

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 لعلوم البحر وتهيئة الساحل

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

**MEMOIRE DE DU FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER**

Spécialité : Environnement marin et côtier.

Thème :

**Dépollution d'une eau contaminée par les ions chrome à partir de
charbon actif en grains**

Présenté par :

Belakehal Khayra

Badache Yousra

Soutenu le 30-09-2023 devant le jury suivant :

Mme. S. BENZOUAI	ENSSMAL	Présidente
Mr. M. BOULAHIDID	ENSSMAL	Examineur
Mme. L. BENTCHIKOU	ENSSMAL	Promotrice
Mr. Mohamed AROUA	ENSSMAL	Doctorant

Promotion : 2022-2023

Remerciements

Nous remercions ALLAH le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier en premier lieu notre promotrice Mme BENTCHIKOU L. pour ses conseils et orientations tout au long de ce travail.

Nous tenons à remercier notre Co-promoteur Monsieur AROUA M. pour toute son aide dans ce travail.

Nous remercions vivement madame BENZOUAI S, MCB à l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, qui nous fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions également le Professeur BOULAHID M. d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidés à réaliser le travail du laboratoire et en particulier, Mr Maatouk Youssef et Mme Refes

Finalement, Nous remercions également tous les amis et les camarades de la promotion et de la cité universitaire, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la bonne réalisation de ce travail.

Dédicace

Avec l'aide et la protection d'ALLAH S'est réalisé ce travail. Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, Je dédie ce travail à :

A une femme exceptionnelle qui m'a toujours inspirée et à qui je dois tout. Ma mère.

Au symbole de bonne volonté, de force et d'affection « Mon Père ». A mon meilleur ami, qui m'a donné les conseils les plus précieux et qui pardonne mes erreurs.

A mes chères sœurs AMIRA et BOUTHEINA et à mes chères amies INAS et Houria pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères MARWAN, MOHAMED et KARIM, pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour son soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

YOUSRA

Dédicace

Merci **Allah (mon Dieu)** de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire :

" AL hamdou l'ILLEH "

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de la tendresse et de l'amour, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite,

à **ma mère**

A **mon père**, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années d'études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les garde et les protège.

A **mes frères Ahmed et Abd Ennour et ma sœur Amel**, et à mes chères amies Meriem et Samira

ainsi qu'à toute ma famille.

A mes amis.

A tous ceux qui me sont chers.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Khayra

Table des Matières

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des formules

Liste des abréviations

Introduction Générale.....1-2

CHAPITRE I. GÉNÉRALITES

I.1. Pollution du milieu marin.....4

I.1.1. Définition de la pollution.....4

I.1.2. Définition de la pollution marine.....4

I.1.3. Nature et origine de la pollution.....4

I.1.4. Type de polluant.....6

I.1.5. Type de pollution.....6-7

I.2. Pollution par les métaux lourds.....8

I.2.1. Définition.....8

I.2.2. Classification des métaux lourds.....9

I.2.3. Origine des métaux lourds.....9

I.2.4. Les normes.....10

I.3. LeChrome.....10

I.3.1. Définition.....10

I.3.2. Classement.....11

I.3.3. Caractéristiques physicochimiques.....11

I.3.4. Abandance de chrome (VI) dans la nature12

I.3.5. Origine.....	12
I.3.6. Toxicité	12
I.3.7. Procédé d'élimination du chrome	13
I.4. Le charbon actif.....	13
I.4.1. Définition	13
I.4.2. Origine.....	13
I.4.3. Utilisation du charbon actif.....	14
I.4.4. Les formes du charbon actif.....	15
a. Charbon actif en poudre (CAP).....	15
b. Charbon actif en grain (CAG).....	15
c. Charbon actif en extrudé.....	16
I.4.5. Procédés de fabrication de charbon actif.....	16
• Choix du matériau d'origine.....	16
• La pyrolyse.....	16
• L'activation.....	17
I.4.6. Adsorption sur Charbon actif.....	18
I.5. Le processus de dépollution.....	18
I.5.1. Définition.....	18
I.5.2. Techniques de dépollution.....	18
I.5.3. Les avantages et les inconvénients.....	19
I.6. L'adsorption.....	20
I.6.1. Définition.....	20
I.6.2. Types d'adsorption.....	21
a. Adsorption physique (physisorption).....	21
b. Adsorption chimique (chimisorption).....	21
I.6.3. Paramètres affectant l'adsorption.....	22
I.6.4. Cinétique d'adsorption.....	22

I.6.5. Isothermes d'adsorption.....	23
• Modèle de Freundlich.....	24
• Modèle de Langmuir.....	25
• Modèle de Temkin.....	26
• Modèle de Dubinin-Radushkevich(D-R).....	26
I.6.6. Etude thermodynamique.....	29

CHAPITRE II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1. Solutions et produits utilisés.....	31
II.2. Le matériel.....	31
II.3. Préparation de solution synthétique.....	31
II.4. Études de bio sorption (Test en BATCH).....	32
II.5. La cinétique d'adsorption.....	33
II.8. Etude des Facteurs affectant l'adsorption.....	33
A. Effet de la quantité de l'adsorbant.....	33
B. Influence du pH.....	33
C. Effet de température (T°).....	33-34
D. Effet de la concentration initiale de l'ion métallique.....	34

CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. La courbe d'étalonnage de chrome.....	36
III.2. Cinétique d'adsorption.....	37
III.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	38
III.4. Isothermes d'adsorption.....	40
III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	41
III.6. Effet de la concentration initiale de l'ion métallique.....	47
III.7. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption.....	49
III.8. Effet de la quantité d'adsorbant sur la rétention des ions métalliques.....	50
III.9. Etude thermodynamique.....	51

CONCLUSION.....	54
-----------------	----

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Partie de Busniss Modèle Canevas (BMC)

Liste des Figures

Figure 1 : la différence entre l'adsorption et l'absorption.....	20
Figure 2 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.....	20
Figure 3 : Types d'isothermes d'adsorption.....	24
Figure 4 : Solution de dichromate de potassium K_2Cr_2O et leurs étalons	32
Figure 5 : bain-Marie avec une agitation mécanique.....	32
Figure 6 : courbe d'étalonnage des étalons de solutions chromiques	36
Figure 7 : Cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur le charbon en grains.....	37
Figure 8 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre type 1 aux résultats des cinétiques d'adsorption du chrome sur le CAG.....	40
Figure 9 : Isothermes d'équilibre des ions chrome retenues par le CAG.....	41
Figure 10 : Isothermes d'adsorption du chrome sur le CAG selon le modèle de Freundlich.....	45
Figure 11 : Effet de la concentration initial en chrome sur CAG.....	48
Figure 12 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du chrome par le CAG.....	49
Figure 13 : Effet de la quantité initiale en argile sur l'adsorption du chrome sur le CAG.....	50

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Normes de rejet d'effluent en Algérie.....	10
Tableau 2 : les caractéristiques physico-chimiques du chrome.....	11
Tableau 3 : Avantages et inconvénients du charbon en poudre	15
Tableau 4 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	21
Tableau 5 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption	27-28
Tableau 6 : Résultats de calcul des Paramètres de cinétique d'adsorption du Chrome sur le charbon.....	38
Tableau 7 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur le CAG à T = 20°C.....	42
Tableau 8 : Ajustement des différentes modèles d'isotherme aux données expérimentales à l'équilibre par l'utilisation des fonctions d'erreurs à T : 20 °C.....	42
Tableau 9 : Comparaison des résultats de la capacité maximal d'adsorption q_m du Cr (VI) sur le charbon granulaire avec différents adsorbants.....	44
Tableau 10 : Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du chrome(VI) sur CAG.....	52

Liste des Formules

Formule 1 : Calcul de la quantité adsorbée au temps t.....	23
Formule 2 : Calcul du taux d'élimination E	23
Formule 3 : Calcul de la quantité adsorbée à l'équilibre.....	24
Formule 4 : Calcul du paramètre de séparation RL	26
Formule 5 : l'équation de Dubinin-Raadushkevich.....	27
Formule 6 : la relation entre l'enthalpie d'adsorption et l'entropie d'adsorption	30
Formule 7 : la relation devant'Hoff.....	30
Formule 8 : la formule de constante de distribution d' adsorption	30
Formule 9 : la loi de Beer Lambert	37
Formule 10 :la loi de la vitesse initiale d'adsorption	41
Formule 11 :la formule de paramètre d'équilibre RL.....	45
Formule 12 : l'énergie moyenne d'adsorption.....	49

Liste des Abréviations

CAG : charbon actif en grains.

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

Co : Concentration initiale du substrat (mg/l) à $t = 0$.

Ct : Concentration du substrat (mg /l) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (l).

M : Masse du support (g).

E% : Taux d'élimination.

qe : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

qm : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l)

Ceq : concentration à l'équilibre en soluté (mg/l).

b : Constante de Langmuir (l/mg).

Kf : Constante d'équilibre de Freundlich (l/g).

B₁ : la constante de Temkin (J/mol).

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre (g/mg.min).

α : Coefficient d'Elovich (taux d'adsorption initial) (mg/g.min).

β : Constante d'Elovich (reliée à la surface externe) (g/mg.min).

h : Vitesse initiale d'adsorption (mg /g /min).

T : Le temps de contact (min).

T : Température (°C).

pH : Potentiel Hydrogène.

ppm : Partie par million.

UV : La spectroscopie UV visible.

Cr⁺⁶ ou Cr (VI) : Chrome hexavalent

K₂CrO₄ : le chromate de potassium

K₂CrO₇ : le dichromate de potassium

Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est un moteur majeur de l'activité sociale et économique et en raison du développement fréquent de ces activités une pression croissante s'exerce sur les réserves en eau douce sur terre. Ces activités produisent une grande variété de composés, les substances dangereuses peu ou pas biodégradables entrent dans le cycle d'eau et contribuent à troubler l'équilibre. L'eau potable devient ,cependant, une denrée de plus en plus rare, d'où l'urgence de la sauvegarder.

Plusieurs publications actuelles montrent que la réduction des contaminants organiques à l'état de traces par adsorption sur charbon actif a longtemps été la méthode la plus utilisée et la plus efficace jusqu'à ce jour. En effet, l'introduction discontinue de charbon actif en poudre au sommet de la buse de traitement a été complétée par la réalisation du procédé de traitement par adsorption sur un lit de charbon actif granulaire. Malheureusement, elles sont d'un cout élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes et beaucoup moins chères.

Parmi ces métaux hautement toxiques qui font partie des métaux lourds potentiellement dangereux pour l'homme et l'environnement ,on s'est intéressé par le chrome hexa valent Cr (VI).

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter les effluents contaminés tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration sur membranes, oxydation chimique, ozonation, échange d'ions, méthodes Electrochimie et Adsorption.

Dans notre travail on utilise la méthode de l'adsorption sur le charbon actif en grains qui est considérée comme l'une des techniques de traitement les plus utilisables et efficaces.

Le but de ce travail est l'utilisation du charbon actif en grains (CAG) comme adsorbant en vue de dépolluer des eaux contaminées par les ions chromes hexa valent.

Ce mémoire est ,cependant ,divisé en trois chapitres principaux :

Dans le premier chapitre, on a présenté une étude bibliographique relative à des généralités sur la pollution du milieu marin de façon à mieux cerner la pollution par les métaux lourds, spécialement le chrome hexavalent. L'adsorption a été évoquée comme processus de décontamination, utilisant différents matériaux, entre autres le charbon actif en grains (matériau principalement utilisé dans ce travail).

Un deuxième chapitre sur le matériel ainsi que les techniques et les protocoles expérimentaux utilisés a été introduit. Il inclut les points suivants :

- ✓ Une application du procédé d'adsorption en batch de l'ion chrome Cr (VI) sur un charbon actif en grains commercial à partir d'une solution aqueuse artificiellement contaminée.
- ✓ Une modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption basée sur des équations mathématiques ainsi que le calcul des fonctions d'erreur.
- ✓ Une étude thermodynamique entreprise pour mieux comprendre le phénomène de fixation du contaminant sur notre adsorbant.

Un troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus et à leur discussion.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Etude

bibliographique

I.1. Pollution du milieu marin

I.1.1. Définition de la pollution

La pollution est définie comme l'introduction ou la présence d'un agent altérage dans un milieu déterminé et le résultat de son action. Le mot altérage présente lui-même une large signification, ou tous facteurs provoquant une altération de l'environnement et menant à la modification de certains paramètres chimiques ou physiques telle que la température (Péres, 1976).

En Outre, Ramande (2007) définit la pollution comme étant toute altération d'origine humaine de l'écosystème entraînant une modification de la concentration des constituants chimiques naturels, ou due à l'introduction de produits chimiques de synthèse ; toute perturbation dans les flux d'énergie, l'intensité des rayonnements, les cycles de la matière, ou due à l'introduction d'espèces exotiques envahissantes.

Selon la nature de l'agent d'altération, plusieurs types de contamination peuvent généralement être distingués : la contamination physique, la contamination biologique, la pollution chimique, ou même la pollution radioactive.

I.1.2. Définition de la pollution marine

Selon la commission océanographique internationale de l'UNESCO la pollution marine est définie comme étant « ...l'introduction directe ou indirecte de déchets, de matières ou d'énergie, y compris les sources sonores sous-marines d'origine humaine, qui cause ou est susceptible de causer des effets néfastes sur les ressources vivantes et les écosystèmes marins, entraînant une perte de biodiversité, des effets néfastes sur la santé humaine, les obstacles aux activités maritimes, y compris la pêche, le tourisme et les loisirs, et d'autres utilisations de la mer, les changements dans la qualité de l'eau du point de vue de l'utilisation et la réduction de la valeur d'agrément du milieu marin. »

I.1.3. Nature et origine de la pollution

a. Pollution domestique et urbaine

elle comprend les rejets liquides (eaux usées domestiques et municipales) et les rejets solides des décharges publiques, qui sont pour la plupart sauvages et non contrôlés. En effet, les décharges contiennent des matières organiques biodégradables qui, en présence d'eau atmosphérique, s'infiltrent dans les eaux de surface puis dans les eaux souterraines. Quant aux

eaux usées, qu'elles soient municipales, domestiques ou industrielles, elles sont souvent directement rejetées dans les rivières asséchées sans aucun prétraitement (Touati, 2021).

b. Pollution agricole

Cette pollution est principalement causée par l'utilisation déraisonnable d'engrais chimiques et de pesticides (Gaujous, 1995) :

➤ **Pesticides**

Un pesticide est une substance qui est appliquée sur les cultures pour lutter contre les organismes jugés nuisibles. C'est un terme général pour les insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasitocides. Ils attaquent respectivement les ravageurs, les champignons, les mauvaises herbes, les vers et les parasites (Règlement (CE) no 304/2003). Les pesticides, leurs produits de dégradation et leurs métabolites contaminent tous les compartiments de l'environnement (eau-sol-air) (Brissaud et al, 1982).

➤ **Engrais chimiques**

Les engrais sont des substances, généralement des mélanges d'éléments minéraux, conçues pour fournir aux plantes des éléments nutritifs supplémentaires pour favoriser leur croissance et améliorer le rendement et la qualité des cultures. Les engrais font partie des produits de fertilisation qui ont été modifiés. Les engrais sont utilisés depuis l'antiquité, ajoutant empiriquement du phosphate d'os (calcinés ou non), de l'azote d'engrais animal et humain et du potassium de cendres (Ben mehraz et Louelh, 2016).

c. Pollution industrielle

L'eau rejetée par les industries constitue un très grand volume d'eaux usées. Leur composition est très variable, car ils peuvent masquer d'éventuels résidus ou pertes de tout ce qu'il est possible de fabriquer (Roques, 1980 et Saouli, 2012). On peut brièvement considérer trois groupes principaux :

- Eaux à caractère minéral dominant : Ces rejets sont chargés en matières solides, en suspension et en sels dissous.
- Eaux à caractère organique dominant : C'est notamment le cas des résidus de l'industrie agro-alimentaire : abattoirs, élevages industriels, conserveries, etc. Leurs constituants très variables sont le plus souvent combinés : débris ; minéraux ; lipides, protéines, glucides ; sels divers...

- Eaux à caractère mixtes : Ces eaux contiennent un ou plusieurs composants plus ou moins facilement biodégradables, mais constituent un milieu dépourvu ou inhibé par d'autres composants. Il s'agit notamment des eaux usées de l'industrie textile ; des industries du papier et du bois ; des raffineries de pétrole et des usines pétrochimiques ; des blanchisseries industrielles ; de l'industrie des machines, etc (Roques, 1980 et Saouli, 2012).

I.1.4. Type de polluant

La définition la plus couramment utilisée d'un polluant est : un agent altérant biologique, physique ou chimique, qui, au-delà d'un certain seuil, parfois sous certaines conditions (renforcement), affecte négativement tout ou une partie d'un écosystème ou l'environnement dans son ensemble (Ambolet-camoit, 2012).

Selon Mouchel et Thévenot (2003) on distingue :

- **Les micropolluants**

Les micros polluants sont des substances qui se trouvent dans les eaux à de faibles concentrations. Il s'agit notamment des composés chimiques synthétiques, tels que les produits phytopharmaceutiques, les biocides et les médicaments, et inclure des substances organiques ou inorganiques naturelles, telles que des toxines naturelles, des hormones et des métaux lourds. Même en faibles concentrations, ces substances peuvent avoir des effets nocifs sur les organismes aquatiques (Strahm et al., 2015).

- **Les macros polluantes**

Ce sont des molécules naturelles présentes dans l'environnement à des concentrations différentes de celles normalement observées, Les macro polluants ne sont des polluants que si leur concentration excède le seuil d'acceptation du milieu, comme les éléments nutritifs et les matières en suspension (Thierry, 2012).

