcours de recherche. Ses connaissances, sa patience, sa motivation et son enthousiasme pour la recherche scientifique a été une grande source de motivation.

Nous tenons à remercier M. **Malik** qui nous a aidé à progresser dans notre Réflexion grâce à ses conseils, son intérêt considérable et son soutien tout au long de la réalisation de cette recherche. Nous n'oublierons jamais l'ambiance conviviale qui régnait au laboratoire.

Nos remerciements les plus profonds sont adressés à Mme **Houda** et M. **Youcef**, d'avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de notre stage.

Avant de conclure, nous remercions amplement tous ceux qui ont contribué de près comme de loin à la réalisation de ce travail et à tous ceux que nous avons oublié de citer.

*A*vec l'expression de toutes reconnaissances,
nous dédions ce modeste travail :

En premier lieu aux êtres chers que nul ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont consentis pour notre éducation et notre bien-être : Nos parents qui sont à l'origine de notre réussite que dieu les garde et les protège. Ce projet de fin d'étude est donc le fruit du soutien et des encouragements qu'ils nous ont prodigués tout au long de notre scolarité. Qu'ils en soient remerciés par cette modeste dédicace.

A vous frères et sœurs, en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour le dévouement et les sacrifices dont vous avez fait toujours preuve à notre égard.

Et finalement à vous binôme, merci pour toute l'aide que vous m'avez apportée, pour la bonne entente et la sérénité qui à régner tout au long de la réalisation de ce méticuleux travail.

Table des matières

Liste des tableaux
Liste des figures
Liste des formules
Liste des symboles
Liste des acronymes

Introduction 1

Etude Bibliographique 4

I.1 Argile 5

I.1.1 Définition 5

I.1.2 Propriétés des argiles 5

I.1.2.1 Forme et surface spécifique..... 5

I.1.2.2 Capacité d'adsorption d'eau et de gonflement 5

I.1.2.3 Possibilités d'échanges ioniques 5

I.1.3 Distribution des argiles en milieu océanique..... 6

I.1.4 Domaines d'études des argiles 7

I.1.5 Rôle des argiles dans la rétention des éléments traces..... 7

I.2 Métaux lourds 9

I.2.1 Sources des métaux lourds..... 9

I.2.2 Métaux lourds et biosphère 10

I.2.3 Contamination de l'environnement par les métaux lourds 10

I.2.3.1 Polluants inorganiques 10

I.2.3.2 Polluants organiques 10

I.2.3.3 Polluants biologiques..... 10

I.2.4 Impacts des métaux lourds sur l'environnement..... 11

I.2.4.1 Les métaux lourds dans les roches et le sol 11

I.2.4.2 Les métaux lourds dans l'eau et les eaux souterraines..... 11

I.2.4.3 Les métaux lourds dans l'atmosphère..... 11

I.2.5 Détermination des métaux lourds 11

I.2.6 Techniques de remédiation 11

I.2.7 Exténuation des métaux lourds 12

I.3 Chrome 13

I.3.1 Découverte et historique 13

I.3.2 Occurrence et distribution 13

I.3.3	Production et utilisation industrielle	14
I.3.4	Sources de contamination par le chrome	15
I.3.4.1	Source naturelle du chrome.....	15
I.3.4.2	Source anthropique du chrome.....	15
I.3.5	Discussion des effets sur la santé par voie d'exposition	16
I.3.5.1	Exposition par inhalation.....	16
I.3.5.2	Exposition orale	17
I.3.5.3	Exposition cutanée	17
I.3.6	Le chrome dans le milieu aquatique.....	18
I.4	Adsorption	19
I.4.1	Définition.....	19
I.4.2	Types d'adsorption.....	19
I.4.3	Mécanisme d'adsorption	20
I.4.4	Paramètres affectant l'adsorption.....	20
I.4.4.1	Équilibre d'adsorption	20
I.4.4.2	Caractéristiques de l'adsorbant.....	20
I.4.5	Application de l'adsorption.....	20
I.4.6	Etudes cinétiques d'isothermes et thermodynamiques	21
I.4.6.1	Etude cinétique.....	21
I.4.6.2	Étude d'isotherme.....	21
I.4.6.3	Étude thermodynamique.....	23
	Matériel et méthodes	24
I.	Matériels.....	25
I.1	Verreries	25
I.2	Solutions et produits utilisés.....	26
I.3	Appareillage	26
II.	Méthodes.....	27
II.1	Protocole de réalisation des expériences d'adsorption.....	27
II.1.1	Préparation de la solution métallique	27
II.1.2	Mode opératoire des essais en BATCH.....	27
II.1.3	Suivi de la cinétique d'adsorption	27
II.1.4	Isothermes d'adsorption	28
II.2	Paramètres affectant le processus d'adsorption	28
II.2.1	Effet de la quantité de l'adsorbant.....	28

II.2.2 Effet de la charge initiale en ion métallique	28
II.2.3 Effet du pH initial	28
II.2.4 Effet de la température	28
II.3 Méthode de quantification de l'adsorption	28
II.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	28
II.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	29
II.3.3 Validation des modèles appliqués.....	32
Résultats et discussions	33
I. Courbe d'étalonnage	34
II. Etude de la cinétique d'adsorption.....	34
II.1 Cinétique d'adsorption	35
II.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	36
II.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	37
III. Etude des Isothermes.....	38
III.1 Isothermes d'adsorption.....	39
III.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	39
III.2.1 Modèle de Langmuir	40
III.2.2 Modèle de Freundlich	41
III.2.3 Modèle de Temkin	41
III.2.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich	41
IV. Etude thermodynamique	42
IV.1 Etude de l'enthalpie libre (Δ_G°).....	43
IV.2 Etude de l'enthalpie (Δ_H°)	43
IV.3 Etude de l'entropie (Δ_S°)	44
V. Etude des paramètres affectant le processus d'adsorption.....	44
V.1 Effet de la quantité de l'adsorbant.....	44
V.2 Effet de la charge initiale en ion métallique	45
V.3 Effet du pH initial	46
V.4 Effet de la température	47
VI. Comparaison avec la phytoremédiation	48
Conclusion	51
Bibliographie.....	54

Glossaire

Annexes

Résumé

Listes des tableaux

Tableau 1 : Composition minéralogique moyenne des sédiments de surface dans différents bassins océaniques (Chamley, 1989).....	6
Tableau 2 : La distribution du chrome dans diverses substances selon Bowen (M. Bowen, 1966).	13
Tableau 3 : Différentes utilisations du chrome.....	14
Tableau 4 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	19
Tableau 5 : Verrerie utilisée au laboratoire.	25
Tableau 6 : Produits utilisés au laboratoire.	26
Tableau 7 : Modèles de la cinétique et d'isotherme.	31
Tableau 8 : Fonctions d'erreurs	32
Tableau 9 : Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second-ordre type 1.....	38
Tableau 10 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile à T = 323 K.	40
Tableau 11 : Résultats de calcul des paramètres thermodynamiques standards relatifs à l'adsorption du chrome sur l'argile.	43
Tableau 12 : Capacités maximales d'adsorption par d'autres biosorbants.....	49

Listes des Figures

Figure 1 : Domaines d'études (Eslinger & Peaver, 1988).....	7
Figure 2 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption (Parker & Rea, 1998).....	8
Figure 3 : Sources de métaux lourds et leur cycle dans l'environnement (Brady,1994).....	9
Figure 4 : Les techniques de remédiation.	12
Figure 5 : La classification originale de Giles des isothermes d'adsorption à partir de solutions de solutés.	22
Figure 6 : Valeurs d'enthalpie comme indicateur de l'adsorption chimique ou physique (Gusain, 2021).	23
Figure 7 : Autres matériels utilisés au laboratoire.	25
Figure 8 : Courbe d'étalonnage	34
Figure 9 : Cinétique d'adsorption du Cr(VI) sur l'argile.....	35
Figure 10 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre aux résultats de la cinétique d'adsorption du chrome sur l'argile.....	37
Figure 11 : Isothermes d'équilibre des ions Cr (VI) retenues par l'argile.	39
Figure 12 : Effet de la quantité initiale en argile sur l'adsorption du Cr (IV).	44
Figure 13 : Effet de la concentration initial en Cr (VI) sur l'argile.	45
Figure 14 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cr (VI).	46
Figure 15 : Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination du Cr (IV) par l'argile.	47

Listes des formules

Équation 1 : Calcul du taux d'élimination.	21
Équation 2 : Calcul de la quantité adsorbée au temps t.	21
Équation 3 : Relation de Gibbs-Helmholtz.	23
Équation 4 : Calcul du coefficient de distribution.	23
Équation 5 : Equation d'Eyring.	23
Équation 6 : Relation de Vant'Hoff.	23
Équation 7 : Formules des modèles de cinétique (tab.15)	31
Équation 8 : Formules des modèles d'isothermes (tab.15)	31
Équation 9 : Formules des fonction d'erreurs (tab.16).	32
Équation 10 : Calcul de la vitesse initiale d'adsorption.	37
Équation 11 : Calcul du paramètre de séparation RL.	41
Équation 12 : Calcul de l'énergie moyenne d'adsorption E.	42

Listes des symboles

Symboles	Définitions	Dimensions
ΔS°	Variation de L'entropie	$J mol^{-1} K^{-1}$
ΔH°	Variation de L'enthalpie	$KJ mol^{-1}$
ΔG°	Variation de L'enthalpie libre de Gibbs	$KJ mol^{-1}$
$1/n$	Exposante de Freundlich	/
α	Coefficient d'Elovich	$mg g^{-1} min^{-1}$
β	Constante d'Elovich	$g mg^{-1}$
ε	Potentiel de Polanyi	/
A_T	Constante d'isotherme D'équilibre de Temkin	$l mg^{-1}$
K_T	Potentiel d'adsorption de Temkin	$l g^{-1}$)
B_T	Constante de Temkin relié à la chaleur d'adsorption	$J mol^{-1}$
C_0	Concentration initiale de l'adsorbat	$mg l^{-1}$
C_e	Concentration d'équilibre de l'adsorbat en solution	$mg l^{-1}$
E	Taux d'élimination	%
E'	Energie moyenne d'adsorption	$KJ mol^{-1}$
h	Vitesse initiale d'adsorption	$mg g^{-1} min^{-1}$
K	Constante de pouvoir fractionnel	$g mg^{-1} min^{-1}$
K_{1P}	Constante de la cinétique de pseudo-premier ordre	min^{-1}
K_{2P}	Constante de la cinétique de pseudo-second ordre	$g mg^{-1} min^{-1}$
K_d	Coefficient de distribution d'adsorption	$l g^{-1}$
K_{D-R}	Constante d'isotherme D-R liée à l'énergie d'adsorption	$mol^2 KJ^{-2}$
K_f	Constante d'équilibre de Freundlich	$l g^{-1}$
K_L	Constante d'équilibre de Langmuir	$l mg^{-1}$
K_i	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	$mg g^{-1} min^{-1/2}$
m_a	Masse de l'adsorbant	g
n	Mesure de la linéarité de l'adsorption	$g l^{-1}$
P_m	Le nombre de paramètre du modèle de régression	/
q_m	Capacité maximale d'adsorption	$mg g^{-1}$
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	$mg g^{-1}$
q_t	Quantité adsorbée à un temps t	$mg g^{-1}$
q_{mD-R}	Capacité de saturation d'isotherme	$mg g^{-1}$
$q_{e, calc}$	Capacité d'adsorption théorique	$mg g^{-1}$
$q_{e, meas}$	Capacité d'adsorption expérimentale	$mg g^{-1}$
R	Constante de gaz parfait	$J mol^{-1} K^{-1}$
R_L	Facteur de séparation à l'équilibre	$mol mg^{-1}$
X	Masse adsorbée à l'équilibre	mg

Listes des acronymes

ARE	Average Relative Error
Cr (III)	Chrome trivalent
Cr (VI)	Chrome hexavalent
CO ₂	Dioxyde de carbone
DR	Diffraction des Rayons
D-R	Dubinin-Radushkevich
ERRSQ	The Sum of the Squares of the errors
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littora
HYBRID	The Hybrid Fractional Error Function
MPSD	Marquardt's Percent Standard Deviation
pH	Potentiel Hydrogène
PM	Matière particulaire

Introduction

La pollution marine est un problème croissant dans le monde d'aujourd'hui. Notre océan est inondé de deux principaux types de pollution : les produits chimiques et les déchets, dont la plupart proviennent de sources terrestres et sont lavés ou projetés dans l'océan (Brown, 2019). Cette pollution entraîne des dommages à l'environnement, à la santé de tous les organismes et aux structures économiques du monde entier.

Les métaux lourds comme le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre, le chrome et le nickel sont toxiques et peuvent provoquer des troubles chroniques chez l'homme même en quantités extrêmement infimes (Barkat et al., 2009) de plus la croissance rapide de l'industrie et de la population a entraîné une dégradation de l'environnement.

Le chrome est l'un des nombreux éléments potentiellement toxiques émis par les teintures textiles, les tanneries, les centrales nucléaires et les industries de la fabrication de batteries et de la galvanoplastie. Bien qu'il existe des informations considérables sur le devenir, la toxicité et le rôle du chrome sur la santé humaine et l'agriculture, et des données modérément informatives sur ses effets sur l'eau douce, il existe encore très peu d'informations fiables sur ses effets sur la vie marine (Dhal et al., 2013).

Généralement, le chrome hexavalent est éliminé des eaux usées par diverses méthodes telles que la précipitation chimique, la réduction électrochimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'électrodialyse, l'extraction par solvant, l'évaporation, etc. (Ramos et al., 1994). Ces méthodes sont très coûteuses et ne sont pas abordables pour une grande échelle de traitement des eaux usées riches en chrome hexavalent.

Par conséquent, il existe actuellement un besoin de nouvelles méthodes novatrices et rentables pour l'élimination des substances toxiques.

L'adsorption est une technique puissante de purification et de séparation utilisée dans l'industrie, en particulier dans le traitement de l'eau et des eaux usées. Lors de la comparaison des matériaux sorbants, le coût est un facteur important à prendre en compte. Les techniques de biosorption, en revanche, peuvent représenter une nouvelle méthode moins coûteuse pour éliminer les métaux lourds toxiques des eaux usées industrielles, même dans des milieux dilués (Ramasubramaniam et al., 2012).

L'argile est une petite particule trouvée à la surface de la terre qui est principalement composée de silice, d'alumine, d'eau et de roche altérée. Elle a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son utilisation comme adsorbant efficace pour tracer les ions de métaux lourds trouvés dans une solution aqueuse pendant plus d'une décennie (Gafoor et al., 2021).

L'utilisation d'argiles comme adsorbant présente des avantages par rapport à de nombreux autres adsorbants commerciaux en termes de faible coût et de disponibilité abondante, de surface spécifique élevée, d'excellentes propriétés d'adsorption, de nature non toxique et de grand potentiel d'échange d'ions (Crini & Badot, 2010) et pour ces raisons, l'attention des scientifiques du monde

entier s'est concentrée sur l'utilisation de matériaux argileux naturels ou modifiés comme adsorbant pour le traitement de l'eau.

C'est ainsi qu'est née l'idée principale de cette étude, qui consiste à étudier l'adsorption d'une argile brute algérienne ainsi que les facteurs influençant la rétention d'un ion métallique "le chrome", qui présente des degrés variables de sévérité sur les différentes matrices qui composent les mers et les océans et qui, même en quantités infimes, peuvent être extrêmement toxiques.

Ce travail est constitué de trois parties :

- La première section est un aperçu bibliographique des argiles, des métaux lourds et de l'adsorption.
- La deuxième section porte sur les outils et les méthodes utilisés pour mener à bien l'expérience, les procédures expérimentales pour les essais en batch et leurs conditions de fonctionnement, ainsi que les techniques d'analyse appropriées.
- La troisième section est consacrée aux résultats de ce dernier, qui sont accompagnés d'interprétations et de discussions, ainsi qu'une comparaison de ces résultats avec une étude portée sur les algues.
- Enfin, une conclusion combinant les résultats pertinents de cette contribution avec une proposition pour quelques orientations future.

Etude Bibliographique

I.1 Argile

I.1.1 Définition

Il n'existe pas de définition unique du terme " argile ". Le mot " argile " englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas (Pinnavaia, 1983).

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silicoaluminates phylliteux. Il se compose de couches structurales tétraédriques et octaédriques, reliées par leurs sommets, en couches planes infinies (Velde, 1992). Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions ainsi que l'adsorption en surface (Velde, 2013) .

I.1.2 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

I.1.2.1 Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes (Velde, 2013)

- (1) En flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ième de la longueur ;
- (2) En lattes, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ième de la longueur ;
- (3) En aiguilles, deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande.

I.1.2.2 Capacité d'adsorption d'eau et de gonflement

Le degré d'hydratation varie en fonction de la famille des argiles. Les molécules d'eau peuvent être incorporées dans la structure de certains minéraux argileux. L'eau déforme l'échelle de la couche, la faisant gonfler. Les argiles gonflantes sont le nom de ces types d'argiles (Velde, 2013).

Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. À pression atmosphérique, l'incorporation d'eau est réversible et est influencée par la température et la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95% (Velde, 2013).

I.1.2.3 Possibilités d'échanges ioniques

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (Schroeder, 2002). Il existe deux types de charge :

- (1) Une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans T, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans O), de signe négatif ;
- (2) Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe + ou -

I.1.3 Distribution des argiles en milieu océanique

Divers auteurs ont recueilli des informations sur la distribution des minéraux argileux dans les océans. (Biscaye, 1965 ; Griffin et al., 1968, Rateev et al., 1968). Ces données ont été compilées et synthétisées par Window (1976).

Les sédiments de surface de vastes bassins océaniques sont moyennés (Tab. 1). Elles constituent une référence à large échelle même s'il existe de nombreuses imprécisions locales.

Tableau 1 : Composition minéralogique moyenne des sédiments de surface dans différents bassins océaniques (Chamley, 1989).

	Chlorite	Illite	Smectite	Kaolinite
Atlantique Nord	10	55	16	19
Golfe du Mexique	18	25	45	12
Mer des Caraïbes	11	36	28	25
Atlantique Sud	11	47	26	16
Pacifique Nord	18	40	34	8
Pacifique Sud	13	26	53	8
Océan Indien	10	29	46	15
Golfe du Bengale	14	29	45	18
Mer d'Arabie	18	45	28	9

I.1.4 Domaines d'études des argiles

Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines (Fig. 1).

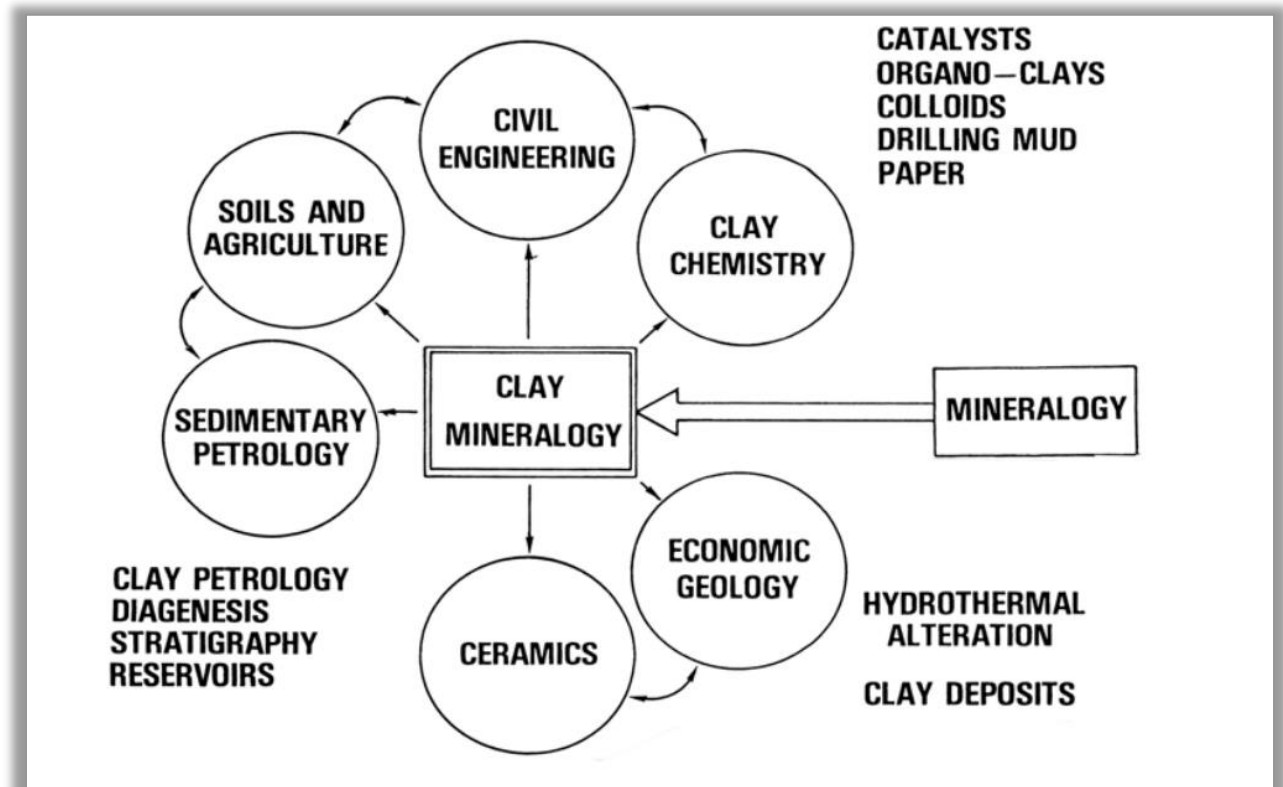


Figure 1 : Domaines d'études (Eslinger & Peaver, 1988).

