Département de chimie

U.R Traitement et Dessalement des Eaux

Université Paris-Est Créteil
ICMPE

Thèse de Doctorat en cotutelle

Présentée pour l'obtention de titre de

Docteur en Chimie

Par

Ikhlass MARZOUK TRIFI

Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée

Soutenue le 22/12/2012 **devant la Commission de Jury :**

M. DACHRAOUI	Professeur à l'Université de Tunis El-Manar	**Président**
M. K. YOUNES	Professeur à l'Université de Tunis El-Manar	**Rapporteur**
Q.T. NGUYEN	Professeur à l'Université de Rouen	**Rapporteur**
L. DAMMAK	Professeur à l'Université Paris-Est Créteil	**Directeur de thèse**
B. HAMROUNI	Professeur à l'Université de Tunis El-Manar	**Directeur de thèse**
J. F. FAUVARQUE	Professeur Emérite au Conservatoire National des Arts et Métiers Paris	**Examinateur**

A mon amour Beyram

A mes très chers parents,

A ma très chère belle-mère,

A mon Frère, ma belle-sœur, mes beaux-frères,

A ma Famille

Remerciements

Ce travail entre dans le cadre de la préparation d'une thèse en cotutelle réalisée au sein de l'Unité de Recherche Dessalement et Traitement des Eaux, de la Faculté des Sciences de Tunis sous la direction du Professeur ***Béchir HAMROUNI*** *et au Laboratoire des Systèmes Polymères Complexes à l'Institut de Chimie et Matériaux de Paris-Est sous la direction du Professeur* ***Lasâad DAMMAK****. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour m'avoir permis d'intégrer leurs équipes. Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant de m'encadrer et l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Ils ont toujours su trouver le temps, pourtant si précieux, pour me soutenir et m'encourager continuellement.*

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur ***Mohamed DACHRAOUI****, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis pour l'intérêt qu'il accorde à mon travail et pour avoir accepté de le juger en présidant le jury.*

Que Monsieur ***Quang Trong NGUYEN****, Professeur à l'Université de Rouen et Monsieur* ***Mohamed Kadri YOUNES****, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis trouvent ici l'expression de mes remerciements les meilleurs pour avoir accepté de juger ce travail.*

J'adresse mes remerciements à Monsieur ***Jean François FAUVARQUE****, Professeur émérite au Conservatoire National des Arts et des Métiers à Paris qui m'a honoré en acceptant d'examiner mon travail.*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mademoiselle ***Lilia Boulifi*** *pour son aide, son soutien et sa serviabilité.*

Je ne saurais oublier d'exprimer ma sincère amitié à l'ensemble des membres de l'Unité de recherche Traitement et Dessalement des eaux: ***M. Sik Ali, A. Mnif, W. Bouguerra, C. Hannachi, F. Guesmi, I. Bejaoui, M. A. Ben Farah, K. Missaoui, J. Kherij, D. Tabassi, M. Moulhi , S. Mattalah, A. Chabouni, …*** *ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée à mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur gentillesse, leur patience et leur encouragement.*

Enfin, je tenais à exprimer ma gratitude pour leur gentillesse et leur encouragement à l'ensemble des membres du Laboratoire des Matériaux Echangeurs d'Ions: ***L. Dammak-Chaabane****,* ***R. Gualoussi, W. Garcia, R. Majdoub, …*** *ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée à mener à bien ce travail.*

Résumé

Ces travaux de thèse ont débuté par la présentation des propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application. On a aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique. Ensuite, on a cité les différents procédés d'élimination tels que les procédés membranaires, procédés chimiques, procédés biologiques et procédés physiques en précisant les avantages et inconvénients de chacun de ces procédés. Après, on a présenté le procédé d'adsorption sur alumine activée, en rappelant brièvement les différents adsorbants utilisés ainsi que les modèles thermodynamiques et cinétiques utilisés pour décrire ce phénomène. Enfin, on a rappelé quelques généralités sur les membranes échangeuses d'ions et sur le procédé de dialyse ionique croisée.

Dans une seconde étape, on a étudié la validation de la technique analytique selon la norme Française XPT 90-120, ensuite une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérimentation factorielle afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances aussi. Ces facteurs sont les suivants : pH, quantité de l'adsorbant, concentration du métal initial et de la température.

Cette étude a porté sur l'effet du pH mais aussi l'effet de la masse d'alumine activée et l'effet de la concentration initiale du chrome afin d'optimiser ces paramètres, les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du chrome dépend essentiellement du pH et de la concentration du chrome initiale. Dans les conditions optimales, les taux d'élimination du chrome VI peuvent attendre 98 % pour une concentration initiale de 10 mg/L en chrome.

Les résultats expérimentaux ont été appliqués aux modèles de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich et Temkin. Des études cinétique et thermodynamiques suivront pour déterminer l'ordre de la réaction d'adsorption des métaux lourds et nature exothermique du mécanisme. La troisième partie a été porté sur la Dialyse Ionique Croisée dans un premier temps on a développé une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon un plan d'expérimentation afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur les taux d'élimination de l'ion métallique. Ces facteurs sont la concentration initiale de l'ion métallique, la concentration initiale de l'ion de substitution, le type de la membrane et l'agitation magnétique. Cette démarche est nécessaire afin de fixer les paramètres optimaux et

évaluer leurs interactions mutuelles. Cette étude a permis de montrer que le type de membrane échangeuse d'anions est le plus important paramètre influant sur l'élimination du chrome et ceci peut s'expliquer par les valeurs élevées de la capacité d'échange et de la teneur en eau de la membrane AFN. La modélisation du transfert des ions $HCrO_4^-$ en dialyse ionique croisée a montré la présence de deux phases : la couche limite de diffusion du côté de l'alimentation (solution à traiter contant les ions $HCrO_4^-$) et la membrane. En deuxième étape, nous avons effectué une étude du vieillissement des membranes, qui consiste à faire un suivi de l'épaisseur membranaire, de la conductivité membranaire et de leur morphologie par MEB. Nous avons montré que les membranes AMV et AFN se dégradent peu, à priori de la même, manière. Finalement, nous avons effectué un nouveau montage qui couple les deux procédés et ceci dans le but d'améliorer le taux d'élimination. Ce couplage a permis d'augmenter l'efficacité et la cinétique d'échange de la dialyse, en plus une réduction considérable de la quantité d'alumine activée à régénérer et l'amélioration de la cinétique de transfert transmembranaire.

Abstract

The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by activated alumina has been investigated as a function of solution pH, initial chromium concentration, adsorbent dose of activated alumina and temperature. The pH and the adsorbent dose of activated alumina are the most significant parameters affecting chromium (VI) adsorption. The chromium concentrations were analyzed by reaction with 1,5-diphenylcarbazide. This method has been validated according to the French standard XPT-90-210. In order to optimize the effect of the main parameters and their mutual interaction for the adsorption process, a full factor design of the type n^k has been used. In this study the removal of chromium (VI) by adsorption on activated alumina was investigated and results were fitted to Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich and Temkin adsorption models, at different temperatures. The constants of each model were evaluated depending on temperature. Thermodynamic parameters for the adsorption system were determined at 10, 25 and 40°C. The obtained values showed that Cr (VI) adsorption is a spontaneous and exothermic process. The kinetic process was evaluated by first–order, second–order and Elovich kinetic models. A second section, the removal of chromium (VI) from aqueous solutions by Donnan dialysis has been investigated. The two AEMs: Selemion AMV and Neosepta AFN. The amount of chromium removed was determined on the basis of the following parameters: initial chromium concentration, type of anion exchange membranes, co-ion concentration and magnetic stirring. A 2^4 full factorial design analysis was performed to screen the parameters affecting Cr (VI) removal efficiency were examined. Using the experimental results, a linear mathematical model representing the influence of the different parameters and their interactions was obtained. Analysis of variance (ANOVA), F-test and student's t- test showed that the type of anion exchange membrane is the most significant parameter affecting chromium (VI) removal. The statistical analysis of experimental data assumes that the data come from normal distribution.

Then, a modelisation of chromium removal by Donnan dialysis through anion exchange membrane was done; these results are compared with the theoretical predictions given by the resolution of the corrected Nernst–Planck's equation in the cases of the homogeneous models of ion-exchange membranes. This confrontation confirms the existence of three domains corresponding respectively to a complete diffusion boundary layers (DBLs) control, a mixed control and a complete membrane control of the inter-diffusion process. And finally, the

Donnan dialysis and adsorption onto activated alumina has been coupled. The coupling DIC-AAA was successfully achieved with 90% of chromium removed.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 22

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique 26

I-1. Généralités 27

I-1-1. Historique 27

I-1-2. Abondance du chrome (VI) dans la nature 27

I-1-3. Domaines d'application du chrome (VI) 28

I-1-4. Problèmes posés par le chrome (VI) 28

I-2. Chimie du chrome (VI) 30

I-2-1. Propriétés 31

I-2-2. L'acide chromique 32

I-3. Les procédés d'élimination du chrome (VI) 34

I-3-1. Procédés membranaires 34

I-3-2. Extraction par solvant 35

I-3-3. Procédés d'échange d'ions 38

I-3-4. Electrocoagulation 38

I-3-5. Précipitation chimique 39

I-3-6. Précipitation électrochimique 39

I-3-7. Bio- réduction par les bactéries et les champignons 39

I-3-8. Bio-sorption et Bio-remédiation 40

I-3-9. Adsorption 41

I-3-9-1. Généralités sur l'adsorption 41

I-3-9-2. Les adsorbants 42

I-3-9-3. Isothermes d'adsorption 49

I-3-9-4. Cinétiques d'adsorption 53

I-3-10. Dialyse ionique croisée (DIC) ou Dialyse de Donnan (DD) 55

I-3-10-1. Historique 55

I-3-10-2. Généralités sur les membranes échangeuse d'ions 56

I-3-10-3. Grandeurs statiques 59

a) Capacité d'échange 59

b) Teneur en eau 59

c) Coefficient d'affinité 60

d) Exclusion d'un électrolyte fort 61

I-3-10-4. Grandeurs dynamiques 62

a) Nombre de transport, permsélectivité 62

b) Conductivité électrique membranaire 62

c) Perméabilité de diffusion ionique des membranes échangeuses d'ions 63

I-3-10-5. Principe de la dialyse ionique croisée 63

I-4. Conclusion 65

CHAPITRE II : Techniques analytiques 66

II-1. Dosage du chrome 67

II-1-1. Les méthodes d'analyses 67

II-1-2. Choix de la longueur d'onde 70

II-1-3. Etablissement de la courbe d'étalonnage 71

II-2. Validation de la méthode d'analyse du chrome (VI) par Spectrophotométrie d'absorption moléculaire selon la norme française XPT90-210. 72

II-2-1. Définitions et critères de la validation 72

II-2-2. Tests du dosage du chrome (VI) par Spectrophotométrie d'absorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide 73

II-3. Conclusion 85

CHAPITRE III : Elimination du Cr (VI) par adsorption sur l'alumine activée 86

III-1. Etude de l'élimination du chrome (VI) par Adsorption sur Alumine Activée..... 87

III-1-1. Etude de l'établissement de l'équilibre 87

III-1-2. Paramètres affectant l'adsorption 88

III-1-2-1. Influence du pH 88

III-1-2-2. Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant 89

III-1-2-3.Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience ……...90

a) Plan factoriel complet 90

b) Test de Student's..... 92

III-1-3. Etude des isothermes d'adsorption 94

III-1-3-1. Isotherme de Freundlich..... 96

III-1-3-2. Isotherme de Langmuir 97

III-1-3-3. Isotherme de Dubinin-Redushkevich 99

III-1-3-4. Isotherme de Temkin..... 100

III-1-4. Etude cinétique d'adsorption du chrome(VI) 103

III-1-4-1. Modèle de Lagergren de premier ordre 103

III-1-4-2. Modèle de Lagergren de second ordre 104

III-1-4-3. Modèle cinétique d'Elovich 105

III-1-5.Etude thermodynamique d'adsorption du chrome (VI)..... 108

III-2. Conclusion 109

CHAPITRE IV : Elimination du Cr (VI) par Dialyse Ionique Croisée et procédé dérivé..... 112

IV-1. Etude de l'élimination du chrome (VI) par dialyse ionique croisée 113

IV-1-1. Caractérisation des membranes..... 113

IV-1-1-1. Traitement de stabilisation..... 113

IV-1-1-2. Détermination de la capacité d'échange 113

IV-1-2. Montage expérimental et protocole de mesure 114

IV-1-2-1.Description du dispositif expérimental 114

IV-1-2-2. Description de la cellule et du système d'agitation 114

IV-1-2-3.Description du système de circulation des solutions 116

IV-1-3. Etude préliminaire du choix du co-ion 117

IV-1-4. Optimisation de la Dialyse Ionique Croisée 118

IV-1- 4-1.Plan d'expérimentation factorielle 118

IV-1- 4-2. Test de Student 121

IV-1-5. Etude du flux transmembranaire 123

IV-1-6. Modélisation 128

IV-1- 6-1. Application de l'équation de Nernst-Planck 128

IV-1-6-2.Détermination du coefficient de diffusion des contre-ions chromate et chlorure 133

IV-1- 6-3.Calul de la valeur du flux de chromate et comparaison avec les valeurs trouvées 136

IV-1-7. Etude du vieillissement des membranes échangeuses d'anions 138

IV-1- 7-1. Suivi de l'épaisseur 139

IV-1- 7-2. Suivi de la conductivité membranaire 140

IV-1- 7-3. Suivi de l'aspect morphologique 144

IV-2. Couplage Dialyse Ionique Croisée – Adsorption sur Alumine Activée 147

IV-3. Conclusion 150

Conclusion Générale 152

Références Bibliographiques 156

Annexes 163

Liste des Tableaux

Tableau I- 1 : Divers propriétés physiques du chrome.

Tableau I- 2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Tableau I- 3 : pH de point de charge zéro de quelques alumines.

Tableau I- 4 : Nature du groupement ionique selon la nature de la membrane.

Tableau II-1 : Diverses méthodes récentes pour le dosage du chrome (VI).

Tableau II-2 : Différentes matrices dosées par DPC.

Tableau II-3 : Mode opératoire du dosage par DPC.

Tableau II-4 : Concentrations des solutions étalons du chrome avant et après ajouts.

Tableau II-5 : Résultats de vérification de la spécificité.

Tableau II-6 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration.

Tableau II-7 : Vérification du test de Cochran.

Tableau II-8 : Calculs statistiques du test de linéarité.

Tableau II-9 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration.

Tableau II-10 : Calculs statistiques pour la vérification de la répétabilité.

Tableau II-11 : Calculs statistiques pour l'évaluation de la reproductibilité.

Tableau III-1 : Le plan factoriel 2^4 d'adsorption du chrome (VI) sur l'alumine activée.

Tableau III-2 : Matrice du plan expérimental.

Tableau III-3 : Les constantes des isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée.