I.1.5. Type de pollution

La majeure partie du temps, les émissions ne proviennent jamais d'une seule source et les différents types de pollution entrent en interaction (effets synergiques). De ce fait, l'homme rejette des déchets organiques, des détergents dont certains sont accompagnés de métaux lourds (pollution chimique), des micro-organismes (pollution biologique), le tout en eau douce (pollution physique). (Gravez et Bernard, 2006).

a. Pollution chimique

La pollution chimique est considérée comme une perturbation artificielle des milieux marins, qui comprend également la pollution bactériologique, la pollution thermique, les effets liés à l'entrée de macro déchets, les matériaux sédimentaires et à l'introduction d'espèces étrangères. On peut considérer la contamination chimique des milieux aquatiques comme la simple présence de substances dans l'environnement (Rejeseck, 2002).

b. Pollution biologique

La pollution biologique est représentée par les micro-organismes (algues, bactéries, virus, champignons, ...) provenant principalement des eaux usées qui prolifèrent à leur arrivée dans le milieu marin, modifiant et dégradant ainsi l'écosystème déjà en place (Gravez et Bernard, 2006).

c. Pollution physique

On parle de celle-là lorsque le milieu marin est altéré dans sa structure physique par divers facteurs tels que la turbidité, la radioactivité, les paramètres physico-chimiques tel que le pH, la conductivité et la dureté sont également importants à prendre en compte (Hoet, 2007).

La pollution physique est le résultat de divers éléments solides véhiculés par les déchets domestiques et industriels. Nous distinguons :

d. La pollution thermique

La pollution thermique est une forte hausse ou diminution de la température d'un milieu (eau, air, sol) par rapport à sa température normale, lorsque cet écart est dû à l'action de l'homme. (Oudiz et al ,2000).

e. Pollution radioactive

C'est l'introduction, directement ou indirectement, par l'activité de l'homme, des substances radioactives présentes dans l'environnement qui peuvent constituer ou mettre en danger la santé humaine, susceptibles de contribuer ou de causer un péril pour la santé de l'homme, des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels, une entrave à une opération légitime de l'environnement (Oudiz et al ,2000).

I.2. Pollution par les métaux lourds

Parmi les polluants susceptibles de contaminer les eaux naturelles, on trouve les métaux lourds spécifiés (Edeline, 1998). Ces éléments souvent considérés comme peu toxiques par rapport à certain nombre de composés Organo-halogénés, présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable (Naseem et Tahir, 2001).

On a détecté environ 20 de ces éléments dans le corps humain à des concentrations équivalentes de 0,003 ppm pour le nickel et le strontium à 50 ppm pour le fer. La pollution des écosystèmes aquatiques par les métaux reste un grave problème d'environnements de plus en plus troublants (Lahaye, 1991).

On les trouve dans tous les milieux de l'écosystème aquatique (Roquer, 1980). En conséquence, les sédiments sont souvent des réservoirs ou des puits pour un grand nombre de polluants chimiques (Cheblii, 1979).

I.2.1. Définition

Les métaux lourds sont intégrés aux éléments transitoires de la classification périodique des éléments. Ils ont des propriétés voisines et sont souvent trouvés dans l'association (BAIZE, 1997). Ils se trouvent naturellement dans le sol, l'eau et l'air (Saouli, 2012). Ces éléments ne représentent que 0,6 % du total des éléments chimiques (Alloway, 1990 et Baizeb, 1997). Ils sont toujours présents dans l'eau en très faible quantité (Gaujous, 1993). La densité est supérieure à 5g /cm³ (Alloway et al, 1995).

Les métaux lourds liés aux notions de pollution et de toxicité sont de façon générale : le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le sélénium (Se) , le mercure (Hg) et le cadmium (Cd). Le mercure, le plomb et le cadmium font l'objet d'une attention particulière, car ils sont très toxiques. Il peut également y avoir des métaux lourds sous forme organique, c'est-à-dire en combinaison avec un atome de carbone, mais aussi sous forme de complexes organométalliques (Benedetto, 1997).

Les métaux lourds présentent quelques caractéristiques qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants (Dinetto, 1997) :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours de temps.
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance.

I.2.2. Classification des métaux lourds

Selon leurs caractères on classifie les métaux lourds en deux groupes essentiels ou non essentiels :

- **Les métaux essentiels**

Ce sont des oligo-éléments et sont essentiels à de nombreux processus biologiques, d'où leur absence dans l'organisme peut provoquer des anomalies structurelles ou physiologiques. Ils deviennent toxiques lorsque cette concentration dépasse un certain niveau, c'est le cas du Fer (Fe), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Sélénium (Se), du Chrome (Cr), du Cuivre (Cu)... (Cotzias, 1967).

- **Les métaux non essentiels (toxique)**

Ils sont dits non essentiels car ils ne sont pas indispensables au fonctionnement de l'organisme vivant et leurs seuils de concentration de toxicité pour l'organisme sont bien inférieurs par rapport aux éléments essentiels. Comme le plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd)... (Baker et Walker, 1989 et Chiffolleau, 2004).

II.2.3. Origine des métaux lourds

- **Origine naturelle**

Les métaux sont naturellement présents dans la biosphère et proviennent également de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols (Williams et Knapp, 2010).

On peut distinguer les sources suivantes :

- ✓ Cours d'eaux naturels
- ✓ Altération et lessivage de roches continentales et les cotes
- ✓ Les sources hydrothermales
- ✓ Les aérosols

- **Origine anthropique**

Les métaux peuvent provenir aussi des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux de ruissellement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés dans l'agriculture (Williams et Knapp, 2010). on peut distinguer les sources suivantes :

- ✓ Eaux usées urbaines et industrielles
- ✓ Accidents et transport maritime

- ✓ Industrie minière
- ✓ Eaux de balaste

I.2.4. Les normes

Les pays développés fixent des lois et des décrets pour lutter contre la pollution et les rejets industriels, ainsi que l'établissement de normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels (Aroua, 2014).

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau 1 : Normes de rejet d'effluent en Algérie (Aroua, 2014).

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(VI)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C(mg /l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

I.3. Chrome

I.3.1. Définition

Le chrome est un métal lourd potentiellement dangereux pour l'homme et l'environnement (il fait partie des métaux non essentiel) (Asnaoui et al., 2014). C'est un élément chimique de la famille des métaux de transition de couleur bleu blanc (Nemchi., 2012), de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a. Son nom vient du grec (Kroma = couleur) (Bouras et Touati, 2020).

Le chrome est soluble dans le HCl et le H₂SO₄ au contraire dans HNO₃, HPO₄²⁻ ou HClO₄ grâce à la formation de couches protectrices (Nemchi, 2012), il existe sous plusieurs états d'oxydation mais il se trouve dans l'environnement sous deux formes principales : le chrome trivalent (Cr⁺³) et le chrome hexavalent (Cr⁺⁶). La forme la plus toxique est Cr⁺⁶ parce qu'il est très soluble, très mobiles et présente un potentiel d'oxydation élevée (KAUFMAN et al., 1970).

Le chrome hexavalent se trouve à l'état naturel en très petite quantité.

I.3.2. Classement

Le chrome se classe au 21^{ème} rang dans l'abondance des éléments cristaux. Sa concentration moyenne dans la roche est de 100mg/Kg de roche. On le trouve largement dans les roches (jusqu'à 3400 mg/kg de roche ignée), où il se substitue souvent au fer (rayons ioniques très proches : Fe(III) = 0,067 nm et Cr(III) = 0,064 nm). Le chrome(III) remplace le fer(III) ou l'aluminium(III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, le mica et le grenat. Les traces de chrome présentent dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert d'une émeraude ou le rouge d'un rubis (Alloway, 1995).

I.3.3. Caractéristiques physicochimiques du chrome

Le tableau ci-dessous présente certaines caractéristiques physico-chimiques du chrome (Abdouni ,2013).

Tableau 2 : les caractéristiques physico-chimiques du chrome

Symbole chimique	Cr
Forme	Dur et ductile
Couleur	Argenté
Odeur	Inodore
Solubilité (à 20°C)	Insoluble dans l'eau
Numéro atomique	24
Température de fusion	1 875° C
Température d'ébullition	2 482° C
Masse volumique	7,19 g.cm à 20°C
Conductivité thermique	67 W/(m /K)
Volume atomique	7,23 cm /mol
Structure cristalline	Cubique centrée
Masse atomique	51,996 u.m.a
Isotopes naturels	48,49,50,51,52,53,54
Rayon atomique	0 ,128 nm
Structure électronique	(Ar) 4s 3d
Minerai d'origine	Le Chromite : minérale de fer FeCr ₂ O ₄ et de chrome

I.3.4. Abondance du chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome (Cr) n'existe pas à l'état libre dans la nature (SHupak, 1991), Au lieu de cela, il a été constaté qu'il forme des complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes tels que la chromite (FeCr_2O_4) (Williams, 1988). Le chrome (VI) est utilisé dans différentes processus industrielles présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium (NH_4) Cr_2O_7 , chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4).

I.3.5. Origine du chrome dans l'environnement

Le chrome est présent dans tous les milieux naturels, non seulement dans l'eau, l'air et le sol, mais également, par extension, dans les organismes vivants (Trifi, 2012).

Le chrome présente plusieurs valences : dans la nature, il est généralement à l'état trivalent (Cr [III]), et dans une moindre mesure à l'état hexavalent (Cr [VI]), mais on le trouve rarement à l'état divalent (Cr [II]) (Trifi, 2012).

Les composés de chrome hexavalent sont généralement Appelé "chromate". Les plus utilisés industriellement sont le chromate et le dichromate de potassium, le chromate et le dichromate de sodium, le chromate de plomb, le chromate de calcium et le trioxyde de chrome. Il peut passer d'un état à un autre selon les propriétés du sol ou de l'eau.

I.3.6. Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation car même à faible concentration, le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le Cr(III). Il provoque des nuisances soit sur la santé humaine ou sur l'environnement (Costa, 2006 ; Deflora, 1989).

Les risques associés à l'utilisation des dérivés du chrome sont apparus après que l'Allemagne a signalé plusieurs cas de cancer du poumon chez des travailleurs de l'industrie de production de chromate en 1930 (Leonard et Lauwerys, 1980).

En 1978, Adamson et Bowden ont retardé le décès de 12 personnes après l'application d'une pommade dans laquelle le soufre a été remplacé par un dérivé hexavalent du chrome (Adamson et Bowden, 1978).

I.3.7. Procédés d'élimination du Cr (VI)

Confrontés à des réglementations de plus en plus strictes, les métaux lourds sont maintenant les polluants environnementaux prioritaires et deviennent l'un des problèmes environnementaux les plus graves. Ces métaux lourds toxiques, dont le chrome, doivent être éliminés de l'eau pour protéger les humains et l'environnement (Kadouche, 2013). Dans la littérature, un certain nombre de procédés ont servi à éliminer le chrome : les procédés membranaires, les procédés chimiques, les procédés biologiques et les procédés d'adsorption.

- Les procédés membranaires,
- Les procédés baromembranaires,
- Les procédés électromembranaires,
- Les procédés de dialyse.

Quelques procédés membranaires ont été testés par Mousavi et al. (2009) pour l'élimination du chrome. Cela a été prouvé que Les membranes à osmose inverse libèrent facilement les formes ioniques du chrome à pH= 4 atteignent 90 %. Par contre pour les membranes de nanofiltration rejettent le chrome hexavalent à pH= 4 atteignent 75 % et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40% seulement au même pH. Ces pourcentages d'élimination peuvent s'améliorer lorsque le pH est supérieur (Yoon et al, 2009).

I.5. Le charbon actif

I.5.1. Définition

Le charbon actif, également appelé charbon activé, est une substance noire, principalement granuleuse ou pulvérulente, principalement composée de matériaux carbonés à structure poreuse. Du fait de cette porosité, le charbon actif forme une surface énorme, et la surface interne d'un gramme de charbon actif peut atteindre plus de 1500 m²/g. Cette caractéristique unique détermine ses performances d'adsorption (Rodriguez-reinoso, 1998).

Le charbon actif est de loin l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est produits par carbonisation et activation de matières carbonées de nature minérale ou organique (Abdessemed, 2009).

I.5.2. Origine

D'origine organique ou minérale, le charbon provient de diverses matières animales et Végétales (coco, tourbe, charbon, etc.). Les produits issus, sont le plus souvent utilisés pour traiter l'eau naturelle ou les eaux usées. Pour des études spécifiques, on peut utiliser des

produits carbonisables tels que le sucre qui produit du charbon actif chimiquement pur (Abdessemed, 2009).

I.5.3. Utilisation du charbon actif

Les utilisations du charbon actif se répartissent en différents domaines tels que : le traitement de l'eau potable et des eaux usées et la purification de produits industriels.

Le charbon actif élimine la couleur et les impuretés des matières premières, et il est utilisé dans les exemples incluent la décoloration du sucre de canne ou de betterave. Il est aussi utilisé dans les équipements de climatisation ainsi que dans l'élimination des odeurs d'égout et les vapeurs chimiques. Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est étendue au traitement de l'eau. Il est utilisé non seulement en raison de ses propriétés d'adsorption, mais également en raison de son effet purificateur fixant les bactéries dans le milieu (Saoud et Habache, 2018). Le charbon actif est utilisé aussi dans d'autres domaines comme :

a) La dépollution (Filtration)

- Systèmes de filtration de l'air contaminé, en particulier dans les abris antiatomiques.
- Purification de l'eau potable : le charbon actif conserve de grandes quantités de Composés organiques tels que les pesticides. Cette utilisation représente 20% du marché Mondial.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Les filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (comme les hottes cuisines) (Degremont, 1989).

b) L'Industrie

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur charbon actif).
- Stockage d'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou dérivés de carbone).
- Balais du générateur et du moteur (balais en caoutchouc) (de moins en moins utilisés). (Degremont, 1989).

c) L'alimentation

Les applications du charbon actif dans le secteur alimentaire sont presque illimitées. Une bonne nourriture doit être belle, sentir bon et avoir bon goût. Il est fondamentalement important pour la qualité et la commercialisation des aliments. Le charbon actif est donc le moyen ultime d'éliminer les contaminants organiques indésirables

d'une large gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis dans l'industrie alimentaire (Degremont, 1989).

I.5.4. Les formes du charbon actif

a. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (CAP) se présente sous la forme de granulés de tailles allant de 10 et 50 μm , et sont couramment utilisés en conjonction avec des processus de clarification. Le CAP est continuellement ajouté à l'eau traitée avec le floculant.

Il est recommandé d'utiliser un agent de collage pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau (Hamachi et Sakhraoui, 2021).

Le tableau suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

Tableau 3 : Avantages et inconvénients du charbon en poudre (Slasli, 2002).

Avantages	Inconvénients
le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé.	Le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L-1.

b. Charbon actif en grain (CAG)

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques (Moreno-castilla, 2004).

c. Charbon actif en extrudé

Le carbone extrudé est cylindrique et son diamètre varie de 0,8 mm à 5 mm. En raison de ses faibles pertes, il est principalement utilisé dans les applications en phase gazeuse. Grande charge, haute résistance mécanique, faible teneur en poussière (Saoud et Habache, 2018).

I.5.5. Procédés de fabrication du charbon actif

a) Choix du matériau d'origine

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et la sélection des matières premières (Mbaye Gueye, 2012) ; tout matériau bon marché contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage de matières inorganiques peut être utilisé pour fabriquer du charbon actif (CA) (Gregg, et Sing, (1982)), il peut être d'origine végétale ou minérale :

➤ Origine végétale

Il existe différents produits d'origine végétale pouvant intervenir dans la synthèse du charbon actif sous différentes formes :

- Résidus agricoles inutilisables tels que : noyaux de fruits, coques de noix de coco (Kimet et al, 2001), bagasse (Kalderis et al, 2008), coques D'arachide (Girgis et al, 2002).
- Ballots de paille et de céréales comme le blé et le riz (Satonaka et al, 1984).
- Arbres sous forme de copeaux ou de sciure : bouleau, chêne, eucalyptus (Kalderis et al, 2008), lignite (Arjmand et al, 2006)

➤ Origine minérale

Le charbon actif est généralement obtenu à partir de matériaux combustibles tels que la houille (charbon, coke) et la tourbe (Mbaye Gueye, 2012).

b) La pyrolyse

La carbonisation est la pyrolyse de matières organiques carbonées en exposant des échantillons à des températures élevées de 600 à 800 °C sous vide ou sous atmosphère inerte, ce qui donne des solides amorphes riches en carbone (Byrne, Nagle., 1997).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit à haute teneur en carbone avec une microporosité primaire, qui peut ensuite être produit dans un processus d'activation (Willeke et al, 1995).

Selon la littérature (Kriz et al, 1995), deux types de pyrolyse sont fondamentalement distingués :

- Pyrolyse conventionnelle (ou lente). Elle est généralement réalisée à une température de 277-677°C et une vitesse de chauffage de 0,1-1°C/s.
- Pyrolyse rapide (ou flash). Elle est généralement réalisée à des températures comprises entre 777°C et 977°C avec des vitesses de chauffage supérieures à 727°C/s. L'huile de pyrolyse est produite à l'aide de cette pyrolyse.

c) L'activation

Les biosorbants passent par deux processus majeurs au cours desquels ils sont reconditionnés pour se régénérer :

✓ L'Activation chimique

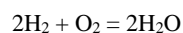
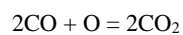
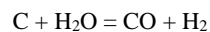
L'activation chimique est une activation en phase liquide.