I.1.5 Rôle des argiles dans la rétention des éléments traces

Les éléments traces des eaux naturelles et des sols sont rapidement capturés par les colloïdes en phase particulaire. L'efficacité du procédé est déterminée par des propriétés et la concentration du réactif, ainsi que par des facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes (Parker & Rea, 1998). Les argiles jouent un rôle important en raison de leurs propriétés d'adsorption et d'absorption, ainsi que de leur capacité à former des complexes organo-minéraux (argile-oxyde-humus).

L'adsorption regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser.

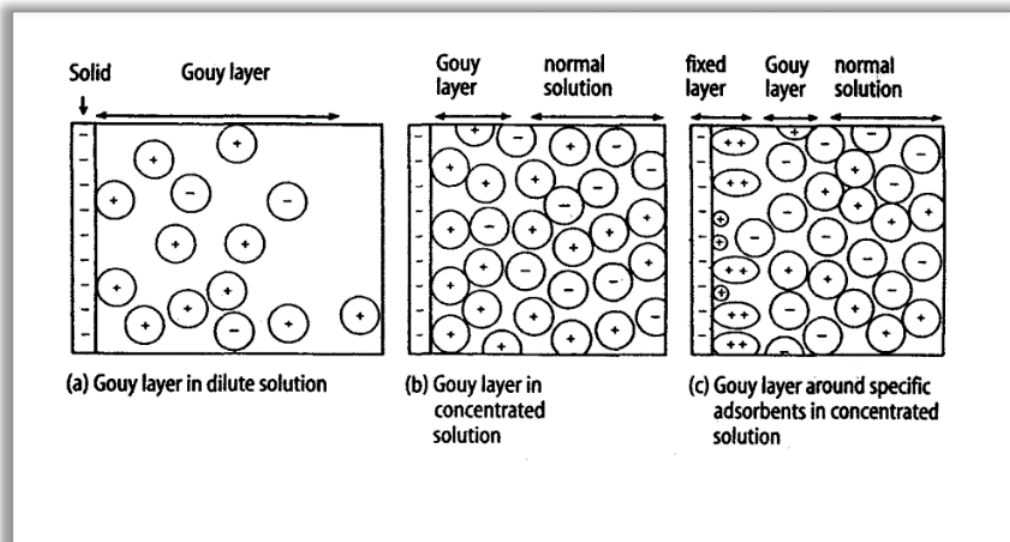


Figure 2 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption (Parker & Rea, 1998).

La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou couche de Gouy. Les ions de la couche diffuse sont adsorbés mais peuvent être échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change.

Les éléments traces vont donc être transportés avec les colloïdes par l'eau ou le vent, sédimenter ou former des agrégats par floculation. La désorption est souvent lente et incomplète. La sorption se produit au niveau des surfaces des argiles par liaisons ioniques (Carretero, 2002).

I.2 Métaux lourds

Les « métaux lourds » sont des éléments naturels caractérisés par leur masse atomique assez élevée et leur densité élevée. Bien qu'ils soient généralement présents à de faibles concentrations, ils peuvent être trouvés dans la croûte de notre planète. Ces métaux sont typiquement décrits comme ayant une densité d'au moins 5 g cm^3 pour les distinguer des autres métaux «légers».

Les métaux lourds étaient littéralement envoyés par le ciel résultant d'impacts d'astéroïdes. Ils se trouvent généralement en faibles concentrations dans la croûte terrestre. On les trouve principalement liés chimiquement dans les roches carbonatées, sulfatées, oxydées, de roche de silicates ou aussi dans leur forme métallique élémentaire (Lakherwal, 2014).

Leur lessivage et leur atténuation dans le sol, les rivières et les eaux souterraines ont été causés par les intempéries et l'érosion. Ils ont coulé dans le noyau de la Terre il y a environ 4 à 5 milliards d'années, lorsque le manteau terrestre était encore fondu et formait le noyau de la Terre, qui se compose maintenant principalement de métaux lourds (Duffus, 2001).

I.2.1 Sources des métaux lourds

Les différentes sources de métaux lourds dans la nature sont illustrées dans la figure suivante :

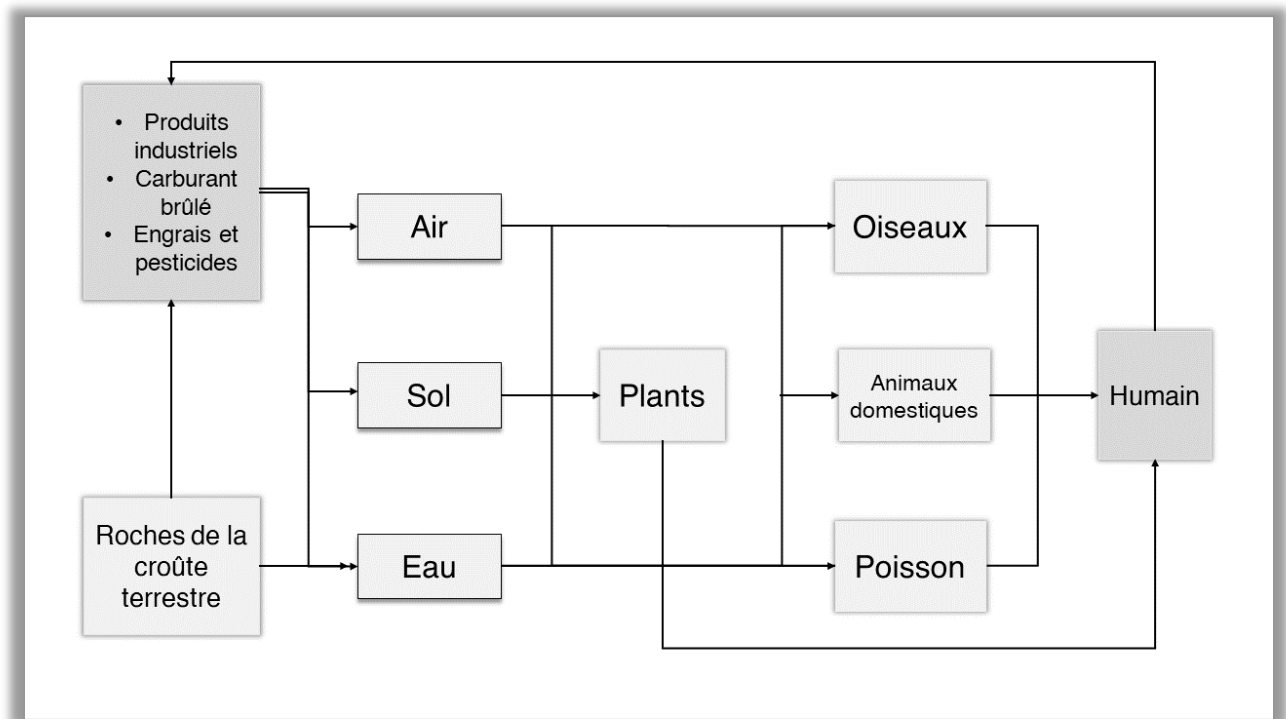


Figure 3 : Sources de métaux lourds et leur cycle dans l'environnement (Brady, 1994).

I.2.2 Métaux lourds et biosphère

Il est important de noter que les métaux lourds contiennent des oligo-éléments qui sont essentiels à de nombreux processus biologiques ; on les trouve principalement dans la quatrième colonne du tableau périodique des éléments.

Le fer joue un rôle majeur dans notre système respiratoire en tant qu'atome central, affine à l'oxygène, de l'hème pigmentaire sanguin. Le cuivre joue un rôle similaire dans le transport des électrons et de l'oxygène, notamment en tant qu'atome central de l'hémocyanine chez les mollusques et les arthropodes (Redfield et al., 1928).

Pour donner une impression sur les quantités de métaux lourds présents dans le corps humain, environ 0,01% de notre masse provient de la présence de métaux lourds, avec du fer (environ 5 g chez une personne pesant 70 kg), du zinc (2 g), le plomb et le cuivre (0,1–0,2 g chacun) étant les quatre principaux métaux lourds de notre corps ; le reste, du point de vue de la masse, peut être considérés comme négligeables (Iyengar, 1998).

Nous constatons actuellement une augmentation des préoccupations mondiales concernant leurs effets négatifs potentiels sur la santé et leurs impacts à long terme sur les biosystèmes (Tchounwou et al., 2012). Certains métaux lourds ont été identifiés comme cancérigènes, mutagènes, tératogènes et allergènes, ou sont soupçonnés de l'être. D'autres, en particulier dans le cas des enfants, provoquent des changements neurologiques et comportementaux.

I.2.3 Contamination de l'environnement par les métaux lourds

Un environnement peut être pollué ou contaminé. Cependant, les contaminants peuvent être des polluants et avoir un impact néfaste sur l'environnement (Wong, 2013). Il existe différents types de polluants, à savoir inorganiques, organiques et biologiques.

I.2.3.1 Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques sont généralement des substances d'origine minérale, avec des métaux et des sels. Ils pénètrent dans l'atmosphère à partir de divers endroits, y compris les déchets industriels, agricoles et ménagers (Förstner et al., 1995).

I.2.3.2 Polluants organiques

Les polluants biodégradables sont appelés déchets organiques. Ces sources de pollution se trouvent naturellement et sont causés par l'environnement (El-Shahawi et al., 2010).

I.2.3.3 Polluants biologiques

Les polluants biologiques sont ceux qui résultent de l'activité humaine et de leurs impacts sur la nature des écosystèmes aquatiques et terrestres (Elliott, 2003).

I.2.4 Impacts des métaux lourds sur l'environnement

La présence de métaux lourds dans l'environnement a diverses conséquences négatives. Ces impacts ont un effet sur toutes les sphères du globe, y compris l'hydrosphère, la lithosphère, la biosphère et l'atmosphère (García-Niño, 2014).

I.2.4.1 Les métaux lourds dans les roches et le sol

Les métaux lourds dans les sols sont un problème majeur car ils s'accumulent dans les chaînes alimentaires, empoisonnant l'environnement entier (Athar & Vohora, 1995).

I.2.4.2 Les métaux lourds dans l'eau et les eaux souterraines

Les métaux lourds peuvent être présents en quantités infimes dans les sources d'eau et être toujours extrêmement dangereux, posant des risques sanitaires importants pour l'être humain et d'autres écosystèmes (Musilova et al., 2016).

I.2.4.3 Les métaux lourds dans l'atmosphère

Les particules fines, telles que les PM_{2,5}, émises par des processus naturels et anthropiques, ont récemment fait de la pollution atmosphérique un problème environnemental majeur (Soleimani et al., 2018).

I.2.5 Détermination des métaux lourds

La quantification des métaux lourds repose traditionnellement sur des techniques bien établies, tel que les méthodes chimiques humides (gravimétrique, titrimétrique, colorimétrique, etc.), spectrométrie couplée plasma / émission atomique (ICP/AES), plasma à couplage inductif avec détection par spectrométrie de masse (ICP/MS), ou Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) (Butcher, 2010; Saar & Weber, 1980). De plus, diverses électrodes sélectives aux ions sont fréquemment utilisées pour la détermination des métaux lourds (Saar & Weber, 1980; Wang, 2005).

Actuellement, de nouveaux systèmes sensoriels optiques, chimiques et biologiques (Hossain & Brennan, 2011; Zhylyak et al., 1995) robustes, sensibles, sélectifs, économiques et rapides sont actuellement en cours de développement. Ces progrès en chimie analytique sont actuellement inextricablement liés à la nanotechnologie (Aragay & Merkoçi, 2012).

I.2.6 Techniques de remédiation

Il existe actuellement un certain nombre de techniques pour l'assainissement des milieux solides et liquides tels que l'eau, les eaux usées agricoles, les sols et les sédiments. Pour avoir une vue d'ensemble des divers développements, il est utile de les regrouper en trois catégories principales.

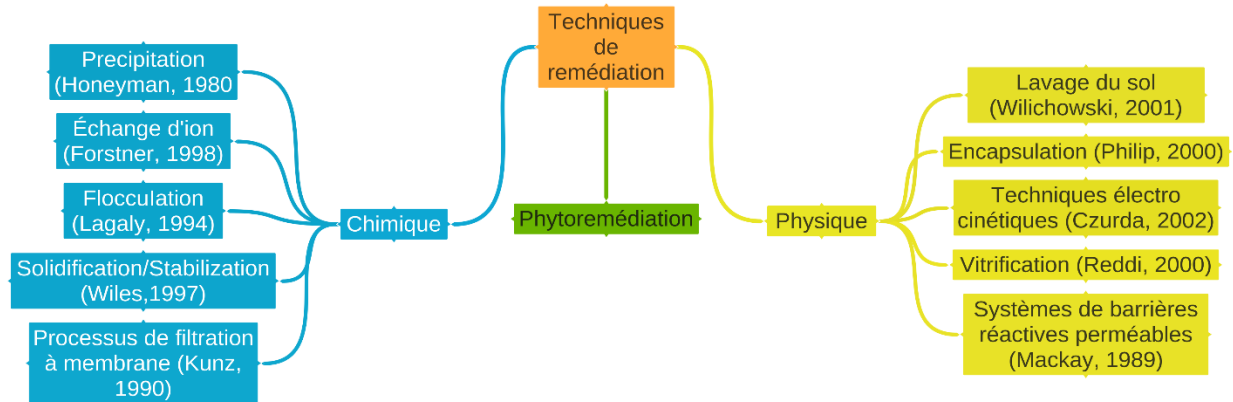


Figure 4 : Les techniques de remédiation.

I.2.7 Exténuation des métaux lourds

Pour atténuer les effets nocifs des métaux lourds, les stratégies d'assainissement sont améliorées en réponse à la demande croissante du public de réduire les risques environnementaux existants et de laisser aux générations futures un avenir digne d'être vécu (Fu & Wang, 2011).

Les approches modernes de dépollution des métaux lourds impliquent l'utilisation de l'adsorption sur de nouveaux adsorbants comme la kaolinite et la montmorillonite (Barakat, 2011; Premkumar et al., 2018).

La phytoremédiation est une nouvelle technique en cours de développement pour remédier aux limites des approches évoquées. Pendant la phytoremédiation, les plantes agissent en synergie avec divers microbes du sol, qui convertissent les métaux lourds sous une forme biodisponible pour les plantes, diminuant les concentrations de contaminants dans les environnements affectés (Ali et al., 2013). La phytoremédiation, qui utilise des plantes aquatiques, peut également être utilisée pour traiter les sources d'eau contaminées. Diverses espèces ont réussi à absorber les métaux lourds tels que le chrome (Sarwar et al., 2017).

Parmi ces métaux lourds se trouve le chrome, qui sera notre prochain point focal.

I.3 Chrome

I.3.1 Découverte et historique

Nicolas-Louis Vauquelin a découvert le chrome en 1797 dans le plomb rouge Pb_3O_4 de Sibérie ; il a isolé le nouveau métal en réduisant le CrC_3 avec du charbon de bois à haute température.

La méthode commerciale de production de chromates a été créée quelques années après la découverte du chrome. Andreas Kurtz, un étudiant de Vauquelin, a commencé à fabriquer des produits chimiques à base de chrome à Londres en 1816.

Le chrome est le métal trace le plus récemment identifié étant biologiquement important. Mertz et Schwarz ont obtenu la première preuve définitive démontrant la fonction métabolique du chrome dans une série d'études (Mertz & Roginski, 1969), dont la première étant apparue en 1955.

I.3.2 Occurrence et distribution

La distribution du chrome dans diverses substances (selon Bowen) est indiquée dans le tableau suivant.

Tableau 2 : La distribution du chrome dans diverses substances selon Bowen (M. Bowen, 1966).

Forme	Cr (ppm) ^a
Roche magmatique	100
Argiles	90
Grès	35
Charbon	60
Eau douce	0.0001-0.08 (median, 0.00018)
Eau de mer	0.00005
Plantes marines	1
Animaux marins	0.2-1
Plasma	0.24

I.3.3 Production et utilisation industrielle

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent (Trifi, 2012).

Le chrome et ses composés sont fabriqués à partir de chromite, qui est également un matériau réfractaire (Bacon, 1964).

Le chrome métallique est fabriqué commercialement en réduisant le Cr_2C_3 avec de l'aluminium, du silicium ou du carbone (Dhal et al., 2013). Cet alliage est largement utilisé dans la production d'aciers alliés et est galvanisé sur d'autres surfaces pour la décoration ou pour fournir des surfaces extrêmement dures et résistantes à l'usure (comme les paliers).

Les deux fonctions les plus importantes du chrome dans les aciers sont d'améliorer les propriétés mécaniques (en particulier la dureté) et d'augmenter la résistance à la corrosion (Dhal et al., 2013).

Les aciers à faible teneur en chrome (<3% Cr), produits dans toutes les formes structurelles telles que les barres, tubes, plaques, etc., sont largement utilisés comme matériaux d'ingénierie. Les outils les plus riches en chrome se distinguent par leur résistance à l'usure (Bacon, 1964).

Le tableau suivant montre quelques utilisations des produits chimiques à base de chrome.

Tableau 3 : Différentes utilisations du chrome.

Forme	Usages
Cr(O)	Production d'acier inoxydable Production d'alliages Fabrication de métaux et d'alliages
Cr (III)	Fabrication de métaux et d'alliages Revêtement de briques Chromage Tannage du cuir Textiles
Cr (VI)	Chromage Tannage du cuir Textiles Encre en poudre pour photocopieur

I.3.4 Sources de contamination par le chrome

Le chrome d'origine naturelle et anthropique peut se trouver dans divers milieux environnementaux, notamment les eaux de surface et souterraines, l'eau de mer, le sol et les sédiments (James, 1996).

I.3.4.1 Source naturelle du chrome

Dans les roches et sols

Le chrome élémentaire est un métal solide à température ambiante. Cependant, il est rarement trouvé dans l'environnement sous forme de métal libre. La chromite se trouve dans les roches magmatiques, ainsi que dans les roches sédimentaires et métamorphiques à de faibles concentrations (Smith, 1982).

Dans les eaux de surface et les eaux souterraines

Le Cr (III) est la forme naturelle la plus courante dans les systèmes d'eau naturels. Dans des conditions fortement oxydantes, le chrome peut se présenter sous forme de Cr (VI) et persister sous forme anionique polyatomique (CrO_4^{2-}). Les chromates naturels sont extrêmement rares (Rai et al., 1987).

Dans l'atmosphère

Les sables transportés par le vent, l'activité volcanique, les incendies de forêt, la poussière météorique et les particules de sel marin sont des sources naturelles de chrome dans l'atmosphère, bien que seuls les sables transportés par le vent et l'activité volcanique soient significatifs en matière de chrome (Nriagu, 1980).

I.3.4.2 Source anthropique du chrome

Dans le sol

Dans certaines conditions, le sol peut être pollué par le chrome et d'autres métaux (Alloway, 2012) par :

- Infiltration directe de lixiviat provenant de la mise en décharge des déchets solides, des égouts ou des boues d'épuration ;
- Lixiviat provenant des déchets miniers ;
- Infiltration des lagunes industrielles ;
- Déversements et fuites provenant d'installations industrielles de traitement des métaux ou de préservation du bois, et d'autres opérations industrielles.

Dans l'eau

Dans l'environnement souterrain, un changement du pH ou de l'état d'oxydation peut se produire en raison des énergies d'activation extrêmement importantes associées à de nombreuses réactions redox (McLean, 1992).

Dans des conditions réductrices, le chrome existe sous forme de Cr (III) relativement immobile et de Cr (VI) extrêmement mobile et toxique dans des conditions oxydantes. En conséquence, la manipulation redox est la méthode préférée pour immobiliser le chrome (McLean, 1992).

Dans l'atmosphère

La majorité du Cr émis dans l'atmosphère est sous forme de particules en suspension provenant des industries de transformation métallurgique et chimique, ainsi que de la combustion du gaz naturel, du pétrole et du charbon (Nriagu & Pacyna, 1988).

Les autres sources de pollution au chrome dans l'atmosphère comprennent divers produits de consommation, les déchets industriels, tels que les usines de production de ciment et les émissions de gaz d'échappement des convertisseurs catalytiques (Nriagu & Pacyna, 1988).

I.3.5 Discussion des effets sur la santé par voie d'exposition

Chez l'homme et l'animal, le chrome est un nutriment essentiel qui joue un rôle dans le métabolisme du glucose, des lipides et des protéines en potentialisant l'action de l'insuline (Anderson, 1981). Bien qu'il ait été confirmé que le chrome est un nutriment important, des niveaux élevés d'exposition par inhalation, ingestion ou contact cutané peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

I.3.5.1 Exposition par inhalation

Mort

Aucune mort n'a été signalé à la suite d'une inhalation aiguë de chrome ou de composés du chrome. Un risque accru de décès par maladie respiratoire non cancéreuse a été signalé dans les études rétrospectives sur la mortalité des travailleurs d'une usine de chromage et de production de chromate (Davies et al., 1991).

Effets immunologiques

Des réactions aiguës ont été observées chez des individus sensibles au chrome qui ont été exposés au chrome par inhalation, comme l'ont signalé plusieurs individus. L'exposition a entraîné une diminution du volume expiratoire forcé, un érythème facial, un prurit nasopharyngé, une obstruction nasale, une toux et une sibilance (Olaguibel & Basomba, 1989).

Cancer

L'exposition persistante aux composés du chrome a été associée à un risque accru de cancers du système respiratoire, en particulier les cancers bronchogènes et nasaux. Parmi les industries

étudiées dans la mortalité rétrospective, la production de chromate, la production de pigment de chromate, le chromage, le soudage de l'acier inoxydable, et le tannage du cuir (Machle & Gregorius, 1948).

1.3.5.2 Exposition orale

Mort

Des cas d'ingestion de chrome, involontaire ou délibérée, entraînant la mort ont été signalés dans le passé et continuent d'être signalés dans la littérature plus récente. Dans de nombreux cas, la quantité de chrome ingérée était inconnue, mais les rapports de cas fournissent des informations sur les séquelles menant au décès (Ellis et al., 1982).