Tableau III-4 : Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren et d'Elovich.

Tableau III-5 : Les paramètres thermodynamique de l'adsorption du Cr (VI) sur l'alumine activée.

Tableau IV-1 : Propriétés des membranes échangeuse d'anions.

Tableau IV-2 : Le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Tableau IV-3 : Matrice des effets et interaction des paramètres.

Tableau IV-4 : Paramètres statistiques résultat du modèle.

Tableau IV-5 : Les valeurs expérimentales du flux des ions chromate pour les membranes AFN et AMV.

Tableau IV-6 : Coefficient de diffusion de $HCrO_4^-$ et Cl^- pour les deux membranes.

Tableau IV-7 : Les valeurs calculées du flux des ions chromate pour la membrane AFN.

Liste des Figures

Figure I-1 : La répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.

Figure I-2 : Diagramme de la réparation des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.

Figure I-3 : La charge à la surface de l'alumine en solution aqueuse.

Figure I-4 : Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.

Figure I-5 : Schéma d'une membrane échangeuse d'anions.

Figure I-6 : Sélectivité d'une membrane échangeuse d'ions.

Figure I-7 : Principe de la dialyse ionique croisée pour l'élimination du chrome (VI).

Figure II-1 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Figure II-2 : Courbe d'étalonnage du dosage du chrome VI par 1,5 diphénylcarbazide.

Figure II-3 : Courbe de recouvrement.

Figure II-4 : Courbe d'étalonnage du dosage du chrome.

Figure III-1 : Variation du pourcentage du chrome éliminé en fonction du temps.

Figure III-2 : Variation du pourcentage du chrome éliminé en fonction du pH.

Figure III-3 : Variation du pourcentage d'élimination du Cr (VI) en fonction de la masse de l'alumine activée.

Figure III-4 : Effet Pareto.

Figure III-5 : Effet des paramètres.

Figure III-6 : Diagramme des interactions.

Figure III-7 : Bain thermostaté agitant (Grant).

Figure III-8 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée.

Figure III- 9 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Freundlich.

Figure III- 10 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Langmuir.

Figure III-11 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Dubinin–Redushkevich.

Figure III-12 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Temkin

Figure III-13 : Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du chrome sur l'alumine activée à différentes températures.

Figure III-14 : Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du chrome sur l'alumine activée à différentes températures.

Figure III-15 : Courbes illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du chrome sur l'alumine activée à différent températures.

Figure III-16 : Détermination des paramètres thermodynamiques.

Figure VI-1 : Photo de la cellule utilisée lors de nos manipulations de la dialyse ionique croisée.

Figure VI-2 : Schéma du support de cellule.

Figure VI-3 : Montage expérimental.

Figure VI-4 : Effet de la nature du contre-ion.

Figure VI-5 : Effet Pareto.

Figure VI-6 : Effet des paramètres.

Figure VI-7 : Diagramme des interactions.

Figure VI-8 : Evolution de la concentration du chrome (VI) dans le compartiment receveur pour la membrane AFN.

Figure VI-9 : Evolution de la concentration du chrome (VI) dans le compartiment receveur pour la membrane AMV.

Figure VI-10 : Evolution du flux moyen dans compartiment receveur pour la membrane

AMV.

Figure VI-11 : Evolution du flux moyen dans compartiment receveur pour la membrane AFN.

Figure VI-12 : Profils simplifiés des concentrations des différents contre-ions à travers le sandwich Compartiment I / CLD1 / MEA / CLD2 / Compartiment II.

Figure VI-13 : Schéma simple présentant le transfert.

Figure VI-14 : Suivi de la conductivité membranaire en fonction de la concentration de l'électrolyte.

Figure VI-15 : Suivi de la conductivité pour les deux membranes.

Figure VI-16 : Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration du Cr (VI).

Figure VI-17 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps d'immersion dans une solution de Cr (VI) 0,5 mol L^{-1}.

Figure VI-18 : Pince du LMEI, utilisée pour la mesure de la conductivité.

Figure VI-19 : Dispositif de mesure de la conductivité.

Figure VI-20 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du Cr (VI).

Figure VI-21 : Evolution de la conductivité membranaire en fonction du temps pour les membranes AFN et AMV en équilibre avec une solution de concentration 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI).

Figure VI-22 : Clichés MEB de l'AFN (surface et section) pour différentes périodes d'immersion dans une solution 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI).

Figure VI-23 : Clichés MEB de l'AMV (surface et section) pour différentes périodes d'immersion dans une solution 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI).

Figure VI-24 : Montage du procédé obtenu par couplage de la DIC et de l'adsorption sur une alumine activée.

Figure VI-25 : Schéma de fonctionnement du procédé obtenu par couplage de la DIC et de l'adsorption sur une alumine activée.

Figure VI-26 : Evolution de la concentration du chrome (VI) dans le compartiment d'alimentation.

Figure IV-27 : Illustration de la couleur des solutions des compartiments alimentation et receveur, avant et après traitement avec la DIC – AAA.

Figure IV-28 : Evolution de la concentration du chrome (VI) dans le compartiment receveur.

Liste des abréviations

A – Constante liée à l'équilibre (L mg^{-1})

AA – Alumine activée

B – Energie libre moyenne (mol^2 kJ^{-2})

B_1 – Constante de la chaleur d'adsorption

b – Energie d'adsorption (L mg^{-1})

b_0, b_1, b_2, b_3 ,b_4 – Coefficients linéaires

b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34} – Termes d'interaction de second ordre

C_0 – Concentration initiale du chrome (VI) (mg L^{-1})

C_a – Concentration de chrome (VI) dans l'adsorbant à l'équilibre (mg L^{-1})

C_e – Concentration de chrome (VI) dans la solution à l'équilibre (mg L^{-1})

C_E – Capacité d'échange

$C_{cochran,\ \alpha=1\%}$ – Valeur critique de Cochran pour α=1%

$C_{cochran,\ \alpha=5\%}$ – Valeur critique de Cochran pour α=5%

C_{xobs} – Valeur expérimentale de Cochran

CV_r – Coefficient de la variation de répétabilité

CV_R – Coefficient de la variation de la reproductibilité

E – Energie d'adsorption (kJ mol^{-1})

F_l – Valeur expérimentale de la linéarité

F_{nl} – Valeur expérimentale de la non linéarité

K_1 – Constante cinétique de premier ordre (L min^{-1})

K_2 – Constante cinétique de second ordre (L min^{-1})

LD – Limite de détection (mg L^{-1})

LQ – Limite de quantification (mg L^{-1})

M – Masse d'alumine activée (g)

MEA – Membrane échangeuse d'anions

q_e – Quantité du Cr (VI) adsorbé et à l'équilibre (mg g^{-1})

q_m – Quantité nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant avec une monocouche du Cr (VI) adsorbé (mg g^{-1})

q_s – Quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mol g^{-1})

q_t – Quantité du Cr (VI) adsorbé à tout moment *t* (mg g^{-1})

R – La constante des gaz (8,314 J.mol^{-1} K^{-1})

r – Paramètre d'équilibre de Langmuir

θ – Température (°C)

$t_{(9,0,995)}$ – Constante de Student à partir de la table

t'_{obs}, t_{obs} – Constante de Student calculée

t_e – Teneur en eau

V – Volume de la solution (L)

V_{Cl} – Valeur critique de la linéarité

V_{Cnl} – Valeur critique de la non-linéarité

W – Agitation magnétique

X_1, X_2, X_3, X_4 – Codes des paramètres

Y_{Cr} – Taux d'élimination du Cr (VI) (%)

Symboles Grecques

A	–	Taux initial d'adsorption (mg g^{-1} min^{-1})
β	–	Constante de désorption (g mg^{-1})
ΔG°	–	Variation de l'énergie Libre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°	–	Variation de l'enthalpie (kJ mol^{-1})
ΔS°	–	Variation de l'entropie (kJ mol^{-1} K^{-1})
ε	–	Potentiel de Polanyi

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc. produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation telle que l'échange d'ions et l'adsorption. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles. Ces procédés ne nécessitent pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photocatalyse, etc. Ces derniers peuvent entraîner la formation de radicaux libres et même d'intermédiaires plus toxiques que le composé initial.

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux, des effets cancérigènes sur le sang et la moelle osseuse et des troubles rénaux. Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie puisqu'il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois, l'agro-alimentaire. Le chrome VI est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par le chrome (VI) visent généralement à récupérer ce métal, afin de le réutiliser et ainsi diminuer son impact éco toxicologique. En parallèle, des méthodes physico-chimiques tentent d'éliminer le Cr (VI) et des méthodes électrochimiques tentent de réduire le Cr (VI) en Cr (III). D'où le choix de l'adsorption sur l'alumine activée, qui a prouvé son efficacité pour l'élimination de divers métaux lourds (As, Cd, Cr, Pb, Hg,…) à des taux d'élimination qui avoisinent les 100%. Nous avons aussi porté notre intérêt à la dialyse ionique croisée qui est un procédé de séparation membranaire, qui consomme peu d'énergie, limitée au pompage, et très peu de produits chimiques. Ce procédé est généralement utilisé pour récupérer les métaux lourds.

L'objectif de cette étude est de monter l'intérêt d'utiliser ces techniques de séparation (adsorption et dialyse ionique croisée) afin de réduire les teneurs du chrome (VI).

Ce travail est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre présente une bibliographique approfondie sur la chimie du chrome (VI) afin de comprendre le comportement de ces ions dans des différents milieux. Les principaux domaines d'application du chrome et son impact environnemental sont détaillés. Ensuite une analyse des différentes normes nationales, européennes et internationales sur les teneurs des métaux lourds a été effectuée. Enfin, nous avons rappelé les principaux procédés d'élimination du chrome (VI).

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté l'ensemble des méthodes expérimentales, puis les résultats de l'étude de validation de la technique analytique du dosage du chrome (VI) selon la norme Française XPT 90-120.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur alumine activée. En premier lieu, une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon un plan d'expérimentation factorielle afin de montrer l'influence de chacun des paramètres étudiés (pH, quantité de l'adsorbant, concentration initiale du métal et

température) et leurs interactions. Cette première partie nous a permis de déterminer entre autres, les conditions optimales pour éliminer le chrome (VI). Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du chrome à trois températures (10, 25 et 40°C) et appliqué les modèles de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich et Temkin. Enfin, nous avons effectué les études cinétiques et thermodynamiques afin de déterminer respectivement l'ordre de la réaction d'adsorption du chrome(VI) et sa nature exothermique.

Dans le quatrième chapitre, nous avons appliqué le procédé membranaire de dialyse ionique croisée pour étudier la possibilité d'élimination du chrome (VI). Pour cela nous avons effectué un plan d'expérience en prenant comme facteurs (la concentration initiale de l'ion métallique, la concentration initiale de l'ion de substitution, le type de la membrane et l'agitation magnétique. Cette étude est complétée par une investigation sur la tenue à long terme des membranes échangeuses d'anions utilisés (étude du vieillissement).

Ensuite, nous avons mis au point un nouveau procédé en couplant les deux techniques : l'adsorption sur l'alumine activée (AAA) et la dialyse ionique croisée (DIC), puis nous avons présenté les résultats des opérations effectuées. Enfin, nous avons étudiés, l'intérêt de ce couplage de procédé pour l'élimination du Cr (VI).

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

I-1. Généralités

I-1-1. Historique

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge (crocoite) à la fin du XVII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et du l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr (III). Le chrome fut utilisé au début du XIX^{ème} siècle dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes.

I-1-2. Abondance du chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature (Shupak, 1991), il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite ($FeCr_2O_4$) et la crocitite ($PbCrO_4$) (Williams, 1988). Le chrome (VI) utilisé dans différentes d'applications industrielles est 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 ($K_2Cr_2O_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium ($SrCrO_4$) et le chromate de zinc ($ZnCrO_4$).

On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux

consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines ou à ciel ouvert (Stellman, 2000).

I-1-3. Domaines d'application du chrome (VI)

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans le monde, l'Afrique du Sud est l'un des grands producteurs de chrome puisqu'il produisait jusqu'à 1490 milliers de tonnes de métal pour l'année 1995. La France produisait environ 60.10^3 tonnes jusqu'à 1991 en Nouvelle Calédonie dans les mines de Tiebaghi et Alice-Couse, principalement exporté vers la Chine et le Japon, ces mines sont fermés depuis dix ans, d'où l'importation de 90 000 tonnes de ce minerai.

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaises, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaises. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr (VI), le contrôle de la corrosion Cr (III), le tannage Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr (VI) et la production de pigments Cr (VI) et Cr (III) (F. Gode et al., 2005 ; Langård, 1982; USEPA, 1984b ; Nriagu, 1988 ; ATSDR, 1989).

I-1-4. Problèmes posés par le chrome (VI)

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des

polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé (Torresdey et al., 2000 ; Karthikeyan et al., 2005). Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques (Gao et al., 2007). L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessite d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg L^{-1} selon U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency). En outre, la norme nationale tunisienne a limité la concentration du Cr (VI) dans l'eau potable à 0,05 mg L^{-1} (Norme OMS, 1993 ; Norme UE, 1998).

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (Alloway, 1995 ; DeFlora, 1989 ; Otabbong, 1990). Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées (Otabbong, 1990 ; Suchubert, 1997 ; Norseth ,1981). Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné (Haguenoer et al., 1981). L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux (Schubert, 1997). Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicité effectués, sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme (Richard, 1991).

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaiblis, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers (Mohanty et al., 2005).

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus en Germanie en 1930 et aux Etats Unis au début des années 1970 à la suite des inhalations prolongées induisant à des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement chez des ouvriers dans les industries de production de dichromate et de fabrication de pigments (Leonar, 1980 ; Mancuro, 1991 ; DeFlora, 1989 ; Norseth, 1981). En 1978, Adamson et Bowden (Adamson et al., 1978) ont reporté la mort d'une douzaine de personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome.

En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III), puisqu'il est un élément essentiel à leur croissance mais lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées de cet élément, dues aux rejets industriels dans les eaux de surfaces peuvent endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance et une infertilité ou la formation de tumeurs.

I-2. Chimie du chrome (VI)

L'isotope du chrome le plus abondant est le $^{52}_{24}Cr$ .Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates) ; l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiples

applications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome.

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique. On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'autre part.

I-2-1. Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis (Alloway, 1995).

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau I-1.

Tableau I-1 Divers propriétés physiques du chrome.