Le matériau préalablement traité est imprégné d'un activateur puis pyrolysé sous atmosphère inerte. Les principaux agents activant utilisés sont :

H₃PO₄ (DIAO et al, 2002), ZnCl₂ (ÖNAL et al, 2007), KOH (Tseng et al, 2005), H₂SO₄, etc. Après la carbonisation (400-700°C), un lavage approprié dissout le charbon et le sépare de la matière inorganique activée. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les activateurs les plus couramment utilisés (Stephane, 1999).

✓ L'activation physique

L'activation physique consiste à oxyder le charbon à haute température (800-1000°C). 1000°C) 24 à 72 heures avec un oxydant faible (Moulesmara et Stambouli, 2019). Les principaux gaz utilisés seuls ou en combinaison sont l'air, la vapeur d'eau et le gaz carbonique. Ce processus produit du charbon avec des pores étroits et des millions de cellules microscopiques à la surface du carbone, augmentant considérablement sa surface et sa capacité d'adsorption (Belaid, 2017). Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par les réactions suivantes :



I.5.6. Adsorption sur Charbon actif

Les procédés de séparation par adsorption sont l'une des technologies les plus importantes aujourd'hui et sont largement utilisés pour l'élimination et la purification des contaminants. divers domaines tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, applications environnementales et pharmaceutiques (Benmeziane, 2017).

I.6. Le processus de dépollution

I.6.1. Définition

La technique de dépollution est un processus permettant de réduire une pollution en agissant sur la source de celle-ci ou en traitant le milieu contaminé. Ces techniques varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), en traitement continu ou en discontinu (batch), des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...) (Gilles et al, 2007).

Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés à la pollution. L'eau sert naturellement de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes ou étant capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants (Gilles et al, 2007).

I.6.2. Techniques de dépollution

Selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique) et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...), différentes techniques de dépollution existent pour décontaminer les effluents urbains, industriels et agricoles (Fujishima, Zhang et al, 2007). Ces différentes techniques d'épuration sont classées comme suit :

- **Les techniques visant à dépolluer l'eau d'une phase concentrée** : on utilise dans ce principe l'évaporation, la Pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.
- **Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide** : Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve l'électrodéposition, l'électrolyse, l'adsorption, l'extraction liquide-liquide, l'échange ionique sur résines ou précipitation.

- **Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques** : on utilise dans cette technique Incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique...

I.6.3. Les avantages et les inconvénients de dépollution

- **Les avantages**

C'est un processus techniquement fiable et surtout économiquement rentable (Bouras Touati, 2020).

Plusieurs méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années (Sifour et Gasmi, 2021).

C'est un bon processus pour l'élimination des matériaux dangereux pour la santé humaine comme les métaux lourds essentiellement par ces différentes techniques.

Les expériences actuelles menées pour mesurer les bénéfices économiques ;des politiques de dépollution ont tendance à se concentrer sur les aspects sanitaires de ce processus.

La plupart des processus de dépollution ce sont des processus simples. Ils comportent peu de pièces mobiles et peut donc être surveillé à distance avec un contrôle et une maintenance réduits.

- **Les inconvénients**

Les systèmes de dépollution peuvent nécessiter l'ajout d'acide ou de base pour l'ajustement du pH, de sorte qu'ils ne sont pas complètement exempt d'additifs.

Les machines ou les matériaux en raison de la nature de processus se boucheront et se corroderont. Pour le nettoyage ,il peut utiliser des acides.

Il y a des processus qui nécessitent de l'énergie électrique qui peut être plus chère et ce qui peut augmenter les couts de fonctionnement.

I.7.L'adsorption

I.7.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par fixation de molécules sur la surface d'un solide (phénomène de concentration des molécules des solutés d'une phase liquide

sur une surface solide) (Stoekli et al, 1998). Le solide est appelé adsorbant et le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbât (Montgomer, 1985 ; Namasivayan et Sangeetha, 2006). On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

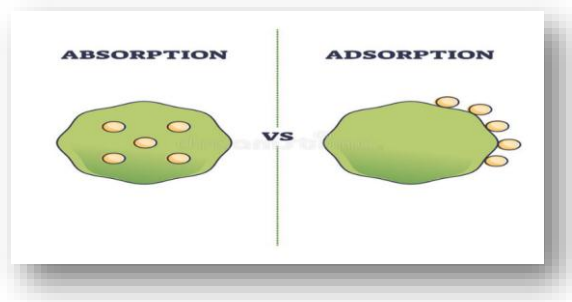


Figure 1 : la différence entre l'adsorption et l'absorption

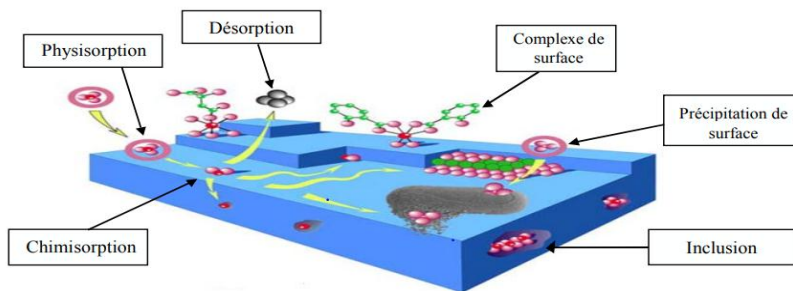


Figure 2 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali, 2007).

I.7.2. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption" (Koller, 2001).

a. Adsorption physique (physisorption)

C'est un phénomène réversible dû à des forces physiques faibles entre les molécules de l'adsorbant et de l'adsorbât appelées les forces d'attraction de Van Der Waals. Elle se produit

sans modification des propriétés de l'adsorbant. Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité (Weber et al, 1991).

b. Adsorption chimique (chimisorption)

C'est un phénomène irréversible dû à des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbât où ce dernier s'accumule sur la surface du solide sur une seule monocouche (Koller, 2001), Cette liaison est spécifique. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH⁻, Cl⁻), ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

Tableau 4 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Adamson et Bowden, 1978).

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

I.7.3. Paramètres affectant l'adsorption

Il existe différents facteurs comme la nature d'adsorbant, d'adsorbé ou les conditions opératoires qui peuvent influencer sur le processus d'adsorption (Bougdah, 2007) :

- Concentration de la solution en ions métallique.
- Quantité d'adsorbant.
- Acidité du milieu.
- Température du milieu.

Ces paramètres sont détaillés dans le chapitre 2.

I.7.4. Cinétique de l'adsorption

La cinétique de l'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

Pour étudier la cinétique, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat.

Les deux relations représentent respectivement la quantité (q_t) adsorbée à un temps (t) et le taux d'élimination (E) :

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m_a \quad (1)$$

$$E(\%) = (C_0 - C_t)/C_0 * 100 \quad (2)$$

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).

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren), le modèle de pseudo-second ordre (Ho et McKay) et le modèle de diffusion intra particulaire (Weber et Morris).

I.7.5. Isothermes d'adsorption

Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_e . La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) est donnée par l'équation suivante (Liu et al., 2013) :

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m_a \quad (3)$$

Soit :

$q_e = \frac{X}{m_a}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

m_a : masse d'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (l) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;

C_e : Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

Les isothermes d'adsorption des solutés sont divisées en quatre classes principales selon la nature de la pente de la partie initiale de la courbe d'adsorption (Giles et al ,1960).

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

- **Classe L**

Ces isothermes présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

- **Classe H**

C'est un cas particulier d'isotherme L, où La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le Haut.

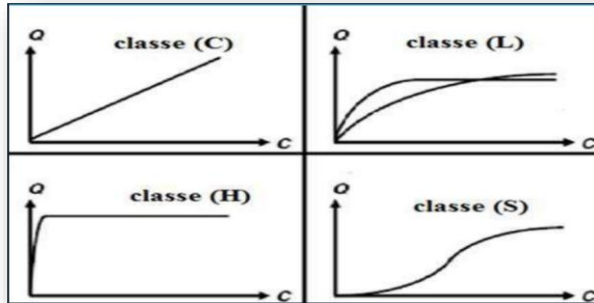


Figure 3 : Types d'isothermes d'adsorption (Giles et al ,1960).

Afin d'étudier le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles ont été proposés. Parmi les modèles les plus utilisés on distingue :

a. Modèle de Freundlich

Le raisonnement de ce modèle était basé sur l'hypothèse que l'adsorbant possède une surface hétérogène composée de classes de sites d'adsorption différents, chaque classe de site d'adsorption suivant l'isotherme de Langmuir (l'adsorption en multicouche) (Limousin et al.,2006).

Il repose sur l'équation empirique suivante:

$$q_e = k_f C_{eq}^{1/n}$$

Où : q_e : capacité d'adsorption.

C_{eq} : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

k_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

La forme logarithmique de cette équation est :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + 1/n \text{ Log } C_{eq}$$

Selon les valeurs de $1/n$ on distingue :

$1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

b. Modèle de Langmuir

Le raisonnement de ce modèle était basé sur l'hypothèse qu'une seule molécule peut s'adsorber par un site et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées (adsorption en monocouche).

Il est exprimé par la relation suivante : (Langmuir, 1918) :

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_{eq}}{1 + bC_{eq}}$$

Où q_e (mg/g) : quantité adsorbée de soluté à l'équilibre.

q_{\max} (mg/g) : quantité de soluté nécessaire à être adsorbée pour couvrir la monocouche,

b (L/mg ou L/mol) : constante de Langmuir ou d'équilibre d'adsorption, relative à l'énergie d'adsorption.

C_{eq} (mg/L) : concentration à l'équilibre en soluté.

Le paramètre d'équilibre adimensionnel RL défini par la relation ci-dessous est utilisé pour définir la viabilité d'adsorption (Hameed, et al, 2007) :

$$RL = 1 / (1 + bC_0) \quad (4)$$

Si : $RL > 1$: Les conditions de l'adsorption sont défavorables

$RL < 1$: Les conditions de l'adsorption sont favorables

$RL = 0$: L'adsorption est irréversible

c. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur diminue linéairement plutôt que logarithmique (Kumar et al, 2011). Donc une distribution uniforme des énergies de liaison en surface qui caractérise l'adsorption. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme linéaire :

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_{eq}$$

Avec $B_1 = RT/b_t$ (J/mol) la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t (L/g) la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (Gharbi et Guentrah, 2021).

d. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D – R)

Le modèle isotherme D – R était basée sur la théorie du potentiel d'adsorption et supposait que le processus d'adsorption était lié au remplissage du volume des micropores par opposition à l'adsorption couche par couche sur les parois des pores (Gunay et Arslankaya, 2007). Ce modèle est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène (Dabrowski, 2001). L'équation de D-R est sous la forme :

$$q_e = q_{(mD-R)} \exp(-K_{(D-R)} \varepsilon^2) \quad (5)$$

Avec : $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$

Où q_e , q_m , K_{D-R} , ε sont q_e : quantité d'adsorbant dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ; q_m : la capacité de saturation théorique (mg/g) ; K_{D-R} : constante isotherme de D-R (mol^2/KJ^2) et le ε est une constante de D-R.

Tableau 5 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption (Aroua, 2014).

Modèle		Equation non linéaire	Equation linéaire	Référence
Cinétique	Pouvoir fractionnel	$q_t = K t^v$	$\ln(q_t) = \ln(K) + v \ln(t)$	Dalal, 1974 ; Aharoni, 1991 ; Ho et McKay, 2003
	Pseudo 1 ^{er} ordre	$q_t = q_e [1 - \exp(-K_{1P} t)]$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (K_{1P}/2,303) t$	Lagergren, 1898 ; Ho, 2004
			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2P} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (type 1)	Ho et McKay, 1998

	Pseudo-second ordre	$q_t = \frac{K_{2P} q_e^2 t}{(1 + q_e K_{2P} t)}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{2P} q_e^2} \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_e}$ Type (2)	Ho et McKay, 2003 ; Ho, 2004 ; Vasanth Kumar et Sivanesan, 2006 in Behnamfard et Salarirad, 2009
			$q_t = q_e - \left(\frac{1}{K_{2P} q_e} \right) \left(\frac{q_t}{t} \right)$ type(3)	
			$\frac{q_t}{t} = K_{2P} q_e^2 - K_{2P} q_e q_t$ type(4)	
	Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t)$	Elovich et Larionov, 1962
	Intraparticule (Weber et Morris)	$q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$	$q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$	Weber et Morris, 1963
Isotherme	Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	Freundlich, 1906
	Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$	Langmuir, 1916 ; Langmuir, 1917 ; Langmuir, 1918

Temkin	$q_e = B_T \ln (A_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln (C_e)$	Temkin et Pyzhev, 1940
Dubin-Radushkevich	$q_e = q_{mD-R} \exp (-K_D \varepsilon)$ <p>Avec : $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$</p>	$\ln (q_e) = \ln (q_{mD-R}) - K_{D-R} \varepsilon^2$	Dubin et Radushkevich, 1947

I.6.6. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un échange de chaleur, c'est-à-dire Exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La chaleur d'adsorption est le critère principal permettant de distinguer la chimisorption et la physisorption Par la relation de Gibbs-Helmholtz (Makhoukhi, 2008). Les fonctions thermodynamiques impliquées sont l'enthalpie d'adsorption ou chaleur d'adsorption et l'entropie d'adsorption (Chitour, 2004).

La relation entre ces fonctions est : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (5)

Où ΔG° : Variation d'enthalpie libre standard (J/mol)

ΔH° : variation d'enthalpie standard (j/mol)

ΔS° : variation d'entropie standard (J/mol/K). Elle exprime la modification et l'arrangement des molécules dans les deux phases adsorbant (solide) et adsorbat (liquide ou gaz)

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

Où K_d : constante de distribution de sorption elle est calculée par la loi :

$$K_d = \frac{q_e \left(\frac{m}{V}\right)}{\left[C_0 - q_e \left(\frac{m}{V}\right)\right]} \quad (7)$$

R : constante des gaz parfaits (8.314 J. mole⁻¹. K⁻¹).

Commenté [BL1]: Utiliser la même notion soit / soit puissance -1 pour tout le mémoire !

T : température (K).

Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG° est négative (L'entropie libre décroît au cours de la réaction). Ce paramètre thermodynamique est souvent utilisé pour confirmer l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Matériel et méthode

CHAPITRE II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1. Solutions et produits utilisés

- Le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$
- Le chlorure d'hydrogène HCl ou L'hydroxyde de sodium NaOH
- Le charbon actif en grains (CAG)

II.2. Le matériel

- Verrerie de laboratoire : Fiole jaugée (25, 50, 100, 250 et 1000 ml), Bêchers (50,100 et 250 ml), Pipettes (5, 10 et 20 ml), Erlenmeyers (100, 200 et 1000 ml).
- L'étuve ; broyeur ; tamiseuse ; balance ; agitateur.
- Spectrophotomètre UV-Visible ; pH mètre ; Plaque chauffante magnétique.

Appareillage

- Bain thermostaté de marque Memmert WNB 22.
- pH mètre de marque HANNA instrument.
- Spectrophotomètre UV-vis.
- Centrifugeuse de marque (SYGMA 2-16).
- Une étuve type MEMMERT 600 D.
- Agitateur magnétique (STUART CB162).
- Balance électronique de précision à quatre chiffre la marque KERN.

II.3. Préparation de solution synthétique

Une solution mère de chrome a été préparée en dissolvant en masse $m=1g$ de $K_2Cr_2O_7$, dans 1000 ml d'eau distillée. Cette première solution de concentration $[Cr]=1 g/l$ a été diluée pour obtenir d'autres solutions de différentes concentrations allant de 1 à 15 mg/l. Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau distillée. Les essais sont répétés trois fois et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons (Trifi ,2012). Le pH de la solution a été ajustée au moyen de solutions HCl et NaOH (concentrations 1et 3 M) à l'aide d'un pH-mètre (Asnaoui et al, 2014).



Figure 4 : Solution de dichromate de potassium K_2Cr_2O et leurs étalons

II.4. Études de bio sorption (Test en BATCH)

Les essais en batch sont largement utilisées dans la dépollution. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques comme le pH et la capacité d'échange cationique qui contrôlent leurs fixations (Agbenin et Olojo, 2004).



Figure 5 : Bain-marie à agitation mécanique

Le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Le but de cette expérience est d'étudier la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact, et à fin d'aboutir aux isothermes d'adsorption, et aussi évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : température, concentration initiale, vitesse d'agitation, pH, rapport solide/liquide.

II.5. La cinétique d'adsorption

Une étude cinétique d'adsorption sur charbon actif en grain a été réalisée pour déterminer la quantité d'adsorbat. Une solution métallique d'un volume de 50 ml et une solution de chrome d'une concentration initiale de 50 mg/l sont mises en contact avec 0,5 g de charbon pendant différents temps de contact (allant de 1 min jusqu'à 360 min), Agitation max initiale à $\text{pH}=5\pm 0,2$ et une température $T=20 \pm 0,2 \text{ C}^\circ$. La concentration de Cr^{6+} en solution a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis utilisant des cellules de silice de longueur de trajet 1 cm à la longueur d'onde $\lambda = 540 \text{ nm}$. Toutes les expériences sont dupliquées et seules les valeurs moyennes sont rapportées.