Effets immunologiques

La seule preuve disponible sur les symptômes neurologiques chez l'homme après une exposition orale au chrome (VI) est un rapport d'autopsie d'une hypertrophie du cerveau et d'un œdème cérébral chez un garçon de 14 ans décédé après avoir ingéré 7,5 mg de chrome (VI) /kg sous forme de dichromate de potassium (Kaufman et al., 1970).

Cancer

Une étude rétrospective de mortalité menée sur une population résidant dans une zone polluée près d'une usine d'alliage qui fondait du chrome en Chine a révélé une augmentation de l'incidence du cancer du poumon et de l'estomac (Zhang & Li, 1987).

1.3.5.3 Exposition cutanée

Mort

Un homme de 49 ans atteint d'un carcinome inopérable du visage a été traité avec des cristaux d'acide chromique. Une néphrite sévère est survenue après le traitement avec les composés du chrome (VI). Le décès est survenu 4 semaines après l'exposition (Major, 1922).

Effets immunologiques

En plus des effets irritants et ulcérant, le contact cutané direct avec des composés du chrome provoque une réaction allergique, qui se manifeste par un eczéma ou une dermatite chez les personnes sensibles. De nombreuses études ont été menées pour déterminer la cause de la dermatite chez les patients et les travailleurs de diverses professions et industries, et il a été déterminé que les composés du chrome sont les agents sensibilisants (Eun & Marks, 1990).

Cancer

Il n'y a aucun rapport sur le cancer chez l'homme ou l'animal suite à une exposition cutanée à des composés du chrome.

I.3.6 Le chrome dans le milieu aquatique

Les concentrations de chrome supérieures au seuil peuvent être dangereuses pour la santé des espèces aquatiques et humaines. La contamination des écosystèmes par la pollution au chrome peut endommager les organismes marins au niveau cellulaire et éventuellement affecter l'équilibre écologique (Wang & Shi, 2001).

L'organisme aquatique reçoit le chrome par trois voies : la surface du corps, les branchies et la nourriture (Crist et al., 1988). Dans le milieu aquatique, les micro-organismes accumulent le chrome et par conséquent, les petits poissons s'enrichissent des substances accumulées. Certains de ces organismes, comme les poissons, sont consommés par l'être humain et ont le potentiel de provoquer de graves maladies telles que Itai-Itai (Matsuo, 2003).

I.4 Adsorption

L'écosystème marin est l'un des principales zones où les toxines sont constamment présentes (Klaassen, 2013). Au fil du temps, l'assainissement naturel n'a pas été suffisant pour maintenir le niveau de contaminants en dessous des limites de sécurité.

La nécessité de faire face aux effets néfastes des métaux et des contaminants inorganiques a ouvert la voie au développement de méthodes de traitement de ces polluants (Fu & Wang, 2011).

En tant que processus de remédiation, l'adsorption est largement appliquée dans l'économie et dans notre vie quotidienne (Tien C, 2018).

Elle est 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 (Sun & Meunier, 2003).

I.4.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel un changement de concentration de l'adsorbat se produit par rapport aux phases environnantes, une accumulation ou une augmentation de concentration produite à l'interface entre des phases liquide-gaz, liquide-liquide et solide-gaz ; et le cas de notre étude est celui de l'interface solide-liquide (Dąbrowski, 2001; Summers et al., 2011; Swenson & Stadie, 2019).

I.4.2 Types d'adsorption

La nature de liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement (Mechrafi, 2002).

Tableau 4 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Van Der Waals (Physique)	Chimique
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol	10 Kcal/mol
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouches uniquement

I.4.3 Mécanisme d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface (de FLORA, 1989). Ce mécanisme se déroule en quatre étapes :

- **Diffusion externe** : de la phase liquide externe vers celle liée à la particule solide (par diffusion et convection) ;
- **Diffusion interne** : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f) ;
- **Transfert intra-granulaire** : la diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration (caractérisé par le coefficient de diffusion DS) ;
- **L'adsorption** : réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4.4 Paramètres affectant l'adsorption

I.4.4.1 Équilibre d'adsorption

La relation d'équilibre entre la solution et la phase adsorbée, ainsi que les données d'équilibre du système adsorbant-adsorbat spécifiques fournissent la limite des performances des opérations d'adsorption (Tien, 2018).

I.4.4.2 Caractéristiques de l'adsorbant

- **Taille de l'adsorbant** : C'est une variable importante car le taux d'absorption de l'adsorbat dépend souvent de la taille de l'adsorbant ;
- **Densité de l'adsorbant** : C'est un facteur pour déterminer la hauteur de la colonne dans la conception des fixed-beds system ;
- **Porosité de l'adsorbant** : Il donne la valeur de la fraction de l'espace vide d'un granule adsorbant ;
- **Taille et distribution des pores** : Il fournit une description macroscopique de la structure interne des substances poreuses ;
- **Aire spécifique** : Il est fondamental pour la capacité d'adsorption d'un adsorbant.

I.4.5 Application de l'adsorption

Avec la disponibilité croissante de différents types d'adsorbants de nos jours et les intérêts plus récents dans la biotechnologie et la technologie verte, les applications d'adsorption se sont développées de manière significative dans de nombreux domaines. Ce qui suit est une liste partielle des applications d'adsorption. (Brenner, 2013).

Pour l'adsorption en phase liquide :

- Décoloration, séchage ou dégommage des produits pétroliers.
- Traitement avancé des eaux usées (domestiques et industrielles).
- Décoloration du sirop de sucre brut et des huiles végétales.
- Récupération et concentration de protéines, de produits pharmaceutiques et de bio-composés à partir de suspensions diluer.

Pour l'adsorption en phase gazeuse :

- Déshydratation des gas.
- Élimination des agents toxiques et des odeurs.
- Séparation d'air.
- Captage du CO₂ pour lutter contre le changement climatique.

I.4.6 Etudes cinétiques d'isothermes et thermodynamiques

I.4.6.1 Etude cinétique

La détermination des paramètres cinétique doit être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Pour étudier la cinétique, on détermine la capacité de fixation en fonction du temps (GHERBI, 2008).

Les relations 1 et 2 reflètent la quantité adsorbée q_t au temps t et le taux d'élimination E , respectivement.

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m_a} \quad (1)$$

$$E(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (2)$$

- q_t : quantité adsorbée à un temps t (mg/g) ;
- V : volume de la solution (l) ;
- m_a : Masse d'adsorbant (g) ;
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;
- C_t : concentration de l'adsorbat à un temps t (mg/l).

I.4.6.2 Étude d'isotherme

Un isotherme d'adsorption est une méthode quantitative pour caractériser l'équilibre de l'adsorbat entre les phases aqueuse et solide à température ambiante constante. Il s'agit d'une relation non cinétique (Tong et al., 2019).

$$q_e = f(C_e)$$

Pour ce qui est de la classification des isothermes d'adsorption la littérature recense deux types :

- Classification de Brunauer et al., 1940 : Développée principalement pour les gaz et qui s'est avérée efficace pour les systèmes d'adsorption liquide-solide.
- Classification de Giles et al., 1974 pour les solutions à faibles concentrations.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé : la forme de l'isotherme, l'existence des paliers sur les isothermes, le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) et l'orientation des molécules adsorbées.

Les isothermes de la classe « S » ou isothermes sigmoïdes sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît.

Les isothermes de la classe « L » montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbé et l'adsorbant.

Les isothermes de la classe « H », ou isothermes à Haute affinité, se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique, soit lors de fortes interactions adsorbé-adsorbant.

Les isothermes de la classe « C » tiennent leur nomination de la partition constante de l'adsorbé sur l'adsorbant.

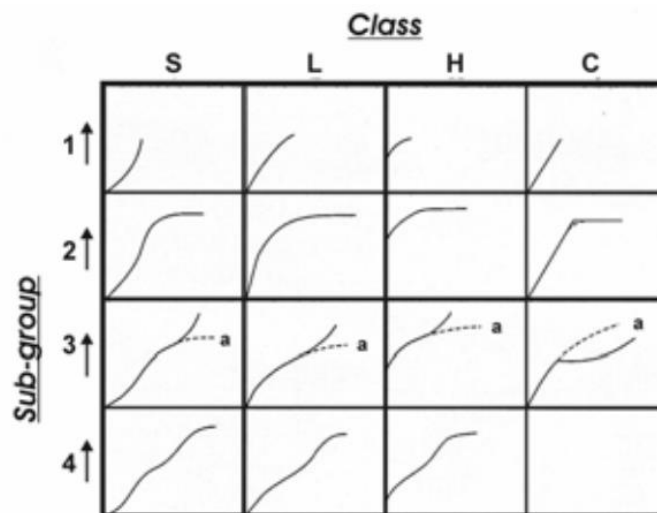


Figure 5 : La classification originale de Giles des isothermes d'adsorption à partir de solutions de solutés.

I.4.6.3 Étude thermodynamique

L'adsorption est un processus dépendant de la température. Le changement de température a conduit à un changement de diffusion de l'adsorbat, dû à la baisse de la viscosité de la solution, qui modifie l'état d'équilibre du processus d'adsorption (Ray et al., 2020). Les paramètres thermodynamiques fournissent des informations sur la nature de l'adsorption telle que la nature endothermique ou exothermique sur la base du changement d'enthalpie standard. Il est donc nécessaire d'estimer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption (Nouri et al., 2007).

La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta_G = \Delta_H - T \cdot \Delta_S \quad (3)$$

- Δ_H : variation d'enthalpie (KJ/mol) ;
- Δ_S : variation d'entropie (J.mol⁻¹. K⁻¹).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des équations :

$$\Delta_G = -RT \cdot \ln(K_d) \quad (4)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta_S}{R} - \frac{\Delta_H}{RT} \quad (5)$$

$$K_d = q_e / C_e \quad (6)$$

- K_d : Constante de distribution de sorption ;
- R : Constante de gaz parfaits (8,31447 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;
- T : Température en Kelvin ;
- q_e : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g) ;
- C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l).

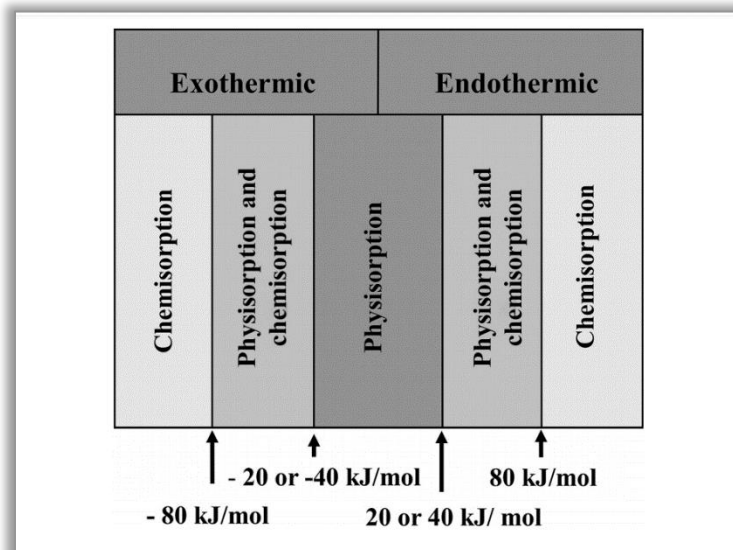


Figure 6 : Valeurs d'enthalpie comme indicateur de l'adsorption chimique ou physique (Gusain, 2021).

Matériel et méthodes

I. Matériels

I.1 Verreries

Notre étude a nécessité la verrerie suivante :

Tableau 5 : Verrerie utilisée au laboratoire.

Matériels	Contenance	Erreur	Fabriquant
Béchers	50	---	SILAX
	100	---	SILAX
	250	---	RIVIERA
	500	---	RIVIERA
	1000	---	RIVIERA
Fioles	50	$\pm 0,12$	DURAN
	250	± 0.30	DURAN
	500	$\pm 0,4$	RIVIERA
	1000	$\pm 0,6$	DURAN
Eprouvettes	50	± 0.5	DURAN
	100	± 1	RIVIERA
	250	± 2	DURAN
Erlenmeyers	100	---	SIMAX
Pipettes	1	± 0.01	QUALICOLOR
	2	± 0.02	QUALICOLOR
	5	± 0.05	QUALICOLOR
	10	± 0.1	QUALICOLOR
	25	± 0.2	Joan LAB
Cristallisoirs	300	---	RIVIERA

Autres matériels utilisés :



Figure 7 : Autres matériels utilisés au laboratoire.

I.2 Solutions et produits utilisés

Tableau 6 : Produits utilisés au laboratoire.

Formules	Dénomination	Fabriquant	Pureté	M (g/mol)
$K_2Cr_2O_7$	Dichromate de potassium	Riedel-de Haën	99%	294.185
$NaOH$	Hydroxyde de sodium	MERCK	98%	39,997
HCl	Acide chlorhydrique	Sigma-Aldrich	37%	36,458
$PH=7,01$	Solution étalon	HANNA instruments	$\pm 0,01$ (25°C)	—
$PH= 4,01$	Solution étalon	HANNA instruments	$\pm 0,01$ (25°C)	—

I.3 Appareillage

- Bain thermostaté (Memmert WNB 22) muni d'un agitateur mécanique MEMMERT type WNB22 ;
- Spectrophotomètre UV-vis ;
- Balance électronique de précision à quatre chiffres de marque KERN (EW 220-3nm) ;
- Agitateur magnétique (STUART CB162) ;
- pH mètre de marque HANNA instrument ;
- Centrifugeuse de marque (SYGMA 2-16) ;
- Etuve Memmert 600 D 06062.

II. Méthodes

II.1 Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

II.1.1 Préparation de la solution métallique

Une masse de dichromate de potassium a été dissoute dans 1 L d'eau distillée pour préparer une solution mère de 1 g / L de chrome hexavalent. La solution mère préparée a été diluée pour obtenir la concentration initiale requise de Cr (VI) pour d'autres expériences.

0,1 M de HCl et 0.3 M de NaOH ont été utilisés pour ajuster le pH des solutions.

II.1.2 Mode opératoire des essais en BATCH

Les essais en batch est l'une des approches les plus couramment utilisées pour étudier l'adsorption en raison de sa flexibilité, de sa facilité d'utilisation et de sa rapidité d'exécution sans nécessiter un investissement important mais elles ne sont pas utiles pour traiter une quantité volumineuse d'eaux usées (Tien, 2018) ou à l'échelle industrielle (Ray et al., 2020).

Le processus d'adsorption par BATCH dans la plupart des études est effectué dans un Erlenmeyer. L'agitation est effectuée dans un agitateur à bain-marie à température contrôlée ou un agitateur orbital.

Dans ce procédé, une quantité fixe de l'adsorbant (phase solide) et de l'adsorbat (phase liquide) est agitée dans un récipient fermé. Durant notre expérience d'adsorption en batch une description détaillée du processus est donnée ci-dessous.

Tout d'abord, une quantité déterminée d'adsorbant (argile) est pesée. La température de la solution d'adsorbat et du bain-thermostaté doit être la même pour minimiser tout échange d'énergie dû à la différence de température. La solution fille d'adsorbat mise en place à la température requise est versée dans l'erlenmeyer ensuite l'adsorbant pesée et introduit. Les erlenmeyers ont été fermés avec du parafilm afin d'éviter toute contamination externe et /ou perte par évaporation sous l'effet de la température et l'agitation. La solution est ensuite agitée (164coups/min) pendant le temps requis ou jusqu'à ce que le temps d'équilibre soit atteint. L'adsorbant est ensuite séparé de la solution aqueuse par centrifugation. La quantification du Cr (VI) à partir des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 540 nm.

Toutes les analyses ont été effectuées au laboratoire de l'ENSSMAL.

II.1.3 Suivi de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

Dans cette étape, tous les paramètres sauf le temps de contact, y compris la température (20 °C), la dose d'adsorbant (0,5 g), le pH (5), la concentration initiale de chrome (50 mg /L) et la vitesse d'agitation (164 coups / min), ont été maintenus constants.

II.1.4 Isothermes d'adsorption

Des études d'isothermes d'adsorption ont été menées pour estimer la capacité d'adsorption ultime et étudier le mécanisme d'adsorption du chrome sur l'argile.

Dans cette étape, la dose d'adsorbant (0,5 g) et le pH (5) ont été maintenus constants avec variation de la concentration initiale de chrome et de la température.

II.2 Paramètres affectant le processus d'adsorption

II.2.1 Effet de la quantité de l'adsorbant

Afin d'illustrer l'importance que peut avoir la quantité de masse utilisée sur l'adsorption métallique le rapport liquide / solide a été varié.

Les expériences de cette étape ont été réalisées sous des conditions constantes de température (20 °C), concentration initiale de chrome (50 mg /L), vitesse d'agitation (164 coups /min) et temps de contact (240 min) tout en faisant varier la dose d'adsorbant.

II.2.2 Effet de la charge initiale en ion métallique

La concentration initiale est l'un des facteurs importants influençant les performances d'adsorption.

Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale de chrome variable et une température (20 °C), dose d'adsorbant (0.5 g), pH (5), temps de contact (240 min) constant.

II.2.3 Effet du pH initial

Le pH de la solution aqueuse est clairement un paramètre important qui contrôle le processus d'adsorption.

Les expériences de cette étape ont été réalisées sous des conditions constantes de température (20 °C), dose d'adsorbant (0,5 g), concentration initiale de chrome (50 mg /L), vitesse d'agitation (164 coups /min) et temps de contact (240 min) tout en faisant varier le pH de la solution.

II.2.4 Effet de la température

Une étude de la dépendance à la température des réactions d'adsorption donne des connaissances précieuses sur les changements d'enthalpie et d'entropie pendant l'adsorption.

Dans cette étape, tous les paramètres sauf la température, y compris le temps de contact (240 min), la dose d'adsorbant (0,5 g), le pH (5), la concentration initiale de chrome (50 mg /L) et la vitesse d'agitation (164 coups / min), ont été maintenus constants.

II.3 Méthode de quantification de l'adsorption

II.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Il existe de nombreuses références disponibles concernant la cinétique d'adsorption, et plusieurs modèles mathématiques ont été développés. Ces modèles ont été proposés pour décrire les données

d'adsorption, qui peuvent généralement être classées comme modèles de réaction d'adsorption et modèles de diffusion d'adsorption.

Les deux modèles sont appliqués pour décrire le processus de la cinétique d'adsorption. Cependant, ils sont de nature très différente.

Les modèles de diffusion par adsorption sont toujours construits sur la base de trois étapes consécutives (Lazaridis & Asouhidou, 2003) :

- (1) Diffusion à travers le film liquide entourant les particules d'adsorbant ;
- (2) Diffusion dans le liquide contenu dans les pores et /ou le long des parois poreuses ;
- (3) Adsorption et désorption entre l'adsorbat et les sites actifs.

Cependant, les modèles de réaction d'adsorption issus de la cinétique de réaction chimique sont basés sur l'ensemble du processus d'adsorption sans tenir compte des étapes mentionnées ci-dessus (Qiu, 2009).

II.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Au fil des années, une grande variété de modèles d'équilibre d'isothermes (Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Sips, Flory–Huggins and Radke–Prausnitz isotherm) ont été formulés en termes de trois approches fondamentales (Malek & Farooq, 1996).

La considération cinétique est la première approche à se référer. Par la présente, l'équilibre d'adsorption est défini comme étant un état d'équilibre dynamique, les taux d'adsorption et de désorption étant égaux (Langmuir, 1916). Alors que la thermodynamique, étant à la base de la deuxième approche, peut fournir un cadre pour dériver de nombreuses formes de modèles d'isothermes d'adsorption (De Boer, 1968 ; Myers & Prausnitz, 1965). La théorie du potentiel, en tant que troisième approche, transmet généralement l'idée principale dans la génération de la courbe caractéristique (Dubinin, 1960).

Cependant, une tendance intéressante dans la modélisation d'isotherme est la dérivation dans plus d'une approche, orientant ainsi vers la différence dans l'interprétation physique des paramètres du modèle (Ruthven, 1984).

Chaque modèle d'isotherme a sa propre hypothèse :

- L'isotherme de Langmuir est basée sur l'hypothèse qu'un seul site est disponible pour chaque adsorbat. Le nombre total de sites est limité, et chaque adsorbat a la même affinité pour chaque site et n'interfère pas avec la liaison des autres adsorbats (Langmuir, 1916).
- L'isotherme de Freundlich est basée sur des sites d'adsorption variables présents sur l'adsorbant (Tong et al., 2019). Dans ce modèle d'adsorption, la chaleur d'adsorption et les affinités n'ont pas besoin d'être uniformément réparties (contrairement au modèle d'isotherme de Langmuir) sur la surface hétérogène. Il y a une baisse exponentielle de l'énergie d'adsorption avec les sites d'adsorption ultérieurs (Sánchez-Andica et al., 2021).

- Le modèle isotherme de Temkin est utilisé pour décrire l'adsorption d'hydrogène sur des électrodes de platine dans des conditions acides. Il évite des concentrations extrêmement élevées et faibles de l'adsorbat (Sánchez-Andica et al., 2021). Ce modèle suppose que l'adsorption agit en fonction de la température de toutes les molécules. La chaleur d'adsorption de toutes les molécules présentes dans la couche diminue de manière linéaire plutôt que logarithmique avec une augmentation de la couverture de la surface adsorbante.
- Le modèle isotherme Dubinin-Radushkevich est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène (Günay et al., 2007). L'isotherme était généralement appliquée pour distinguer l'adsorption physique et chimique des ions avec son énergie libre moyenne E (Hobson, 1969).

Tableau 7 : Modèles de la cinétique et d'isotherme.