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] $3d^5$ $4s^1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	acide
Point de fusion	1 875 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol^{-1}
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol^{-1}
Volume molaire	$7{,}23\times10^{-6}$ m^3 mol^{-1}
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

I-2-2. L'acide chromique

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie sous forme ionique ($HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-}) selon les équations suivantes :

$$H_2CrO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCrO_4^- \qquad pK_{a1} = 1{,}14 \qquad \text{(I-1)}$$

$$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CrO_4^{2-} \qquad pK_{a2} = 6{,}34 \qquad \text{(I-2)}$$

En notant $[H_2CrO_4]'$ la concentration totale du chrome sous toutes ses formes en solution, nous aurons :

$$[H_2CrO_4]' = [H_2CrO_4] + [HCrO_4^-] + [CrO_4^{2-}]$$

$$\text{or} \quad Ka_1 = \frac{[H_3O^+]\times[HCrO_4^-]}{[H_2CrO_4]} \quad \text{et} \quad Ka_2 = \frac{[H_3O^+]\times[CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]}$$

$$\text{Donc}: [H_2CrO_4]' = [H_2CrO_4].\left(1 + \frac{Ka_1}{[H_3O^+]} + \frac{Ka_1.Ka_2}{[H_3O^+]^2}\right)$$

$$\text{ou encore}: [H_2CrO_4]' = [H_2CrO_4]\,.\left(1 + 10^{pH-pKa_1} + 10^{pH-pKa_1-pKa_2}\right)$$

$$[H_2CrO_4]' = [H_2CrO_4]\,.\,\alpha_{H_2CrO_4} \qquad [H_2CrO_4]' = \frac{[HCrO_4^-]}{10^{pH-pKa_1}}\,.\,\alpha_{H_2CrO_4}$$

$$[H_2CrO_4]' = \frac{[CrO_4^{2-}]}{10^{pH-pKa_1-pKa_2}}\,.\,\alpha_{H_2CrO_4}$$

$$\%H_2CrO_4 = \frac{100}{\alpha_{H_2CrO_4}}\;; \quad \%HCrO_4^- = 100.\frac{10^{pH-pKa_1}}{\alpha_{H_2CrO_4}}\;; \quad \%CrO_4^{2-} = 100.\frac{10^{pH-pKa_1-pKa_2}}{\alpha_{H_2CrO_4}}\;;$$

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

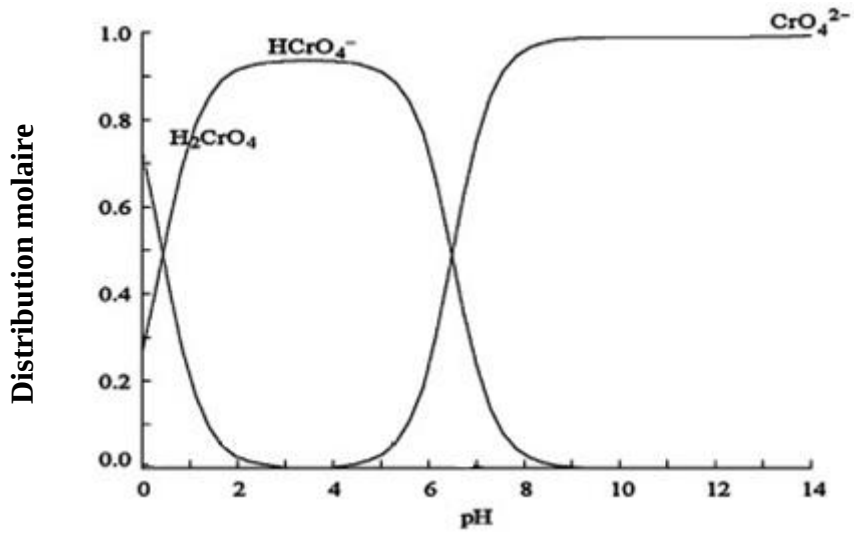


Figure I-1 : Répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH à 25°C.

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

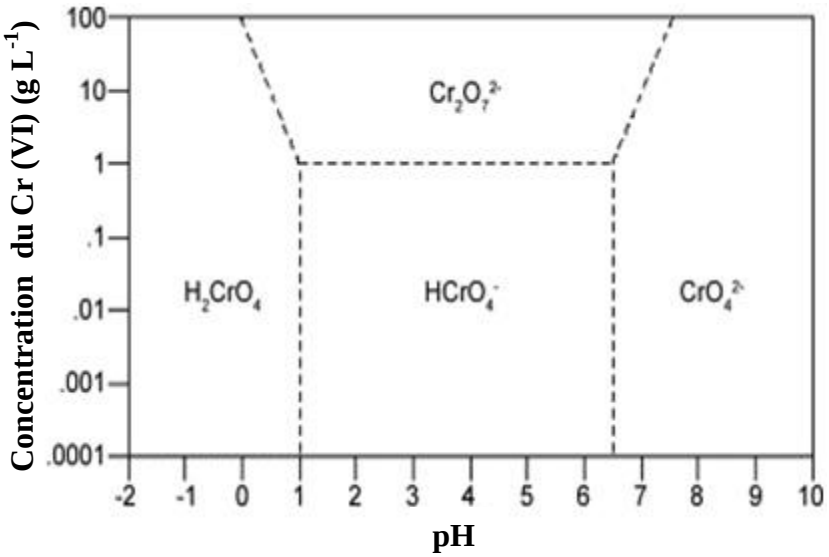


Figure I-2 : Diagramme de la réparation des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.

I-3. Les procédés d'élimination du chrome (VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

I-3-1. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière.

Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration.

Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.

Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Cette catégorie de procédés n'a jamais été testée pour l'élimination du chrome.

Quelques procédés membranaires ont été testés par Mousavi Rad et al (2009) pour l'élimination du chrome. Il a été montré que les membranes d'osmose inverse rejettent facilement les formes ioniques du chrome à pH= 4 atteignaient 90 %. Par contre pour les membranes de nanofiltration rejettent le chrome hexavalent à pH= 4 atteignaient 75 % et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40% seulement au même pH. Ces pourcentages d'élimination peuvent s'améliorer à des pH plus élevés (Yoon et al., 2009).

L'électrodialyse est un autre procédé membranaire qui a été utilisé pour l'élimination du chrome (VI) dans des rejets (Manpreet et al., 2009). L'électrodialyse permet d'atteindre des pourcentages d'élimination du chrome de l'ordre de 45 % à un pH acide avec densité de courant fixé à 30 mA/cm^2 et un débit de 10 $mL\ s^{-1}$ avec une surface membranaire de 400 cm^2 (Chena et al., 2009).

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 $m\ s^{-1}$), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée (Bouzaiane, 2005).

I-3-2. Extraction par solvant

L'extraction par solvant du chrome (VI) comporte trois types : la première extraction liquide-liquide par solvant et extraction à membrane liquide.

a) Extraction liquide-liquide

Un certain nombre d'extractants ont été utilisés pour l'extraction et l'élimination du chrome (VI) tels que le diéthyléther, l'isobutyl cétone, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butylphosphate (TBP), l'amine tertaire Alamine, l'amine quaternaire (Aliquat) et l'oxyde de phosphine (Cyanex). Le méthylviolet et le diantipyrylméthane ont été également utilisés pour extraire le chrome (VI) quantitativement (Rao et al., 1980).

Senol, (2004) a étudié l'extraction du chrome (VI) dans une solution acide avec un solvant de la phase organique Alamine 336 (mélange d'amines tertiaires) et dans le xylène. Il a pu montrer l'effet du volume à traiter mais aussi les proportions amine/ acide, que plus le milieu est acide plus l'efficacité de l'extraction s'améliore de même pour le volume permettant d'attendre 99,9 % pour une concentration initiale de chrome (VI) de 10 mg mL^{-1} dans un volume de 30 mL. Senol a aussi effectué une étude comparative entre l'Alamine 336 et l'Aliquate 336 (mélange d'amines quaternaires) sur l'efficacité de l'extraction dans un domaine de pH 1–7, il a pu montrer que l'Aliquate 336 est plus efficace dans le domaine acide variant de 2 – 6 avec 100 % du chrome (VI) extrait.

Deputala, (1968) a étudié l'extraction du Cr (VI) par le tri-n-octyl amine dans différentes solutions d'acides minéraux et a constaté que le chrome (VI) est extrait sous la forme CrO_3Cl^- du milieu HCl et sous la forme $Cr_2O_7^{2-}$ à partir d'autres acides minéraux (Deputala et al., 1968 ; 1971). Il a également observé que le pourcentage d'extraction diminue tout en augmentant la concentration d'acide et ceci pour tous les acides minéraux, sauf pour HCl. Cette diminution d'extraction du Cr (VI) peut être due à la modification de la composition des espèces extraites.

Agrawal et al, (2008) se sont intéressés à l'extraction par le Cyanex 923 mélangé avec le kérosène, ils ont pu obtenir 98,6 % du chrome (VI) extrait au bout de 3 à 5 minutes avec une concentration initiale du chrome (VI) de 1g L^{-1}. Ils ont comparé leurs résultats avec d'autres types d'extracteur tels que le TBP et MIBK, ces derniers permettent une extraction de l'ordre de 100% du chrome, mais malgré ce taux important ces deux extractants ne sont aussi efficaces que le Cyanex 923 avec des solutions diluées de chrome (VI).

b) Membrane liquide

La membrane liquide est un système dans lequel une phase organique (non miscible à l'eau) composée d'un transporteur dissout dans un diluant organique, sépare les deux phases liquides aqueuses et homogènes appelées phase source et phase réceptrice.

Depuis quelques années, l'utilisation des membranes liquides pour la séparation et la récupération du chrome (VI) a suscité de l'intérêt grâce à ses caractéristiques très avantageuses comme le fait qu'elle permet de récupérer des métaux, la disponibilité commerciale des extracteurs sélectifs, etc. (San Roman et al., 2010).

Au cours de ces dernières années, un progrès remarquable a été observé concernant l'application des membranes liquides au niveau industriel. Les systèmes du transport des membranes inclus (San Roman et al., 2010 ; Lopez-Lopez, 2010) :

- Membranes liquides volumiques (MLV),
- Membranes liquides à émulsion (MLE),
- Membranes liquides supportées (MLS).

Concernant les membranes liquides volumiques (MLV), ce type de membrane est généralement utilisé au laboratoire car il est facile de mettre en œuvre. Le principe de MLV consiste à mettre en contact une phase organique et deux phases aqueuses (source et réceptrice). L'application de cette membrane a été étudiée par Sahmoune et al (2004), pour extraire et transporter le chrome (VI) par le chloroforme, le dichlorométhane, le dichloroéthane et le triphénylphosphine (TPP). Il a pu montrer que le triphénylphosphine (TPP) est un extracteur performant et efficace pour transporter le chrome sous la forme anionique $H_2CrO_7^-$ en milieu fortement acide. Pour les membranes liquides à émulsion (MLE), la phase réceptrice est mise en contact avec la phase membranaire contenant un tensio-actif et l'extractant. L'agent tensio-actif a pour rôle d'assurer l'encapsulation de la phase liquide réceptrice dans la phase organique. Par la suite l'émulsion formée est mise en contact avec la phase aqueuse source à l'aide d'une agitation plus douce que pour l'extraction avec une membrane liquide volumique. Une membrane liquide supportée (MLS) est constituée d'un solide poreux ou des polymères contenant la phase organique, elle est obtenue en imprégnant le support macroporeux par la phase organique. La membrane liquide supportée est donc constituée d'un support, un solvant et un transporteur.

L'extraction du chrome (VI) par MLS a été étudiée par Kozlowski et al., (2002) et il a indiqué que le transport du chrome (VI) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par des membranes par la phase organique constituée par l'extracteur le tri-n-octylamine dissous dans

le chloroforme, permet d'extraire 99 % du chrome (VI) dans une solution de concentration initiale de 1,0 jusqu'à 0,0028 ppm.

I-3-3.Procédés d'échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse (Koller, 2005). Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau (Bayer, 1992). L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation.

Pour l'élimination du chrome, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont on peut citer l'Amberlite IRA-96 et Dowex 1×8. Pour l'Amberlite IRA96, l'absorption diminue quand on augmente le pH alors que pour la Dowex 1×8, l'efficacité de la sorption de Cr(VI) augmente avec le pH du milieu jusqu'à atteindre une valeur optimale (Edebali, 2010).

Les résines type Amberlite IR 120 (résine cationique acide fort), Amberlite IRA 420 (résine anionique base forte), Amberlite IR 67RF (résine anionique base faible), ont été utilisées pour éliminer le Cr(VI) à partir d'effluent industriel de platinage. On peut affirmer que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné, composé de résine cationique «forte» et résine anionique «faible ». Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95% qui reste valable que pour les solutions de faibles teneurs de chrome (Tenório et al., 2001).

I-3-4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$ favorisent la formation de flocs. Ces groupements hydroxyles OH^- permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ($M(OH)_n$) avec les ions métalliques (Mn^+) contenus dans une solution à traiter. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques. L'un des avantages de cette

technique est un coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs.

Dans ce cas du Cr(VI) l'électrocoagulation permet d'atteindre des pourcentages d'élimination de l'ordre de 100 % à un pH = 11 avec une intensité de courant fixée à 7,4 A, la concentration de l'électrolyte NaCl 33,6 mM et un temps de contact de 70 min. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode. Ces boues ne sont pas dangereuses mais restent gênantes pour l'environnement (Ölmez et al, 2009).

I-3-5. Précipitation chimique

La précipitation s'effectue en deux étapes (Eary et al., 2007 ; San Roman et al., 2010) :

La première consiste à réduire le Cr (VI) en Cr (III), qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le Cr (VI). La réduction du Cr (VI) se déroule habituellement dans des conditions acides (pH 2-3).

La deuxième correspond à la précipitation du Cr (III) dans un domaine de pH basique 8-10 pour former l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$.

Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux. Dans le cas de l'utilisation de ce dernier réactif, on note que le fer (II), joue un double rôle du réducteur et du précipitant du Cr(VI). Les deux étapes se déroulent simultanément et donnent lieu à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui est co-précipité avec l'hydroxyde de Cr(III) (Chowdhury et al, 2009). Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en chrome.

I-3-6. Précipitation électrochimique

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. Les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de chrome résiduel est inférieure à 0,5 mg L^{-1}. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible (Eary, 2007). Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

I-3-7. Bio- réduction par les bactéries et les champignons

La première étude sur la réduction du chrome (VI) par une culture bactérienne a été écrite par Romanenko et Korenkov. Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses autres de bactéries capables de réduire le chrome hexavalent (Gvozdialk et al, 1986) et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries réductrices de chrome pour le traitement des effluents liquides et plus récemment des sols pollués (Losi et al, 1994 ; Salunkhe et al, 1998). Différents paramètres ont été évalués par plusieurs types de bactéries pour accélérer le processus afin de développer des techniques efficaces de bio-rémediation exploitant ces micro-organismes. Le principal axe de recherche pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réducteurs où se déroulerait une phase de réduction du Cr (VI) par des bactéries immobilisées sur des surfaces, suivi d'une phase de décantation ou de filtration des précipitas de chrome trivalent.

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessiter que peu de produits chimiques. L'inconvénient majeur réside dans l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants). De plus, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir compte de la complexité de sa matrice et sa diversité. La réduction directe du chrome (VI) par bactéries représente un mécanisme naturel potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés par du chrome.