II.6. Etude des Facteurs affectant l'adsorption

a. Effet de la quantité de l'adsorbant

Afin d'optimiser la masse de charbon actif pour l'élimination du Cr (VI), l'étude a été effectuée avec différentes quantité de charbon variant de 0,05 à 1,2 g avec une concentration de chrome constante, variant dans un domaine de $\text{pH } 5 \pm 0,2$, durant 240 minutes et pour un volume de 50 ml.

b. Influence du pH

Les expériences de l'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires : une masse de 0.5 g de charbon actif, un volume de 50 ml de la solution de chrome totale, une température ambiante (20 C°) avec différents pH de 1 à $6 \pm 0,2$ pour une adsorption en batch pendant 4 heures (temps de contact pour atteindre l'équilibre). La suspension est ensuite centrifugée dans une centrifugeuse à 3000 tr pendant 10 min, le surnagent prélevé est ensuite analysé par spectrométrie.

c. Effet de température (T°)

Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption du chrome par le charbon actif en grains. Nous avons préparé des flacons contenant 50 ml de solution de concentration connue du chrome (50 mg/l) auxquelles nous avons ajouté une masse de 0.5 g de CAG sont placés dans

système en batch à l'aide d'un thermostat, nous avons réalisé ces expériences pour différentes températures : 20, 30, 40 et $50 \pm 0,2$ °C, le bain est agité pendant un temps de 240 min puis analysé par spectrophotométrie.

d. Effet de la concentration initiale de l'ion métallique

On prépare différentes concentrations de la solution chromique de 25 à 200 mg /l, avec pH= 5 \pm 0,2 qu'on met en contact avec le charbon actif en grains de masse de 0,5 g pendant 4 heures et l'adsorption est réalisée sous une température $T=20$ C° après le temps de contact pour atteindre l'équilibre.

Résultats Et Discussion

Chapitre III : RESULTAT ET DISCUSSION

III.1. La courbe d'étalonnage

Le calcul de la concentration en chrome dans le milieu est déterminé en utilisant une courbe d'étalonnage, tracée sur la base des absorbances moyennes lues pour les différentes concentrations de solutions étalon passées en UV-visible dans les mêmes conditions opératoires.

La droite d'étalonnage établie, doit respecter la loi de Beer-Lambert énoncée ci-dessous et qui donne l'absorbance en fonction de la concentration (C) de la solution absorbant en UV-visible.

$$A = \varepsilon * l * C \quad (9)$$

Avec : A : l'absorbance (sans unité),

ε : le coefficient d'extinction molaire [l/mol/cm]

l : le trajet optique [cm].

La Figure 6 présente un exemple de la présente étude de la droite d'étalonnage du Cr(VI). Cette figure, indiquant une régression linéaire donnée par : $A = a * C$, où a représentant la pente de la droite ; montre une bonne linéarité et vérifie la loi de Beer-Lambert.

$A = 0,0923 * C$ avec le coefficient de détermination $R^2 = 0,993$, ce qui représente un très bon ajustement linéaire.

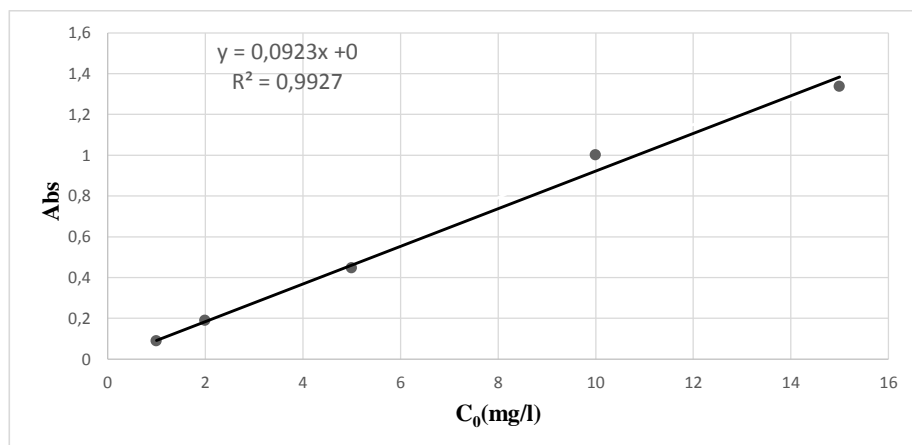


Figure 6 : la courbe d'étalonnage des étalons de solutions chromiques

III.2. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome par le charbon actif en grains (CAG) ont permis l'élaboration du graphique présenté en figure (7), montrant l'évolution temporelle du rendement d'adsorption du métal lors de son contact avec le GAC.

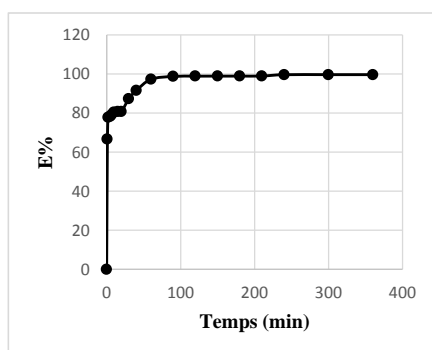


Figure 7 : Cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur le charbon en grain ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

La figure 7 montre une élimination relativement rapide au début du processus, où nous avons obtenu un taux d'élimination de Cr(VI) de 66,63 % au bout de la première minute, puis le processus d'adsorption devient plus long, en se poursuivant pour atteindre l'équilibre et se stabiliser atteignant un rendement de 99,69% au bout de 4h de contact.

Cependant, nous pouvons déduire que l'adsorption du Cr (VI) sur le CAG se fait en trois étapes :

- 1- En raison de la présence de micropores à la surface des particules de charbon, les ions en solution sont au départ adsorbés rapidement. Cela reflète l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption dans le temps. Cette étape prend environ 5 minutes.
- 2- Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une augmentation amoindrie de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité d'ions chrome restant en solution et la réduction du nombre de sites actifs servant à retenir le contaminant sur la surface de l'adsorbant. Cette étape s'étend jusqu'aux alentours de 90 minutes.
- 3- Affaiblissement total de la croissance du taux d'adsorption induisant un équilibre et une stabilité de la capacité d'adsorption. Cette étape finale est probablement causée par l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponibles (Al-Degs et al., 2007), traduisant le palier graphiquement obtenu dans cette étape.

Commenté [BL2]: On ne garde que E%

Cependant, pour toutes les expériences ultérieures, nous choisissons un temps de contact de 4 heures pour garantir que l'équilibre est atteint.

III.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le procédé d'adsorption ont été analysées à l'aide de différents modèles décrits par les équations du tableau (5) cité préalablement. En appliquant ces modèles cinétiques d'adsorption de Cr(VI) au CAG, non seulement les concentrations à l'équilibre mais aussi les constantes de vitesse peuvent être déterminées. Ces résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6 : Résultats de calcul des Paramètres de cinétique d'adsorption du Chrome sur le charbon.

Modèle de cinétique	Valeurs
Pseudo-premier ordre (Lagergren) q_e cal (mg/g) K_{1P} (min^{-1}) R^2	 8,049 0,0002 0,5753
Pseudo-second ordre (Type I de Ho et McKay) q_e exp (mg/g) à l'équilibre q_e cal (mg/g) K_{2P} ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) R^2	 4,984 5,025 0,082 2,063 0,9999
Elovich α β	 3,01135E+33 0,0464

R ²	0,9274
Intraparticule (Weber et Morris)	
K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,0862
X _i	3,8279
R ²	0,7104

III.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Les équations du pseudo-second ordre sont souvent utilisées pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des contaminants sur les adsorbants (Garg et al, 2007 ; Zhang et al, 2010). Le taux d'adsorption des ions Cr(VI) est principalement déterminé par le transfert de masse à l'interface solide-liquide.

La cinétique de pseudo-second ordre dépend des quantités adsorbées et de l'équilibre sur la surface de l'adsorbant. Les pseudo-équations du mouvement du second ordre obéissent aux relations énumérées dans le tableau 5.

A partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo-second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse K_{2P} est calculée graphiquement en traçant t/q_t en fonction de t. Il a été possible aussi d'estimer la vitesse initiale d'adsorption h (mg.g⁻¹.min⁻¹) par la formule :

$$h = K_{2P} q_e^2 \quad (11)$$

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption (K_{2P}), les valeurs de vitesse initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_{e cal}) sont groupées dans le même tableau 7.

Commenté [BL3]: Vous m'envoyez la courbe avec les calculs+coordonnées ponctuelles

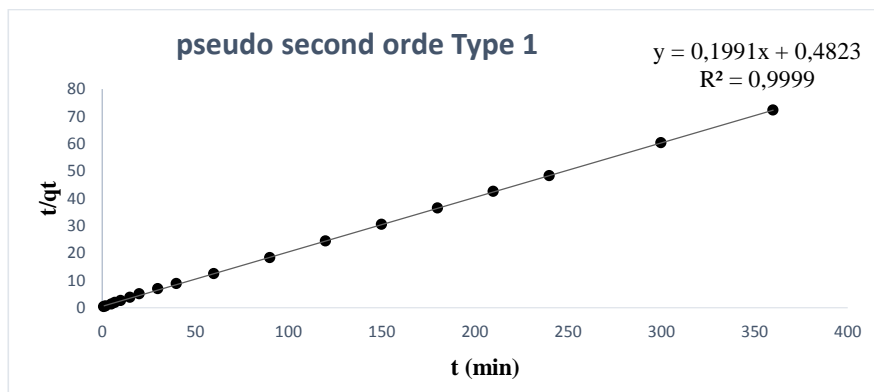


Figure 8 : Application du modèle du pseudo-seconde ordre type 1 aux résultats des cinétiques d'adsorption du chrome sur le CAG.

Les résultats du tableau 7 montrent que les capacités d'adsorption théoriques (q_e cal mg/g) sont similaires aux capacités expérimentales (q_e exp mg/g). Par conséquent, la cinétique d'adsorption initiale pour ce métal est cohérente avec le changement de capacité d'adsorption illustré dans la figure 8.

Comme le montrent le tableau 7 et figure 8, les modèles cinétiques de pseudo-second ordre Ho et McKay sont bien adaptés à l'adsorption des ions Cr(VI) sur le CAG.

Le bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle du pseudo-second ordre, notamment la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e mg/g), suggère que la fixation du chrome sur le charbon actif en grains est principalement due à la chimisorption (Ho et McKay, 1998)).

Commenté [BL4]: Besoin de voir la référence !

III.4. Isothermes d'adsorption

Pour déterminer le mécanisme d'adsorption et les paramètres influençant l'adsorption du Cr(VI) sur le GAC, les isothermes d'adsorption du chrome ont été déterminées à partir des données expérimentales obtenues en utilisant différentes concentrations initiales de chrome à différentes températures. Les isothermes d'équilibre sont illustrées graphiquement dans la figure ci-dessous.

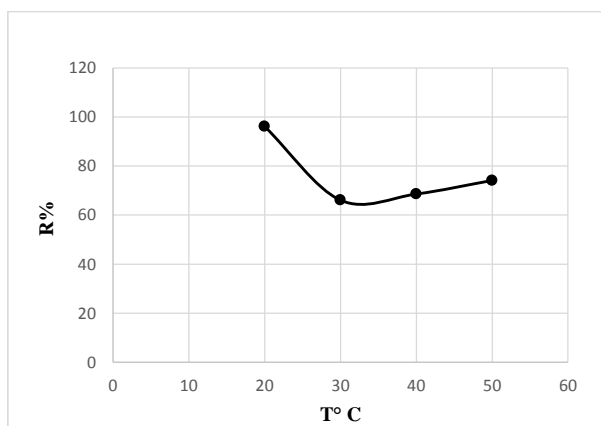


Figure 9 : Isothermes d'équilibre des ions chrome retenues par le CAG ($C_0 = 50$ mg/l ; $T = 20$ à 50 °C ; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

Les résultats présentés sur la figure 9 montrent que Le rendement augmente avec l'augmentation de la température (de 30 à 50°C). Une exception a été relevée pour la température de 20°C qui présente un rendement plus élevé alors qu'il s'agit de la température la plus basse utilisée. Ceci pourrait être affecté à l'espacement dans le temps de la réalisation de l'expérimentation (décalage entre cette première manipulation et les autres) ou à une erreur accompagnant la manipulation.

III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour optimiser la conception du système d'adsorption, il est important de créer un modèle isotherme optimal. Diverses équations d'isothermes telles que celles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été utilisées pour décrire les propriétés d'équilibre de l'adsorption du chrome sur le charbon actif en grains. Le modèle le plus adéquat est celui dont R^2 approche l'unité (1) présentant un minimum d'erreur (par rapport au calcul de différentes fonctions d'erreur).

La température joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption, comme le montrent les études thermodynamiques. Une comparaison des isothermes obtenues dans la figure 9 montre que l'augmentation de la température a un effet significatif sur la rétention des ions Cr(VI) par le CAG, avec une meilleure adsorption à 50 °C.

Les paramètres d'adsorption pour les ions métalliques Cr(VI) à $t=20^{\circ}\text{C}$ ont été calculés à partir de diverses implémentations de modèles isothermes utilisant Les données expérimentales, Le calcul des fonctions d'erreurs ont été présentés dans le tableau 9.

Pour Les autres températures, les résultats de l'application de différents modèles isothermes sont présentés dans le tableau 2 de l'annexe.

Tableau 7 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur le CAG à $T = 50 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Modèle de Freundlich			
1/n	n (g/l)	K_f (l/g)	R^2
1,3	0,77	0,57	0,9932

Tableau 8 : Ajustement des différentes modèles d'isotherme aux données expérimentales à l'équilibre par l'utilisation des fonctions d'erreurs à $T : 20^{\circ}\text{C}$.

Modèle d'isotherme	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
Langmuir	29,27	111,26	20,47	4,08	66,47
Freundlich	15,8	27,98	9,98	1,91	14,55
Temkin	40,65	86,5	26,67	2,73	29,84
D-R	46,12	180,97	33,93	4,63	85,58

a. Modèle de Langmuir

Ce modèle est théoriquement appliqué à une surface parfaitement homogène et répond aux conditions suivantes :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants (Errais, 2011).

La validité de l'équation de Langmuir (voir Tableau 9) est d'abord testée en traçant C_e/q_e en fonction de C_e (voir figures en annexe).

Le tableau 9 indique que le modèle de Langmuir ne répond à l'allure de courbes obtenues des isothermes d'adsorption du Cr (VI) avec un coefficient de régression R^2 égal à 0,944. (Pas très proche à 1).

Il apparait d'après ces résultats, que le modèle de Langmuir ce n'est pas tout à fait adéquat pour la rétention de la rétention du chrome sur le charbon granulaire, vue qu'il présente des valeurs de fonctions d'erreurs (voir tableau 9) un peu élevées.

Les caractéristiques essentielles de paramètres de l'isotherme de Langmuir peuvent être utilisées pour prédire l'affinité entre le CAG et les ions chromique utilisant le facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre sans dimension (R_L) qui est calculé selon l'équation suivante (Kumar et al, 2011) :

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

La valeur du paramètre de séparation R_L fournit des informations importantes sur la nature de l'adsorption. La valeur de R_L indique si l'adsorption peut être irréversible ($R_L = 0$), Favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

Le calcul de R_L donne 0,031 pour le Cr (VI). Ces valeurs sont dans la gamme de 0 à 1 qui indiquent que l'adsorption est favorable.

La comparaison de la capacité maximale d'adsorption du Cr (VI) sur divers adsorbants est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Comparaison des résultats de la capacité maximal d'adsorption q_m du Cr (VI)

Adsorbants	q_{max} (mg/g)	pH	Références
Charbon actif en grains	5	5	Présente étude
Feuilles de Neem	62,97	2	BABU et GUPTA,2007
Argile épuisée activée Trichoderma	1,42	2	WENG et al.,2008
la poudre d'ortie	0,7801	5	BOURAS Farida TOUATI L,2020
Herbe Cucullata de salvina	13	2	BARAL et al.,2008
Feuilles de thé noires	455	2	ABUL-HOSSAIN et al.,2005
Herbe d'Alligator	82,57	1	WANG et al.,2008
Canne à sucre	13,4	2	SHARMA et FORSTER,1994
Lignine activée avec K_2CO_3	52,6	2	YOUNG et al.,2006
L'argile brune naturelle	32,78 à 20°C	5	Bentchikou et al,2017

On peut voir que les capacités d'adsorption diffèrent significativement pour différentes valeurs d'adsorbant. Par conséquent, ces valeurs de paramètres isothermes doivent être utilisées avec prudence lors de la conception d'un système d'adsorption. La comparaison des valeurs de q_m montre que le charbon actif en grains à une capacité d'adsorption suffisante pour ce métal (Cr(VI)) en solution aqueuse compte tenu des différentes conditions expérimentales décrites dans la littérature.

b. Modèle de Freundlich

Le deuxième modèle utilisé, est celui de Freundlich. Ce modèle s'applique à une adsorption sur des surfaces hétérogènes, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interaction entre les molécules adsorbées sur la surface avec des énergies de fixation différentes.

L'équation de Freundlich suppose que les sites de liaison du solide sont tous occupés et que la première force de liaison diminue avec l'augmentation de degré d'occupation des sites (Khambhaty et al, 2009).

La validité de cette équation (voir Tableau 9) sur l'élimination de Cr (VI) par le charbon granulaire, est d'abord testée en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ qui est présenté sur les figures en annexe.

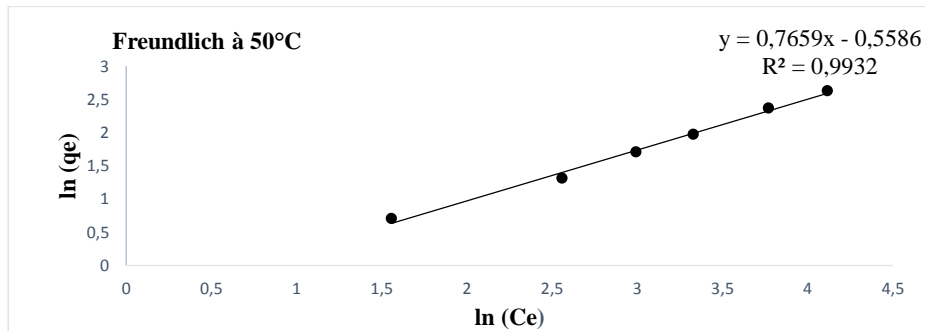


Figure 10 : Isothermes d'adsorption du chrome sur le CAG selon le modèle de Freundlich.