Modèle	Equation	Paramètres	Références
Modèles d'isothermes			
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$	q_e (mg g ⁻¹): capacité d'adsorption à l'équilibre q_m (mg g ⁻¹): capacité d'adsorption maximale K_L (L mg ⁻¹): constante de Langmuir C_e (mg L ⁻¹): concentration d'équilibre de l'adsorbant en solution	(Ergene et al., 2009; Langmuir, 1916)
Freundlich	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln(C_e)$	K_F (mg g ⁻¹) (L g ⁻¹) ^{1/n} : Constante de Freundlich n : facteur d'hétérogénéité	(Akar et al., 2009; Freundlich, 1906)
Temkin	$q_e = B_T \cdot \ln(K_T) + B_T \cdot \ln(C_e)$	K_T (L g ⁻¹) : Potentiel d'adsorption de Temkin B_T : constante de Temkin	(Gao et al., 2010; Temkin, 1940)
Dubinin–Radushkevich	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	β (mmol ² J ⁻²) : constante D – R q_m (mg g ⁻¹): capacité de saturation théorique	(Dubinin, 1960)
Modèles cinétiques			
Pseudo-first-order	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \cdot t$	q_t (mg g ⁻¹): quantité d'adsorbant adsorbé au temps t k_1 (min ⁻¹): constante de vitesse du pseudo-premier ordre	(Hua et al., 2010; Lagergren, 1898)
Pseudo-second-order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	k_2 (g. mg ⁻¹ min ⁻¹) : constante de vitesse du pseudo-second ordre t (min): temps	(Ho & McKay, 1999)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t)$	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹): constante de vitesse de sorption initiale β (g mg ⁻¹): constante de désorption t (min): temps	(Onal & Hazard 2006)
Intraparticule	$q_t = k_i \cdot t^{\frac{1}{2}}$	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-0.5}): constante de vitesse de diffusion intraparticulaire t (min): temps	(Weber et al., 1963)

II.3.3 Validation des modèles appliqués

Au cours des dernières décennies, la régression linéaire a été l'un des outils les plus viables définissant la relation la mieux adaptée (Kumar, 2006) quantifier la distribution des adsorbats, analyser mathématiquement les systèmes d'adsorption (Cheung et al., 2002) et vérifier la cohérence et les hypothèses théoriques d'un modèle d'isotherme (Kapoor et al., 1989). Par conséquent, un certain nombre de fonctions d'erreur mathématiquement robustes ont récemment été proposées.

La progression de la modélisation d'isotherme non linéaire a été largement facilitée (Kapoor & Yang, 2008). Contrairement aux modèles de linéarisation, la régression non linéaire implique généralement la minimisation ou la maximisation de la distribution d'erreur (entre les données expérimentales et l'isotherme prédit) en fonction de ses critères de convergence (Marquardt et al. 1963).

Tableau 8 : Fonctions d'erreurs

Fonctions d'erreurs	Abréviation	Expression	Reference
Sum squares errors	ERRSQ/SSE	$\sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,meas})_i^2$	(Kumar & Sivanesan, 2006)
Hybrid fractional error function	HYBRID	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right]_i$	(Cheung & McKay, 2002)
Average relative error	ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right _i$	(Kapoor & Yang, 1989)
Marquardt's percent standard deviation	MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right)_i^2}$	(Marquardt, 1963)

Résultats et discussions

I. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée en utilisant des solutions standards de concentrations allant de 25 à 200 mg/L préparées à partir d'une solution étalon de Cr (VI) avec comme témoin l'eau distillée.

Les essais ont été répétés trois fois afin de calculer l'absorbance moyenne de cette gamme étalons.

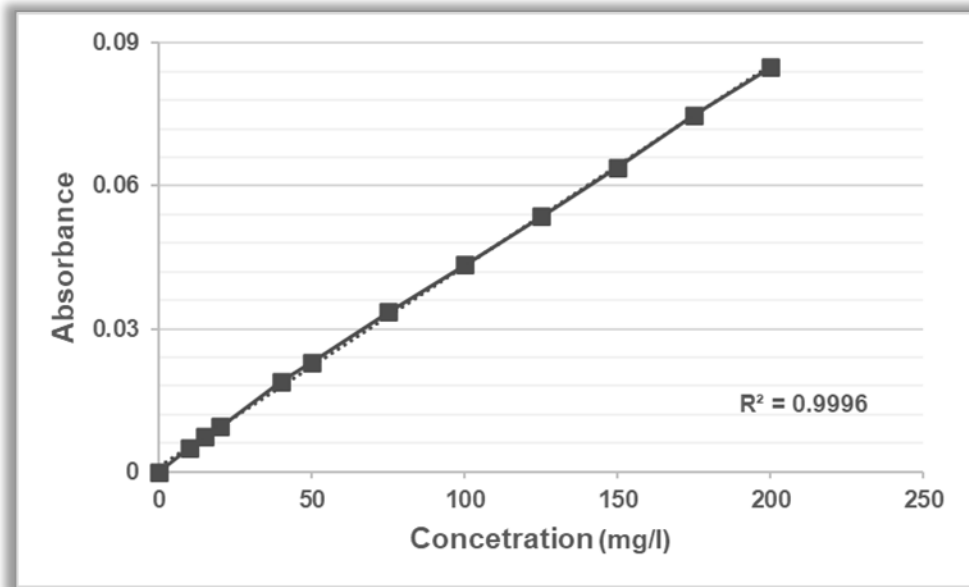


Figure 8 : Courbe d'étalonnage

II. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer les conditions opératoires, en particulier le temps de contact. La cinétique de fixation du chrome a été étudiée pour l'argile brute, à 20°C et à des concentrations en ions métalliques identiques (50 mg/l).

L'importance du calcul du temps de contact est qu'il équivaut à l'équilibre d'absorption ou à un état de saturation du support par le substrat, ainsi que de permettre la détermination des isothermes à l'équilibre, nécessaire au calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches (Baghriche et al., 2008).

En deux étapes principales, les résultats de l'étude sur la cinétique d'adsorption du chrome sont utilisés pour :

- La détermination du temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, puis les capacités d'adsorption à l'équilibre ;
- La modélisation de la cinétique tout en déterminant les paramètres, à savoir, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la vitesse initiale d'adsorption.

II.1 Cinétique d'adsorption

Les tests effectués nous permettent de tracer la figure 9 où les changements dans la capacité d'absorption des ions métalliques au cours du temps de traitement sur l'argile sont notés.

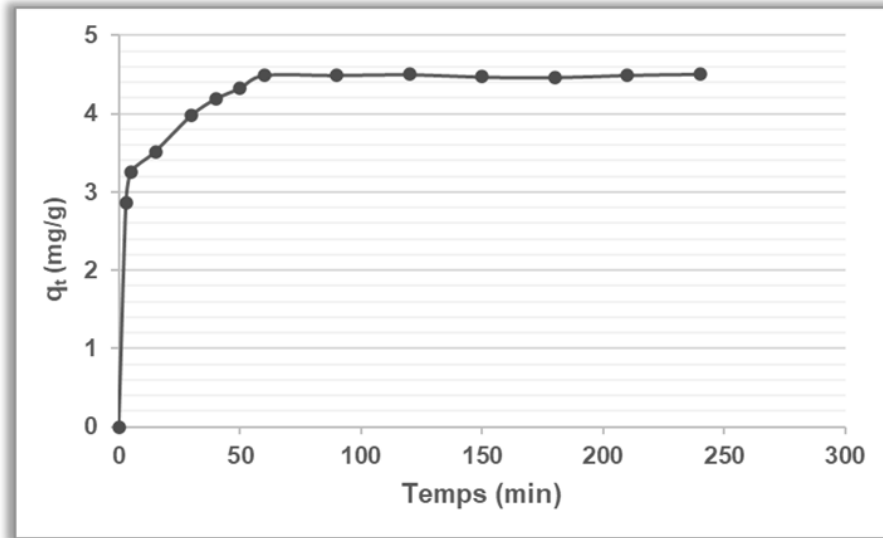


Figure 9: Cinétique d'adsorption du Cr(VI) sur l'argile.

A partir de cette représentation graphique nous constatons que l'adsorption du chrome suit une allure caractérisée par une adsorption significative du métal sur l'argile dès les premières minutes de contact (de 3 à 60 min). Une croissance lente s'ensuit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Ce constat confirme l'existence d'une première phase rapide d'adsorption des ions métalliques à la surface de l'argile, suivie d'une deuxième phase plus lente qui correspond à l'établissement d'un équilibre physico-chimique entre la phase liquide et la phase solide (Gourdon & Sofer, 1991). Cet équilibre est atteint au bout de 60 min et la quantité fixée à l'équilibre est de 4,49 mg/g, ce qui signifie un taux d'élimination de 89,81%. Par ailleurs, l'extension de ce temps jusqu'à (240 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage d'élimination, qui n'est que de 0,32 %.

Ce taux d'élimination finale et le temps qu'il a fallu pour l'atteindre sont tous deux acceptables.

Le même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption du chrome sur la bentonite (Chakir et al., 2002), sur la zéolithe (Loizidou, 1992) et du cyanure sur la pyrophyllite (Prasad et al., 2008).

Sur la base de ces observations, nous pouvons conclure que l'adsorption des métaux sur l'argile est caractérisée par :

- Une première phase d'adsorption du chrome sur des sites facilement accessibles s'explique par une bonne affinité (ou fortes interactions des forces de Van Der Waals) de l'argile à la

rétenion du chrome, et par une bonne diffusion du substrat à travers les pores de cet adsorbant (de FLORA, 1989). Cette étape dure environ 3 min.

- Une diffusion moléculaire des ions métalliques vers des sites d'adsorption moins accessibles illustrée par une amélioration minimale de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité d'ions en solution et du nombre des sites disponibles (de FLORA, 1989). Cette étape dure de 3 à 60 min.
- Un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. Dans cette dernière phase, les améliorations de la capacité d'adsorption ne sont pas remarquées, c'est fortement probable à cause de l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponible (de FLORA, 1989). Cette phase se traduit par conséquent dans la formation d'un palier pratiquement horizontal.

Notons que le temps de contact des expériences qui vont suivre a été fixé à 4 h. Ce choix repose entre autres, sur les données de la littérature faites sur des sédiments qui contiennent une forte fraction argileuse (Bhattacharyya & Gupta, 2008).

II.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation des données expérimentales de la cinétique permet la description des mécanismes de fixation, de déterminer les constantes de vitesses, ainsi que les concentrations à l'équilibre.

Au nombre des modèles cinétiques décrits dans la partie Matériel & Méthodes (Tab 7), sont utilisés dans la présente étude ceux à deux paramètres, représentés par le modèle de : pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre type 1, Elovich ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire proposés par Weber et Moris.

Ce large éventail de modèles cherche à sélectionner le modèle le plus représentatif qui explique le mieux le phénomène d'absorption étudié.

Sur le plan analytique, l'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles (pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre type 1, Elovich, modèle de diffusion intraparticulaire) théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant sur les coefficients de corrélations (R^2). Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus d'adsorption pour des R^2 les plus proches de 1.

Selon les résultats obtenus, la cinétique d'adsorption du chrome est correctement décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre type 1 qui remplit la condition précédente avec une valeur de coefficient de corrélation de 1 (voir Tab 9). Ce modèle a été retenu pour cette étude car c'est la forme des quatres types la plus utilisée dans la littérature.

En revanche, pour le reste des modèles utilisés, les faibles valeurs des coefficients de corrélation (toutes < 0.7393) indiquent la mauvaise description de la cinétique d'adsorption du chrome par ces modèles.

II.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

L'équation linéaire simple du modèle de pseudo-second ordre pour l'analyse des données de la cinétique d'adsorption a été introduite par Ho et McKay. Ce modèle prend en compte à la fois le cas de fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible et est applicable à un intervalle de temps plus large (Ho & McKay, 1999).

La représentation graphique de ce modèle est reportée dans la figure 10.

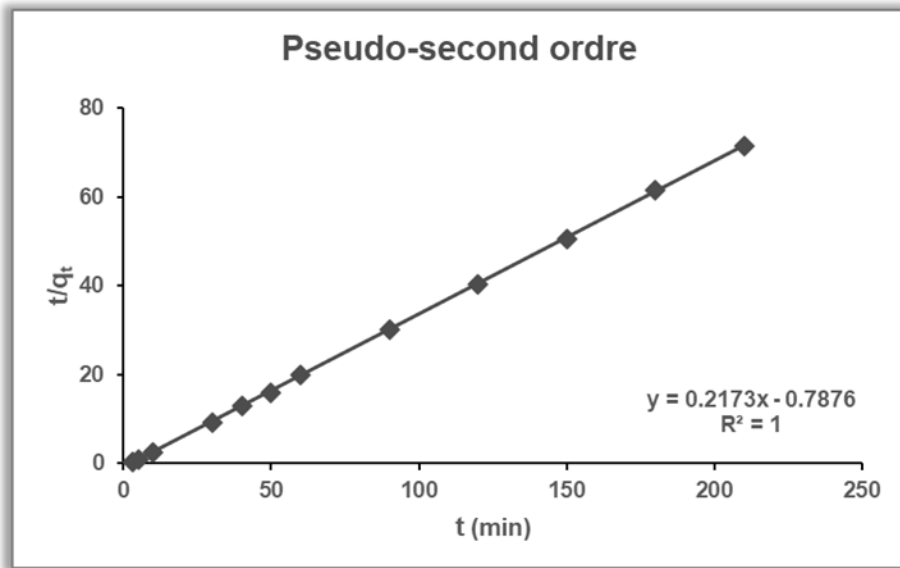


Figure 10 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre aux résultats de la cinétique d'adsorption du chrome sur l'argile.

À partir de l'équation linéaire (Fig. 10), la capacité théorique d'adsorption a été calculée et la valeur de constante de vitesse a été déduite graphiquement.

La vitesse initiale d'adsorption h peut également être mesurée par la formule :

$$h = K_2 \cdot q_e^2 \quad (10)$$

Le tableau suivant (Tab 9) résume les résultats obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre (type 1).

Tableau 9 : Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second-ordre type 1.

Pseudo-second ordre (Type I)					
$q_{e, \text{ meas}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_{e, \text{ calc}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$h \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{\text{ref}} \text{ (min)}$
4.5	4.6	0.06	1.27	1	240

K_2 : Constante de la vitesse d'adsorption, h : Vitesse initiale d'adsorption, t_{ref} : La plus longue durée basée sur les expériences de cinétique.

D'après ces résultats la correspondance optimale entre la capacité d'adsorption théorique ($q_{e, \text{ calc}} \text{ mg g}^{-1}$) et la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{e, \text{ meas}} \text{ mg g}^{-1}$) démontre que la vitesse initiale d'adsorption du chrome s'accorde avec l'évolution de sa capacité d'adsorption mentionnée dans la figure 9.

En général, le modèle cinétique du pseudo-second ordre de Ho et Mckay, convient très bien à l'adsorption des ions du chrome sur l'argile (Chakir et al., 2002).

III. Etude des Isothermes

Les isothermes d'adsorption ont un rôle majeure dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ainsi que l'identification du type d'adsorption devant se produire. L'ajustement des équations des isothermes d'adsorption aux données expérimentales est donc indispensable dans notre étude.

Il convient toutefois de noter que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les processus d'adsorption. Ils conduisent simplement à une comparaison de plusieurs systèmes entre eux (Bellir, 2002).

III.1 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du Chrome sur l'argile, ont été étudiés à quatre températures 20, 30, 40 et 50°C. Les représentations graphiques des courbes $q_e = f(C_e)$ où q_e et C_e sont respectivement la quantité de chrome adsorbé par gramme d'argile et la concentration résiduelle de ce composé métallique à l'équilibre sont présentées dans la figure 11.

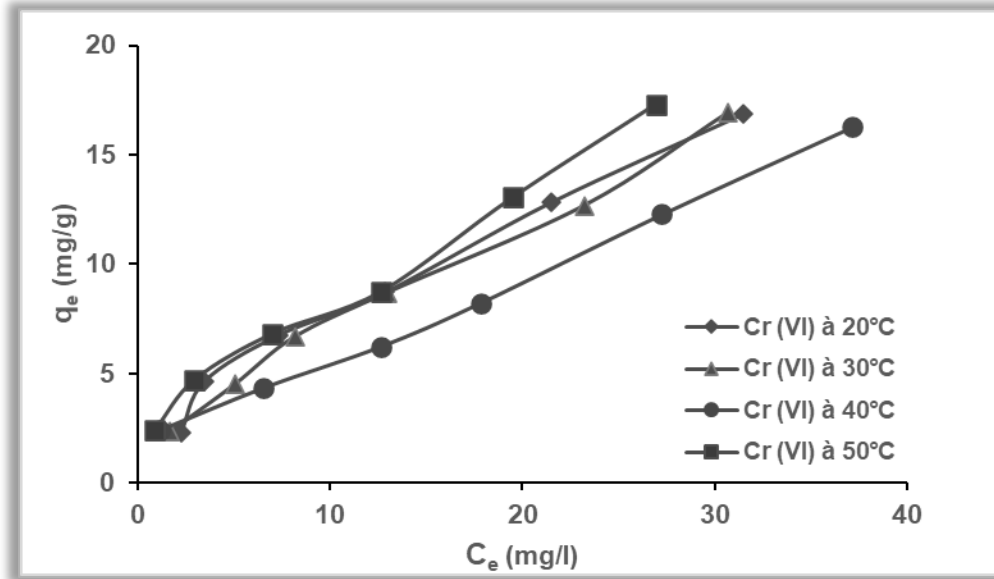


Figure 11 : Isothermes d'équilibre des ions Cr (VI) retenues par l'argile.

D'après cette figure, les courbes montrent dans un premier temps que les isothermes de différentes températures ont quasiment la même allure étendue pour de fortes concentrations. Deuxièmement, au fur et à mesure que la concentration augmente, la capacité d'adsorption à l'équilibre des ions métalliques du chrome à différentes températures augmente également. Troisièmement, l'augmentation de la température influence considérablement la rétention du chrome par l'argile, avec une adsorption plus favorable à 50°C.

D'après la classification de Giles et al. (1974) ces isothermes correspondent sans ambiguïté à des isothermes de type L caractérisé par une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbé (les q_e sont faibles à basses concentrations).

L'étude de modélisation ultérieure confirmera ou réfutera ces hypothèses.

III.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles d'isothermes de Langmuir (Ergene et al., 2009; Langmuir, 1916), Freundlich (Akar et al., 2009; Freundlich, 1906), Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1960) ont été appliqués pour ajuster les données d'isothermes d'adsorption. De plus, d'autres modèles ont également été utilisés, comme le modèle d'isotherme de Temkin (Gao et al., 2010; Temkin, 1940).

Afin de déterminer l'isotherme appropriée, le coefficient de corrélations (R^2) et les fonctions d'erreur (Voir Tab 8 en Matériel et méthodes) ont été utilisés. Par conséquent, les résultats de la

modélisation seront jugés appropriés pour représenter le processus d'adsorption pour des fonctions d'erreurs les plus faibles possible et pour des R^2 les plus proches de 1.

Les résultats de modélisation des isothermes à différentes températures, indiquent qu'elles sont caractérisées avec précision selon le classement décroissant, basés sur les R^2 et les fonctions d'erreurs :

Freundlich $R^2 > 0.983$ - $ERRSQ < 6.14$ - $HYBRID < 12.19$ - $ARE < 12.62$ - $MPSD < 10.62$;

Langmuir $R^2 > 0.8137$ - $ERRSQ < 13.37$ - $HYBRID < 40.33$ - $ARE < 22.78$ - $MPSD < 26.78$;

Temkin $R^2 > 0.8456$ - $ERRSQ < 98.87$ - $HYBRID < 56.86$ - $ARE < 32.78$ - $MPSD < 55.1$;

D-R $R^2 > 0.688$ - $ERRSQ < 83.62$ - $HYBRID < 88.48$ - $ARE < 21.41$ - $MPSD < 78.48$.

De ce classement, nous concluons que le modèle de Freundlich est le plus représentatif des isothermes d'adsorption du chrome sur l'argile avec des R^2 les plus élevés et des pourcentages de variation d'erreur les plus faibles.

Les paramètres d'adsorption obtenus à partir de l'établissement des différents modèles isothermes avec les données expérimentales à $T : 50^\circ\text{C}$ sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile à $T = 323\text{ K}$.

Langmuir				Freundlich			
q_m (mg g ⁻¹)	K_L (l mg ⁻¹)	R_L	R^2	1/n	n (g l ⁻¹)	K_F (l g ⁻¹)	R^2
22.42	0.08	0.2	0.8137	0.5514	1.81	2.49	0.983
Dubnium–Radushkevich				Temkin			
q_m (mg g ⁻¹)	β (mmol ² J ⁻²)	E	R^2	K_T (L mg ⁻¹)	B_T	R^2	
9.84	0.0000004	1.11	0.668	3.9558	1.32	0.8456	

III.2.1 Modèle de Langmuir

Les paramètres q_m (mg g⁻¹) et K_L (L mg⁻¹) représentant respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes des vitesses d'adsorption et désorption ont été calculées à partir de la pente et de l'intersection du tracé entre C_e/q_e et C_e . Les valeurs de K_L ont augmenté avec l'augmentation de la température, ce qui explique la nature endothermique du processus d'adsorption.

Le q_m diminue avec une augmentation de la température, indiquant une diminution de la capacité d'adsorption maximale.

Une autre caractéristique importante de l'isotherme de Langmuir peut être énoncée en termes de facteur de séparation, de constante dimensionnelle ou de paramètre d'équilibre R_L , donné par l'équation ci-dessous.

$$R_L = 1 / (1 + (K_L \cdot C_0)) \quad (11)$$

Ce paramètre divise, selon sa valeur, les isothermes en quatre types :

$R_L > 1$: Défavorable ; $R_L = 1$: Linéaire ; $0 < R_L < 1$: Favorable ; $R_L = 1$: Irréversible

Les valeurs de R_L fluctuent entre 0 et 1 à différentes concentrations initiales des ions et à des températures variables, confirmant que la fixation du chrome sur l'argile est favorable à différentes conditions.