I-3-8. Bio-sorption et Bio-remédiation

Ce procédé est connu pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de bio-sorption. Plusieurs comme les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les lignocelluloses des déchets solides, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome (Camargo et al., 2004). Diverses études démontrent la réduction microbienne bio-remédiation des chromates, et ont été publiées récemment (Ünsal, 2004 ; Massara, 2008 ; Fiol et al., 2005 ; Dong, 2007 ; Park et al., 2007). Les procédés de bioaccumulation (biosorption) ont d'autres avantages comparés aux méthodes conventionnelles (Ünsal et al., 2004)

- Ils ne produisent pas des boues chimiques.
- Ils peuvent être très sélectifs et plus efficaces et faciles à manipuler.

- Ils sont aussi efficaces pour le traitement de grands volumes d'eaux usées contenant de faibles concentrations polluantes que pour le traitement de petits volumes d'eaux usées.

I-3-9. Adsorption

I-3-9-1. Généralités sur l'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

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

- ***La physisorption*** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

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

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants, le séchage … (Harker et al.; 2002).

L'adsorption, dans la majorité des cas, est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une

réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures.

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir (Koller ; 2001) :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

I-3-9-2. Les adsorbants

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

a) Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et

d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur (Coulson et al., 1979).

b) Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4. Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire (Koller, 2001). Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures (Coulson et al., 1979). Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

c) Gels de silice

Les gels de silice ($SiO_2 \cdot nH_2O$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel (Coulson et al., 1979).

d) Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques (Coulson et al., 1979).

Les principales propriétés physiques des charbons actifs sont données dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique ($m^2\ g^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($kg\ m^{-3}$)
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

e) Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage (Coulson et al., 1979).

i. Classification de l'alumine activée

Le trihydroxide-bayerite d'aluminium, qui n'était pas connu en 1925, ne fait pas partie de la classification de Haber mais en 1950, Stumpf et al ont rapporté qu'à part le α - Al_2O_3, il y a six structures cristallines de l'alumine qui peuvent exister (Kasprzyk-Hordern ; 2004).

Munster en 1957 a proposé une autre classification des alumines activées, qui fut plus tard modifiée par Lippens (Lippens et al., 1970) en 1961. Ce système de classification est basé sur la température de formation de l'hydroxyde d'aluminium. On distingue deux groupes d'alumines (Kasprzyk-Hordern ; 2004) :

- Les alumines basse-température : $Al_2O_3.nH_2O$ ($0 < n < 6$) obtenues par déshydratation à des températures qui n'excèdent pas 600 °C (groupe γ)
- Les alumines haute-température : Al_2O_3 pratiquement anhydres obtenues par déshydratation à des températures entre 900 et 1000 °C (groupe δ).

Plusieurs discussions concernant les structures cristallines de l'alumine ont été présentées (Sposito, 1996 ; Kosmulski, 2001). Les alumines basse-température sont caractérisées par des réseaux cubiques d'oxygène alors que les alumines haute-température sont caractérisées par des réseaux hexagonaux. Les alumines basse-température ayant le nom commun de γ-Al_2O_3

sont d'un grand intérêt à cause de leur usage possible comme catalyseurs et aussi comme adsorbants pour les technologies de traitement des eaux (Clifford et al., 1978).

ii. Propriétés physiques et chimiques de l'alumine

L'alumine activée, dépendante de la méthode de synthèse, est contaminée par un faible taux d'oxydes alcalins, d'oxyde de fer et de sulfate. Selon la température et la pression de vapeur, l'alumine activée peut contenir de 0,1 à 5 % d'eau. Suivant la température, l'eau peut subir une physisorption ou une chimisorption sous forme d'une molécule non dissociée ou sous forme dissociée avec formation de groupements hydroxyles à la surface (Kasprzyk-Hordern, 2004).

Les propriétés de la surface de l'alumine dépendent essentiellement du pH. En milieu acide, inférieur à pH_{pzc} (pzc : point de charge zéro), la surface est chargée positivement. En milieu basique ($pH > pH_{pzc}$), la surface est chargée négativement (voir figure I.3)

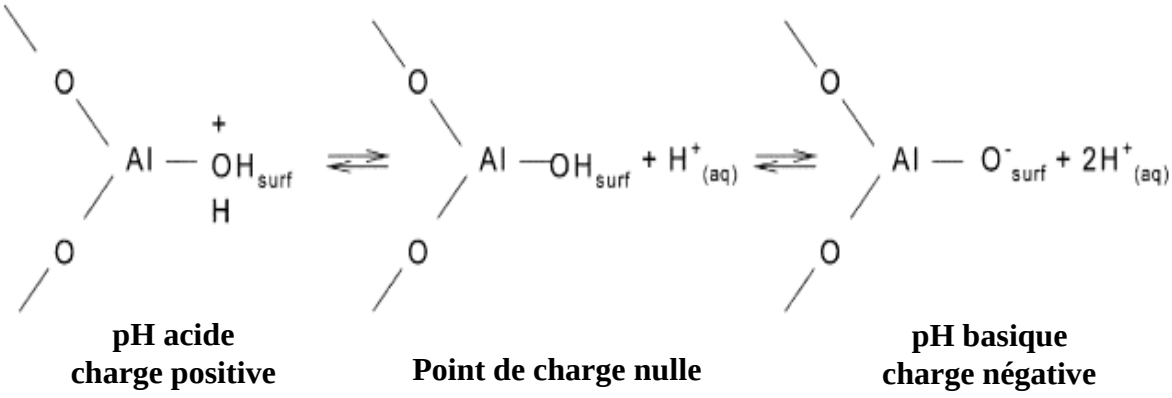


Figure I-3 : La charge à la surface de l'alumine en solution aqueuse.

Le point de charge nulle a été estimé à un pH compris entre 7 et 10 selon le type d'alumine (Kasprzyk-Hordern, 2004). Dans le tableau I-3, sont présentées quelques valeurs de pH correspondant à la charge zéro de quelques alumines (Kasprzyk-Hordern, 2004).

Tableau I- 3 : pH de point de charge zéro de quelques alumines.

Type d'alumine	pH pcz	Référence
α-Al_2O_3	8,40	Yopps et al, 1964
	9,20	Santhiya et al, 1998
	9,10	Veeramasuneni et al, 1996
	9,20	Esumi et al, 1998
	8,60-8,80	Yopps et al, 1964
	9,40	Yopps et al, 1964
	9,10	Yopps et al, 1964
	6,70	Yopps et al, 1964
	7,90	Reymond et al 1999
	8,50	Park et al 1995
	8,00	Boufi et al, 2002
	9,10	James et al, 1982
	8,7	Madsen et al, 1994
γ-Al_2O_3	8,00	Yopps et al., 1964 Bowers et al., 1985-1986
	9,00-9,70	
	6,90	Reymond et al., 1999
	8,40	Reymond et al., 1999 Park et al., 1995
	8,00	
	7,80	Nowack et al., 1996
	8,80	Regalbuto et al., 1999
	8,47	James et al., 1982
δ-Al_2O_3	7,30	Nowack et al, 1996

L'aptitude de l'alumine activée à adsorber les composés organiques et inorganiques dépend de plusieurs facteurs dont le pH_{pcz} et le pH de la solution.

iii. Interaction de l'alumine avec les molécules organiques

Les composés organiques diffèrent par leurs poids moléculaires et la nature de leurs groupements fonctionnels ; par conséquent, leurs mécanismes d'adsorption sont variés. Les composés organiques ayant des propriétés acide, basique ou amphotère donnent en solution,

au-delà d'un certain pH, des anions ou des cations. Leur adsorption sera donc affectée par la charge à la surface de l'alumine. Les composés organiques, qui forment des complexes très stables avec les cations métalliques, peuvent entraîner une dissolution de l'adsorbant (Kosmulski, 2001).

iv. Interaction de l'alumine avec les molécules inorganiques

➢ Cas des anions

L'adsorption sur l'alumine de divers composés inorganiques anioniques comme les arsénites, arséniates, molybdates, sulfates, sélénates, sélénites, phosphates, bromates, iodates et chlorates a été largement étudiée par Kosmulski, (Kosmulski ; 2001). Généralement, les effets des interactions entre les ions sur l'adsorption peuvent être indifférents, compétitifs ou favorables. Les effets indifférents et compétitifs sont observés lors de l'étude d'adsorption multi-anions.

Comme il a été reporté par Szczepaniak et Koscielna (Szczepaniak et al., 2002) et selon l'affinité entre des anions et γ-Al_2O_3 hydraté dans un milieu acide, les anions peuvent être classés dans l'ordre suivant : $ClO_4^- < I^- < ClO_3^- < Br^- < Cl^- < BrO_3^- < IO_3^- < IO_4^- < F^-$

Les anions (A^-) comme ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, Br^-, Cl^-, BrO_3^-, IO_3^- … réagissent avec γ-Al_2O_3 selon le mécanisme de formation de paires d'ions.

$$\equiv Al - OH + H^+ A \rightleftharpoons \equiv Al - OH_2^+ - A^-$$

Les anions comme IO_4^- et F^- s'adsorbent fortement à la surface de l'alumine par formation de complexes.

$$\equiv Al - OH + A^- \rightleftharpoons \equiv Al - A + OH^-$$

Wijnja et Schulthess (Wijnja et al, 2000) ont remarqué que la présence de certains anions peut promouvoir l'adsorption d'autres anions.

➢ Cas des cations

L'adsorption des cations métalliques à l'interface solide-solution permet de prévoir le sort de ces cations dans l'environnement ; En effet, c'est un facteur important qui contrôle la mobilité de ces cations dans l'environnement aqueux. Dans les eaux naturelles, la spéciation des métaux peut être influencée par la présence de complexes formés par des ligands organiques et/ou inorganiques ou simplement par le fait que les cations métalliques peuvent être considérablement hydrolysés à certaines valeurs de pH (Csoban et al., 1999 ; Cheah et al.,

1998). Les interactions de divers cations inorganiques, spécialement les métaux toxiques comme (Pb^{2+}, Cr^{6+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Co^{2+}) avec les oxydes métalliques ont été aussi étudiées (Kasprzyk-Hordern, 2004).

v. Applications de l'alumine

L'alumine est utilisée principalement comme adsorbant des composés ioniques. Grâce à sa surface spécifique assez importante et l'affinité avec divers anions inorganiques, l'alumine activée est recommandée pour l'élimination de plusieurs composés inorganiques de l'eau.

L'adsorption sur alumine activée est la méthode de traitement la plus efficace pour l'élimination de As (V), Se (VI), F^- , SiO_2 et B des eaux (Bouguerra et al., 2007). D'autres composés inorganiques comme le baryum, le cadmium, le chrome, le plomb, le mercure, les nitrates, l'argent et le radium peuvent être adsorbés sur l'alumine (Kasprzyk-Hordern, 2004).

L'adsorption la plus efficace de Se (VI) sur l'alumine a lieu pour pH 5 - 6, mais les sélénates Se(VI) ont plus d'affinité avec l'adsorbant qu'aux sélénites Se (IV). D'où une oxydation des sélénites Se (IV) doit avoir lieu avant l'adsorption. L'adsorption sur l'alumine peut être perturbée par l'interférence due à la présence d'autres anions qui ont plus d'affinité avec l'alumine.

L'élimination d'As (V) atteint plus de 90 % dans l'eau à un pH < 7, mais As (III) est beaucoup moins adsorbé sur l'alumine (Kasprzyk-Hordern, 2004).

Plus de 90 % de SiO_2 est éliminé de l'eau par adsorption sur l'alumine activée à un pH variant de 8 à 8,5. Cependant pour des concentrations plus élevées, la condensation de SiO_2 peut aboutir à la formation de particules insolubles ou de colloïdes, d'où sa concentration doit être inférieure à 100 mg/L (Bouguerra et al., 2007).

L'élimination des ions fluorure par adsorption sur alumine activée est très efficace, grâce à l'importante capacité d'échange des ions fluorure qui n'est pas affectée par la présence des ions SO_4^{2-} ou Cl^- en solution. Il apparaît que ce procédé est beaucoup moins coûteux que les résines échangeuses d'anions (Kasprzyk-Hordern, 2004).

L'application de l'alumine activée pour l'élimination des substances organiques naturelles des eaux naturelles a été étudiée par Lambert et Graham (Lambert et al, 1995 a; Lambert et al, 1995 b). Les autres usages possibles de l'alumine activée en tant que catalyseur sont les procédés d'ozonation catalytique et d'oxydation par air humide (Kasprzyk-Hordern, 2004).

vi. Caractéristiques de l'alumine activée

L'alumine activée avec laquelle nous avons travaillé est de type acide, fabriquée par Aldrich dont la granulométrie est 150 Mesh, c'est-à-dire que les diamètres des particules varient entre 88 µm et 105 µm et dont le diamètre des pores est égal à 58 Å. L'alumine activée a un pH de 4,5 dans l'eau, son point de fusion se situe à 2040 °C, sa masse molaire 101,96 g mol^{-1} et une aire de surface de 155 m^2 g^{-1}. Ces caractéristiques ont été fournies par le fabriquant.

I-3-9-3. Isothermes d'adsorption

a) Isothermes d'adsorption des corps purs

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée :

$$q_i = f(p_i, p_j, T) \quad \text{ou} \quad q_i = f(c_i, c_j, T)$$

avec :

- q_i est la quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de masse d'adsorbant (mol kg^{-1}),
- p_i et p_j sont les pressions partielles (Pa),
- T est la température (K),
- c_i et c_j sont les concentrations dans la phase fluide (mol m^{-3}).

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques (Ruthven, 1984 ; Yang, 1987). Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement

numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption.

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types (Figure I-4).

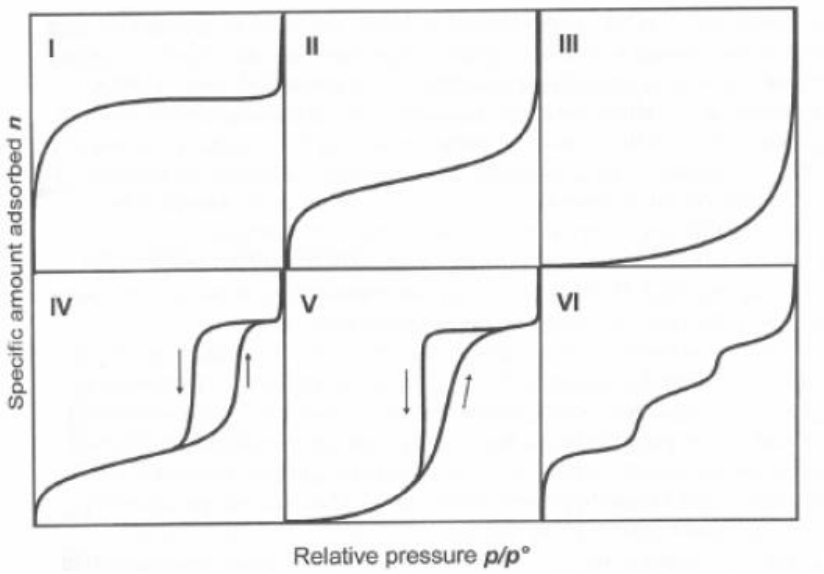


Figure I-4 : Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

Une isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. Une isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

Enfin, l'isotherme de type VI correspond à milieu poreux dans le quel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. q_m est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir est l'un des plus utilisés, q_m a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants et des charbons actifs. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption.

i. Modèle de Henry

Ce modèle prédit que, à faible concentration, la quantité adsorbée q croît linéairement avec la concentration C : $q = \frac{C\,K}{\rho_s}$ (I-2)

avec K la constante de Henry, ρ_s : la masse volumique de l'adsorbant (kg m^{-3}).