(T = 50 °C ; pH = 5 ± 0,2 ; t = 4h).

D'après la figure 10, la courbe montre que l'adsorption obéit au modèle de Freundlich, les résultats expérimentaux peuvent être corrélés par l'équation de Freundlich et les coefficients de corrélation sont proches de l'unité. Les constantes de Freundlich K et n ont été déterminées à partir des isothermes et leurs valeurs sont résumées dans le tableau 9. Ces constantes montrent leur influence à la température, par le fait que lorsque la température augmente, les valeurs de n 1 diminuent ce qui implique une diminution de l'intensité d'adsorption.

La capacité d'adsorption maximale de charbon granulaire est estimée à 40,92 mg/g pour le chrome à 50 °C.

Les résultats de cette étude indiquent que le modèle de Freundlich correspond parfaitement aux données expérimentales puisque les valeurs de coefficient de corrélation R^2 est de 0,9932 le plus proche de 1 par rapport aux autres modèles étudiés pour le Cr (VI) ((Garg et al,2007) ; (Zhang et al, 2010)) et même pour les valeurs des fonctions d'erreurs sont inférieures par rapport aux autres qui sont montrées dans le tableau 9.

Par ailleurs, la forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur de $1/n$. selon la valeur de $1/n$ diffère les allures des isothermes, ainsi on distingue :

$1/n = 1$ L'isotherme linéaire de type C,

$1/n > 1$ l'isotherme concave de type S,

$1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L,

$1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

On remarque également que La valeur de $1/n$ pour chrome hexavalent est $1,3 > 1$; Cette valeur répond parfaitement à l'isotherme concave de type S en conformité avec l'allure de courbes obtenues dans la figure 9.

A l'inverse, la valeur de n indique le degré de non-linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption, de la manière suivante :

Lorsque : $n = 1$, l'adsorption est linéaire ;

$n < 1$, les processus chimiques dominent l'adsorption ;

$n > 1$, l'adsorption physique domine (Kumar et al, 2011).

Selon les résultats obtenus, la valeur de n est $n = 0,77 < 1$, indiquant que le processus chimique domine l'adsorption de Cr(VI) sur CAG.

c. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions adsorbant/adsorbat sur les isothermes d'adsorption et proposent que la chaleur soit due à ces interactions. Selon cette équation, la quantité adsorbée diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture de la surface adsorbante et cette linéarité due au :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme.
- L'hétérogénéité de la surface (El-sadaawy et Abdelwahab, 2014).

La validité de l'équation de Temkin (voir Tableau 9) est testée en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ présentés dans la figure 3,4 ,5 ,6 en annexe.

D'après les résultats rapportés dans les figures 3,4, 5 et 6 et le tableau 2 de l'annexe, il est clair que l'équation de Temkin n'est pas applicable dans le cas de la rétention d'ions métalliques sur du charbon actif en grains, avec un coefficient de corrélation de pas proche de 1.

d. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle Dubinin-Radushkevich ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel d'adsorption constant comme le modèle de Langmuir.

La théorie de Dubinin essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores, peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses (équation de Dubinin-Radushkevich-Kaganer)

Les paramètres de l'isotherme Dubinin-Radushkevich sont désignés par la constante KD-R, qui est liée à l'énergie d'adsorption calculée à partir de la pente du tracé Ln(qe) en fonction de ε^2 (voir Fig3,4 ,5 et 6 en Annexe) et de la moyenne l'énergie d'adsorption E' (KJ/mol) a été obtenue à partir des valeurs de KD-R.

- Les résultats calculés de ces paramètres à T = 50 °C sont présentés dans le tableau 9,
- Les résultats calculés à différentes températures sont présentés dans le tableau 2 de l'annexe.
- Les résultats de l'application des modèles montrent que l'équation de Dubinin-Radushkevich ne correspond pas aux données expérimentales puisque le coefficient de corrélation R² un peu loin de 1.

L'énergie moyenne d'adsorption (E') Fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés (El-Sadaawy et Abdelwahab, 2014).et qui est calculée selon la formule 9,

$$E' = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad (13)$$

Si : E' < 8 KJ/mol : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption ;

8 < E' < 16 KJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant ;

E' > 16 KJ/mol : la sorption est dominée par la diffusion moléculaire.

- Le résultat de calcul de E' donne 0,2 KJ/mol. Cette valeur est inférieure à 8 KJ/mol, ce qui indique que l'adsorption de ce métal sur la surface de charbon actif en grains est de type physique (Kundu et Gupta, 2006 in Kumar et al, 2011).

III.6. Effet de la concentration initiale de l'ion métallique

Cette investigation permettra de :

- Extrapoler l'efficacité du système d'adsorption actuel pour des effluents métallifères de différentes concentrations et compositions.
- Etude des mécanismes impliqués par différentes isothermes d'adsorption.

Selon Baral et al. (2008) ; Devaprasath et al. (2007), l'adsorption du chrome est considérablement influencée par sa concentration initiale dans les solutions aqueuses.

Les graphes de la figure 11 montrent la variation des capacités d'adsorption à l'équilibre de CAG en fonction des concentrations en chrome de 25 à 200mg/L.

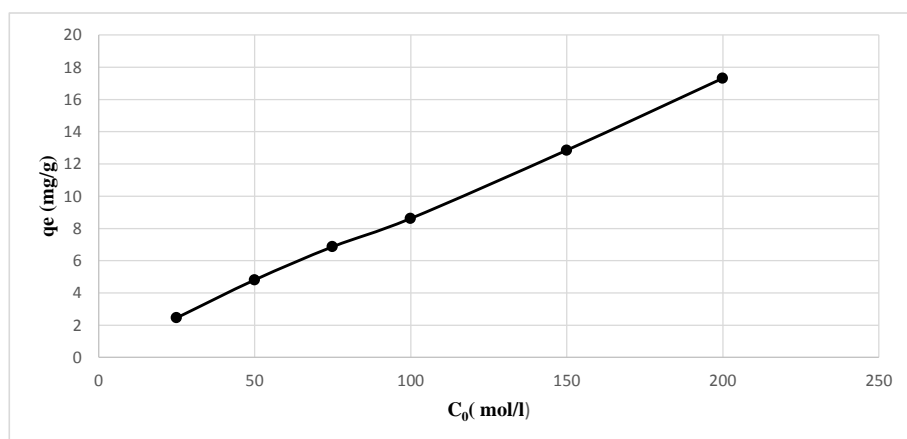


Figure 11 : Effet de la concentration initiale en chrome sur CAG ($m_a = 0,5g$; $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4h$).

D'après cette figure, on peut voir que la capacité d'adsorption à l'équilibre du GAC augmente avec l'augmentation de la charge initiale en chrome. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de chrome augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. Le même phénomène a été également signalé par Ucun et al. (2002) et Park et al. (2005).

Cependant, l'augmentation de la capacité d'adsorption peut être due à une augmentation des interactions électrostatiques (adsorption physique associée à la liaison covalente) avec une affinité progressive du site actif pour les métaux lourds jusqu'à saturation (Arshadi et al, 2014), Et de l'occupation de la surface et des sites libres, inaccessibles à de faibles concentrations du Cr (VI) dans la solution.

Cependant, nous avons constaté que l'adsorption a cessé d'augmenter lorsque le CAG a atteint sa capacité maximale, comme en témoigne la formation d'un plateau à partir d'une concentration initiale de chrome de 200 mg/L (Gupta et al (2001) ; Garg et al. (2007)). Ceci est probablement dû à la saturation des sites d'adsorption en surface (Gherbi, 2008).

III.7. Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui dépend fortement du pH de la solution. D'une part, cela est dû à l'implication de mécanismes fortement dépendants de la valeur du pH, de l'échange d'ions, de la complexation, voire de la rétention des forces électrostatiques (Abollino et al, 2003), et d'une part due aux ions hydrogène, principal concurrent pour solutés et la chimie des ions métalliques sous l'influence des forces électrostatiques. Le pH de la solution est de spéciation (Srivastava et al, 2006).

Pour évaluer l'effet du pH sur l'adsorption du chrome, une autre expérience a été réalisée avec différentes valeurs de pH initiales, une concentration initiale en métal de 50 mg/l, une masse d'adsorbant (CAG) de 0,5 g et un temps d'équilibre de 4 heures. La concentration à l'équilibre de chaque ion métallique a été déterminée à différentes valeurs de pH. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 12.

Cette dernière montre que les ions métalliques présentent une adsorption moindre à des valeurs de pH basiques. En effet, la charge de surface générée à faible pH n'est pas adaptée à l'adsorption de ces métaux donc l'adsorption du chrome par les charbons actifs est favorable pour des valeurs acides de pH (Mohan et al (2006) ; Zhang et al (2010)).

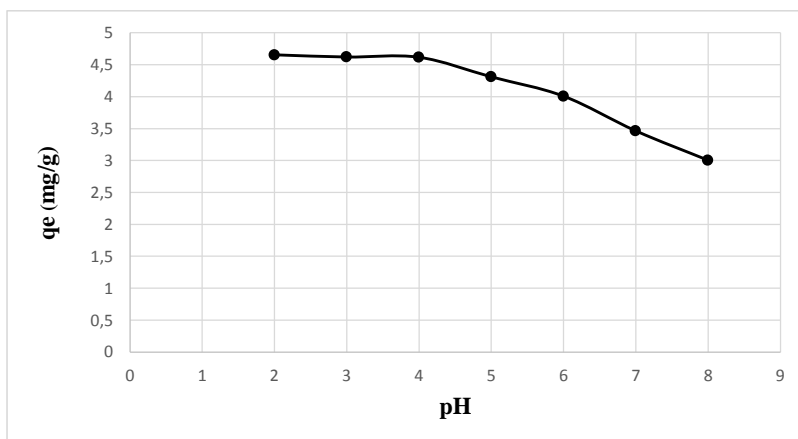


Figure 12 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du chrome par le CAG ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m_a = 500\text{mg}$; $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$).

D'après les résultats obtenus, on constate la présence de deux palier presque stable ; le premier de pH=2 à pH=4 et le second représentant une décroissance après pH=4 jusqu'à pH=8. donc l'adsorption du Cr^{+6} se produit très rapidement à pH 2 ± 0.2 , c'est-à-dire acide Ceci peut être dû

au passage de l'ion bichromate en milieu acide à l'ion chromate en milieu basique ; ce dernier ne serait pas adsorbé par cet adsorbant : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{OH}^- = 2 \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, ainsi qu'à pH 6,7 et 8. Ce dernier ne peut être considéré. En effet, le chrome précipite à des valeurs de pH basiques, provoquant des erreurs de lecture.

III.8. Effet de la quantité d'adsorbant sur la rétention des ions métalliques

Nous avons opté pour la représentation des réponses en termes de taux d'élimination. La figure 13 montre l'effet de la quantité de CAG sur la rétention du chrome hexavalent.

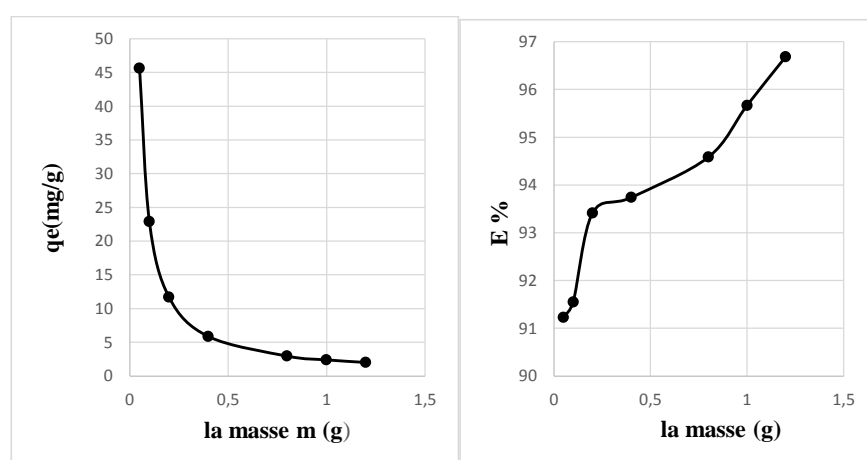


Figure 13 : Effet de la quantité initiale en CAG sur l'adsorption du chrome ($C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ h}$).

La figure 13 montre que le taux d'élimination du Cr(VI) par le charbon actif en grains augmente avec la quantité d'adsorbant placé dans la solution. Ce taux peut atteindre 97 %. L'augmentation du taux de rétention du chrome hexavalent en fonction de l'augmentation de la masse de CAG est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Cette même tendance a été rapportée par Dakiky et al. (2002) qui ont travaillé sur la biosorption de Cr (VI) sur laine, sciure de bois, aiguilles de pin, coques d'amandes et feuilles de cactus.

En fait, une diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant est un comportement couramment observé (Garg et al (2007) ; Zhang et al (2010)). La diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant peut être attribuée aux deux raisons suivantes :

- Une quantité importante d'adsorbant provoque la saturation des sites actifs et de façon correspondante, le nombre de ces sites par unité de masse diminue, entraînant relativement une faible adsorption à des quantités d'adsorbant plus important ;
- Plus la quantité d'adsorbant est élevée, plus l'agrégation des particules est grande, ce qui entraîne une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du trajet de diffusion, ce qui contribue à une diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Shukla et al, 2002 *in* Gupta et Bhattacharyya, 2008).

Les capacités relatives d'adsorption des espèces concurrentielles pour les sites de surface du charbon granulaire sont régies par des facteurs intrinsèques comme la valence, le rayon ionique, le pH et l'activité de la solution (Arshadi et al, 2014). Donc on peut conclure que La quantité d'adsorbant est l'un des paramètres importants du processus d'adsorption, car elle peut déterminer la quantité optimale de charbon actif pour l'élimination des ions métalliques chromiques.

III.9. Etude thermodynamique

Pour déterminer la nature du processus d'adsorption, nous avons effectué des études thermodynamiques. Ce dernier permet de déterminer la chaleur échangée lors du processus d'adsorption et de préciser le sens, la probabilité d'évolution et la spontanéité du processus. Pour cela, les propriétés thermodynamiques (enthalpie d'échange, énergie libre et entropie) du chrome (VI) adsorbé sur CAG ont été calculées selon les relations qu'on a montrées déjà.

La constante d'équilibre (K_d) du processus d'adsorption est égale au rapport q_e / C_e L'enthalpie échangée (ΔH°) est déterminée à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$. ΔG° et ΔS° sont déterminés à partir des équations qu'on a montrées déjà. Les valeurs de toutes ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du chrome (VI) sur CAG.

Adsorbat	C ₀ (mg/l)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²	- ΔG° (KJ/mol)			
					20°C	30°C	40°C	50°C
Cr(VI)	25	-59,11	-0,18	0,4802	9,7	2,39	3,22	3,89
	50	-51,81	-0,16	0,4967	7,85	1,68	2,03	2,83
	75	-33,01	-0,09	0,4771	5,81	1,84	2,01	2,72
	100	-20,24	-0,06	0,3642	4,47	1,49	2,02	2,54
	150	-21,15	-0,06	0,4016	4,36	1,50	1,78	2,41
	200	-25,10	-0,073	0,4294	4,55	1,29	1,51	2,19

Selon les résultats obtenus comme indiqué dans le tableau 11, l'enthalpie (ΔH°) est négative, ce qui signifie que le processus d'adsorption est exothermique, et la valeur négative de l'énergie libre (ΔG°) à différentes températures confirme que l'adsorption est naturelle dans le processus d'adsorption et spontané. Une valeur négative de ΔS° indique que la situation ou le désordre d'un système diminue plutôt que d'augmenter. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption du Cr (VI) sur Thuja orientalis (Oguz, 2005) et sur l'agave lechuguilla « biomasse » (Romero-Gonzalez et al., 2005).

Conclusion

Conclusion

Le but de ce travail est d'étudier l'élimination de polluant métallique (Chrome hexa valent) en solution aqueuse par adsorption sur un charbon en grains en prend en considération des différentes conditions expérimentales. L'étude suggère que le matériau pourrait être utilisé pour éliminer le métal de l'eau consommée par l'homme et potentiellement pour traiter les rejets industriels à faible débit.

Dans cette étude, il a été constaté que le processus d'adsorption dépend de nombreux facteurs, tels que le pH, la température, le temps de contact et la quantité d'adsorbant...

L'adsorption de Cr(VI) sur le CAG a été étudiée, révélant que le procédé élimine efficacement et à peu de frais ce métal comme suit :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 1 h avec un taux de d'élimination de 99,67 %.
- Les paramètres cinétiques d'adsorption ont été analysés à l'aide de plusieurs modèles. Pseudo premier ordre, pseudo second ordre, Elovich, Modèle de diffusion intraparticulaire.
- La cinétique l'adsorption est contrôlée par le modèle du pseudo-second ordre.
- L'isotherme d'adsorption du charbon actif en grains est de "Type S". En appliquant la forme linéaire des différentes équations pour l'isotherme d'adsorption, nous constatons que le modèle de Freundlich est applicable par rapport aux autres modèles considérés.
- L'étude de l'effet de pH a montré que l'adsorption se produit efficacement en milieu acide, plus le milieu est acide plus l'adsorption est meilleure.
- Le processus d'adsorption est plus rapide dans le cas des fortes concentrations que chez les faibles, donc on peut dire que la quantité adsorbée aux fortes concentrations est plus grande que celle des faibles concentrations.
- Le taux d'élimination des ions métalliques augmente avec l'augmentation de la température.
- L'étude des paramètres thermodynamiques a montré que l'adsorption se produit spontanément, exothermique.