III.2.2 Modèle de Freundlich

Les constantes de Freundlich K_F et $1/n$ ont été calculées à partir de l'intersection et de la pente de la droite de la parcelle $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. La grandeur de $1/n$ donne le type d'isotherme. Les valeurs de $1/n$ inférieures à 1 représentent un isotherme convexe de type L.

Pour la présente étude, la valeur de $1/n$ pour différentes températures et concentrations initiales étaient toutes inférieures à 1, représentant une isotherme convexe de type L. Confirmant ainsi l'hypothèse déduite à partir des représentations graphiques des courbes $q_e = f(C_e)$ (Fig. 11).

L'augmentation des constantes de Freundlich avec une augmentation de la température a confirmé que l'adsorption était favorable à haute température et que le processus était de nature endothermique.

III.2.3 Modèle de Temkin

L'équation de Temkin a également été ajustée aux données expérimentales. Les constantes K_T et B_T ont été déterminées à partir de l'intersection et de la pente du tracé entre q_e et $\ln(C_e)$.

Les valeurs de B_T sont positives à différentes températures, indiquant une adsorption de nature endothermique.

Il est clair que l'équation de Temkin n'est pas applicable dans notre cas de rétention d'ions métalliques sur l'argile.

III.2.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle Dubinin-Radushkevich (D-R), qui ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel de biosorption constant comme le modèle de Langmuir, a également été utilisé pour tester

les données expérimentales. Les valeurs des constantes q_m et β sont obtenues à partir du tracé entre $\ln(q_e)$ et ε^2 .

La constante D – R (β) donne une idée de l'énergie de sorption moyenne, E , qui est définie comme le transfert d'énergie libre de 1 mol de soluté à partir d'une infinité de la surface du sorbant (Bering et al., 1972) et peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (12)$$

Ce paramètre donne des informations sur le type de mécanisme d'adsorption comme l'échange chimique d'ions ou l'adsorption physique. Si la magnitude de E est comprise entre 8 - 16 kJ mol^{-1} , le processus de sorption est supposé se dérouler par chimisorption, tandis que pour des valeurs de $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, le processus de sorption est de nature physique (Zhu et al., 2009, Li et al., 2009).

Les magnitudes de E étaient inférieures à 8 kJ mol^{-1} pour toutes les températures étudiées, indiquant que le mécanisme d'adsorption était physique (physiosorption).

IV. Etude thermodynamique

L'analyse thermodynamique du système peut estimer les changements possibles dans les réactions au cours du processus d'adsorption. Ainsi et afin de mieux comprendre les paramètres thermodynamiques sur le phénomène d'adsorption du chrome sur l'argile l'énergie libre de Gibbs ; ΔG° (kJ mol^{-1}) a été déterminée par l'équation (4) avec K_d (coefficient de distribution) calculé à partir de l'équation (6), l'enthalpie d'adsorption ; ΔH° (kJ mol^{-1}) et l'entropie d'adsorption ; ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) on été calculées à partir de l'équation (5).

Les résultats de calcul sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Résultats de calcul des paramètres thermodynamiques standards relatifs à l'adsorption du chrome sur l'argile.

C ₀	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)	- ΔG° (KJ mol ⁻¹)			
			20	30	40	50
25	29.46	0.11	5.21	6.47	7.62	8.83
50	12.93	0.06	4.96	5.67	6.27	6.84
75	9.87	0.04	3.88	4.4	4.77	5.31
150	9.32	0.04	3.32	3.83	4.26	4.66
200	6.02	0.03	3.65	3.99	4.31	4.62

IV.1 Etude de l'enthalpie libre (ΔG°)

L'enthalpie libre est associée au deuxième principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques. Selon sa variation, elle permet dans le cadre de notre étude, de qualifier la spontanéité de la réaction d'adsorption étudiée. En effet, elle indique une adsorption spontanée lorsqu'elle est négative ($\Delta G^\circ < 0$), et non spontanée lorsqu'elle est positive ($\Delta G^\circ > 0$).

Sur la base des paramètres thermodynamiques calculés dans le tableau précédant, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) à toutes les températures étudiées, indique la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption du chrome sur l'argile (Gallios & Vaclavikova, 2008).

IV.2 Etude de l'enthalpie (ΔH°)

L'enthalpie est un paramètre fondamental du premier principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de qualifier la nature de la réaction d'adsorption étudiée. En effet, cela démontre une nature endothermique de la réaction pour des valeurs positives ($\Delta H^\circ > 0$), et une nature exothermique pour des valeurs négatives ($\Delta H^\circ < 0$).

Lorsqu'il y a un changement dans un système isolé, la ΔH° est un indicateur significatif. En effet, l'enthalpie de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption (Voir Fig 6 en Etude bibliographique). Donc elle peut nous indiquer dans notre cas quel est le type de sorption (chimique ou physique).

Les valeurs de ΔH° calculées et présentées dans le tableau 11 sont :

- Toutes positives ce qui prouve la nature endothermique du phénomène d'adsorption étudié.
- Toutes $< 40 \text{ K.J mol}^{-1}$. Cette faible énergie mise en jeu prouve que l'adsorption des ions métalliques est de type physique (physisorption).

IV.3 Etude de l'entropie (ΔS°)

L'entropie est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de caractériser le degré de désorganisation, ou d'imprédictibilité, d'un système. En effet, plus sa valeur est grande, plus le désordre est important, et plus c'est défavorable pour la réaction d'adsorption. Inversement, plus sa valeur est petite, moins le désordre est conséquent, et plus c'est favorable pour la réaction d'adsorption.

Dans notre cas, les faibles valeurs de ΔS° reflètent l'affinité de l'argile pour le chrome, et prouve que la réaction d'adsorption est favorable (Nouri et al., 2007).

V. Etude des paramètres affectant le processus d'adsorption

V.1 Effet de la quantité de l'adsorbant

La quantité d'adsorbant est l'une des principales variables qui permet de déterminer la quantité idéale d'argile pour éliminer les ions métalliques.

L'effet du dosage de l'adsorbant en termes de pourcentage d'élimination du chrome est illustré dans la figure 12.

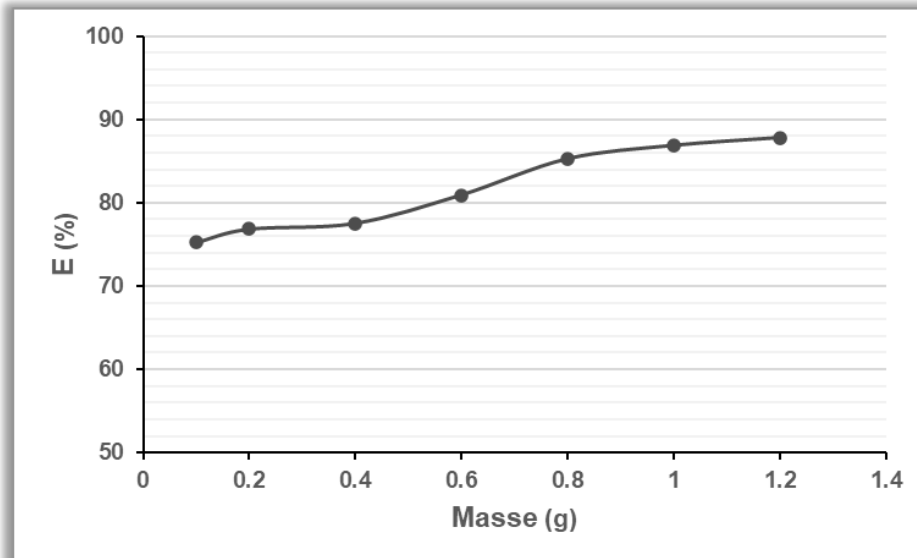


Figure 12 : Effet de la quantité initiale en argile sur l'adsorption du Cr (IV).

Cette figure montre que le taux d'élimination augmente de 75,23% à 87,67 % avec le dosage d'argile passant de 0,1 à 1,2 g. Ensuite, le taux d'élimination des ions métalliques devient relativement stable entre 1 et 1,2 g d'argile.

L'augmentation du taux d'élimination avec la masse d'adsorbant pourrait être due à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles ainsi que la diminution du potentiel électrostatique près de la surface solide qui favorise l'interaction adsorbant-adsorbé (Deng et al., 2014).

La faible augmentation du taux d'élimination peut être attribuée au fait que l'aggrégation et le chevauchement deviennent de plus en plus importants avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant, ce qui entraîne une augmentation de la longueur du chemin de diffusion (Deng et al., 2014). Ainsi, un dosage optimal d'adsorbant correspondant à 1.2g.

V.2 Effet de la charge initiale en ion métallique

La variation des capacités d'adsorption à l'équilibre par l'argile à différentes concentrations initiales de chrome est montrée dans la Figure 13.

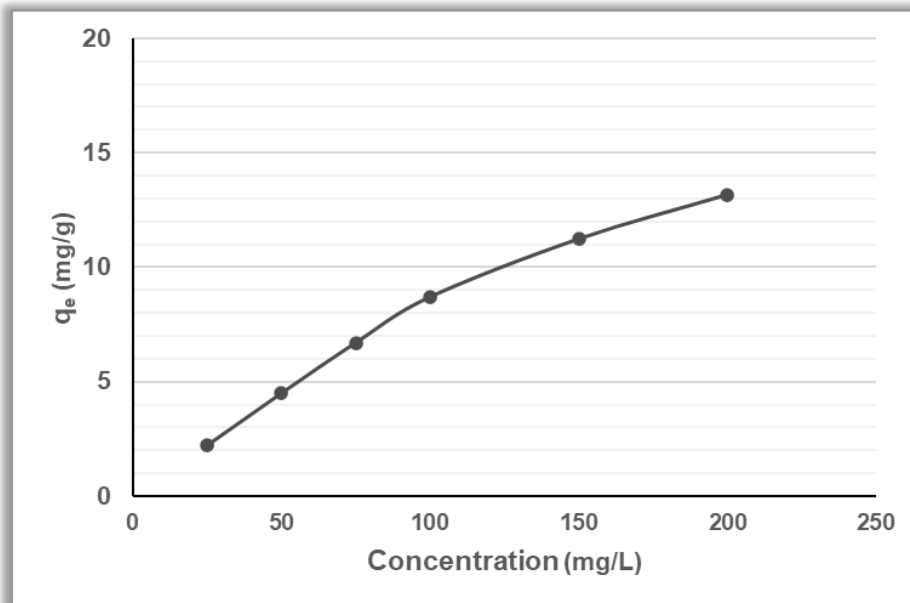


Figure 13 : Effet de la concentration initiale en Cr (VI) sur l'argile.

À partir de cette figure, il a été visualisé que la capacité d'adsorption (q_e) augmente de 2,21 mg/g (25 mg/L) à 13,17 mg/g (200 mg/L). L'augmentation de la concentration en Cr(VI) augmente en fait le nombre d'ions métalliques dans la solution, ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'argile pourrait adsorber des quantités de chrome importantes. Par ailleurs pour définir le seuil de saturation Il aurait fallu augmenter les concentrations de chrome.

Dans le cas des faibles concentrations de chrome, le rapport entre le nombre initial de moles d'ions chrome et la surface disponible d'adsorbant est important. Cependant, à des concentrations plus élevées, les sites d'adsorption disponibles deviennent moins nombreux (Yu et al., 2003).

V.3 Effet du pH initial

L'influence du pH sur l'adsorption d'un métal dépend en grande partie de trois facteurs, à savoir le type de groupe fonctionnel, l'état ionique du groupe fonctionnel et la chimie du métal dans la solution (Matheickal et al. 1999; Adeli et al. 2017).

La figure ci-dessous représente le taux d'élimination du chrome en fonction du pH des solutions utilisées.

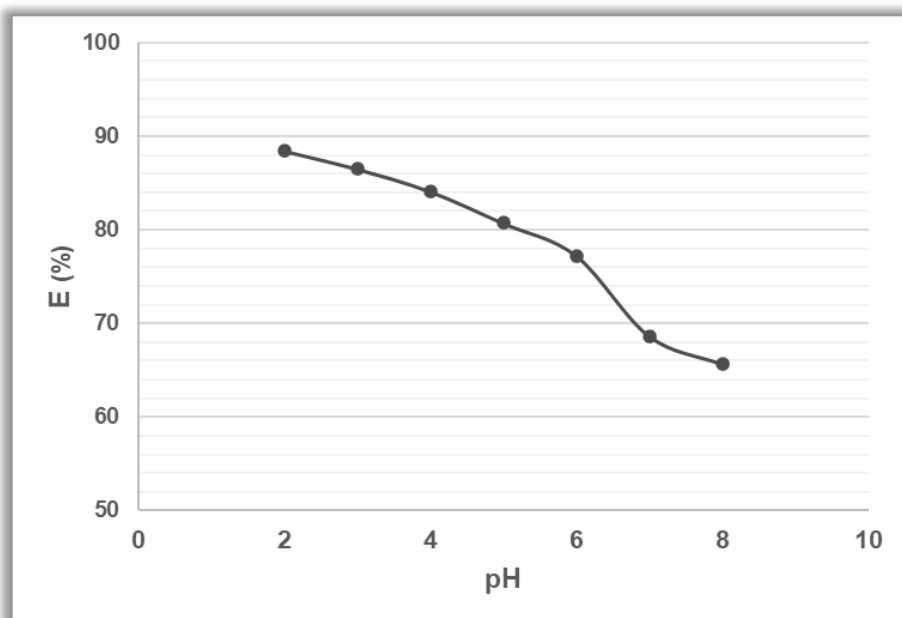
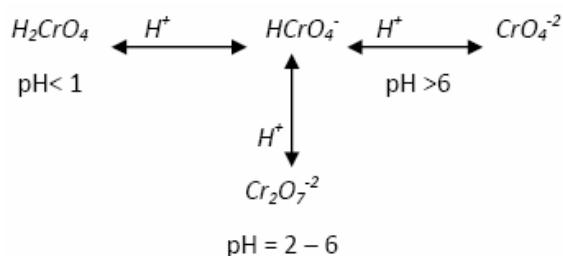


Figure 14 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cr (VI).

Le taux d'élimination du Cr (VI) diminue avec l'augmentation du pH d'acide à alcalin. D'après la représentation graphique nous constatons un taux d'élimination maximal de 88,46 % à pH= 2 expliqué par la protonation de l'adsorbant et la forme sous laquelle existe le Cr (VI).

Selon la concentration de chrome et le pH de la solution, le Cr (VI) peut exister sous différents états ioniques, y compris le bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et l'hydrogénochromate HCrO_4^- comme le démontre les réactions suivantes (Tazerouti & Amrani, 2010) :



À bas pH, la concentration des protons est élevée et les charges négatives à la surface des pores de l'adsorbant se neutralisent et de nouveaux sites seront développés avec des charges positives (Sanchez-Polo & Rivera-Ultrilla, 2002).

Les molécules de l'ion HCrO_4^- sont les plus nombreuses dans la solution par rapport à celles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à $\text{pH} = 2 - 6$ et les ions de HCrO_4^- sont de plus petite taille que ceux de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Brito et al., 1997). Par conséquent, les ions monovalents HCrO_4^- se diffusent et s'adsorbent plus facilement et en plus grande quantité à la surface des pores que ceux de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Des tendances similaires ont été enregistrées concernant l'adsorption du chrome sur le charbon actif (Ihsanullah et al., 2016) et sur la dolomite (Albadarin et al., 2012).

V.4 Effet de la température

Le résultat de l'effet de la température sur le taux d'élimination du chrome par l'argile est montré dans la figure 15.

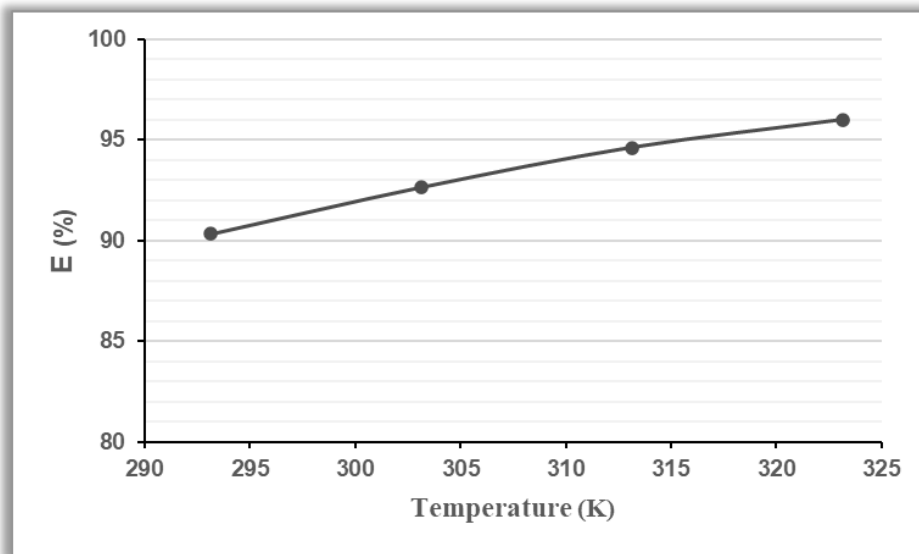


Figure 15 : Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination du Cr (IV) par l'argile.

D'après le graphe, on constate une légère augmentation du taux d'élimination (E) avec l'augmentation de la température jusqu'à 323K (50°C). Cela pourrait être dû à une énergie cinétique plus élevée des ions métalliques, ce qui facilite la diffusion de la solution à la surface de l'argile (Ray et al., 2020).

VI. Comparaison avec la phytoremédiation

Malgré la diversité des processus utilisés pour traiter les niches polluées par le chrome, de nouvelles stratégies innovantes et rentables doivent être recherchées et conçues en permanence pour rendre le processus de bioremédiation plus accessible, plus sûr, moins cher et écologiquement durable. La phytoremédiation est l'une des approches les plus efficaces et les plus pratiques à utiliser pour le nettoyage des sites pollués par les métaux (Agnihotri & Seth, 2019; Gupta et al., 2020; Haq et al., 2020).

La phytoremédiation est un processus de bioremédiation considéré comme une technologie respectueuse de l'environnement (Cunningham et al., 1997; Flathman & Lanza, 1998). Le mot phytoremédiation (« Phyto » signifiant plante et le suffixe latin « remédier » signifiant nettoyer ou restaurer) désigne une variété de technologies basées sur des plantes naturelles ainsi que des plantes génétiquement modifiées pour éliminer, transférer, stabiliser, et détruire les contaminants dans le sol et les eaux souterraines (Hughes et al., 1997).

Cependant, il s'agit d'un domaine de recherche diversifié et vaste nécessitant un article indépendant pour discuter et évaluer ses divers aspects, et par conséquent, cela n'est pas traité dans le travail actuel. Alternativement, l'utilisation de plantes et d'organismes aquatiques est apparue comme une option attrayante pour la dépollution des métaux avec l'avantage supplémentaire d'une opportunité d'atténuation du carbone, contribuant ainsi à une croissance durable.

De nombreuses plantes aquatiques ont été documentées pour avoir de multiples implications environnementales. Les algues et les lentilles d'eau sont deux de ces systèmes qui ont montré un grand potentiel d'atténuation de la pollution écologique, en particulier en ce qui concerne la biorestauration des métaux (Kumar et al., 2015). Les algues ont de nombreuses caractéristiques qui en font des candidats idéaux pour l'élimination sélective des métaux lourds, notamment une tolérance élevée aux métaux lourds, une capacité à se développer de manière autotrophe et hétérotrophe, de grands rapports surface/volume, la phototaxie, l'expression de la phytochélatine et le potentiel pour la manipulation génétique (Cai et al., 1995). Un autre avantage de l'utilisation des algues dans la phytoremédiation est la production élevée de biomasse par ces espèces entraînant une absorption et une accumulation accrues de métaux lourds (Baghour et al., 2002).

Le chrome est également l'un des métaux qui seraient séquestrés par de nombreuses espèces d'algues. Le tableau 12 énumère quelques-unes des principales espèces d'algues signalées comme présentant une adsorption efficace du chrome.

Tableau 12 : Capacités maximales d'adsorption par d'autres biosorbants..

Matériaux	q _m (mg/g)	References
<i>Spirulina platensis</i>	16.7	(Finocchio et al., 2010)
<i>Oedogonium hatei</i>	32.2	(Gupta & Rastogi, 2009)
<i>Ulva spp</i>	30.2	(Murphy et al., 2008)
<i>Fucus vesiculosus</i>	42.7	(Murphy et al., 2008)
<i>Lyngbya putealis</i>	113.6	(Kiran et al., 2007)
<i>Laminaria digitata</i>	125.99	(Dittert et al., 2014)
<i>Chlorella minutissima</i>	57.33	(Singh et al., 2012)

q_m représente une capacité d'adsorption maximale pratique lorsque la surface est entièrement recouverte d'ions métalliques et aide à comparer les performances d'adsorption, en particulier dans les cas où le sorbant n'a pas atteint sa pleine saturation dans les expériences.

A cet égard, nous avons mené une analyse comparative des capacités d'adsorption maximales prédites à l'aide du modèle de Langmuir et ce entre l'argile et d'autres biosorbants algaux possibles, évalués à l'état naturel dans des conditions expérimentales quasi identiques aux nôtres (Voir Table 5 en Annexe 6-4).

Globalement, les capacités d'adsorption maximale du chrome sur les différents supports étudiés sont assez variées. Une comparaison des résultats révèle que les autres biosorbants ont une efficacité proche en termes de capacités d'adsorption maximale à celle de l'argile.

Le q_m semble être significativement plus élevé pour *Fucus vesiculosus* et *Oedogonium hatei* que sur *Spirulina platensis* et *Ulva spp*. Les différences entre les espèces d'algues dans l'ampleur des capacités d'adsorption maximale peuvent être dues aux propriétés des algues (la structure, groupes fonctionnels et superficie, selon la division algale, les genres et les espèces) (Dönmez et al., 1999).