La relation de Henry devrai être valable pour tous types de systèmes adsorbat-adsorbant dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le domaine de Henry. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également.

ii. Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir :

$$q_e = \frac{q_m.b.C}{(1+b.C)} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C.q_m.b} \qquad \text{(I-3)}$$

avec q_e : la quantité de substance adsorbée sur 1 g d'alumine (mg g^{-1}),

q_m : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg g^{-1}),

C : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg L^{-1}),

b : constante d'énergie (L mg^{-1}).

Le paramètre b dépend de la température selon la relation suivante : $b = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$ (I-4)

avec K_{ads} et K_{des} les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions. Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

iii. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimé par les équations suivantes :

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{ou} \quad \log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \qquad \text{(I-5)}$$

q_e : la quantité de substance adsorbée sur 1 g d'alumine (mg g^{-1}),

C : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg L^{-1}),

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

iv. Modèle de Dubinin- Redushkevich

Le modèle de Dubinin-Redushkevich s'est inspiré du modèle de Dubinin- Polanyi. Ce dernier se base sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Avec cette approche, on considère que les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbat W est uniquement une fonction du potentiel de ce champ ε :

$$W = f(\varepsilon) \quad \text{ou} \quad \varepsilon = RT \ln(P_s/P) \qquad \text{(I-6)}$$

avec P_s est la pression saturante.

La fonction f n'est pas définie théoriquement, on a donc recours à des corrélations empiriques. Selon la proposition de Dubinin-Radushkevich : $W = W_0 \exp(-k\,\varepsilon^2/\beta^2)$

avec W_0 : le volume maximal adsorbable

k : une constante

β : une constante de désorption.

v. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich).

Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant.

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \text{ Ln } (AC_e) \quad \text{ou} \quad q_e = B_1 \text{ Ln } A + B_1 \text{ Ln } C_e \qquad \text{(I-7)}$$

$$\text{avec } B = RT/b \qquad \text{(I-8)}$$

q_e (mg g^{-1}) et C_e (mg L^{-1}) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre *T* est la température (K), *R* est la constante des gaz (8,314 J mol^{-1} K^{-1}). La constante B est liée à la chaleur d'adsorption.

b) Isothermes d'adsorption de mélanges

Les procédés d'adsorption industriels impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Pour ces systèmes, il est important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes d'adsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances des procédés. Les mesures des isothermes d'adsorption sont nettement plus compliquées que dans le cas des corps purs, ce qui rend particulièrement intéressant le développement des modèles d'adsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs. En pratique, le succès des modèles d'adsorption prédictifs reste cependant souvent limité en raison des non-linéarités des systèmes d'adsorption causées par la non-linéarité de la solution adsorbée, d'une part, et par l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant, d'autre part.

I-3-9-4. Cinétiques d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption des grains d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et des techniques macroscopiques.

Dans les deux cas, les mesures fiables des cinétiques et leurs interprétations ne sont pas souvent évidentes en raison des difficultés expérimentales et de la complexité des phénomènes physiques.

De point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

a) Les adsorbants de surface homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain ;
b) Les adsorbants de surface hétérogènes à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules.

Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption s'effectue selon ces étapes :

- Transfert de masse externe (résistances de surface) : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers ;
- Transfert de masse interne macroporeux : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
- Transfert de masse internes microporeux : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption);
- Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

D'une façon générale, on peut supposer que la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent.

Deux modèles ont été largement utilisées pour décrire la cinétique d'adsorption :

a) Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \qquad \text{(I-9)}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1.t}{2,303} \qquad \text{(I-10)}$$

Avec q_e et q : quantité d'adsorbat adsorbée sur 1g d'adsorbant (mg g^{-1}) à l'équilibre et au cours du temps.

k_1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 (min^{-1})

b) Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante : $\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$ (I-11)

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous : $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (I-12)

k_2 : constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 (mg g^{-1} min^{-1}).

c) Modèle cinétique d'Elovich

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante : $\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t)$ (I-13)

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \mathrm{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \mathrm{Ln}(t) \qquad \text{(I-14)}$$

α (mg g^{-1} min^{-1}) est le taux initiale d'adsorption et β (g mg^{-1}) est la constante de désorption liées à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

I-3-10. Dialyse ionique croisée (DIC) ou Dialyse de Donnan (DD)

I-3-10-1. Historique

La dialyse est un vieux procédé utilisé pour extraire certaines molécules ou ions d'un mélange, à travers une paroie mince appelée membrane et ce uniquement sous l'effet de leur gradient de concentration (Graham, 1854). La paroi utilisée peut être neutre ou ionique. Le transfert dans ce procédé est lent aussi bien pour les membranes neutres que les chargées. En effet, dans le premier cas, les coefficients de diffusion des molécules transférées sont souvent faibles, et dans le second cas, le transfert du contre-ion est forcément accompagné d'un transfert de co-ion exclu du matériau membranaire. Même si ce procédé s'est effacé devant d'autres méthodes plus rapides, utilisant une force électrique ou mécanique, il reste compétitif

surtout dans le cas où il y aurait un risque d'endommagement des produits à traiter (par exemple en hémodialyse) (Ktari et al., 1993).

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés par le transfert d'ions du chrome (VI) et par conséquent la membrane doit être échangeuses d'ions.

I-3-10-2. Généralités sur les membranes échangeuse d'ions

La dialyse nécessite l'utilisation de membranes échangeuses d'ions, qui sont définies par certains auteurs (Brun, 1989 ; Kressman, 1954) comme une matrice polymère insoluble et constituée de chaînes macromoléculaires qui contiennent des ions (cations ou anions) échangeables. Ces membranes possèdent des groupes fonctionnels chargés et fixes qui déterminent leurs caractéristiques. La membrane est dite échangeuse d'anions (MEA) si tous les groupes fonctionnels sont chargés positivement, et membrane échangeuse de cations (MEC) s'ils sont chargés négativement. L'électroneutralité de l'ensemble est assurée par des ions mobiles de charge opposée à celle de ces sites fixes appelés contre-ions. Au contact d'une solution d'un électrolyte simple, une faible quantité d'ions de même signe que les sites fonctionnels, appelés ainsi co-ions pénètre dans la membrane. La figure I-5 schématise la structure d'une membrane échangeuse d'anions.

Certaines membranes présentent une double fonctionnalité. On assiste ainsi à un échange aussi bien anionique que cationique ; La membrane est alors dite amphotère.

Différents groupes ioniques sont utilisés dans les MEI ; Les plus couramment utilisés peuvent être répertoriés selon leur acidité ou leur basicité (tableau I-4).

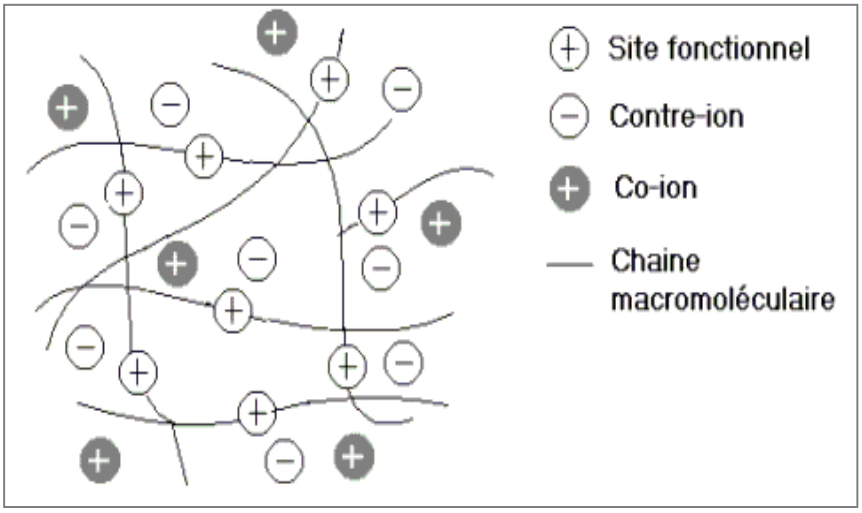


Figure I-5 : Schéma d'une membrane échangeuse d'anions.

Tableau I-4 : Nature du groupement ionique selon la nature de la membrane.

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Acide/Base
MEC	Sulfonique : $-SO_3^-$	Acide fort
	Phosphorique : $-PO_3^-$	Acide fort
	Carboxylique : $-COO^-$	Acide faible
	Arsenique : $-AsO_3^{2-}$	Acide faible
MEA	Ammonium quaternaire:$-NR_3^+$	Base forte
	Phosphonium : $-PR_3^+$	Base forte
	Sulfonium : $-SR_2^+$	Base forte
	Vinylpyridinium : $-C_5H_4NH^+$	Base faible

Tout matériau échangeur d'ions peut jouer le rôle d'une paroi de séparation entre deux solutions et constituer ainsi une membrane échangeuse d'ions. Sa propriété essentielle étant d'être perméable aux contre-ions et imperméable aux co-ions (Figure I-6). Les membranes homopolaires sont classées en deux groupes : membranes homogènes et membranes hétérogènes.

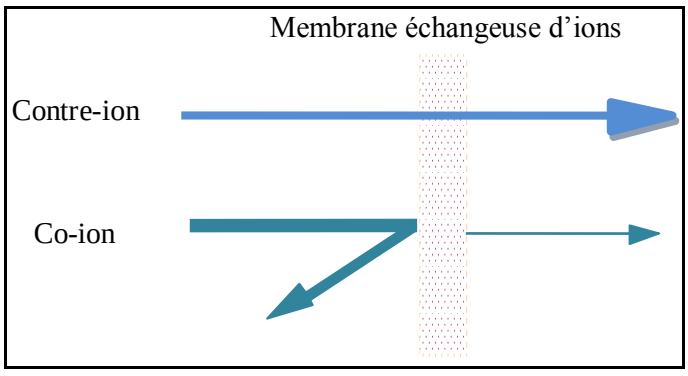


Figure I-6 : Sélectivité d'une membrane échangeuse d'ions.

Suivant leur mode de fabrication, nous distinguons trois catégories de membranes :

✓Les membranes dites homogènes généralement obtenues par greffage radiochimique de groupes fonctionnels dans une matrice inerte et homogène,

✓ Les membranes homogènes renforcées qui sont constituées le plus souvent par un échangeur du type précédent renforcé par une trame inerte,

✓Les membranes hétérogènes, qui sont par exemple obtenues par calandrage de résines finement broyées dans un liant.

Notons que cette notion d'homogénéité n'est qu'apparente et n'est valable qu'à une échelle macroscopique. Effectivement, à une échelle microscopique ou même macromoléculaire, la distribution des groupes fonctionnels qui résulte du greffage est aléatoire et par conséquent la structure fine d'un matériau échangeur d'ions est essentiellement hétérogène.

A partir des membranes homopolaires, il est possible de réaliser des structures composites :

- ✓ Membranes mosaïques constituées d'alternance de zones de dimensions variables de caractère anionique et cationique (Ramirez et al., 1992). Ce type de membranes destinées à la filtration saline reste actuellement à l'échelle expérimentale.
- ✓ Membranes bipolaires, résultant d'une association d'une membrane anionique et d'une membrane cationique avec éventuellement un modifiant catalytique à l'interface (Chilcott et al., 1995 ; Scott and Hughes, 1996). Elles connaissent actuellement un développement important du fait de leur application en électrodialyse (Ramirez et al., 1992 ; Chilcott et al., 1995).
- ✓ Membranes modifiées en surface, avec un dépôt superficiel d'un polymère fonctionnalisé par voie chimique, par adsorption, par fixation en phase vapeur assistée par plasma, etc ..., afin d'accroître les propriétés spécifiques (affinité préférentielle vis-à-vis d'un contre-ion donné) ou de modifier les caractéristiques de la surface afin de réduire le colmatage. Ces nouveaux types de membranes sont actuellement en plein essor et certaines connaissent un développement industriel important.

La synthèse de ces membranes peut être effectuée selon différentes procédures :

- Greffage radiochimique de groupes fonctionnels sur sites inertes.
- Polycondensation d'un monomère échangeur d'ions.
- Copolymérisation de deux monomères dont l'un est un échangeur d'ions.
- Précipitation, mise en forme, puis évaporation d'un matériau ionique.

Les propriétés des membranes sont directement liées à leur mode d'élaboration. Cependant, de la fabrication à l'utilisation, des informations spécifiques telles que la nature des chaînes

macromoléculaires, le taux de greffage ou de pontage et autres caractéristiques de mise en forme, risquent d'être modifiées. Aussi, pour caractériser la qualité d'une membrane, il existe différents procédés, tant statiques que dynamiques, facilement accessibles à l'utilisateur qui lui permettent de définir un ensemble de grandeurs, propres aux membranes, qui constituent des critères d'évaluation de leur qualité. Si certains paramètres sont déterminés d'une façon directe comme l'épaisseur, la masse, etc… d'autres nécessitent des calculs qui sont fonction eux-mêmes d'autres caractéristiques internes à la membrane.

Pour disposer de données suffisantes permettant de contrôler la qualité d'une membrane, il est donc nécessaire de mettre en œuvre des méthodes simples et reproductibles visant à mesurer des grandeurs caractéristiques. Elles doivent être représentatives des paramètres de la structure interne du matériau. Parmi ces grandeurs, nous distinguons les caractéristiques statiques et de transfert (dynamiques), déterminées respectivement en l'absence et en présence d'un transfert de matière à travers l'échangeur.

I-3-10-3. Grandeurs statiques

a) Capacité d'échange

La réaction d'échange entre une solution et une membrane échangeuse d'ions (MEI) est limitée par le nombre de sites fonctionnels contenus dans la membrane. Néanmoins, tous ces sites ne sont pas accessibles. C'est pourquoi cette capacité "théorique" ne peut être déterminée expérimentalement. Certains auteurs utilisent la capacité d'échange apparente qui correspond au nombre de contre-ions échangés dans un environnement physico-chimique déterminé, mais celle-ci n'est pas caractéristique de la membrane puisqu'elle dépend des conditions expérimentales. Pour cette raison, nous préférons utiliser la capacité d'échange maximale qui représente le nombre de moles d'ions échangeables pour une quantité spécifique de la membrane. Elle est déterminée par les mesures du nombre d'ions monovalents susceptibles d'être échangés et de la masse à sec de la membrane conditionnée sous forme acide. Cette capacité d'échange maximale est notée C_E et s'exprime en milliéquivalent-grammes par gramme de membrane sèche sous forme acide (méq g^{-1}).

b) Teneur en eau

La pénétration du solvant dans une membrane au contact d'une phase aqueuse provoque son gonflement, ceci d'autant plus que :

- Le taux de pontage de la membrane est faible ; Car le réseau macromoléculaire est moins rigide.