Les résultats obtenus tout au long des expériences effectuées confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de CAG dans l'élimination des ions métalliques (le Cr⁺⁶ en particulier) des eaux contaminées.

Références Bibliographiques

1. **Abdessemed ; A. (2009)**. Étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, mémoire de magister, Constantine. Université de Constantine.
2. **Abollino, O., Aceto, M., et al. (2003)**. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substance. *Water research*, vol.37, P.P.1619-1627.
3. **Adamson I.Y.R., Bowden D.H. (1978)**. The type II cells as progenitor of alveolar epithelial régénération: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.* vol. 30, P.P. 35-42.
4. **Agbenin, JO et Olojo ; LA. (2004)**. Adsorption compétitive du cuivre et du zinc par un horizon Bt d'un alfisol de savane affecté par le pH et l'élimination sélective des oxydes hydriques et de la matière organique. *Géoderme*, vol.119, P.P.85-95.
5. **Ainane, T. (s. d.)**. Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*.
6. **Al-Alam, J. (s. d.)**. Polluants organiques : Analyse, application au `` biomonitoring `` environnemental et introduction des biopesticides (algues marines) comme alternative.
7. **Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., et al. (2007)**. competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*, vol.128, P.P. 163-167.
8. **Alloway; B.-J. (1995)**. Heavy metals in soils. London. Blackie Academic & Professional, Vol. 2(Ed), P.368.
9. **Ambolet-Camoit, A., Ji Kim, M., et al. (2012)**. Les polluants organiques persistants : implication dans l'obésité et le syndrome métabolique. *Cahiers de nutrition et de diététique* . vol.47, P.P.183-192.
10. **Arica, MY, Bayramoglu, G. (2005)**. Biosorption de Cr(VI) à partir de solutions aqueuses à partir de biomasse libre et immobilisée de *Lentinus sajor-caju* : préparation et caractérisation cinétique. *Colloïdes et surfaces A : Physicochem. Ing. Aspects*, vol. 253, P.P.203-211.
11. **Aroua, M. (2014)**. Modélisation de l'adsorption de métaux lourds sur une argile brute algérienne Etude cinétique et thermodynamique. Mémoire En vue d'obtention du Grade de Master en sciences de la mer. ENSSMAL.

12. **Arshadi, M., Amiri, M.J., et al. (2014).** Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. *Water Resources and Industry*.
13. **Asnaoui, H., Khalis, M., et al. (2014).** Decontamination of a solution of chromium IV by marine algae (*Ulva-lactuca*). *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering*, P.P. 62 - 67.
14. **Asnaoui, H., Sakout, M., et al. (2015).** (Study of the equilibrium of uptake and biosorption of cadmium (II) by marine algae *Ulva lactuca*) Etude des équilibres d'adsorption et biosorption du cadmium (II) par des algues marines *Ulva-lactuca*. *J. Mater. Environ. Sci.* Vol.6 (7). P.P.1907- 1913.
15. **Babel, S., Kurniawan, T.A. (2004).** Élimination du Cr(VI) des eaux usées synthétiques à l'aide de charbon de noix de coco et de charbon actif commercial modifié avec des agents oxydants et/ou du chitosane. *Chimiosphère*, vol.54, P.P.951-967.
16. **Baker J.-M. et al. (1989).** Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. Florida. In: Shaw A, dir. *Heavy metal tolerance in plants Evolutionary aspects.*: P.P. 77-155.
17. **Belaid, O. (2017).** Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla.
18. **Belattmania, Z., Zrid, R., et al. (2015).** Phycoremediation of hexavalent chromium in simulated wastewater by *Halopteris scoparia* (Linnaeus) Sauvageau (Ochrophyta, Phaeophyceae).
19. **Ben Mehraz, A et Louelh, D. (2016).** Contribution à l'évaluation de la qualité des effluents industriels au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager « ENIEM », master II en sciences biologiques.
20. **Benedetto, Di. (1997).** : les métaux lourds Axe « Génie procédés », centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
21. **Bensalem, S. (2010).** Elimination du plomb dans l'eau par adsorption sur des diatomées fossiles.
22. **Bentchikou, L. Méchelouf, F et al. (2017).** Removal of Hexavalent Chromium from Water by Using Natural Brown Clay. *Jotcsb*. 2017; 1(sp.is.2), P.P.43-52.
23. **Benturki, A. (2011).** Recupération des métaux lourds sur des adsorbants. Etude cinétique et thermodynamique. thèse de magister . Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène.

24. **Bouchra, D. (2012).** Etude thermodynamique de la rétention du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute algérienne. Mémoire d'ingénieur et master en science de la mer.
25. **Bouziani, M. (2000).** L'eau de la pénurie aux maladies. Édition IBN-KHALDOUN. Alger.P.P.93 - 96.
26. **Brissaud et al. (1982).** Transferts dispersifs et propagation de pesticides dans un sol de rizière inondée ; Journal of Hydrology.Vol. 57, P.P.233-245.
27. **Byrne C, Nagle D.C. (1997).** Carbonized wood monoliths-characterization, Carbon.vol.35, P.P.267-273.
28. **Cervantes, C. ; Gutierrez-Corona, F. (1994).** Copper Resistance Mechanisms in Bacteria and Fungi, FEMS Microbiol. Rev. vol.14, P.P.121-138.
29. **Chafai, AK. (2012).** Adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) par le polypyrole.
30. **Chaker Ncibi, M. (2008).** Étude de la biosorption du chrome (vi) par une biomasse méditerranéenne : posidonia oceanica (l.) de Lille.
31. **Chebli, L. (1979).** surf.sci, Vol. 167, P.P.51-58.
32. **Chitour Ch-E. (2004).** Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Office des publications universitaires.
33. **Costa, C.M. (2006)** . Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans, Critical reviews in toxicology, vol.36, P.P.155-163.
34. **Cotzias, G.-C. (1967).** Importance of trace substances in experimental health, as exemplified by manganese, Proc. First. Conf. Trace Subst. Env. Health, Columbia, P.P.5-19.
35. **Dabrowski, A. (2001).** Adsorption from theory to practice, Adv. Colloid Interface Sci.vol.93, P.P.135-224.
36. **Dakiky, M., KHamis, M., et al. (2002).** Adsorption sélective du chrome (VI) dans les eaux usées industrielles à l'aide d'adsorbants peu coûteux et disponibles en abondance. *Adv. Environ. Rés.*, vol.6, P.P.533-540.
37. **Dawodu, F.A., Akpomie, K.G. (2014).** Simultaneous adsorption of Ni (II) and Mn (II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay. Journal of materials research and technology, vol.3, P.P.129-141.
38. **Dinetto, M. (1997).** Dossier SAM : les métaux lourds. Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne, France.

39. **Douard, A. (2006)**. Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées á base de chrome sous pression atmosphérique par dli-mocvd nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques.
40. **Dr-hdr-Touati, L, (2023)**. Niveau Master 1 Écologie Fondamentale & Appliquée, Cours de pollution des eaux, 24 /02/2023.
41. **Edeline, F. (1998)**. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. 4 ème édition. CEBEDOC. SPRI. Liège, Belgique.
42. **Elovich, S. Y., Larionov, O. G. (1962)**. Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk, vol.2, P.209.
43. **El-Sadaawy, M., Abdelwahab, O. (2014)**. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (Hyphaenethebaica) coat. Alexandria Engineering Journal, vol.53, P.P.399-408.
44. **El-Sikaily, A., Nemr, A.et al. (2007)**. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. Journal of Hazardous Materials, vol.148(1-2), P.P.216-228.
45. **Errais, E. (2011)**. Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anionique. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, France.
46. **Fatima, M. A. (s. d.)**. Elimination du fer total par des algues vertes « spirogyra ».
47. **Freundlich, H.M.F. (1906)**. Uber die adsorption in lasugen, J. Phys. Chem. Vol.57, P.P.385-470.
48. **Fujishima, A. ; Zhang, X et al. (2007)**. International Journal of Hydrogen Energy.vol.32, (14): P.P.2664-2672.
49. **Garg, U.K., Kaur, Mp, Garg, Vk Et Sud, D. (2007)**. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. In : Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 140, n° 1-2, P.P.60-68.
50. **Gaujous, D. (1993)**. La pollution des milieux aquatiques : aide- mémoire. Edition Lavoisier.
51. **Gaujous. (1995)**. La pollution des milieux aquatiques, aide-mémoire.2e édition.11, rue Lavoisier.P.200.
52. **Gherbi, N. (2008)**. Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat. Université Mentouri de Constantine, Algérie. P.132.
53. **Gilcreas, F.W. Tarars, M.J. (2013)**. Une étude comparative des noyaux de pêche bruts et traités pour l'adsorption du chrome hexavalent : caractérisation, modélisation

- cinétique et thermodynamique.algerian journal of environmental science and technology.Vol .9.
54. **Giles, et al. (1960)**. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.
 55. **Goeury, D. (2014)**. "La pollution marine", in Woessner Raymond (dir.), Mers et océans, Paris : Atlante, Clefs concours.
 56. **Gravez, V. et Bernard, G. (2006)**. Pollution marine : Les définitions. Www.com.univ- mrs .fr.
 57. **Gregg, S.J., Sing, K.S. (1982)**. Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London.
 58. **Gunay, A. Arslankaya, E et al. (2007)**. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, J.Hazard. Mater. Vol.146, P.P.362-371.
 59. **Gupta, VK, Shrivastava, AK, NEERAJ, J. (2001)**. Biosorption du chrome (VI) des solutions aqueuses par les espèces d'algues vertes *Spirogyra*. *Eau Rés.*, vol.35, P.P.4079-4085.
 60. **Hamouche, A. (2013)**. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat. Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Algérie. P.159.
 61. **Hamouche, A. (2013)**. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université de Boumerdès - M'hamed Bougara.
 62. **Ho, Y.S., Mckay, G. (1998)**. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Institution of chemical Engineers, vol. 76, Part B.
 63. **Hoet, P. (2007)**. Nickel et composés. EMC Toxicologie Pathologie professionnelle. Université catholique de Louvain, Faculté de médecine. Vol. 53, n°11. P.9.
 64. **Jica, Matet et Onned. (2008 2015)**. "Détermination de la composition et de la distribution des carraghénanes par hydrolyse enzymatique". Thèse : Chimie Biologique : Université Pierre et Marie Curie.
 65. **Jossens, L., prausnitz, Jm. et al. (1978)**. Thermodynamique de l'adsorption multisoluté à partir de solutions aqueuses diluées. *Chim. Ing. Sci.*, vol.33, P.P.1097-1106.

66. **Jossens, L. ; J M Prausnitz et al, (1977)**. thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. Chemical engineering science. Vol .33, P.P.1079-1106.
67. **Kadouche, S. (2013)**. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, Algérie. P.127.
68. **Katia, A., Lyticia, B. (s. d.)**. Contribution à l'étude de la dégradation de polluants par certaines souches bactériennes.
69. **Khambhaty, Y., Mody, K., et al. (2009)**. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. Chemical Engineering Journal, vol.145, P.P.489-495.
70. **Kim B. (2014)**. Devenir du phosphore dans les filtres plantés de roseaux : étude de sa rétention / libération et des facteurs d'influence. L'institut national des sciences appliquées de Lyon.thèse de doctorat Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain.P.181.
71. **Kumar, S.P., Ramalingamb, S. (2011)**. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. Chemical Engineering Journal, vol.167, P.P.122-131.
72. **Lahaye. (1991)**. algae as source of fibres: determination of soluble and insoluble dietary fibre content in some " sea-vegetables". Journal Sciences Food Agricole 5, P.P.587-94
73. **Langmuir, I. (1916)**. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc. Vol.38, P.P.2221-2295.
74. **Langmuir, I. (1917)**. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids, J. Am. Chem. Soc. Vol.39, P.P.1848-1906.
75. **Langmuir, I. (1918)**. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. Vol.40, P.P.1361-1403.
76. **Leonard, A. ; Lauwerys, RR. (1980)**. Cancérogénicité et mutagénicité du chrome.vol.76, P.P.227-239.
77. **Li, S., Wei, T. (2017)**. Gold nanoparticles based colorimetric probe for Cr(III) and Cr(VI) detection. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.535, P.P.215-224.
78. **Liu, H., Wang, C. (2013)**. Competitive adsorption of Cd (II), Zn (II) and Ni (II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline. Journal of Environmental Management, vol.128, P.P.727-734.

79. **Macnair M.R. (1983)**. The Genetic Control of Copper Tolerance in The Yellow Monkey Flower *guttatus*, *Heredity*, vol.50, P.P.283-293.
80. **Makhoukhi, B. (2008)**. Modification de la bentonite par divers sels organiques- application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
81. **Mariem rima, KH., et Walid, M. (2021)**. Etude de la fixation du chrome hexavalent sur une argile minérale. Mémoire d'ingénieur et master en science de la mer. ENSSMAL.
82. **Mechelouf, F Z et Neggaz, F. (2017)**. Etude d'un phénomène de dépollution des eaux contaminées par chrome. Mémoire d'ingénieur et master en science de la mer. ENSSMAL.
83. **Mohan, Kunwar P. Vinod K. (2006)**. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. In: *Journal of Hazardous Materials*. juillet 2006. vol.135, n° 1-3, P.P. 280-295. DOI 10.1016/j.jhazmat.2005.11.075.
84. **Moreno-Castilla, C. (2004)**. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*.vol. 42, P.P.83-94.
85. **Mouchel J-M, Thévenot D. (2003)**. Support de cours d'Ecotoxicologie du CEREV « Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville environnement ».
86. **Nada Kumar, P.B. Motto, H.,and Raskin I. (1995)**. Rhizofiltration: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Aqueous Streams, *Environ. Sci. Technol*, vol.29, P.P.1239-1245.
87. **Naseem, R.O., Tahir, S.S. (2001)**. Removal of pb(II) from aqueous/acide solution by using bentonite as an adsorbent. *Water Res*, vol.35, (16), P.P. 3982-3986.
88. **Nason Goldstein P, A. (1971)**. *Biologie, Animaux, végétaux, écologie*. Edition Inc. A.D. Warkins and M.R. Macnair, *Genetics of Arsenic Tolerance in Agratis Capillaris L.*, *Heredity*, 1991, vol.50, P.P.47-54.
89. **Nemchi, F. (2012)**. Élimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines, Thèse de Doctorat ; Université de Mostaganem.
90. **Oudiz, et al .2000**. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri, tizi ouzou, P.P.22-23.
91. **P, Gayral. Cosson, J. (1979)**. *Les Algues France*.

92. **Park, D., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2005).** Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: Screening and kinetics. *Process Biochemistry*, vol.40(7), P.P.2559-2565.
93. **Pérès, J.M, et al. (1976).** : la pollution des eaux marine, paridé. P.P. :01-67-70-71-117.
94. **Ramade. (2007).** : introductions à l'Ecotoxicologie (livre)
95. **Ramande, J.M. Pérèse. (1982).** : J.M Pérèse, pollution des eaux marines.
96. **Règlement (CE) no 304/2003,** du Parlement européen et du Conseil du 28 janvier 2003 concernant les exportations et importations de produits chimiques danger.
97. **Rejeseck, F. (2002).** Analyse des eaux, aspect réglementaire et technique, France. P.P. 170-195.
98. **RNB, (1999).** Réseau National de Bassin. Les micropolluants dans les cours d'eau français, 3 années d'observations (1995 à 1997). Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement et les agences de l'eau. France.
99. **Rodriguez-Reinoso, F. (1998).** The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. vol.36, P.159.
100. **Roques, H. (1980).** Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, vol. 1, 2eme édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris, P.P.132-145.
101. **Şahin, Y., Öztürk, A. (2005).** Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Process Biochemistry*, vol.40(5), P.P.1895-1901.
102. **Shupak. S.I. (1991).** *Environ. Health Perspect.* P.92.
103. **Slasli, M. A. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science.
104. **Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M. (2006).** Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal*, vol.117, P.P.79-91.
105. **Stéphane, M. (1999).** Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, Thèse de Doctorat de l'institut National Polytechnique de Lorraine.
106. **Stewart Allen,E ; Max Grimshaw ,H; John Parkinson,A; Christopher QU. (1974).** *Chemical analysis of ecological materials*, Black well scientific publication, Oxford.