Les résultats ont également montré que l'étude effectuée par Gupta & Rastogi (2009), qui ont travaillé sur une algue marine *Oedogonium hatei* avec un temps de contact trois fois plus court que celui de l'argile et une double quantité de biomasse, la capacité maximale obtenue est proche du résultat de notre étude. De même que l'étude de Murphy et al. (2008), ayant travaillé dans les mêmes conditions que les nôtres mais sur l'algue *Fucus vesiculosus*, la capacité d'adsorption maximale dépasse celle de notre argile.

Cette comparaison démontre l'efficacité de l'argile vis-à-vis du Cr (VI) par rapport à *Oedogonium hatei* avec une économie de biomasse malgré un temps de contact plus long. Dans le même temps, *Fucus vesiculosus* prend le dessus, compte tenu de la rapidité du processus d'adsorption et de l'importance de l'efficacité de fixation.

A partir de cette comparaison, nous pouvons également refléter l'importance du prétraitement. Même si la forme brute d'algues dénote une approche simple en raison du processus facile de lavage, de séchage et de tamisage de la biomasse, l'évaluation potentielle du prétraitement (méthodes physiques ou chimiques) de la biomasse algale pour l'élimination des métaux lourds peut améliorer considérablement les résultats comme le montrent le Tableau 5 en Annexe 6-4.

Le prétraitement des algues peut être effectué par piégeage de la biomasse dans de la chitine, du chitosane, de l'alginate ou des dérivés de cellulose. Le processus de prétraitement de la biomasse offre les avantages de structures solides de taille appropriée, de biomasse réutilisée après régénération, de processus de séparation facile, de bonne résistance mécanique, de rigidité élevée et de nature poreuse offrant une meilleure efficacité d'élimination (Rangabhashiyam et al., 2014a; Bayramoglu et al., 2006).

Dans la présente comparaison, nous pouvons conclure que l'argile à l'état brut a un potentiel acceptable pour éliminer le chrome. La biosorption à l'aide d'algues est reconnue comme une approche pratique, économique et écologique pour éliminer le chrome. Une grande variété de biosorbants d'algues sous forme brute et prétraitée est capable d'éliminer les ions métalliques de chrome présente dans l'environnement marin. De plus, le mécanisme de biosorption est fortement lié à la distribution des groupes fonctionnels sur le biosorbant algal.

Conclusion

Cette étude consiste à évaluer la performance de l'argile brute algérienne librement, abondamment et localement accessible pour éliminer le chrome hexavalent dans une solution aqueuse synthétique.

Les performances des matériaux argileux et le processus d'adsorption ont été étudiés en examinant l'effet de divers facteurs tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale, la température et le dosage. Pour évaluer le taux d'adsorption, le mécanisme et l'efficacité de l'argile pour éliminer le chrome hexavalent d'une solution aqueuse, les paramètres des isothermes d'adsorption, de la cinétique et de la thermodynamique ont été analysés.

L'adsorption du chrome sur l'argile a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectrophotométrie d'adsorption en UV-visible.

Au terme de cette étude, nous pouvons faire les constatations suivantes :

- L'équilibre d'adsorption est principalement atteint en 60 minutes. Cette durée de contact est assez courte par rapport à celle des autres adsorbants.
- La capacité d'adsorption maximale s'est avérée être de 4.49 mg/g à 293K, pH 5.0, concentration initiale en ions Cr(VI) de 50 mg/L.
- Un pourcentage d'élimination jusqu'à 90.14 % a été obtenu.
- Les études cinétiques ont montré que le modèle de Ho & Mc Kay, du pseudo-second ordre a fourni une description réaliste de la cinétique d'adsorption du Cr(VI).
- Des études isothermes ont été réalisées à des températures de 20 à 50 °C, indiquant que le modèle isotherme de Freundlich s'est avéré approprié pour décrire l'équilibre d'adsorption du Cr(VI).
- L'énergie d'adsorption (E) du modèle D-R, nous indique le type d'adsorption. Elle est comprise entre 0.5 et 1.11 KJ/mol, et on pourrait en déduire que l'adsorption du chrome sur l'argile est un processus de physisorption.
- La dépendance de l'adsorption du Cr(VI) à la température a été étudiée et les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° ont été calculés. Les résultats montrent une chaleur d'adsorption endothermique et une valeur d'énergie libre négative, indiquant que le processus d'adsorption du Cr(VI) est favorisé à haute température.
- La fixation du chrome s'est avérée efficace à des pH inférieurs et à des températures plus élevées.
- Cette étude a révélé que l'adsorption repose principalement sur le pH et la quantité d'argile mise en contact. Les valeurs optimales de ces deux paramètres sont respectivement de 2 et 1.2g.
- L'adsorption du chrome sur l'argile est contrôlée par la charge superficielle du matériau adsorbant.

À la fin de cette étude on peut conclure que les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire, confirment l'intérêt d'utilisation des argiles algériennes à l'état brut. Cet adsorbant minéral présente une bonne efficacité d'adsorption, en plus de sa disponibilité et du moindre coût de préparation.

Enfin, les résultats de comparaison avec la phytoremédiation montrent un avantage significatif en faveur de l'emploi d'algues marines pour l'élimination du chrome.

Bien que plusieurs recherches aient été menés sur des biosorbants à base d'algues pour la fixation des métaux lourds, des recherches restent nécessaires pour l'application commerciale. D'autres approches sont nécessaires à savoir l'analyse des polluants à plusieurs composants, la modélisation, les études à l'échelle industrielle, la récupération des métaux et la régénération des biosorbants.

Bibliographie

A ;

Adeli, M., Yamini, Y., & Faraji, M. (2017). Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 514-521.

Agnihotri, A., & Seth, C. S. (2019). Transgenic Brassicaceae: A promising approach for phytoremediation of heavy metals. In *Transgenic Plant Technology for Remediation of Toxic Metals and Metalloids*. Academic Press, 239-255.

Akar, S. T., Özcan, A., & Kaynak, Z. (2009). Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination*, 249(2), 757-761.

Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Ala'a, H., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2012). Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179, 193-202.

Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A. (2013). Phytoremediation of heavy metals concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869-881.

Alloway, B. J. (Ed.). (2012). Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (22), 125–146.

Andersen, R. A. (2004). Biology and systematics of heterokont and haptophyte algae. *American Journal of Botany*, 91(10), 1508-1522.

Anderson, R. A. (1981). Nutritional role of chromium. *Science of the Total Environment*, 17(1), 13-29.

Anirudhan, T. S., & Radhakrishnan, P. G. (2008). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(4), 702-709.

Aragay, G., & Merkoçi, A. (2012). Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochimica Acta*, 84, 49-61.

Athar, M., & Vohora, S. B. (1995). Heavy metals and environment. *New Age International*, 736-750.

B ;

Bacon, F. E. (1964). Chromium and Chromium Alloys. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (5), 451.

Baghour, M., Moreno, D. A., Villora, G., Hernandez, J., Castilla, N., & Romero, L. (2002). The influence of the root zone temperatures on the phytoextraction of boron and aluminium with

potato plants growing in the field. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 37(5), 939-953.

Baghriche, O., Djebbar, K., & Sehili, T. (2008). Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technologie. A, sciences exactes*, 57-62.

Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.

Barkat, M., Nibou, D., Chegrouche, S., & Mellah, A. (2009). Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 38-47.

Bayramoğlu, G., Tuzun, I., Celik, G., Yilmaz, M., & Arica, M. Y. (2006). Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. *International Journal of Mineral Processing*, 81(1), 35-43.

Bear, F. E. (1965). Soils in relation to crop growth. *Soil Classification*, 248.

Bellir, K. (2002). Caractérisation de la Rétention du Cuivre par des Matériaux Naturels Utilisé dans l'Imperméabilisation des Décharges (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, University of Mentouri Constantine, Constantine).

Bering, B. P., Dubinin, M. M., & Serpinsky, V. V. (1972). On thermodynamics of adsorption in micropores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 38(1), 185-194.

Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), 114-131.

Bougdah, N. (2007). Etude de l'adsorption des micropolluants organiques sur la bentonite. Thèse de magister. Spécialité chimie. Université de Skikda.

Bourrelly, P. (1966). Les Algues d'eau douce, initiation à la systématique. Les algues vertes (Vol. 1). N. Boubée, 104-120.

Bourrelly, P. (1968). Les algues d'eau douce : initiation à la systématique. 2. Les algues jaunes et brunes : Chrysophycées, Phéophycées, Xanthophycées et Diatomées. Boubée, 100-130.

Bourrelly, P. (1970). Les Algues d'eau douce. Initiation à la Systématique. Les algues rouges et Algues bleues : Eugleniens, Peridinies. N. Boubée, 110-115.

Bowen, H. J. M. (1966). Trace elements in biochemistry. *Trace elements in biochemistry*, 30-62.

Brady, D., & Duncan, J. R. (1994). Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41(1), 149-154.

Brenner, H. (Ed.). (2013). Adsorption Calculations and Modelling, 370-401.

Brigatti, M. F., & Galán, E. (2013). Structure and mineralogy of clay minerals. In 'Handbook of Clay Science. Development in Clay Science, Vol. 1'. (Eds F. Bergaya., BKG Theng and G. Lagaly) 19–86.

Brito, F., Ascanio, J., Mateo, S., Hernandez, C., Araujo, L., Gili, P., & Mederos, A. (1997). Equilibria of chromate (VI) species in acid medium and ab initio studies of these species. *Polyhedron*, 16(21), 3835-3846.

Brown, T. (2019, July 3). Marine pollution. National Geographic Society. Disponible sur :<https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/marine-pollution/>

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, 62(7), 1723-1732.

Butcher, D. J. (2010). Advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry for environmental analysis. *Instrumentation Science and Technology*, 38(6), 458-469.

C ;

Cai, X. H., Traina, S. J., Logan, T. J., Gustafson, T., & Sayre, R. T. (1995). Applications of eukaryotic algae for the removal of heavy metals from water. *Molecular Marine Biology and Biotechnology*, 4(4), 338-344.

CAILLERE, S. et al. (1982). Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimique. Tome II. Edition Masson. 251-254.

Carretero, M. I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*, 21(3-4), 155-163.

Chakir, A., Bessiere, J., Kacemi, K. E., & Marouf, B. (2002). A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of hazardous materials*, 95(1-2), 29-46.

Chekroun, K. B., & Baghour, M. (2013). The role of algae in phytoremediation of heavy metals: a review. *J Mater Environ Sci*, 4(6), 873-880.

Chitour, C. E. (2004). Physico-chimie des surfaces, 603-660.

Crini, G., & Badot, P. M. (Eds.). (2010). Sorption processes and pollution : conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses Univ. Franche-Comté. 146.

Crist, R. H., Oberholser, K., Schwartz, D., Marzoff, J., Ryder, D., & Crist, D. R. (1988). Interactions of metals and protons with algae. *Environmental science & technology*, 22(7), 755-760.

Czurda, K., Huttenloch, P., Gregolec, G., & Roehl, K. E. (2002). II. Electrokinetic techniques and new. *Advanced Groundwater Remediation: Active and Passive Technologies*, 173.

D ;

D.J. Glass, (2000). Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment. 15-31.

D.M. Ruthven., (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.

Davies, J. M., Easton, D. F., & Bidstrup, P. L. (1991). Mortality from respiratory cancer and other causes in United Kingdom chromate production workers. *Occupational and Environmental Medicine*, 48(5), 299-313.

Deng, L., Shi, Z., Luo, L., Chen, S. Y., Yang, L. F., Yang, X. Z., & Liu, L. S. (2014). Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent. *Journal of Central South University*, 21(10), 3918-3926.

Derbés, A. (1847). Quelques observations sur les principes employés jusqu'à ce jour comme bases de la classification des algues. *Imprimerie de L. Martinet*, 108-250.

Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N., & Pandey, B. D. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. *Journal of hazardous materials*, 250, 272-291.

Dittert, I. M., de Lima Brandão, H., Pina, F., da Silva, E. A., de Souza, S. M. G. U., de Souza, A. A. U., & Vilar, V. J. (2014). Integrated reduction/oxidation reactions and sorption processes for Cr (VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae. *Chemical Engineering Journal*, 237, 443-454.

Dönmez, G. Ç., Aksu, Z., Öztürk, A., & Kutsal, T. (1999). A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process biochemistry*, 34(9), 885-892.

Dubin, M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235-241.

Duffus, J. H. (2001). Heavy metals” a meaningless term. *Chemistry International*, 23(6), 793-807.

Dunahay, T. G., Jarvis, E. E., Dais, S. S., & Roessler, P. G. (1996). Manipulation of microalgal lipid production using genetic engineering. *Applied biochemistry and biotechnology*, 57(1), 223-231.

Dunlap, W. C., & Shick, J. M. (1998). Ultraviolet radiation-absorbing mycosporine-like amino acids in coral reef organisms: a biochemical and environmental perspective. *Journal of Phycology*, 34(3), 418-430.

E ;

Elliott, M. (2003). Biological pollutants and biological pollution an increasing cause for concern. *Marine Pollution Bulletin*, 46(3), 275-280.

Ellis, E. N., Brouhard, B. H., Lynch, R. E., Dawson, E. B., Tisdell, R., Nichols, M. M., & Ramirez, F. (1982). Effects of hemodialysis and dimercaprol in acute dichromate poisoning. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 19(3), 249-258.

El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A. S., & Al-Saggaf, W. T. (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, 80(5), 1587-1597.

Ergene, A., Ada, K., Tan, S., & Katircioğlu, H. (2009). Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination*, 249(3), 1308-1314.

Eslinger, E., & Peaver, D. (1988). Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n 22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA. 178-188.

Eun, H. C., & Marks, R. (1990). Dose response relationships for topically applied antigens. *British Journal of Dermatology*, 122(4), 491-499.

F ;

- **Finocchio, E., Lodi, A., Solisio, C., & Converti, A. (2010).** Chromium (VI) removal by methylated biomass of *Spirulina platensis*: the effect of methylation process. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 264-269.
- **Flathman, P. E., & Lanza, G. R. (1998).** Phytoremediation: current views on an emerging green technology. *Journal of soil contamination*, 7(4), 415-432.
- **FLORA, S. (1989).** Mechanism of chromium (VI) metabolism and genotoxicity. *Life Chem. Rep.*, 7, 169-244.

Förstner, U. (1998). Water pollution: wastewater. In *Integrated Pollution Control* Springer, Berlin, Heidelberg, 197-238.

Förstner, U., Mader, P., & Salomons, W. (Eds). (1995). Heavy Metals: Problems and Solutions. Springer, 95-120.

Freundlich, H. M. F. (1906). Constitution and fundamental properties of solids and liquids I. Solids. *J. Phys. Chem. A*, 57, 385-470.

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.

G ;

Gadd, G.M. (2004). Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma* 122 : 109–119.

Gafoor, A., Kumar, S., Begum, S., & Rahman, Z. (2021). Elimination of nickel (II) ions using various natural/modified clay minerals: A review. *Materials Today: Proceedings*, 37, 2033-2040.

Gallios, G. P., & Vaclavikova, M. (2008). Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study. *Environmental Chemistry Letters*, 6(4), 235-240.

Gao, J., Zhang, Q., Su, K., Chen, R., & Peng, Y. (2010). Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 215-225.

García-Niño, W. R., & Pedraza-Chaverri, J. (2014). Protective effect of curcumin against heavy metals-induced liver damage. *Food and Chemical Toxicology*, 69, 182-201.

GHERBI, N. (2008). Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Université Mentouri de Constantine, Algérie.

Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.

Goldsmith, A. (1963). Handbook of thermophysical properties of solid materials (Vol. 5). Pergamon Press.

Gourdon, R. & Sofer, S. (1991). Etude d'un procédé biologique intégré pour l'élimination et la récupération des métaux en solution aqueuse, Rapport de recherche, coopération francoaméricaine RECORD. (INSA de Lyon) / HSMRC (NJIT), Etude n° 90-0402/1A.

Gouveia, L., & Oliveira, A. C. (2010). Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 36(2), 269-274.

Griffin, H.D. (2011). The genus *Ceratocystis* in Ontario. *Canadian Journal of Botany*. 46. 689-718. 10.1139/b68-094.

Grim, R. E. (1962). Applied clay mineralogy: McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 355(6), 407-432.

Grim, R. E. (1968). Clay mineralogy 2 nd ed. McGraw-Hill Book Company. 596.

Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 362-371.

Gupta, G., Khan, J., & Singh, N. K. (2020). Phytoremediation of Metal-Contaminated Sites. In *Plant Ecophysiology and Adaptation under Climate Change: Mechanisms and Perspectives II* Springer, Singapore, 725-745.

Gupta, V. K., & Rastogi, A. (2009). Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 396-402.

Gusain, D., & Bux, F. (Eds.). (2021). Batch Adsorption Process of Metals and Anions for Remediation of Contaminated Water. 275.

H ;

Hafeburg, G. & Kohe, E. (2007). Microbes and metals: interactions in the environment. *J. Basic Microbiol.* 47 : 453–467.

Haq, S., Bhatti, A. A., Dar, Z. A., & Bhat, S. A. (2020). Phytoremediation of heavy metals: an eco-friendly and sustainable approach. In *Bioremediation and Biotechnology*. Springer, Cham, 215-231.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.

Hobson, J. P. (1969). Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. *The Journal of physical chemistry*, 73(8), 2720-2727.

Honeyman, B. D., & Santschi, P. H. (1988). Metals in aquatic systems. *Environmental science & technology*, 22(8), 862-871.

Hossain, S. Z., & Brennan, J. D. (2011). β -Galactosidase-based colorimetric paper sensor for determination of heavy metals. *Analytical chemistry*, 83(22), 8772-8778.

Huang, J. W., Chen, J., Berti, W. R., & Cunningham, S. D. (1997). Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science & Technology*, 31(3), 800-805.

Hughes, J. B., Shanks, J., Vanderford, M., Lauritzen, J., & Bhadra, R. (1996). Transformation of TNT by aquatic plants and plant tissue cultures. *Environmental science & technology*, 31(1), 266-271.

I ;

Ihsanullah, Al-Khaldi, F. A., Abu-Sharkh, B., Abulkibash, A. M., Qureshi, M. I., Laoui, T., & Atieh, M. A. (2016). Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr (VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 57(16), 7232-7244.

Iyengar, G. V. (1998). Reevaluation of the trace element content in reference man. *Radiation Physics and Chemistry*, 51(4-6), 545-560.

J ;

J.H. De Boer., (1968). *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, London, 306-320.

James, B. R. (1996). Peer reviewed: the challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 30(6), 248-251.

Joseph, O. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués (Doctoral dissertation, INSA LYON), 13, 1371-1379.

K ;

Kapoor, A., & Yang, R. T. (1989). Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents. *Gas Separation & Purification*, 3(4), 187-192.

Kaufman, D. B., DiNicola, W., & McIntosh, R. (1970). Acute potassium dichromate poisoning: Treated by peritoneal dialysis. *American Journal of diseases of children*, 119(4), 374-376.

Kennedy, B. A. (1990). *Surface Mining* (2nd ed.). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. 25.

Kiran, B., Kaushik, A., & Kaushik, C. P. (2007). Biosorption of Cr (VI) by native isolate of *Lyngbya putealis* (HH-15) in the presence of salts. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 662-667.

Klaassen, C. D. (Ed.). (2013). *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons* (1236), 189.

Kumar, K. S., Dahms, H. U., Won, E. J., Lee, J. S., & Shin, K. H. (2015). Microalgae. A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and environmental safety*, 113, 329-352.

Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 721-726.

Kunz, P. (1990). Behandlung von Abwasser. Umweltschutz Entsorgungstechnik, 103.

L ;

Lagaly, G., & Ziesmer, S. (1994). Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions by cationic end-capped poly (ethylene oxides) (surface modification of bentonites, iv). Colloid and Polymer Science, 284(9), 947-956.

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, 50-75.

Lakherwal, D. (2014). Adsorption of heavy metals: a review. International journal of environmental research and development, 4(1), 41-48.

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. Journal of the American chemical society, 38(11), 2221-2295.

Lazaridis, N. K., & Asouhidou, D. (2003). Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite. Water research, 37(12), 2875-2882.

Lederer, C. M., & Hollander, J. M. I. Perlman. (1967). Table of isotopes, 63.

Li, Q., Chai, L., Yang, Z., & Wang, Q. (2009). Kinetics and thermodynamics of Pb (II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions. Applied surface science, 255(7), 4298-4303.

Loizidou, M., Haralambous, K. J., Loukatos, A., & Dimitrakopoulou, D. (1992). Natural zeolites and their ion-exchange behavior towards chromium. Journal of Environmental Science & Health Part A, 27(7), 1759-1769.

M ;

Malek, A., & Farooq, S. (1996). Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. AIChE Journal, 42(11), 3191-3201.

M. E. Weeks and H. M. Leicester (1968). Discovery of the Elements, Journal of Chemical Education, Easton, Penna., (7), 271.

M.I. Temkin, V. Pyzhev, (1940). Acta Phys. Chim. USSR. (12), 327–356.

M.M. Dubinin., (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, Chem. Rev. (60), 235–266.

Machle, W., & Gregorius, F. (1948). Cancer of the respiratory system in the United States chromate-producing industry. Public Health Reports (1896-1970), 1114-1127.

Mackay, D. M., & Cherry, J. A. (1989). Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. Environmental Science & Technology, 23(6), 630-636.