- La capacité d'échange est élevée ; Car le solvant pénètre la membrane en solvatant les groupes fonctionnels, dont la quantité est proportionnelle à C_E.

- La solvatation du contre-ion est importante. En effet, une augmentation du gonflement avec le pouvoir de solvatation du contre-ion a été constatée (Helfferich, 1962) :

$$Li^+ > H^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+.$$

- la concentration de la solution d'équilibrage est faible. Plus cette concentration est faible, plus le phénomène de diffusion du solvant vers la membrane pour équilibrer le gradient de concentration des contre-ions est accentué.

Le gonflement d'une MEI dépend de la nature et de la concentration de la solution d'équilibrage. C'est pourquoi selon la norme française NF X45-200 (1995), le milieu de référence des échangeurs de cations est une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M et celui des échangeurs d'anions, une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M.

La teneur en eau t_e d'une membrane est définie par le pourcentage :

$$t_e = 100 \times \frac{(m_H - m_S)}{m_H} \qquad \text{(I-15)}$$

où m_H et m_S sont respectivement la masse humide et la masse à sec de la membrane.

c) Coefficient d'affinité

Ce coefficient permet de caractériser l'affinité d'un échangeur d'ions vis-à-vis des contre-ions qu'il est susceptible de fixer. Il a été montré (Poilbout et al., 2000) que les échangeurs avaient une plus grande affinité pour les contre-ions possédant un faible volume hydraté, c'est à dire ceux qui provoquent les plus faibles gonflements. Pour un échangeur de cations sous forme $A^{z_A^+}$ dans une solution d'électrolyte ne contenant que des cations $B^{z_B^+}$, il se produit une réaction d'échange réversible par interdiffusion des cations :

$$z_B A^{z_A^+} + z_A \overline{B}^{z_B^+} \rightleftharpoons z_B \overline{A}^{z_A^+} + z_A B^{z_B^+} \qquad \text{(I-16)}$$

A l'équilibre d'interdiffusion, le quotient des deux rapports de concentrations des ions dans l'échangeur et dans la phase liquide définit le coefficient d'affinité :

$$K_{Aff} = \frac{[B]^{Z_A}[\overline{A}]^{Z_B}}{[\overline{B}]^{Z_A}[A]^{Z_B}} = \frac{\overline{y}_B^{Z_A} y_A^{Z_B}}{y_B^{Z_A} \overline{y}_A^{Z_B}} \quad \text{(I-17)}$$

Avec y_A et y_B sont les coefficients d'activité respectifs de A et de B

Pour un échangeur sulfonique, l'ordre d'affinité pour les cations est le suivant (Helfferich, 1962) : $Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ \leq Cs^+ < Ag^+ < Tl^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Fe^{3+}$.

Pour un échangeur d'anions, l'ordre d'affinité pour les anions est le suivant (Helfferich, 1962) : $F^- < OH^- < HCO_3^- < Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$.

Nous pouvons remarquer que cet ordre est l'inverse de celui du pouvoir de solvatation des ions. Un échangeur a donc une plus grande affinité pour le contre-ion qui a le plus faible pouvoir de solvatation, c'est-à-dire celui qui provoque le plus faible gonflement.

d) Exclusion d'un électrolyte fort

La réaction d'échange entre une solution d'électrolyte et un échangeur d'ions n'est possible que si les ions échangeables contenus dans la solution sont différents de ceux contenus dans l'échangeur. Dans le cas contraire, l'électrolyte contenu dans la solution se partage entre les deux phases. Ce phénomène est appelé généralement "équilibre de Donnan" (Helfferich, 1962 ; Donnan, 1925 ; Aguilella, 1986)

Par exemple, soit un échangeur de cations conditionné sous la forme A^+, placé dans une solution d'électrolyte A^+Y^-. La concentration en ions compensateurs A^+ est généralement beaucoup plus grande dans l'échangeur que dans la solution, par contre, la concentration en anions Y^- est plus importante dans la solution que dans l'échangeur. Lors de la diffusion des ions mobiles Y^- et A^+, la présence de charges négatives fixes portées par les groupes fonctionnels est responsable de l'apparition à l'interface de charges positives côté solution et de charges négatives côté échangeur. Cette polarité induit un champ électrique qui s'oppose à la diffusion ultérieure des ions mobiles. A L'équilibre la concentration en co-ions Y^- est en général plus petite dans l'échangeur que dans la solution.

Il faut remarquer que la migration de quelques ions de part et d'autre de l'interface échangeur/solution suffit à créer une différence de potentiel très importante. La condition d'électroneutralité dans chacune des deux phases, échangeur et solution, peut encore s'appliquer en toute rigueur. La quantité d'électrolyte qui pénètre dans l'échangeur est donc stœchiométriquement équivalente à celle du co-ion. En résumé, la présence de sites négatifs

fixes sur le réseau macromoléculaire limite la pénétration de l'électrolyte, c'est-à-dire l'exclut de l'échangeur.

I-3-10-4. Grandeurs dynamiques

a) Nombre de transport, permsélectivité

Le coefficient de permsélectivité P d'un échangeur d'ions caractérise son aptitude à empêcher le passage des co-ions lorsqu'il est placé entre deux solutions d'électrolyte. Elle dépend de la nature des ions et de leur concentration (Lakshminaraynaiah, 1969) : $P = \frac{(\bar{t}_i - t_i)}{(1 - t_i)}$ (I-18)

Où $\bar{t}_i$ et t_i sont respectivement les nombres de transport du contre-ion dans l'échangeur et dans la solution. Ils représentent les fractions de courant I_i transportées par l'espèce i :

$$t_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i} \quad \text{(I-19)}$$

Les méthodes les plus courantes pour la détermination du nombre de transport sont la méthode dite de Hittorf, où t_i est calculé à partir du flux de l'espèce i, mesuré sous l'effet d'un courant I injecté, et la méthode dite de la pile de concentration dans laquelle interviennent la différence de potentiel qui apparaît de part et d'autre de la membrane et le potentiel de Nernst E_0, pour en déduire un nombre de transport apparent du contre-ion (Poilbout et al., 2000).

b) Conductivité électrique membranaire

La conductivité constitue l'une des principales grandeurs caractéristiques de la membrane car elle permet de caractériser sa permsélectivité et elle intervient directement dans le rendement énergétique des procédés électromembranaires. La conductivité membranaire d'un matériau est fonction essentiellement de la concentration et la mobilité des porteurs de charges (électron ou ions) contenus dans ce matériau. Les échangeurs d'ions en équilibre avec les solutions électrolytiques aqueuses contiennent des ions mobiles (essentiellement des contre-ions) et sont des conducteurs ioniques.

L'existence de charges mobiles dans un échangeur lui confère des propriétés de conduction, qui dépendent tout d'abord de sa structure mais également des compositions des solutions dans lesquelles il est plongé. Ces paramètres influent directement sur la mobilité des espèces chargées. Pour un échangeur de cations en équilibre dans une solution d'électrolyte AY diluée, les espèces chargées mobiles présentes dans l'échangeur sont essentiellement les

contre-ions A^+. Les co-ions Y^- ne participent pratiquement pas à la conductivité en raison de l'exclusion de Donnan précédemment décrite.

c) Perméabilité de diffusion ionique des membranes échangeuses d'ions

En absence de courant électrique, une membrane échangeuse d'ions idéale, placée entre deux solutions d'un même électrolyte mais à des concentrations différentes ne peut laisser passer un flux d'électrolyte puisque le co-ion ne peut pénétrer dans la membrane. Réellement, cette membrane idéale n'existe pas et nous constatons une « fuite » plus au moins importante d'électrolyte par diffusion. Dans le cas des procédés membranaires, les phénomènes de transports sont beaucoup plus importants et donnent lieu à des flux de matière chargée assez élevés. Il est parfois possible de prédire les valeurs de ces flux en utilisant des équations de transport de matière dans les membranes qui ne sont qu'un cas particulier des transferts en général.

Il est quasiment admis que l'équation de NERNST-PLANCK reste une approche à la fois simple, concise et suffisamment précise pour décrire correctement les phénomènes de transport de matière à travers les membranes échangeuses d'ions. Elle permet d'exprimer le flux d'un ion en fonction de son coefficient de diffusion, de son gradient de concentration et du gradient du potentiel électrique qui règne dans la membrane :

$$J_i = -\overline{D_i}\left[\frac{d\overline{C_i}}{dx} + \frac{F}{R\,T} z_i \overline{C_i} \frac{d\overline{\psi}}{dx}\right].$$

Le flux de l'ion i peut également être décrit par une équation plus simple :

$J_i = \overline{P_i}\left|\frac{\Delta\overline{C_i}}{e_m}\right|$, où $\overline{P_i}$ est son coefficient de perméabilité de diffusion, $\Delta\overline{C_i}$ est sa différence de concentration entre les deux solutions, et e_m l'épaisseur de la membrane. Il apparaît clairement que le coefficient de perméabilité de diffusion n'est pas une constante caractéristique de la membrane, mais dépend de la nature de l'ion qui diffuse, de la nature des autres ions présents dans la membrane (interactions entre eux : couplage), de la nature du solvant, de la différence de concentration entre les deux solutions qui séparent la membrane, de la nature du régime hydrodynamique de part et d'autre de celle-ci et de la nature de la force de transfert

I-3-10-5. Principe de la dialyse ionique croisée

Le procédé de la dialyse ionique coirsée fut pendant plusieurs années, la technique la plus propice pour extraire d'une solution, un contre-ion donné. Il est basé sur un transfert croisé de contre-ion à travers une membrane échangeuse d'ions sous l'effet de leurs gradients de concentration. En effet, considérons une membrane échangeuse d'ions – par exemple échangeuse d'anions – séparant deux solutions (a) et (b) ayant le même co-ion Na^+ et des contre-ions différents $HCrO_4^-$ et Cl^-, aux concentrations respectives C_A et C_B (figure I-7). Le co-ion étant exclu presque totalement de la membrane, son flux trans-membranaire sous l'effet de son gradient de concentration est quasiment nul. Quant aux deux contre-ions $HCrO_4^-$ et Cl^-, ils peuvent traverser la membrane sous l'effet des gradients de concentration. Ainsi, si un $HCrO_4^-$ diffuse de la solution (a) vers la solution (b), un contre-ion Cl^- doit obligatoirement diffuser de (b) vers (a) ; et vice-versa, afin de respecter la loi de l'électroneutralité. Le transfert dit croisé, est ainsi plus rapide qu'en dialyse.

Dans le cas où le flux de Cl^- ne peut pas égaler le flux de $HCrO_4^-$ qui lui est opposé, le co-ion intervient par un flux, souvent faible, pour assurer le respect de l'électroneutralité.

Le procédé de dialyse de Donnan trouve ses applications dans des domaines variés, notamment dans la concentration des produits en vue d'analyse (Dinunzio et al., 1982), la régénération de bains de traitement industriels (Ng et al., 1983) ou encore lors de la récupération d'ions métalliques en faibles concentrations (Ng et al., 1981).

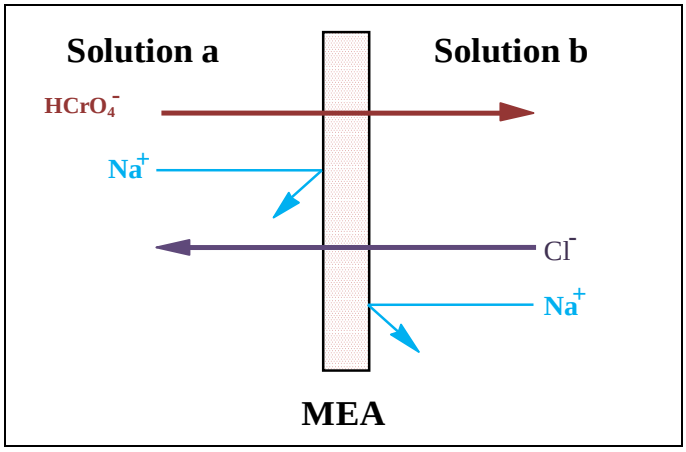


Figure I-7 : Principe de la dialyse ionique croisée pour l'élimination du chrome (VI).

En conclusion, la dialyse à membrane échangeuse d'ions implique une diffusion du contre-ion à travers la membrane. L'exclusion presque totale du co-ion par la MEI, se traduit par des flux trans-membranaire faibles. L'introduction d'un autre électrolyte de même co-ion dans le deuxième compartiment change complètement la nature du transfert trans-membranaire. Le co-ion n'est plus forcé à diffuser à travers la membrane, seuls les contre-ions interdiffusent.

Les flux ioniques se trouvent considérablement augmentés par rapport à ceux de la dialyse. De plus, la dialyse ionique croisée donne un choix multiple de contre-ion de substitution ; ce qui ouvre un champ à des applications très variées.

I-4. Conclusion

Au cours ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application. Il s'agit là, de l'un des éléments les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique. Ensuite, nous avons cité les différents procédés d'élimination tels que les procédés membranaires, procédés chimiques, procédés biologiques et procédés physiques en précisant les avantages et inconvénients de chacun de ces procédés. Après, nous avons présenté le procédé d'adsorption sur alumine activée, en rappelant brièvement les différents adsorbants utilisés ainsi que les modèles thermodynamiques (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich et Temkin) et cinétiques (Lagergren, second ordre et Elovich) utilisés pour décrire ce phénomène. Enfin, nous avons rappelé quelques généralités sur les membranes échangeuses d'ions et sur le procédé de dialyse ionique croisée. Ce dernier procédé mis en œuvre dans le cadre du présent travail, pour l'élimination du Cr (VI).

CHAPITRE II : Techniques analytiques

II-1. Dosage du chrome

Le chrome peut être dosé par plusieurs méthodes selon la gamme de mesure et la précision souhaitée.

II-1-1. Les méthodes d'analyses

Dans les eaux de surface et les eaux potables, la répartition du chrome sous ses différentes valences est encore imparfaitement élucidée. En fonction des problèmes techniques, de la réglementation ou des risques toxicologiques, il conviendra de choisir la méthode la plus adaptée au problème posé. Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour doser le chrome hexavalent. A titre d'exemple nous citons :

- Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire après réaction avec le 1,5-diphénylcarbazide (Colorimétrie).
- Méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption à flamme.
- Méthode de dosage par émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP).
- Méthode de dosage par voltamétrie.
- Méthode de dosage par spectrométrie de fluorescence X.
- Méthode de dosage par couplage d'un générateur inductif de plasma et d'une spectrométrie de masse (ICP-SM).
- Méthode de dosage par chromatographie ionique.
- Méthode de dosage par électrophorèse capillaire.