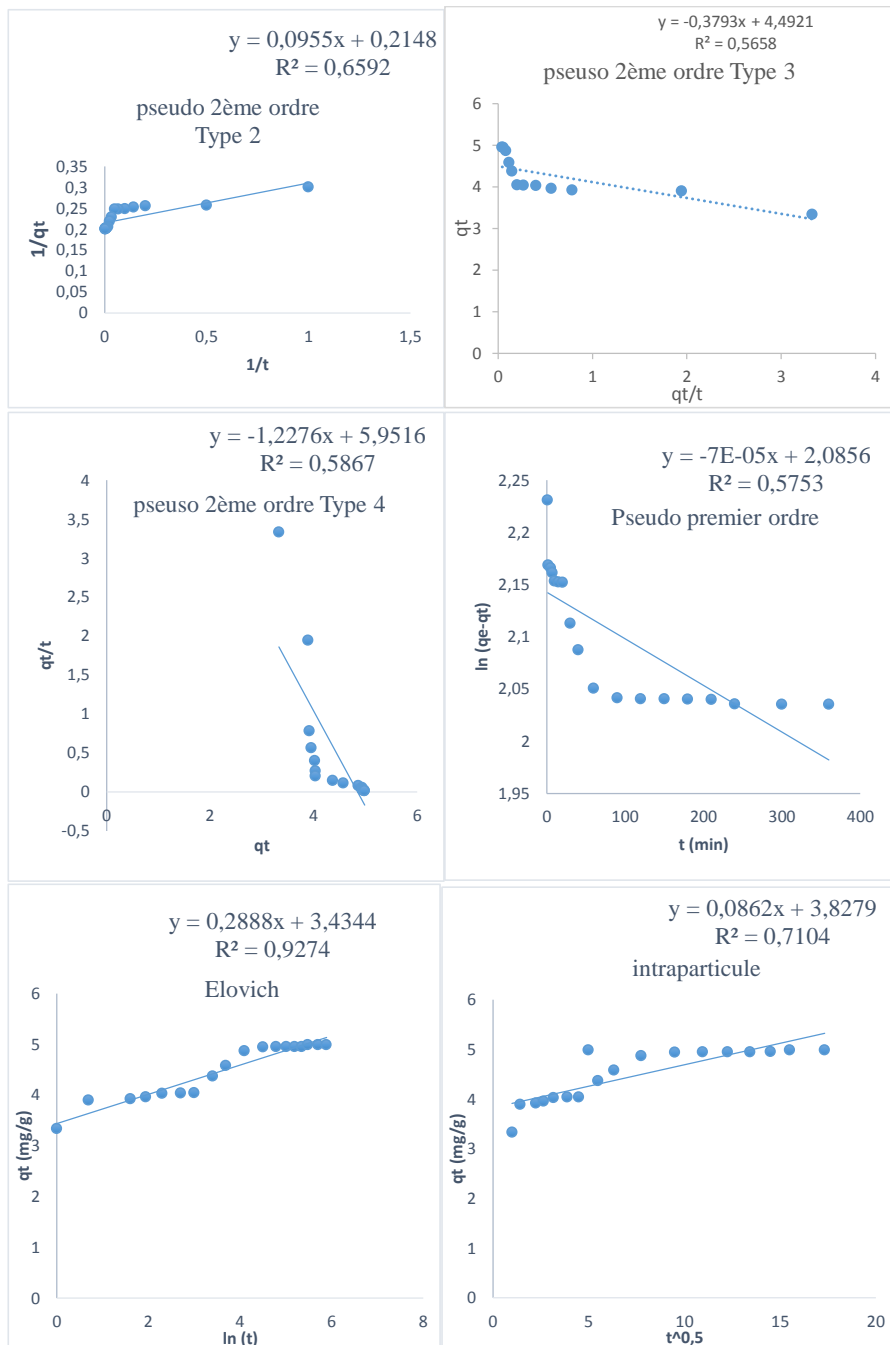
107. **Strahm, I., Wittmer, I. (2015)**. Micropolluants dans les cours d'eau provenant d'apports diffus. Publié par l'Office fédéral de l'environnement OFEV Berne. P.18.
108. **Tazerouti, N et Amrani, M. (2009)**. Adsorption du Cr (VI) sur la lignine activée. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, n° 3, 2010, P.P.233-245.
109. **Temkin, M.J., Pyzhev, V. (1940)**. Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physchim. USSR* vol.12, P. 217.
110. **Thierry, P. (2012)**. Capacité d'acceptation de la pollution domestique résiduelle par des zones naturelles. *Agro paris Tech. Paris*. P.12.
111. **Trifi, M.I. (2012)**. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat. Tunisie.
112. **Willeke, K. ; Grinshpun, S.A. ; et al. (1995)**. Microbial stress, bounce and re-aerosolization in bioaerosol samplers, *Journal of Aerosol Sciences* 26(1), S883-S884.
113. **Williams et Knapp. (2010)**. Beyond Cladistics: The Branching of a Paradigm.
114. **Williams. J.H. (1988)**. Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles.
115. **WuL; A.; Ntonovics,J. (1976)**. Experimental Ecological Genetics in Plantang II. Lead Tolerance in Plantange Lanceolata and Cynodon Dactylon from Roadside, *Ecology*, vol.57, P.P.205-208.
116. Yoon. J., Amy. G. (2009). Vol.77, P.P. 228-235.
117. **Zhang, H., Tang, Y. (2010)**. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. In : *Journal of hazardous materials*. 2010. Vol. 181, n° 1, P.P.801- 808.
118. **Zitouni, B., Salih, H.** Modification physico-chimique de deux algues marines ulva lactuca et cystoseira stricta en vue de l'élimination par adsorption du bleu de methylene.

Sites web

119. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00242-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00242-8).
120. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.146>.
121. <https://bemrecycling.com/la-pollution-industrielle-impacts-sur-lhomme-et-lenvironnement/24/02/2023>
122. <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Engrais.html> , 24/02/2023
123. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.28>.
124. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.12.002>

125. https://www.lavoisier.fr/livre/environnement/introduction-a-l-ecotoxicologie/ramade/descriptif-9782743009441_21_02_2023
126. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.07.002>

Annexes



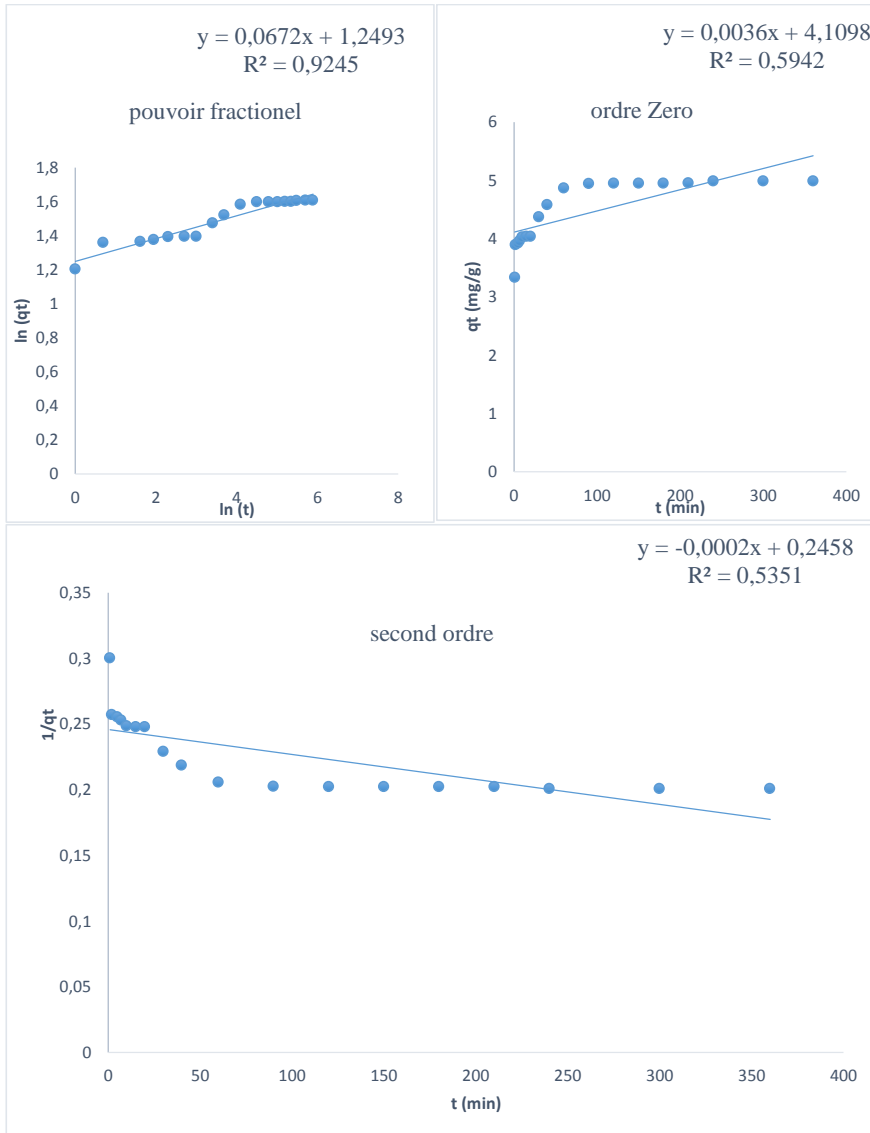


Figure 1 : Application des modèles aux résultats de la cinétique d'adsorption du Cr(VI)

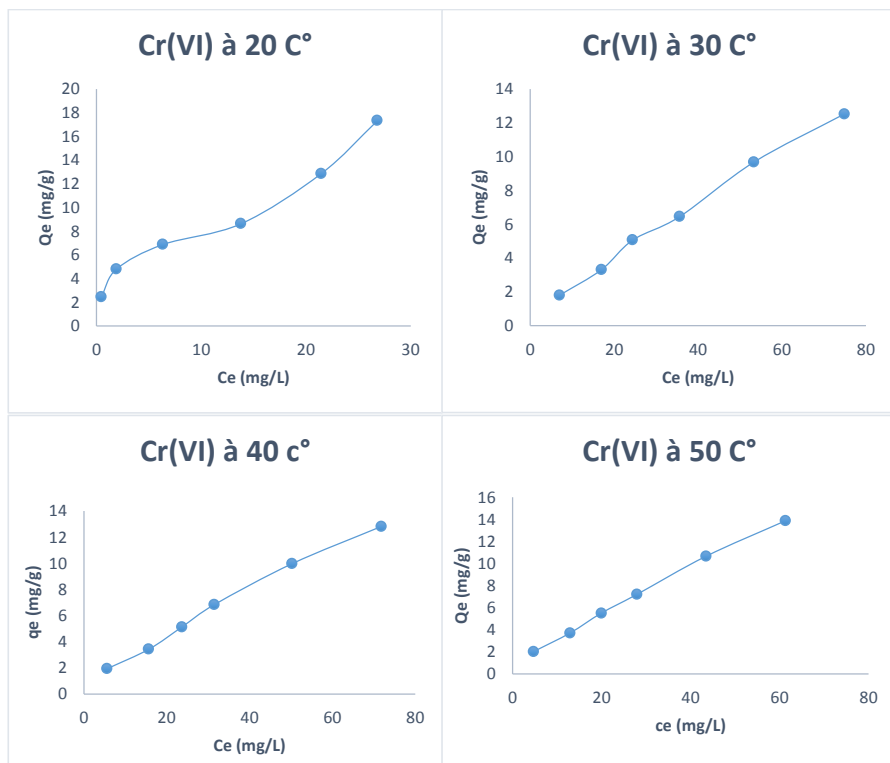
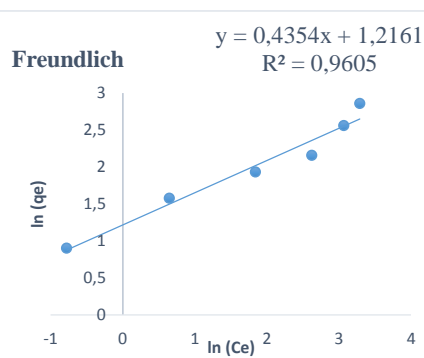
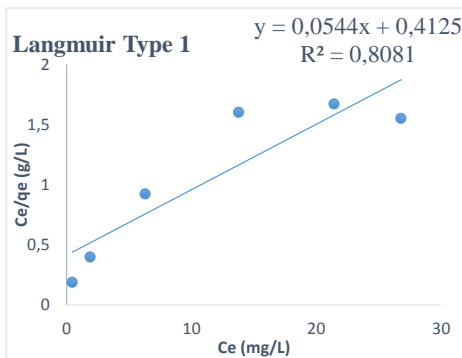


Figure 2 : Isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon granulaire ($C_0 = 25$ à 200mg/L ; $m_a = 0,5\text{g}$; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

Tableau 1 : Résultats de calcul des fonctions d'erreurs et les paramètres d'isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon granulaire.

Modèle d'isotherme	Température			
	20°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir	18,38	39,53		
q_m (mg/g)	0,13	0,006	31,55	33,33
K_L (1/mg)	0,13	0,77	0,009	0,011
R_L	0,8081	0,7473	0,69	0,65
R^2	38,75	10,04	0,7276	0,7652
MPSD	78,81	3,17	15,60	141,1
HYBRID	27,04	6,33	6,59	615,92
ARE	2,52	0,36	9,44	88,57
SE	25,3575525	0,395	0,46	4,85

ERRSQ			0,628	94,24
Freundlich				
K_f (1/g)	3,37	0,34	0,48	0,57
1/n	2,5	1,20	1,306	1,3
n	0,4354	0,8318	0,7656	0,7659
R^2	0,9605	0,9948	0,988	0,9932
MPSD	15,8	6,76	10,09	253,20
HYBRID	27,98	1,87	3,76	4458,19
ARE	9,98	4,77	6,65	206,08
SE	1,91	0,31	0,42	20,16
ERRSQ	14,55	0,29	0,52	1625,50
Temkin				
B_T (J/mol)	801,79	553,88	581,38	544,94
A_T (l/mg)	2,92	0,16	0,19	0,23
R^2	0,7997	0,9031	0,888	0,8863
MPSD	40,65	51,53	54,81	47,35
HYBRID	86,5	61,90	75,29	64,38
ARE	26,67	29,93	32,25	28,74
SE	2,73	1,35	1,51	1,67
ERRSQ	29,84	5,466	6,81	11,17



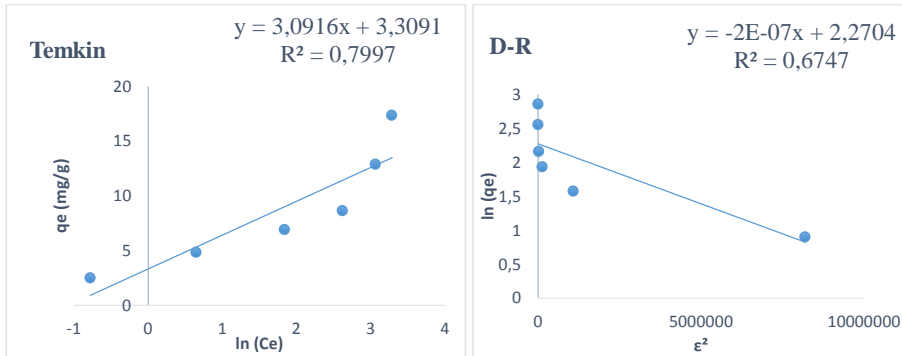


Figure 3 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon granulaire ($C_0 = 25$ à 200mg/L ; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 20 \pm 2$ °C ; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

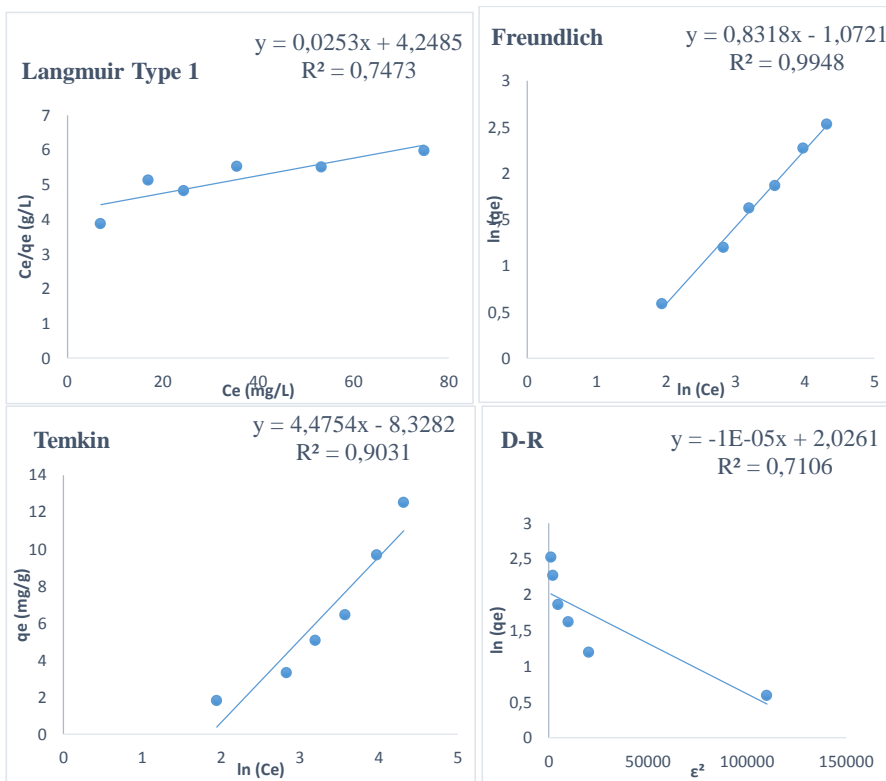


Figure 4 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon granulaire ($C_0 = 25$ à 200mg/L ; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 30 \pm 2$ °C ; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$).