- Major, R. H. (1922).** Studies on a case of chromic acid nephritis. *Johns Hopkins Hosp Bull*, 33, 56-61.
- Manning, D. A., & Decler, J. G. M. (1995).** Introduction to industrial minerals. 49.
- Marquardt, D. W. (1963).** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431-441.
- Matheickal, J. T., Yu, Q., & Woodburn, G. M. (1999).** Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Research*, 33(2), 335-342.
- Matsuo, T. (2003).** Japanese experiences of environmental management. *Water science and technology*, 47(1), 7-14.
- Mc Kenzie, R.C. (1975).** The classification of soil silicates and oxydes. In *soil component vol 2: inorganic component*. Ed: Giesecking, J.E. Spring-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg. 196.
- McBride, M. B. (1991).** Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. *Interactions at the Soil Colloid—Soil Solution Interface*, 149-175.
- McLean, J. E., & Bledsoe, B. E. (1992).** Behavior of metals in soils. EPA Ground Water Issue. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 3-92.
- Mechrafi, E. (2002).** Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Doctorat, Université Mohammed V–AGDAL, Rabat, Maroc.
- Mertz, W., & Roginski, E. E. (1969).** Effects of chromium (III) supplementation on growth and survival under stress in rats fed low protein diets. *The Journal of Nutrition*, 97(4), 531-536.
- Miranda-Trevino, J. C., & Coles, C. A. (2003).** Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, 23(1-4), 133-139.
- Mohapatra, M., Khatun, S., & Anand, S. (2009).** Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 184-190.
- Murphy, V., Hughes, H., & McLoughlin, P. (2008).** Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere*, 70(6), 1128-1134.
- Musilova, J., Arvay, J., Vollmannova, A., Toth, T., & Tomas, J. (2016).** Environmental contamination by heavy metals in region with previous mining activity. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 97(4), 569-575.
- Myers, A., Prausnitz, J.M. (1965).** Thermodynamics of mixed gas adsorption, *AIChE J.* 11 (1), 121–129.

N ;

Nakashima, H., Behrens, P. Q., Moore, M. D., Yokota, E., & Riggs, A. F. (1986). Structure of hemocyanin II from the horseshoe crab, *Limulus polyphemus*. Sequences of the overlapping peptides, ordering the CNBr fragments, and the complete amino acid sequence. *Journal of Biological Chemistry*, 261(23), 10526-10533.

Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., & McKay, G. (2002). Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1), 64-74.

Nouri, L., Ghodbane, I., Hamdaoui, O., & Chiha, M. (2007). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *Journal of hazardous materials*, 149(1), 115-125.

Nriagu, J. O. (1980). Global cycle and properties of nickel. *Nickel in the Environment*, 1-26.

Nriagu, J. O., & Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(6169), 134-139.

O ;

Olaguibel, J. M., & Basomba, A. (1989). Occupational asthma induced by chromium salts. *Allergologia et immunopathologia*, 17(3), 133-136.

P ;

Parker, A., & Rae, J. E. (Eds.). (1998). Environmental interactions of clays: clays and the environment (Vol. 2). Springer Science & Business Media. 41-46.

PEDRO, G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. France : Edition Masson. 74-85.

Philip, L. K. (2001). An investigation into contaminant transport processes through single-phase cement–bentonite slurry walls. *Engineering geology*, 60(1-4), 209-221.

Pinnavaia, T. J. (1983). Intercalated clay catalysts. *Science*, 220(4595), 365-371.

Prasad, M., Xu, H. Y., & Saxena, S. (2008). Multi-component sorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto low-cost mineral adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 221-229.

Premkumar, M. P., Thiruvengadaravi, K. V., Kumar, P. S., Nandagopal, J., & Sivanesan, S. (2018). Eco-friendly treatment strategies for wastewater containing dyes and heavy metals. 317-360.

Q ;

Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724.

R ;

Radmer, R. J., & Parker, B. C. (1994). Commercial applications of algae: opportunities and constraints. *Journal of applied phycology*, 6(2), 93-98.

Rai, D., Sass, B. M., & Moore, D. A. (1987). Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26(3), 345-349.

Ramasubramaniam, S., Govindarajan, C., Gomathi, T., & Sudha, P. N. (2012). Removal of Chromium (VI) from aqueous solution using Chitosan-Starch blend. *Der Pharmacia Lettre*, 4(1), 240-248.

Ramos, R. L., Martinez, A. J., & Coronado, R. G. (1994). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon. *Water Science and Technology*, 30(9), 191.

Rangabhashiyam, S., Suganya, E., Selvaraju, N., & Varghese, L. A. (2014). Significance of exploiting non-living biomaterials for the biosorption of wastewater pollutants. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 30(6), 1669-1689.

RATEEV, M. & GORBUNOVA, Z. & LISITZYN, A. & NOSOV, G. (2006). The distribution of clay minerals in the ocean. *Sedimentology*, 21 - 43.

Ray, S. S., Gusain, R., & Kumar, N. (2020). Carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification: Fundamentals and applications. Elsevier. 60.

Reddi, L. N., & Inyang, H. I. (2000). *Geoenvironmental engineering*. Chapter 4, 55-62.

Redfield, A. C., Coolidge, T., & Shotts, M. A. (1928). THE RESPIRATORY PROTEINS OF THE BLOOD: I. THE COPPER CONTENT AND THE MINIMAL MOLECULAR WEIGHT, 98.

S ;

Saar, R. A., & Weber, J. H. (1980). Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy-metal ions. *Analytical Chemistry*, 52(13), 2095-2100.

Sánchez-Andica, R. A., Chamorro-Rengifo, A. F., & Melo, M. I. P. (2021). Assessment of the Effect of Organic Matter on the Retention of Lead in Perturbed Soils, 116-121.

Sánchez-Polo, M., & Rivera-Utrilla, J. (2002). Adsorbent– adsorbate interactions in the adsorption of Cd (II) and Hg (II) on ozonized activated carbons. *Environmental science & technology*, 36(17), 3850-3854.

Sarwar, N., Imran, M., Shaheen, M. R., Ishaque, W., Kamran, M. A., Matloob, A., & Hussain, S. (2017). Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives. *Chemosphere*, 171, 710-721.

Schroeder, P.A. (2002). Infrared Spectroscopy in clay science: In CMS Workshop Lectures, Vol. 11, Teaching Clay Science, A. Rule and S. Guggenheim, eds., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 181-206.

Singh, P., Itankar, N., & Patil, Y. (2020). Biomanagement of hexavalent chromium: Current trends and promising perspectives. *Journal of Environmental Management*, 111547.

Singh, S. K., Bansal, A., Jha, M. K., & Dey, A. (2012). An integrated approach to remove Cr (VI) using immobilized *Chlorella minutissima* grown in nutrient rich sewage wastewater. *Bioresource technology*, 104, 257-265.

Smith, D. G. (1982). Cambridge encyclopedia of Earth sciences.

Soleimani, M., Amini, N., Sadeghian, B., Wang, D., & Fang, L. (2018). Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM_{2.5}) in Isfahan City, Iran. *Journal of environmental sciences*, 72, 166-175.

Steketee, J. (2010). Métaux lourds : Cahiers SKB, Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol. Holland. 69-71.

Summers, R. S., Knappe, D. R., & Snoeyink, V. L. (2011). Adsorption of organic compounds by activated carbon. *Water quality and treatment: A handbook on drinking water*, 6th Edition. Edited by JK Edzwald. McGraw-Hill, 480-560.

Sun, L. M., & Meunier, F. (2003). Adsorption : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, 2. 93.

Suresh, B., & Ravishankar, G. A. (2004). Phytoremediation a novel and promising approach for environmental clean-up. *Critical reviews in biotechnology*, 24(2-3), 97-124.

Swenson, H., & Stadie, N. P. (2019). Langmuir's theory of adsorption: A centennial review. *Langmuir*, 35(16), 5409-5426.

T ;

Tazerouti, N., & Amrani, M. (2010). Adsorption du CR (VI) sur la lignine activée= Chromium (VI) adsorption in activated lignin.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, clinical and environmental toxicology*, 133-164.

Tien, C. (2018). Introduction to adsorption: Basics, analysis, and applications, 44-93.

Tong, Y., McNamara, P. J., & Mayer, B. K. (2019). Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. *Environmental Science : Water Research & Technology*, 5(5), 821-838.

Trifi, I. M. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).

U ;

Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.

V ;

Valášková, M., & Martynkova, G. S. (2012). Vermiculite: structural properties and examples of the use. *Clay Minerals in Nature—Their Characterization, Modification and Application*, 209-238.

Velde, B. (1992). Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman and Hall Ltd. 56.

Velde, B. (Ed.). (2013). Origin and mineralogy of clays: clays and the environment. Springer Science & Business Media. 221-223.

Venkatathnam, K., & Biscaye, P. E. (1973, August). Clay mineralogy and sedimentation in the eastern Indian Ocean. In *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts Vol. 20, No. 8*, pp. 727-738.

W ;

W. H. Hartford and R. L. Copson (1964). Chromium Compounds, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5, Interscience, New York, Vol 2, p. 473.

Wang, J. (2005). Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 17(15-16), 1341-1346.

Wang, S., & Shi, X. (2001). Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. *Molecular and cellular biochemistry*, 222(1), 3-9.

Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.

Weir, A. H. (1974). CE Weaver and LD Pollard the Chemistry of Clay Minerals. Elsevier, Amsterdam. Clay Minerals, 10(3), 215-216.

Wiles, H. M. (1997). Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, 89.

Wilichowski, M. (2001). Remediation of Soils by Washing Processes an Historical Overview. In Treatment of Contaminated Soil (pp. 417-433). Springer, Berlin, Heidelberg, 603-700.

Wong, M. H. (2013). Environmental contamination: Health risks and ecological restoration. M. H. Wong (Ed.). Boca Raton, FL : CRC Press, 12.

Y ;

Y. Onal, J. Hazard, (2006). Mater. (137), 1719–1728.

Yan, H., & Toshima, N. (1995). Chemical preparation of polyaniline and its derivatives by using cerium (IV) sulfate. Synthetic Metals, 69(1-3), 151-152.

Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A., & Margrave, J. L. (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. Journal of hazardous materials, 100(1-3), 53-63.

Z ;

Z. Hua, H. Chena, F. Ji, S. Yuana, J. Hazard, (2010). Mater. (173), 292–297.

Zhang, J. D., & Li, X. L. (1987). Chromium pollution of soil and water in Jinzhou. Zhonghua yu fang yi xue za zhi [Chinese Journal of Preventive Medicine], 21(5), 262-264.

Zhu, C. S., Wang, L. P., & Chen, W. B. (2009). Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull. Journal of hazardous materials, 168(2-3), 739-746.

Zhylyak, G. A., Dzyadevich, S. V., Korpan, Y. I., Soldatkin, A. P., & El'Skaya, A. V. (1995). Application of urease conductometric biosensor for heavy-metal ion determination. Sensors and Actuators B : Chemical, 24(1-3), 145-148.

Glossaire

Lixiviat : Liquide résiduel qui provient de la percolation de l'eau à travers un matériau, dont une fraction peut être soluble.

Une sibilance : Bruit respiratoire de tonalité aiguë, analogue à un sifflement, perçu à l'auscultation pulmonaire au stéthoscope ou à l'oreille, et caractérisant une affection respiratoire, pulmonaire ou bronchique.

L'érythème : lésion dermatologique la plus courante ; caractérisée par une rougeur congestive de la peau, diffuse ou localisée.

Prurit : Symptôme fréquent qui recouvre une sensation de démangeaison de la peau.

L'obstruction nasale : la réduction du flux d'air du nez causé par un obstacle au flux d'air dans ou au dehors du nez.

Hypertrophie : Excès de développement d'un organe ou d'une partie du corps.

L'œdème cérébral (OC) : Accumulation ou excès de liquide (ou œdème) dans les tissus intra ou extracellulaires du cerveau.

Carcinome : Cancer de peau à structure conjonctive prédominante qui se développe à partir d'un tissu épithélial.

Néphrite : Inflammation du rein.

Dermite : Inflammation de la peau qui se manifeste par une rougeur de la peau, des démangeaisons ou des vésicules.

Eczéma : Dermatose de mécanisme allergique, causée par des substances qui ne sont pas normalement irritantes au premier contact mais peuvent entraîner une réaction allergique lorsqu'il y a un contact répété.

La phototaxie : Phénomène par lequel des cellules corporelles, des bactéries ou d'autres organismes uni- ou pluricellulaires dirigent leurs mouvements en fonction de la lumière présente dans leur environnement.

Phytochélatine : Polypeptide riche en cystéine responsable de la tolérance des plantes aux ions métalliques. Ils sont des agents de chélation naturels, capables de fixer les métaux et métalloïdes.

Annexe

Table de Matière

Annexe 1 Argile

1. Propriétés et classification des argiles
2. Composition chimique de divers minéraux argileux naturels
3. Différentes structures cristallines

Annexe 2 Algue

1. Absorption et accumulation de métaux par certaines espèces d'algues

Annexe 3 Métaux Lourds

1. Classification des métaux

Annexe 4 Chrome

1. Propriétés nucléaires et physiques

Annexe 5 Matériel & méthodes

1. Appareillage
2. Principe de la spectrophotométrie
3. Le Spectrophotomètre

Annexe 6-1 : Résultats de modélisation de la cinétique

1. Représentations graphiques des modèles cinétiques utilisés à 20°C

Annexe 6-2 : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption

1. Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption à 50 °C

Annexe 6-3 : Résultats de l'étude thermodynamique

1. Tracé du $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour le Cr (VI)

Annexe 6-4 : Résultats de comparaison avec la phytoremediation

1. Comparaison des capacités maximales d'adsorption et les conditions opératoires optimales pour la biosorption du chrome

Liste des Figure

Figure 1 : Classification des minéraux argileux selon Grim (Grim, 1962).

Figure 2 : Représentation schématique des structures cristallines (a) Kaolinite (b) Montmorillonite (smectite) (c) Vermiculite (Uddin, 2017).

Figure 3 : Classification périodique standard des éléments chimiques (Wikipédia.fr).

Figure 4 : Appareillages utilisés.

Figure 5 : Principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau (Wikipedia).

Figure 6 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cr (VI).

Figure 7 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile.

Figure 8 : Tracé du $\ln(kd)$ en fonction de $1/T$ pour le Cr (VI).

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Composition chimique de divers minéraux argileux naturels (Uddin, 2017).

Tableau 2 : Adsorption et accumulation de métaux par certaines espèces d'algues (Chekroun & Baghour, 2013).

Tableau 3 : Isotopes de chrome stable (Carl, 1975).

Tableau 4 : Quelques propriétés physiques du chrome (Carl, 1975).

Tableau 5 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et les conditions opératoires optimales pour la biosorption du chrome par la biomasse algale.

1. Propriétés et classification des argiles

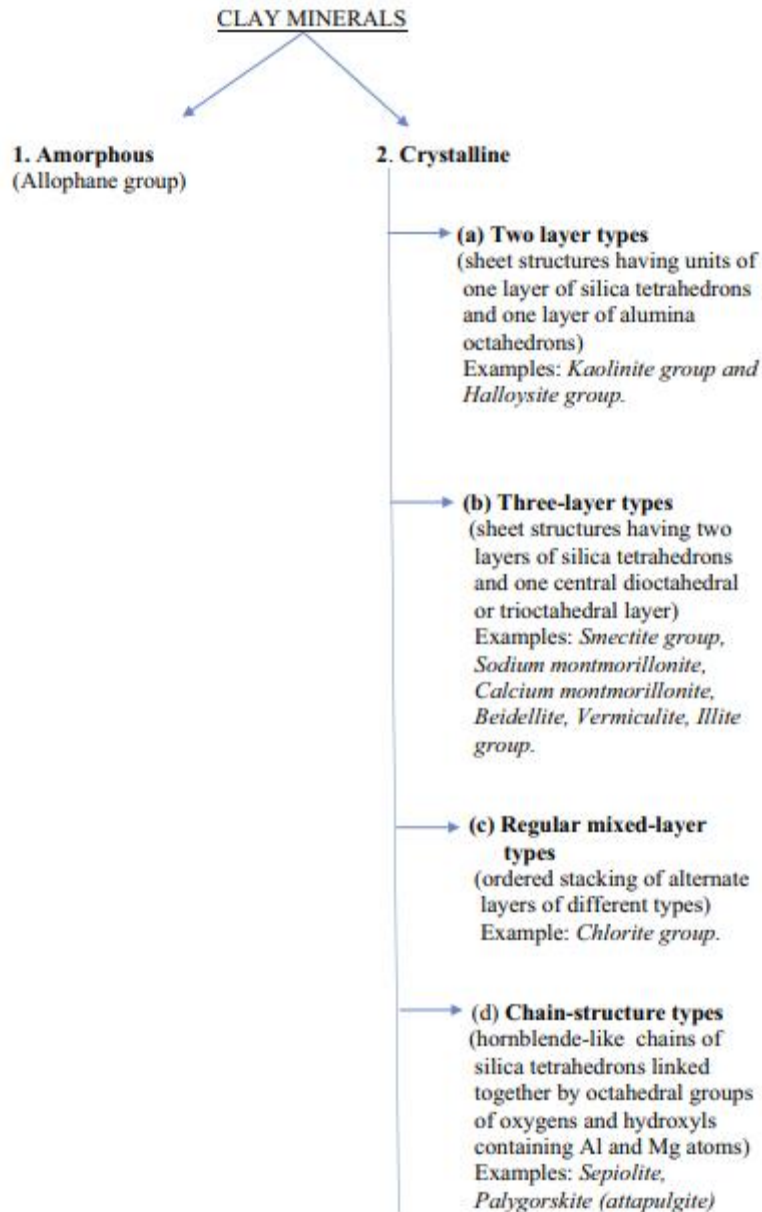


Figure 1 : Classification des minéraux argileux selon Grim (Grim, 1962).

2. Composition chimique de divers minéraux argileux naturels

Tableau 1 : Composition chimique de divers minéraux argileux naturels (Uddin, 2017).

Natural clays	Elemental composition (% weight)								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Loss on ignition	CaO	NaO	K ₂ O	MgO
Montmorillonite	65.34	2.38	12.89	0.52	8.06	0.24	0.53	1.54	0.95
Indigenous clay	46.22	0.68	38.40	–	13.47	0.86	–	–	0.37
Pure Smectite	50.08	6.00	17.40	–	20.31	0.28	1.39	0.84	3.95
Egyptian clay	50.65	4.61	30.31	1.65	–	0.27	0.16	–	0.20
Kaolinite clay	53.70	2.00	43.60	0.10	–	–	–	0.50	–
Illitic clay	62.72	5.58	14.34	0.82	–	7.27	1.01	3.59	1.82
Beidellite	58.08	2.96	29.92	0.22	–	0.63	1.85	0.22	5.48
Indian clay	48.12	2.48	34.54	0.40	12.44	0.83	–	–	0.50
Vermiculite	39.00	8.00	12.00	–	–	3.00	–	4.00	20.00
Kaolin	46.70	0.75	37.33	<0.01	13.68	<0.10	<0.10	0.93	<0.10
Nigerian clay	48.62	2.88	34.82	0.01	11.54	0.10	0.06	0.94	0.23
Ball clay	53.70	1.99	31.31	1.91	10.03	0.41	0.44	Nil	Nil
Landfill clay	42.35	13.36	16.06	–	–	22.51	1.56	2.50	1.68
Algerian clay	23.34	8.86	7.02	–	–	0.78	–	4.07	1.91
Tunisia clay	52.50	3.00	18.20	–	16.00	2.81	1.78	1.50	2.45

3. Différentes structures cristallines

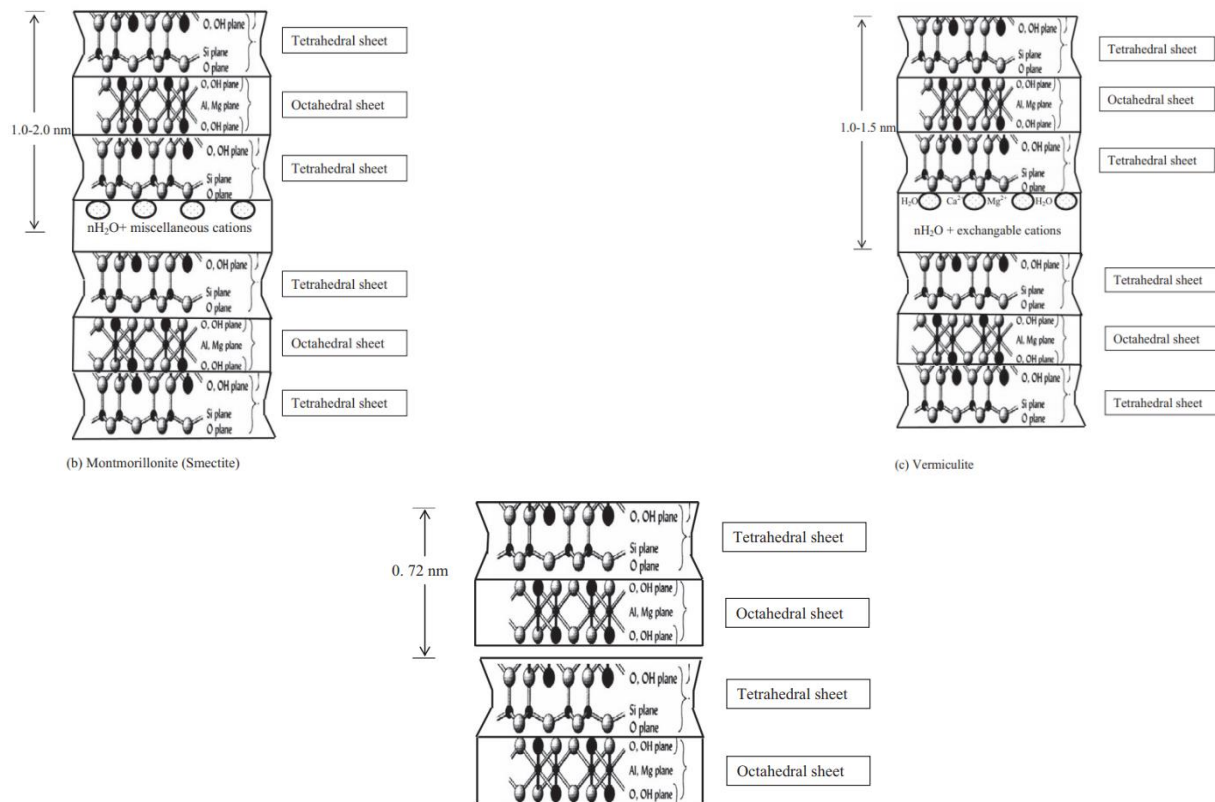


Figure 2 : Représentation schématique des structures cristallines (a) Kaolinite (b) Montmorillonite (smectite) (c) Vermiculite (Uddin, 2017).