Certaines de ces techniques peuvent nous permettre de différencier entre les différents états d'oxydation du chrome, c'est le cas de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (Hussseini et al., 2009 ; Kamburova, 1997 ; Rajesh et al., 2008) et la voltamétrie (Grabarczyk et al., 2006 ; Grabarczyk., 2008). Les autres techniques ne permettent que de doser la totalité du chrome tels que la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (Tuzen et al., 2007 ; Ahmadi et al., 2007 ; Motomizu et al., 2003), la spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphite (Bezerra et al., 2008), et la spectrométrie de masse - plasma à couplage inductif (ICP-SM) (Mahmoud et al., 2010). Dans le Tableau II.1 sont présentées les principales méthodes récentes d'analyse du chrome selon la matrice.

Tableau II-1 : Diverses méthodes récentes pour le dosage du chrome (VI).

Méthodes	Matrice	Réactif	Références
Spectrofluorimétrie	Eau potable ; Eau de rivière	Rhodamine B hydrazide	Xiang et al., 2007
SPE-UV-VIS, SAAF	Eau de mer ; Eau usée ; Effluents de tannerie	1,5-Diphénylcarbazide	Rajesh et al., 2008
FIA-SAAF*	Boues	Bis(2-hydroxy acétophenone)éthyléndiimine	Motomizu; 2003
GFAAS*	Echantillon végétal	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diéthylamino)-phénol [5-Br-PADAP]	Bezerra ; 2008
Voltamétrie	Sédiments ; Sols ; Eau synthétique et de rivière	Electrode d'argent à film base de mercure	Ba ; 2006
ICP-SM*	Boues d'épuration	2-nitroso-1-naphthol	Mahmoud ; 2008
SPE-GFAAS*	Eau potable ; Eau de lac	1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (PMBP)	Liang ; 2008
UV-VIS	Effluents de tannerie et galvanoplastie	Tribenzylamine	Kalidhasan ; 2009

***SPE-UV-VIS :** Extraction phase solide-Ultraviolet-visible**,**
***SAAF :** Spectroscopie absorption atomique de flamme,
***FIA-SAAF :** Analyse par injection à flux continu,
***ICP-SM :** Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif,
***SPE-SAAFG:** Extraction phase solide - Spectroscopie absorption atomique de flamme.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome dans différentes matrices. Il est à noter que cette technique n'est applicable qu'un milieu fortement acide (Moreton et al., 1983 ; Abell et al., 1974). Le tableau

II-2 présente les principales matrices dans lesquelles des auteurs ont dosé du Cr(VI) en utilisant directement ou indirectement cette technique.

Tableau II-2 : Différentes matrices dosées par DPC.

Matrice	Méthodes	Références
Cuir tanné	DPC	Nygren et al., 1998
Eau de mer, Eau usée, Effluents de tannerie	DPC	Padarauskas et al., 1998 ; Ososkov et al., 1996
Sols, Sédiments	IC/DPC	James et al., 1995 ; Vercoutere et al., 1996
Sable lavé à l'acide	Extraction sur membrane liquide /DPC	Ndung'k et al., 1999
Ecailles de peinture, Cendres volants	FIA/DPC	Wang et al., 1997 ; Luque-Garcia et al., 2002 ; Grate et al., 1996

En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazide (DPC) ($C(NH)_4O(C_6H_6)_2$), pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr (II). La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible, à de très faibles teneurs. Bien que la chimie décrite ci-dessus soit connue depuis plus d'un siècle, le mécanisme global de réaction n'est toujours pas entièrement élucidé. La réaction est très spécifique au Cr(VI), même si plusieurs autres espèces métalliques sont connues pour réagir avec la DPC, en l'occurrence le Cu(II), le Fe (III), l'Hg (II), le Mo (VI) et le V (V).

Le protocole de complexation et de réduction du chrome (VI) adopté est détaillé ci-dessous :

- *Solution acide de diphénylcarbazide :*

  On dissout 0,200 g de 1,5-diphénylcarbazide chimiquement pure dans un volume de 100 mL d'alcool éthylique à 95°. Ensuite, on rajoute 400 mL de la solution

d'acide sulfurique de concentration 176 g L^{-1}. On conserve au réfrigérateur et dans un flacon teinté, cette solution qui reste stable pendant un mois environ.

- *Solution mère étalon de chrome à 1000 mg L^{-1} :*

  On dissout 2,829 g du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans 1000 mL d'eau distillée. La solution fille étalon de chrome à 5 mg L^{-1} est obtenue par dilution de 200 fois la solution mère étalon.

Dans une série de fioles jaugées de 50 mL bouchées émeri et numérotées, on introduit successivement les solutions indiqués dans le tableau II-3 suivant, tout en agitant après chaque addition.

Tableau II-3 : Mode opératoire du dosage par DPC.

Numéro des fioles	T	1	2	3	4	5	6
Solution étalon de chrome à 5 mg L^{-1} (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Eau distillée (mL)	50,0	49,5	49	48	47	46	45
Correspondance en mg L^{-1} de Cr(VI)	0,00	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Solution acide de diphénylcarbazide (mL)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

On homogénéise puis on laisse au repos pendant 10 minutes pour permettre un développement complet de la coloration rouge-violet. Ensuite, on effectue les lectures au spectrophotomètre à une longueur d'onde bien déterminée.

II-1-2. Choix de la longueur d'onde

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration 5,0 mg L^{-1} en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. Les résultats sont donnés dans la figure II-1 et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde λ = 540 nm. Cette valeur est identique à celle trouvée par Rodier, (1997).

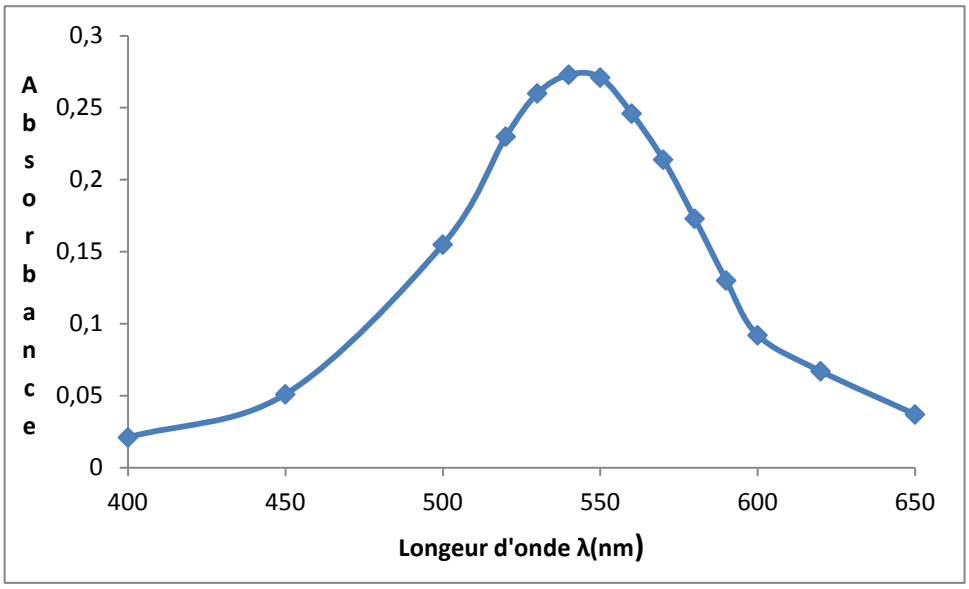


Figure II-1 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

II-1-3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution étalon de chrome (VI) à 5,0 mg L^{-1}, nous avons préparé les solutions standards de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 mg L^{-1} .Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée. Les essais sont répétés trois fois et nous avons calculé calcule l'absorbance moyenne de ces étalons.

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage de la figure II-2.

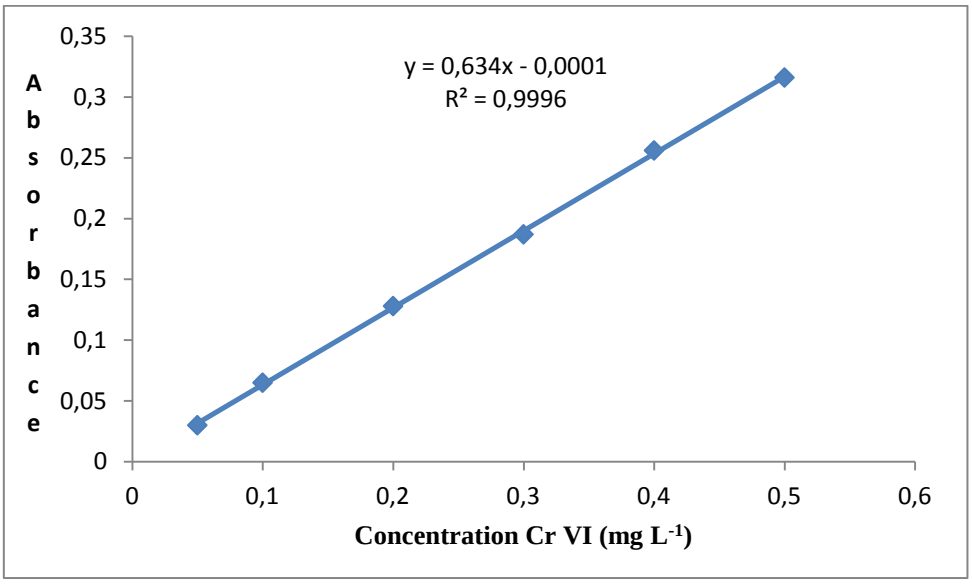


Figure II-2 : Courbe d'étalonnage du dosage du chrome VI par 1,5 diphénylcarbazide.

Malgré que l'allure de cette courbe semble être satisfaisante, nous avons préféré tester la validité de la méthode d'analyse selon la norme française XPT90-210.

II-2. Validation de la méthode d'analyse du chrome (VI) par Spectrophotométrie d'absorption moléculaire selon la norme française XPT90-210.

II-2-1. Définitions et critères de la validation

La validation consiste en une suite d'opérations expérimentales qui permettent de prouver que la méthode d'analyse est en accord avec son domaine d'application. Ce domaine correspond à l'ensemble des spécifications, posées dès le départ, qui précisent les types de matrice, les gammes de concentrations en analytes, certaines conditions d'emploi…

La validation est donc la confirmation par des preuves tangibles que les exigences pour une utilisation prévue sont remplies. Son objectif principal est de s'assurer qu'une méthode analytique donne des résultats suffisamment fiables et reproductibles.

La validation d'une méthode analytique recouvre plusieurs critères de qualité, à savoir : la spécificité, la linéarité, la limite de détection, la limite de quantification, la fidélité... Ces paramètres garantissent l'aptitude de la méthode à donner des résultats exacts et constants dans les conditions opératoires fixées par le laboratoire de mise au point.

II-2-1-1. La spécificité

C'est la propriété d'une méthode d'analyse de convenir exclusivement à la détermination de la grandeur de l'analyte considéré, avec garantie que le signal mesuré provient seulement de ce dernier.

II-2-1-2. La linéarité

La linéarité d'une méthode d'analyse est sa capacité, à l'intérieur d'un certain domaine, d'obtenir des résultats directement proportionnels à la quantité en analyte à doser.

II-2-1-3. Limite de détection

C'est la plus petite quantité d'analyte pouvant être détectée ou identifiée mais non quantifiée avec un risque d'erreur connu.

II-2-1-4. Limite de quantification

C'est la plus petite quantité d'analyte pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode d'essai.

II-2-1-5. La fidélité

C'est l'étroitesse de l'accord entre des mesures effectuées sur des prises multiples d'un échantillon homogène. Elle exprime le degré de dispersion entre une série de dosage provenant de multiples prises d'essai dans des conditions expérimentales bien définies. La fidélité est exprimée par l'écart type des résultats des essais ; il existe deux façons pour l'exprimer :

- **La répétabilité :** c'est la mesure de la fidélité lorsque les mesures sont réalisées par la même méthode, sur des échantillons d'essais identiques, dans le même laboratoire et par le même opérateur tout en utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

- La reproductibilité : elle exprime la fidélité lorsque les mesures sont réalisées par la même méthode, sur des échantillons d'essais identiques, et/ou dans différents laboratoires, et/ou par différents opérateurs, et/ou en utilisant des équipements différents à des intervalles de temps plus long.

II-2-2. Tests du dosage du chrome (VI) par Spectrophotométrie d'absorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide

La méthode analytique est le premier outil dont l'analyste a besoin pour remplir sa tâche. De ce fait, il doit montrer la fiabilité de la méthode et identifier toutes les sources d'erreurs possibles qui peuvent nuire à ses performances. Classiquement les performances d'une méthode sont définies par la quantification de certaines caractéristiques telles que : la spécificité, la répétabilité, la reproductibilité, la linéarité…

Dans le cadre de ce travail, nous avons d'évalué les critères suivants : la spécificité, la linéarité et la fidélité.

II-2-2-1. Spécificité

La spécificité est évaluée globalement par la recherche d'effet de matrice ; Il s'agit de retrouver de façon significative les grandeurs ajoutées sur des échantillons analysés avant et après les ajouts. Pour réaliser les essais il faut sélectionner p échantillons représentatifs du domaine d'application de la méthode, tel que $p \geq 10$. Les données sont rassemblées dans le tableau II-4.

Tableau II- 4 : Concentrations des solutions étalons du chrome avant et après ajouts.

Echantillons	$[Cr]_{ajoutée}$ (mg L^{-1})	Absorbance	$[Cr]_{retrouvée}$ (mg L^{-1})
1	0	0	0
2	0,050	0,032	0,050
3	0,100	0,063	0,100
4	0,150	0,100	0,160
5	0,200	0,148	0,240
6	0,250	0,178	0,280
7	0,300	0,201	0,320
8	0,350	0,227	0,360
9	0,400	0,258	0,410
10	0,450	0,286	0,450
11	0,500	0,320	0,510

La spécificité est évaluée en portant sur un diagramme les valeurs retrouvées en fonction des valeurs ajoutées et on peut déterminer ainsi la droite de recouvrement donnée par la relation suivante :

$$r = c_0 + c_1 v \qquad \text{(II-1)}$$

Avec :

$\mathbf{r}$: valeur retrouvée,

$\boldsymbol{\nu}$: valeur ajoutée,

$\mathbf{c_0}$: ordonnée à l'origine de la droite de recouvrement,

$\mathbf{c_1}$: pente de la droite de recouvrement.