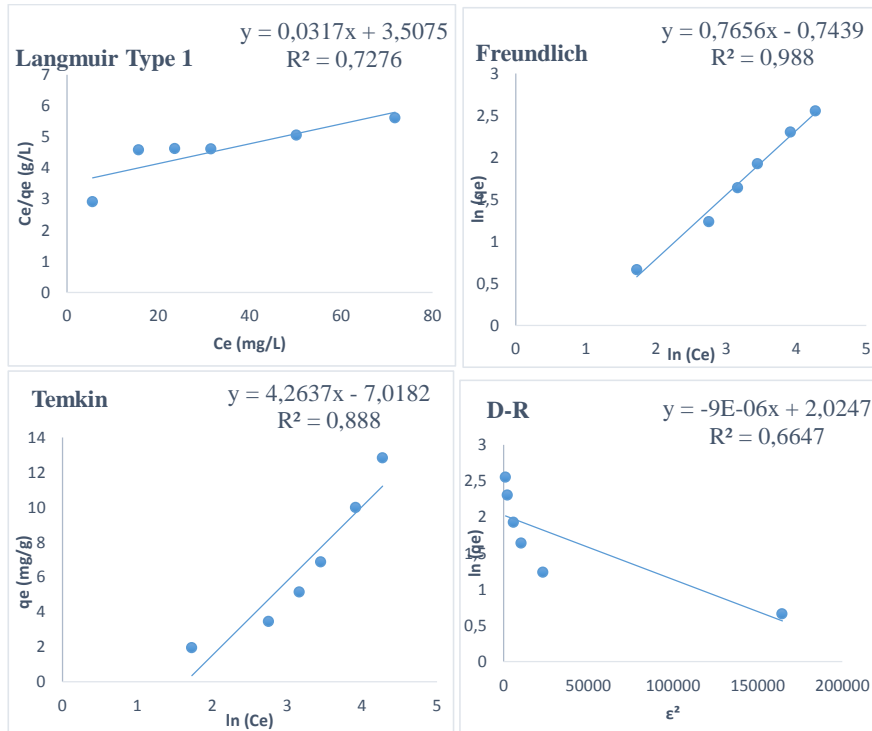


Figure 5 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon granulaire ($C_0 = 25$ à 200mg/L ; $m_a = 0,5\text{g}$; $T = 40 \pm 2$ °C ; $\text{pH} = 5 \pm 0,2$; $t = 4\text{h}$)

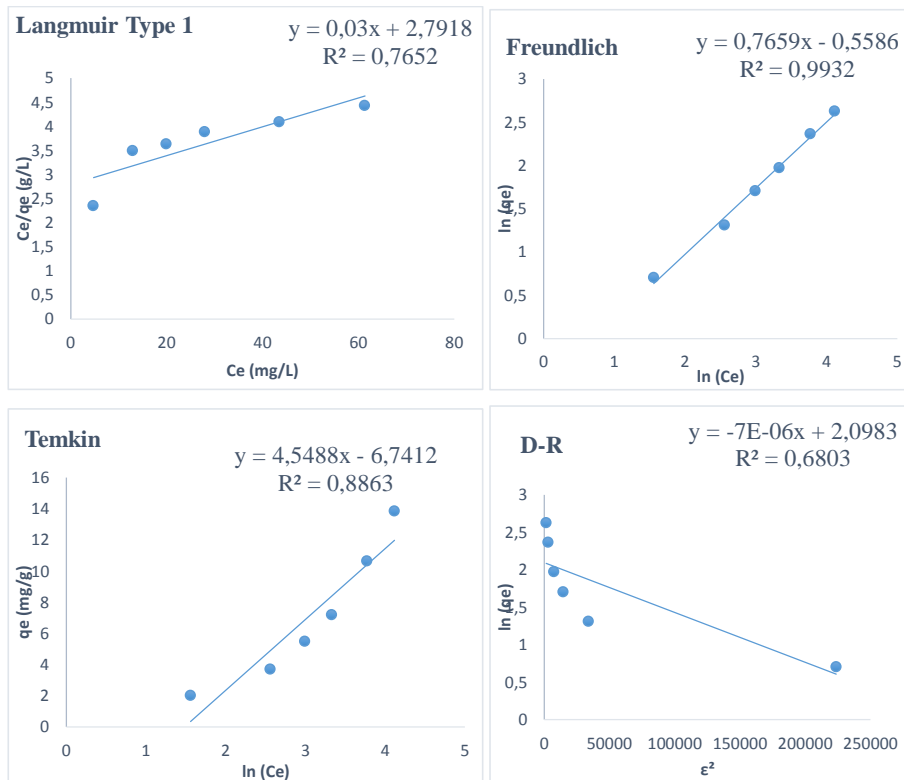


Figure 6 : Application des modèles sur les isothermes d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif en grains ($C_0 = 25$ à 200 mg/L ; $m_a = 0,5$ g ; $T = 50 \pm 2$ °C ; $pH = 5 \pm 0,2$; $t = 4$ h)

Business Modèle Canevas (BMC)

Entreprise spécialisée dans la fabrication de charbon actif à base d'algue marine pour la dépollution des eaux chimiquement contaminées (Charbon B).

Introduction

L'eau est une ressource vitale pour tous les êtres vivants, et sa qualité est essentielle à la préservation de l'environnement et à la santé humaine. Cependant, la pollution de l'eau est un problème mondial croissant, affectant de nombreux écosystèmes aquatiques et mettant en danger la biodiversité. Pour lutter contre ce fléau, il est nécessaire de trouver des solutions innovantes et durables. C'est dans ce contexte que l'entreprise de production de charbon actif à base d'une algue marine pour la dépollution des eaux se présente comme une initiative prometteuse.

Problématique :

La dépollution des eaux constitue un enjeu majeur de notre époque, et il est crucial de développer des technologies respectueuses de l'environnement pour y parvenir. Le charbon actif, connu pour ses propriétés d'absorption des contaminants, est largement utilisé dans le traitement des eaux polluées. Cependant, les méthodes traditionnelles de production de charbon actif impliquent l'utilisation de ressources fossiles non renouvelables, ce qui entraîne une empreinte carbone élevée.

Face à ces défis, l'utilisation d'une algue marine comme matière première pour la production de charbon actif offre une solution prometteuse. Les algues marines sont abondantes, renouvelables et leur culture peut être réalisée de manière durable. De plus, les algues présentent des propriétés chimiques et biologiques qui produisent des propriétés idéales pour l'adsorption des polluants présents dans l'eau.

Cependant, malgré les avantages potentiels de cette approche, plusieurs questions restent à résoudre pour établir une entreprise de production de charbon actif à base d'algues marines. Quels sont les procédés de transformation les plus efficaces pour convertir les algues en charbon actif de haute qualité ? Comment garantir une production à grande échelle tout en maintenant la durabilité environnementale de l'activité ? Quels sont les défis économiques et réglementaires liés à la commercialisation de ce produit innovant ?

La résolution de ces problématiques permettra de déterminer la viabilité et le potentiel commercial d'une **entreprise de production de charbon actif à base d'une algue marine pour la dépollution des eaux chimiquement contaminées (Charbon B)**, offrant ainsi une solution écologiquement responsable et durable pour améliorer la qualité de l'eau et préserver les écosystèmes aquatiques.

Ci-après le tableau qui résume notre BMC :

4. Partenaires clés : Ministère de l'environnement SEAL Instituts de recherches et universitaires Incubateur bleue et autres ANADE	1. Activités principales : Production d'adsorbant dépolluant à base d'algues marines. Intervention pour décontamination des eaux polluées par les traces de métaux et autres contaminants chimiques.	2. Valeur ajouté : Production de dépolluant ecofriendly et disponible sur le littoral algérois	6. Relations clients : Publication, contrats, conventions, abonnement	5. Clients : Stations d'épuration et de dessalement, industriels traitant avec les métaux lourds, pécunes des parcs..., Industrie minière, Entreprises pétrochimiques et raffineries
	3. Ressources clés : Algues marines, Personnel qualifié (ingénieurs, chimistes et biologistes), Local à louer, installations et moyens de séchage (grilles en PVC, étuve, distillateur), équipements de filtration et de purification (pompes de filtration, filtres), réacteurs de pyrolyse		7. Canaux de distribution : local/régional On utilise les sites web, vente et achat en ligne et l'utilisation des publications	
8. Coûts : 880000DA			9. Revenues : 64000DA	

--	--

Notre projet est une **entreprise spécialisée dans la fabrication de charbon actif à base d'algue marine pour la dépollution des eaux chimiquement contaminées (Charbon B).**

Le tableau présenté peut être détaillé comme suit :

1/Activités clés Les activités clés représentent les actions et les processus essentiels que notre entreprise doit entreprendre pour fournir sa proposition de valeur et générer des revenus. Pour assurer le bon fonctionnement de notre entreprise, nous effectuons des activités clés telles que la production d'adsorbant dépolluant à base d'algues marines et nous offrons un service d'intervention pour la décontamination des eaux polluées par les traces de métaux et/ou autres contaminants chimiques. Ces activités sont cruciales pour la réalisation de notre proposition de valeur.

2/Proposition de valeur : La valeur ajoutée décrit les avantages et les valeurs uniques que notre entreprise offre à ses clients. Il est essentiel de définir clairement notre proposition de valeur afin de se démarquer de la concurrence et de créer une forte valeur perçue par les clients. Notre proposition de valeur se distingue par la production de dépolluant eco-friendly et disponible sur le littoral algérois, ce qui permet à nos clients de bénéficier d'un charbon bio ainsi que notre intervention avec une équipe spécialisée lors d'un appel à la décontamination d'une eau.

3/Ressources clés : Les ressources clés sont les actifs et les compétences nécessaires pour faire fonctionner l'entreprise. Notre entreprise dispose de ressources clés telles que notre matériau principal « Algues marines » et matériel approprié et nécessaire pour la production de notre décontaminant ainsi que d'une équipe formée et qualifiée pour notre intervention sur terrain. Toutes ces ressources qui soutiennent notre modèle d'affaire, nous donnent un avantage concurrentiel en termes de produit, de services offerts, de temps et de qualification.

4/Partenaires clés : Les partenaires clés sont les entités externes avec lesquelles notre entreprise collabore pour créer, livrer, ou soutenir notre proposition de valeur ainsi que pour former notre personnel d'intervention sur terrain.

Nous comptons établir des partenariats clés avec :

- L'incubateur bleue et autres qui nous aide à incuber notre projet,
- Le Ministère de l'environnement pour nous faciliter la procuration de la ressource marine principale (algues marines) collaboration
- Des organismes gouvernementaux adéquats pouvant collaborer avec notre entreprise pour l'obtention des autorisations nécessaires, se conformer aux normes environnementales et de

sécurité, et accéder à des incitations ou des subventions gouvernementales liées à la production durable ou à la protection de l'environnement.

- SEAL, institutions universitaires et centres de recherche pour assurer une formation spécialisée et qualifiante du personnel d'intervention et pour garantir un développement et une avancée technologique permanente de notre entreprise,
- l'ANADE pour le financement de notre projet.

Ces partenaires permettront d'aider l'entreprise à améliorer ses processus de production, à développer de nouvelles applications pour le charbon actif à base d'algues marines et à renforcer sa crédibilité scientifique pour assurer un bon service pour ses clients et un rendement optimal pour l'entreprise.

5/Segment de clientèle : Il représente les différents groupes de clients de notre entreprise. Il est crucial de comprendre les caractéristiques communes des clients tels que leurs besoins, leurs préférences et leurs comportements d'achat. Cependant, en identifiant clairement nos segments de clientèle, nous pourrions adapter notre offre pour répondre à leurs besoins spécifiques. De plus, Notre entreprise cible principalement les segments de clientèle suivants :

- Entreprises de traitement des eaux usées : Les sociétés spécialisées dans le traitement des eaux usées, qu'il s'agisse de stations de traitement des eaux municipales ou industrielles, peuvent être des clients clés. Le charbon actif à base d'algue marine peut être utilisé pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques présents dans les eaux usées, aidant ainsi à purifier l'eau avant son rejet dans l'environnement.
 - Industrie minière : Les entreprises minières qui doivent gérer les eaux de drainage contaminées par des métaux lourds ou d'autres substances toxiques, peuvent être intéressées par l'utilisation du charbon actif à base d'algue marine pour la dépollution de ces eaux. Le charbon actif peut adsorber les contaminants indésirables, contribuant ainsi à réduire l'impact environnemental de l'industrie minière.
 - Entreprises pétrochimiques et raffineries : Les raffineries de pétrole et les industries pétrochimiques peuvent produire des eaux résiduaires contenant des hydrocarbures, des solvants ou d'autres substances toxiques. L'utilisation du charbon actif à base d'algue marine peut aider à adsorber ces polluants et à dépolluer les eaux avant leur rejet..., nous pouvons introduire cette section de manière claire et définie.
 - Agriculteurs et particuliers : Lors d'une contamination chimique d'un point d'eau, lagunes, puits, piscines, notre équipe spécialisée pourrait intervenir sur terrain dans le but d'une décontamination, en intervenant avec notre dépolluant de la façon la plus efficace.
-

6/Relation client : La relation client se réfère à la manière dont notre entreprise interagit et entretient des liens avec ses clients. Le type de relation que nous établissons avec nos clients peut avoir un impact significatif sur leur satisfaction et leur fidélité. Nous portons l'accent sur la création de relations solides avec nos clients, en offrant un support personnalisé via les contrats, en fournissant des ressources utiles via les abonnements et en maintenant une communication régulière via les publicités et les conventions.

7/Canaux de distribution : Les canaux de distribution représentent les moyens par lesquels l'entreprise communique avec ses clients et leur fournit ses produits ou services. En appliquant les canaux les plus appropriés, nous pouvons atteindre efficacement notre segment de clientèle. Nous utilisons une combinaison de canaux en ligne et hors ligne publicitaires et autres pour atteindre notre segment de clientèle de manière efficace à l'échelle régionale et locale en premier temps.

8/Structure de coûts : La structure de coûts fait référence à tous les coûts nécessaires pour faire fonctionner notre entreprise. En ce qui concerne nos coûts, nous avons identifié les principaux domaines suivants :

- Personnel (ingénieurs, chimistes et biologistes),
- Formation spécialisée d'un personnel qualifié pour les interventions sur terrain,
- Local à louer,
- Installations de séchage (étuve, séchoirs, grilles en PVC, distillateur etc...)
- Bassins pour le lavage des algues.
- Moyens de laboratoire et équipements de pyrolyse (produits chimiques, verrerie, hôte d'aspiration, tamis, broyeur électrique pompes à vide, filtres),

Nous cherchons toujours des moyens nous permettant d'optimiser notre structure de coûts en utilisant des stratégies afin de maximiser nos marges.

Dans notre projet nous avons calculé la somme des ressources nécessaires dans notre projet et il en résulte le tableau suivant :

Besoins	Matériel de laboratoire	Formation	Personnel	Produits chimiques	Electricité	Assurances	Local à louer
Le coût	407000 DA	40 000 DA	203000 DA	60000 DA	100000 DA	20000 DA	50000 DA

9/Flux de revenus : Les flux de revenus représentent les différentes sources de revenus générés par notre entreprise. Nos principales sources de revenus de la vente directe de produits et de services, des prestations des interventions de décontamination sur terrain, des revenus récurrents des abonnements et des commissions sur les ventes réalisées par nos partenaires. De plus, nous explorons également de nouvelles opportunités de revenus grâce à des formations que nous proposons.

Résumé : La décoloration des eaux colorées a fait l'objet de nombreuses études afin d'éliminer ou de recycler ces composés tel que le chrome hexavalent. Cependant, l'adsorption reste la technique classique la plus recommandée. Notre travail visait à étudier l'effet du charbon actif granulaire sur la décoloration de l'eau contaminée au chrome hexavalent.

Des expériences d'isothermes et cinétiques d'adsorption ont été réalisées par un système en batch. Les variables expérimentales étudiées étaient le pH, la température, la quantité de charbon granulaire et la concentration initiale de Cr(VI). L'adsorption maximale a été observée à $\text{pH} = 5$. La capacité d'adsorption semble être optimisée en augmentant la température, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale de polluant. La modélisation des données expérimentales montre que le modèle Le pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption de manière appropriée. De plus, les isothermes d'adsorption sont compatibles avec le modèle de Freundlich.

Mots clés : La décoloration des eaux, l'adsorption, charbon actif granulaire, chrome hexavalent, isothermes et cinétiques d'adsorption.

ملخص: كان تغيير لون الماء الملون موضوع دراسات عديدة من أجل التخلص من هذه المركبات أو إعادة تدويرها من بينها الكروم سداسي التكافؤ. ومع ذلك، يظل الامتصاص هو الأسلوب الكلاسيكي الموصى به. يهدف عملنا إلى دراسة تأثير الكربون المنشط الحبيبي على تلون المياه الملوثة بالكروم سداسي التكافؤ.

تم إجراء تجارب متساوي الحرارة الحركية والامتصاص بواسطة نظام دفعي. كانت المتغيرات التجريبية التي تمت دراستها هي الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وكمية الكربون الحبيبي والتركيز الأولي (Cr (VI)). لوحظ الحد الأقصى من الامتصاص عند درجة الحموضة = 5. ويبدو أن قدرة الامتصاص قد تم تحسينها من خلال زيادة درجة الحرارة، وكمية الممتصات والتركيز الأولي للملوثات. تظهر نمذجة البيانات التجريبية أن نموذج الدرجة الثانية الزائف يصف حركية الامتصاص بشكل مناسب. علاوة على ذلك، فإن متساوي درجة حرارة الامتصاص متوافقة مع نموذج Freundlich.

الكلمات الرئيسية: تلون الماء، الامتصاص، الكربون المنشط الحبيبي، الكروم السداسي، متساوي الحرارة وحركية الامتصاص.

Summary: The discoloration of colored water has been the subject of numerous studies in order to eliminate or recycle these compounds for example the hexavalent chromium. However, adsorption remains the most recommended classical technique. Our work aimed to study the effect of granular activated carbon on the discoloration of water contaminated with hexavalent chromium.

Kinetic isotherms and adsorption experiments were performed by a batch system. The experimental variables studied were pH, temperature, amount of granular carbon and initial Cr(VI) concentration. The maximum adsorption was observed at $\text{pH} = 5$. The adsorption capacity seems to be optimized by increasing the temperature, the amount of adsorbent and the initial concentration of pollutant. Modeling of the experimental data shows that the pseudo-second-order model describes the adsorption kinetics appropriately. Moreover, the adsorption isotherms are compatible with the Freundlich model.

Keywords: Water discoloration, adsorption, granular activated carbon, hexavalent chromium, isotherms and adsorption kinetics.