1. Absorption et accumulation de métaux par certaines espèces d'algues

Tableau 2 : Adsorption et accumulation de métaux par certaines espèces d'algues (Chekroun & Baghour, 2013).

Espèces	métaux
Ascophyllum nodosum	Or (Au)
	Cobalt (Co)
	Nickel (Ni)
	Plomb (Pb)
Caulerpa racemosa	Bore (B)
Daphnia magna	Arsenic (As)
Fucus vesiculosus	Zinc (Zn)
	Nickel (Ni)
Laminaria japonica	Zinc (Zn)
Micrasterias denticulata	Cadmium (Cd)
Phormedium bohner	Chrome (Cr)
Platymonas subcordiformis	Strontium (Sr)
Sargassum filipendula	cuivre (Cu)
Sargassum fluitans	cuivre (Cu)
	Fer (Fe)
	Zinc (Zn)
	Nickel (Ni)
Sargassum natans	Plomb (Pb)
Sargassum vulgare	Plomb (Pb)
Spirogyra hyalina	cadmium (Cd)
	Mercure (Hg)
	Plomb (Pb)
	Arsenic (As)
	Cobalt (Co)
Tetraselmis chuil	Arsenic (As)

1. Classification des métaux

Les métaux sont divisés en cinq groupes du point de vue physico-chimique et selon le tableau périodique des éléments chimiques (Fig. 3).

- Les métaux alcalins (Eléments de la colonne IA).
- Les métaux alcalino-terreux (Eléments de la colonne IIA).
- Les métaux de transition (Eléments situés entre les colonnes IIIB et IIB).
- Les métalloïdes (Eléments situés entre les colonnes IIIA et VIA).
- Les métaux pauvres : (Eléments situés entre les colonnes IIIA et VA).

D'un point de vue biologique et selon leurs effets physiologiques, on distingue 2 catégories :

- Les métaux essentiels : sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du Cu, Ni, Zn, Fe.
- Les métaux toxiques : ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du Pb, Hg, Cd.

alcalino-terreux

alcalins

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	Li	Be															
2	Na	Mg															
3	K	Ca															
4	Rb	Sr															
5	Cs	Ba	*														
6	Fr	Ra	**														
7																	

métaux de transition

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn
Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Tl	Pb
									Bi	
									Uut	Uuq
									Uup	Uuh

métaux pauvres

lanthanides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

actinides

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Figure 3 : Classification périodique standard des éléments chimiques (Wikipédia.fr).

1. Propriétés nucléaires et physiques

Le chrome, tel qu'on le trouve dans la nature, est un mélange de quatre isotopes stables de nombres de masse (A) 50, 52, 53 et 54. Leurs abondances, excès de masse ($A=M-A$, M=poids isotopique), et les sections efficaces de capture des neutrons thermiques (σ_c) sont répertoriées dans le tableau 4.

Tableau 3 : Isotopes de chrome stable (Carl, 1975).

A^a	%	Δ (meV) ^b	δ_c^c
50	4.31	-50.249	17
52	83.76	-55.441	0.8
53	9.55	-55.281	18
54	2.38	56.931	0.38

Dans le tableau 5 sont énumérées certaines des propriétés physiques du chrome. Il existe un désaccord dans la littérature concernant les valeurs numériques de certaines de ces propriétés. En fait, parfois des valeurs différentes pour la même propriété peuvent être trouvées à différents endroits dans le même traité.

Tableau 4 : Quelques propriétés physiques du chrome (Carl, 1975).

Propriété	Valeur			
Couleur	Gris			
Numéro atomique (Z)	24			
Poids atomique	51.966			
Densité	7.14 g/cm ³ (20°C)			
Volume atomique	7.29 cm ³ /mole			
Structure cristalline	< 1840°C : cubique centré, type A2			
Point de fusion	1903±10°C			
Chaleur de fusion	3.5 kcal/mole			
Point d'ébullition	2642°C			
Chaleur de vaporisation	81.7 kcal/mole			
Chaleur de sublimation	94.8 kcal/mole (25°C)			
K X-ray emission spectra	2.29353	2.28965	2.08479	2.07089

1. Appareillage



Figure 4 : Appareillages utilisés.

2. Principe de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

3. Le Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la

solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée.

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage).

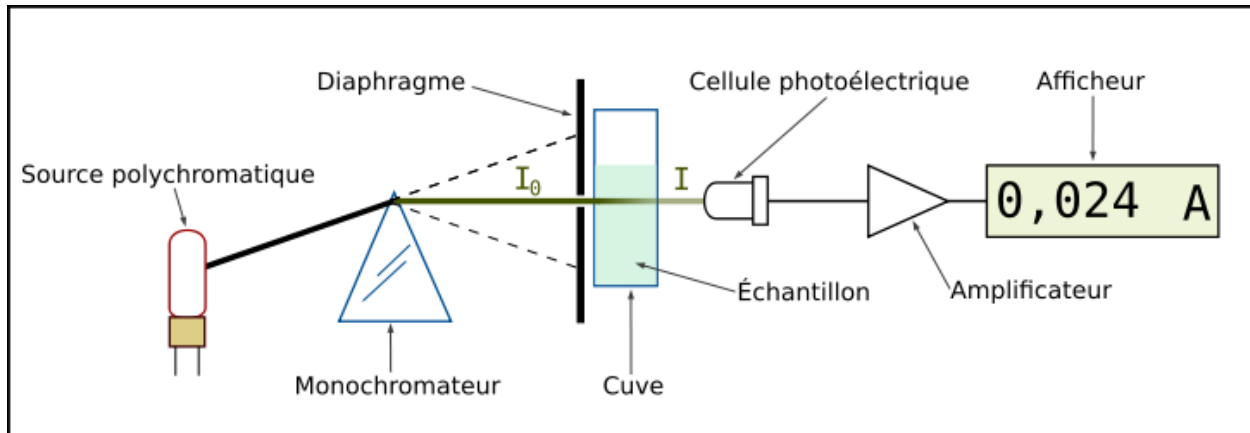


Figure 5 : Principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau (Wikipedia).

1. Représentations graphiques des modèles cinétiques utilisés à 20°C

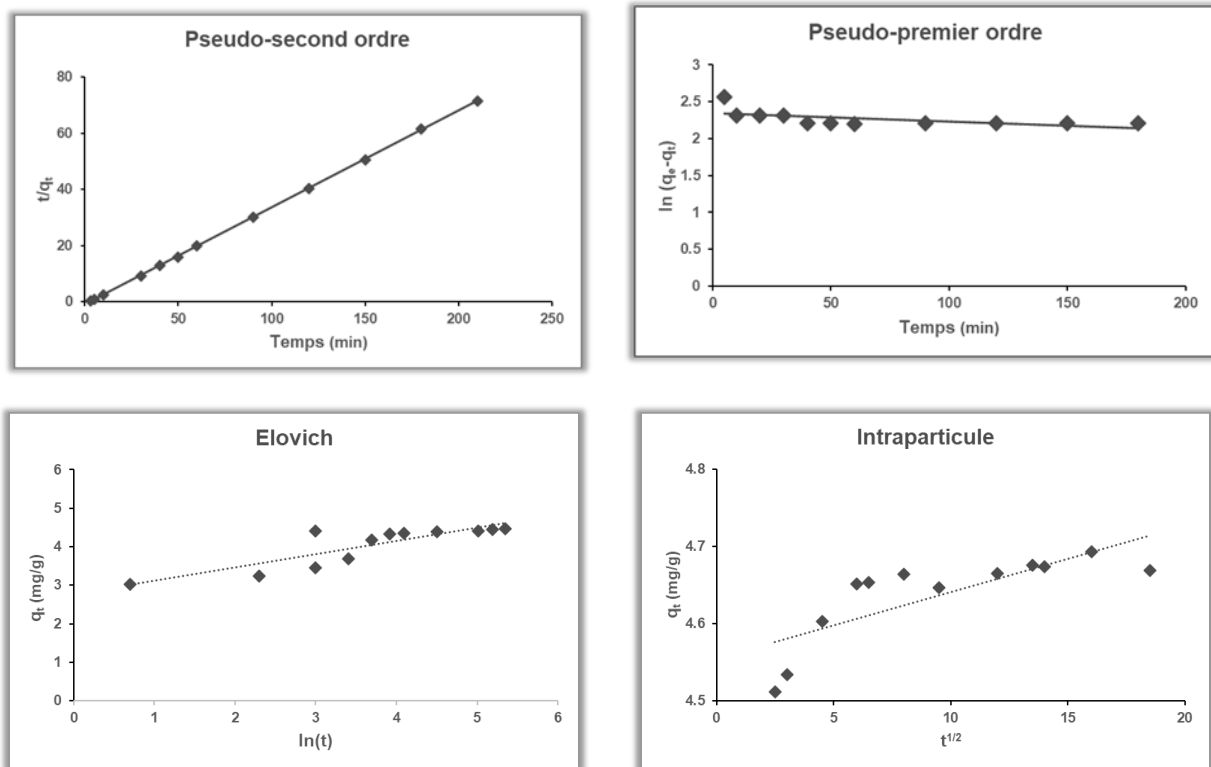


Figure 6 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cr (VI).

1. Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption à 50 °C

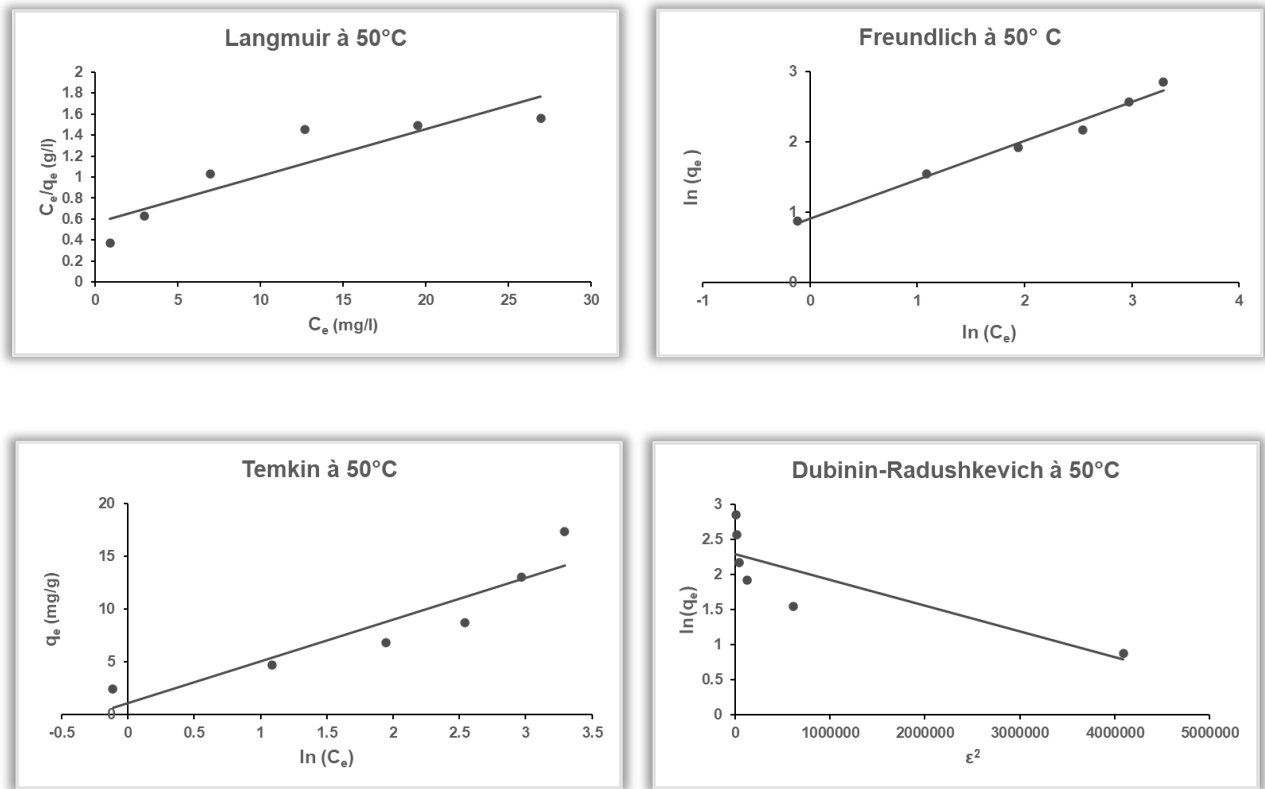


Figure 7 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur l'argile.

1. Tracé du $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour le Cr (VI)

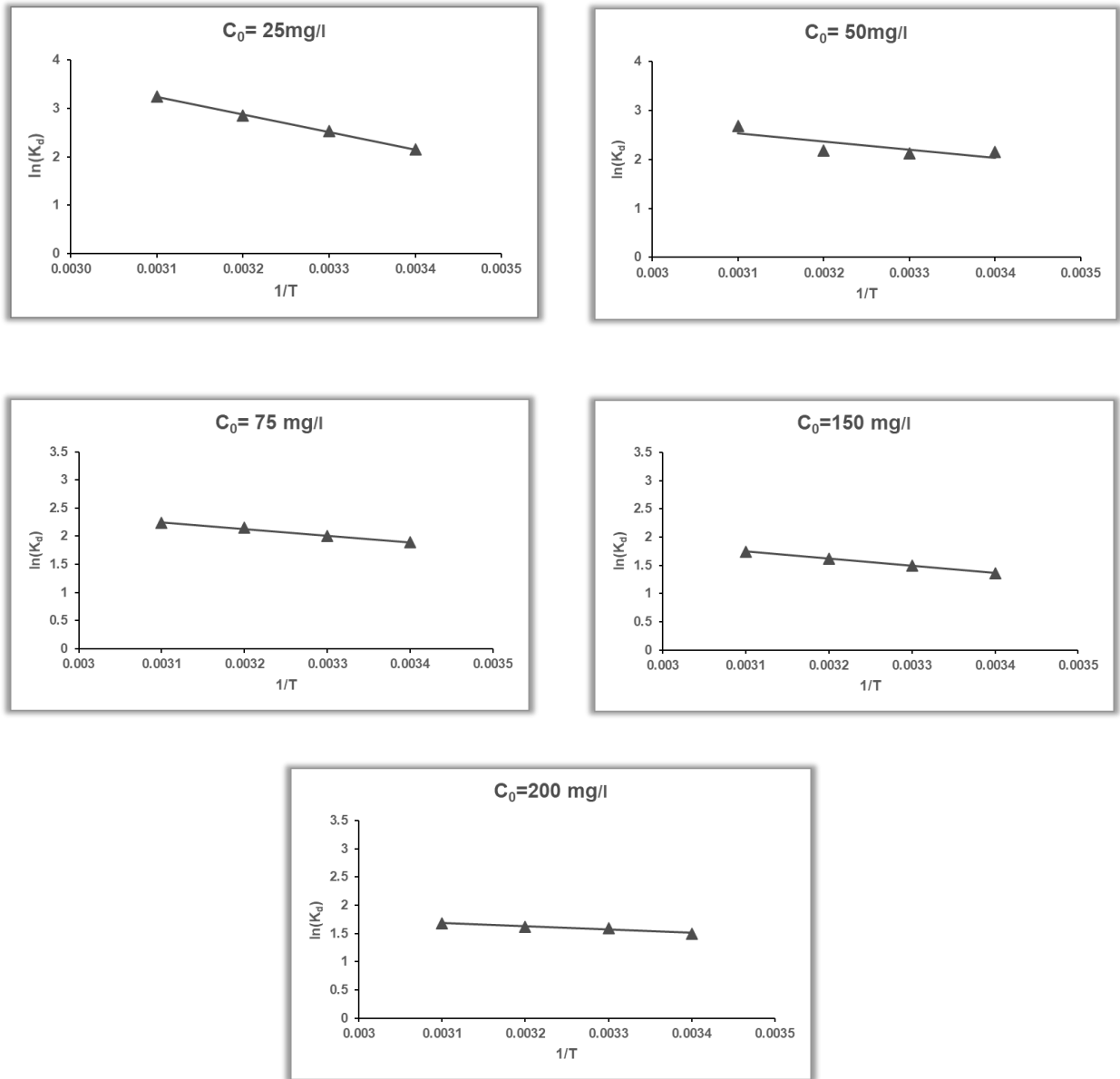


Figure 8 : Tracé du $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ pour le Cr (VI).

1. Comparaison des capacités maximales d'adsorption et les conditions opératoires optimales pour la biosorption du chrome

Tableau 5 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et les conditions opératoires optimales pour la biosorption du chrome par la biomasse algale.

Matériau	Optimal conditions					Biosorption capacity (mg/g)	References
	dosage (g)	Initial solution pH	Time (min)	Initial metal concentration (mg/L)	Temperature (K)		
Argile	0.5	2	240	50	293	27.93	Présente étude
Raw form							
<i>Spirulina platensis</i>	0.2	2	90	100	310	16.7	(Finocchio et al., 2010)
<i>Oedogonium hatei</i>	1.2	3	60	70	293	32.2	(Gupta & Rastogi, 2009)
<i>Ulva spp</i>	0.4	2	60	50	303	30.2	(Murphy et al., 2008)
<i>Fucus vesiculosus</i>	0.5	2	180	40	293	42.7	(Murphy et al., 2008)
Pre-treated form							
<i>Lyngbya putealis</i>	0.2	3	160	20	303	113.6	(Kiran et al., 2007)
<i>Laminaria digitata</i>	0.7	4	160	20	313	125.99	(Dittert et al., 2014)
<i>Chlorella minutissima</i>	0.3	2	180	30	293	57.33	(Singh et al., 2012)

ملخص

تمت دراسة خصائص امتصاص الكروم سداسي التكافؤ على الطين الجزائري الخام من محلول تخليقي. تتضمن المتغيرات تركيز Cr (VI) درجة الحرارة، وقت التفاعل، درجة الحموضة وكمية الطين. يعتمد الامتزاز بشدة على الرقم الهيدروجيني للوسط، فهو ينخفض من الرقم الهيدروجيني 2.0 إلى الرقم الهيدروجيني 8.0. تصل العملية إلى التوازن في 60 دقيقة. يتم اختبار حركية التفاعلات للنماذج الزائفة من الدرجة الأولى، والنماذج الثانية، والنماذج إيلوفيتش و داخل الجسيمات، ووجد أن التفاعلات تتبع نموذج الدرجة الثانية الزائف. ومع ذلك، فإن عملية الامتزاز تعطي توافقاً جيداً مع المعادلات متساوية الحرارة لانجموير وفريوندليش. تتراوح سعة لانجموير أحادية الطبقة لامتصاصات الطين من 22.42 إلى 27.93 مجم جم⁻¹. تم أيضاً حساب المعلمات الديناميكية الحرارية، وهي التغير في الطاقة الحرة، المحتوى الحراري والانتروبي للامتصاص هو 89% عند درجة حرارة 20 درجة مئوية، ودرجة الحموضة تساوي 5 بكمية 0.5 جرام من Cr (IV) الحد الأقصى للتخلص من الطين. تكون عملية الامتزاز ماصة للحرارة وتلقائية لدرجات حرارة تتراوح من 20 إلى 50 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: طين طبيعي; الديناميكا الحرارية; الامتزاز; حركية; الكروم; طين طبيعي.

Résumé

Les propriétés d'absorption du chrome hexavalent sur l'argile brute algérienne à partir d'une solution synthétique ont été étudiées. Les variables comprennent la concentration de Cr (VI), la quantité d'argile, le pH, le temps d'interaction et la température. L'adsorption dépend fortement du pH du milieu, elle diminue de pH 2.0 à pH 8.0. Le processus atteint l'équilibre en 60 min. La cinétique des interactions est testée pour les modèles du pseudo-premier ordre, second ordre, Elovich et intraparticulaire, et on constate que les interactions suivent le modèle du pseudo second ordre. Le processus d'adsorption, cependant, donne un bon ajustement avec les équations isothermes de Langmuir et Freundlich. La capacité monocouche de Langmuir des adsorbants argileux est de 22.42 à 27.93 mg g⁻¹. Les paramètres thermodynamiques, à savoir, la variation d'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) d'adsorption ont également été calculées. L'élimination maximale du Cr (IV) est de 89 % à température 20°C, pH égale à 5 avec une quantité de 0.5g d'argile. Le processus d'adsorption est endothermique et spontané pour des températures allant de 20 à 50°C.

Mots clés : Argile naturelle ; Chrome ; Adsorption ; Cinétique ; Thermodynamique.

Abstract

Adsorption using clay has been investigated for their utilization as adsorbents for Cr (VI) in aqueous medium. The variables are Cr (VI) concentration, amount of clay, pH, interaction time, and temperature. The adsorption strongly depends on the pH of the medium, and it decreases from pH 2.0 to pH 8.0. The process reaches equilibrium in 60 min. The kinetics of the interactions are tested for the pseudo-first-order, second-order, Elovich, and intraparticle models, and it is found that the interactions follow the pseudo-second-order model. The adsorption process, however, gives a good fit with the isothermal equations of Langmuir and Freundlich. The Langmuir monolayer capacity of clay adsorbents is 22.42 to 27.93 mg g⁻¹. The thermodynamic parameters, namely, the change in free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°), and entropy (ΔS°) of adsorption, were also calculated. The maximum elimination of Cr (IV) is 89% at a temperature of 20°C, pH equal to 5 with a quantity of 0.5g of clay. The adsorption process is endothermic and spontaneous for temperatures ranging from 20 to 50°C.

Keywords: Natural clay; Cadmium; Nickel; Adsorption; Kinetics; Thermodynamic.