Pour vérifier la spécificité de la méthode il suffit donc de vérifier que l'ordonnée à l'origine est équivalente à 0 et que la pente est équivalente à 1.

c_1 et c_0 sont calculés à partir des relations suivantes :

$$c_1 = \frac{SPE(v,r)}{SCE(v)} \qquad c_0 = \bar{r} - c_1\bar{v} \qquad \text{(II-2)}$$

Avec : $$SPE(r,v) = \sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{n}(r_i - \bar{\bar{r}}).(v_{ij} - \bar{\bar{v}})$$: Somme des produits des écarts. (II-3)

$\bar{\bar{x}}$ et $\bar{\bar{y}}$ sont les moyennes générales, elles sont définies par les relations suivantes :

$$\bar{\bar{r}} = \frac{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{n} r_{ij}}{np} \quad \text{et} \quad \bar{\bar{v}} = \frac{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{n} v_{ij}}{np} \qquad \text{(II-4)}$$

Formule développée : $$SPE(r,v) = \sum_{i=1}^{n} r_i\, v_i - \frac{\sum_{i=1}^{n} r_i \sum_{i=1}^{n} v_i}{n} \qquad \text{(II-5)}$$

$$SCE(v) = \sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{n}(v_{ij} - \bar{\bar{v}})^2$$: Somme totale des carrés des écarts. (II-6)

Formule développée : $$SCE(v) = \sum_{j=1}^{n_i} v_{ij}^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^{n_i} v_{ij}\right)^2}{n_i} \qquad \text{(II-7)}$$

On peut ensuite calculer la variance résiduelle $s^2(rés)$ selon l'équation :

$$s^2(rés) = \frac{SCE(r) - c_1\, SPE(v,r)}{p-2} \qquad \text{(II-8)}$$

A partir de la variance résiduelle, on peut calculer les variances des deux coefficients selon les équations :

$$s^2(c_1) = \frac{s^2(rés)}{SCE(v)} \qquad \text{(II-9)}$$

$$s^2(c_0) = \left(\frac{1}{p} + \frac{\bar{v}^2}{SCE(v)}\right).s^2(rés) \qquad \text{(II-10)}$$

On calcule ensuite :

a) L'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine c_0 avec un risque α = 1%.

$$IC(c_0) = \left[c_0 - t_{\left(p-2,\ 1-\frac{\alpha}{2}\right)}.s(c_0)\ ;\ c_0 + t_{\left(p-2,\ 1-\frac{\alpha}{2}\right)}.s(c_0)\right]$$

b) L'intervalle de confiance sur la pente c_1 avec un risque α = 1%.

$$IC(c_1) = \left[c_1 - t_{\left(p-2,\ 1-\frac{\alpha}{2}\right)}.s(c_1)\ ;\ c_1 + t_{\left(p-2,\ 1-\frac{\alpha}{2}\right)}.s(c_1)\right]$$

D'où la règle de décision est la suivante :

- Si $0 \in IC(c_0)$ alors l'ordonnée à l'origine est équivalente à 0.
- Si $1 \in IC(c_1)$ alors la pente est équivalente à 1.

Par suite on peut conclure qu'il n'y a pas d'effet de matrice.

Les différentes données du tableau II-5 nous permettent de tracer la droite de recouvrement dans la figure II-3

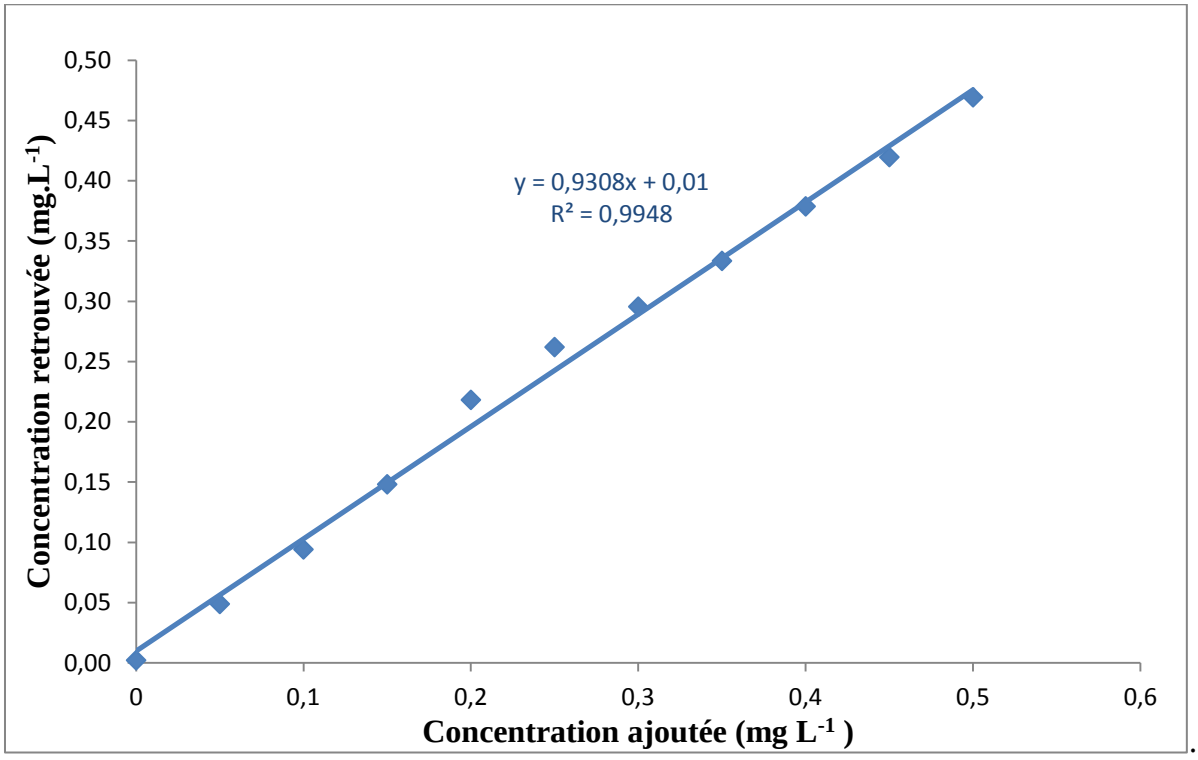


Figure II-3 : Courbe de recouvrement.

Tableau II- 5 : Résultats de vérification de la spécificité.

Pente de la droite de recouvrement : c_1	1,000
Ordonnée à l'origine : c_0	0,029
Ecart-type sur l'ordonnée à l'origine : $s(c_0)$	0,022
Ecart-type sur la pente : $s(c_1)$	0,006

Valeur bilatérale de la variable de Student : $t(p-2, 1-\alpha/2)$	3,250
Intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine	[-0,013 ; 0,029]
Intervalle de confiance sur la pente	[0,855 ; 1,000]

D'après les données du tableau précédent on remarque que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine et 1 appartient à l'intervalle de confiance sur la pente. Nous avons pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'effet de matrice et par conséquent la méthode de dosage du chrome (VI) par spectrophotométrie au 1,5 diphénylcarbazide est spécifique.

II-2-2-2. Linéarité

Une des premières étapes de validation d'une méthode consiste à définir le domaine de concentration où on peut affirmer, avec un faible risque d'erreur, que le modèle d'étalonnage est bien linéaire. Pour effectuer le test d'adéquation du modèle linéaire connue sous le nom du test de Fisher, il faut vérifier la non existence d'un groupe de points aberrant à l'aide du test de Cochran.

a) Test de Cochran

C'est le test d'homogénéité des variances, il permet de vérifier la validité d'un groupe de points expérimentaux.

Pour réaliser ce test, nous avons choisis cinq niveaux de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 mg L^{-1}. Pour chaque niveau on a préparés cinq solutions étalons à partir d'une solution étalon de chrome à 10 mg L^{-1} et nous avons mesuré leurs absorbances. Les différents résultats sont présentés dans le tableau II-6 :

Tableau II-6 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration.

Solution étalon (mg L^{-1})	**Absorbance**				
0,05	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036
0,1	0,072	0,072	0,072	0,071	0,071
0,2	0,142	0,143	0,142	0,142	0,142

0,3	0,212	0,211	0,211	0,210	0,212
0,4	0,271	0,272	0,273	0,270	0,271
0,5	0,357	0,356	0,356	0,356	0,357

La procédure de vérification du test de Cochran est la suivante :

A partir des données du tableau II-5, nous calculons la variance s_i^2 de chaque niveau i (i étant le nombre de solutions étalons choisies) à partir de la relation suivante :

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n}(x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1} \qquad \text{(II-11)}$$

Puis, après avoir identifié la variance maximale $s_{max}^2(x)$, nous calculons le rapport suivant :

$$C_{calculée} = \frac{s_{max}^2(x)}{\sum_{i=1}^{p} s_i^2(x)} \qquad \text{(II-12)}$$

Ensuite, on détermine les valeurs limites à partir de la table statistique de Cochran aux risques d'erreur $\alpha = 1\%$ et $\alpha = 5\%$ (**annexe, Tableau 1**).

La règle de décision est la suivante :

- ✓ Si $C_{calculée} > C_{Cochran}(\alpha = 1\%)$ le test est considéré comme significatif et le groupe de données expérimentales est considéré comme aberrant.
- ✓ Si $C_{calculée} > C_{Cochran}(\alpha = 5\%)$ le groupe des données expérimentales est considéré comme suspect.

Les différents calculs statistiques nécessaires pour la vérification du test de Cochran sont rassemblés dans le tableau II- 7 :

Tableau II-7 : Vérification du test de Cochran.

Variance maximale	$C_{calculé}$	$C_{Cochran}(\alpha = 1\%)$	$C_{Cochran}(\alpha = 5\%)$
$1{,}3\ 10^{-6}$	0,287	0,564	0,480

Nous remarquons que la valeur calculée $C_{calculée}$ est inférieure aux valeurs critiques $C_{Cochran}(\alpha = 1\%)$ et $C_{Cochran}(\alpha = 5\%)$, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de groupes de points aberrant et que le test est non significatif.

b) Test de Fisher

Les données du tableau II-6 nous permettent de représenter graphiquement la fonction d'étalonnage présentant l'absorbance en fonction de la concentration. La figure II-4 montre la fonction d'étalonnage correspondant au dosage du chrome (VI) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide :

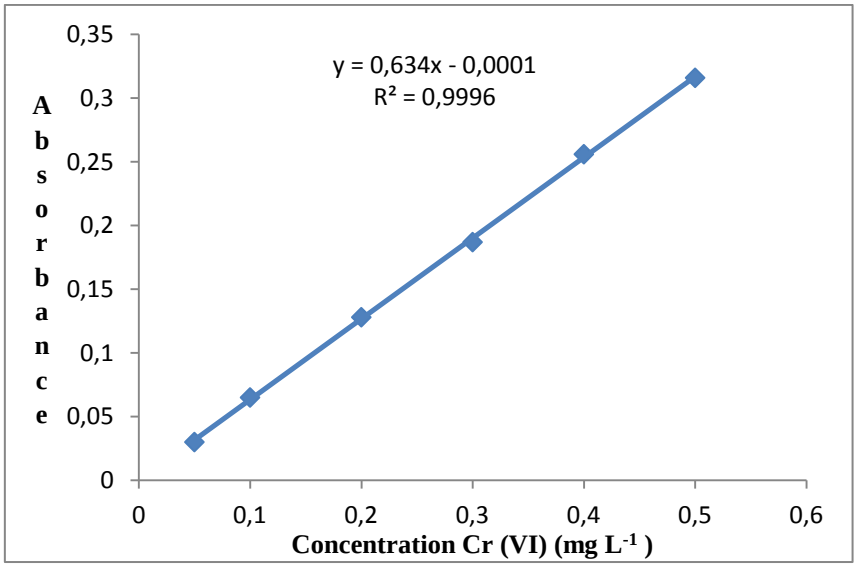


Figure II- 4 : Courbe d'étalonnage du dosage du chrome.

Le modèle théorique de la fonction d'étalonnage est donné par l'équation suivante :

$$y = b_0 + b_1.x \qquad \text{(II-13)}$$

Les coefficients b_0 et b_1 peuvent être calculés selon les deux équations suivantes :

$$b_1 = \frac{SPE(x,y)}{SCE(x)} \quad \text{et } b_0 = \bar{y} - b_1\bar{x} \qquad \text{(II-14)}$$

On peut ensuite calculer la variance résiduelle, notée $s^2(rés)$ selon l'équation :

$$s^2(rés) = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\bar{y}_i - \hat{y}(u_i)\right)^2}{np-2} \qquad \text{(II-15)}$$

Où $\hat{y}(x_i)$ est la réponse prédite par le modèle pour la solution étalon x_i et on a :

$$\hat{y}(x_i) = b_0 + b_1.x_i \qquad \text{(II-16)}$$

On détermine ensuite l'écart-type sur la pente $s(b_1)$ et l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine $s(b_0)$ selon les équations suivantes :

$$s(b_1) = \sqrt{\frac{s^2(rés)}{SCE(x)}} \quad \text{et } s(b_0) = \sqrt{s^2(rés).\left(\frac{1}{n.p} + \frac{\bar{\bar{x}}^2}{SCE(x)}\right)} \qquad \text{(II-17)}$$

Si la valeur de zéro appartient à l'intervalle de confiance, on dit que la courbe d'étalonnage peut passer par le zéro. Dans ce cas, on peut déterminer la limite de détection et de quantification qui sont définis par :

$$\text{Limite de détection : } LD = \frac{3s(b_0)}{b_1} \qquad \text{(II-18)}$$

$$\text{Limite de quantification : } LQ = \frac{10s(b_0)}{b_1} \qquad \text{(II-19)}$$

Le test d'adéquation du modèle linéaire connu sous le nom du test de Fisher consiste à calculer les fonctions de linéarité et de non linéarité et de les comparer aux valeurs critiques inscrites dans la table de Fisher. Ces fonctions sont définies successivement par les relations suivantes :

$$F_l = \frac{s_l^2(y)}{s_e^2(y)} \quad \text{et} \quad F_{nl} = \frac{s_{nl}^2(y)}{s_e^2(y)} \qquad \text{(II-20)}$$

On définit ainsi :

$s_l^2(y)$: la variance de linéarité, elle est définit par : $s_l^2(y) = SCE_l$ (II-21)

$SCE_l(y)$ c'est la somme des carrés des écarts due à la régression linéaire :

$$SCE_l = \frac{(SPE(x, y)^2)}{SCE(x)} \qquad \text{(II-22)}$$

- $s_e^2(y)$: la variance de l'erreur expérimentale et elle est donnée par la relation :

$$s_e^2(y) = \frac{SCE_e(y)}{p.(n-1)} \qquad \text{(II-23)}$$

$SCE_e(y)$ c'est la somme des carrés des écarts due à une erreur expérimentale :

$$SCE_e(y) = \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{n} (y_{ij} - \bar{\bar{y}})^2 \quad \text{(II-24)}$$

$s_{nl}^2(y)$: la variance de non linéarité : $s_{nl}^2(y) = \frac{SCE_{nl}(y)}{p-2}$ (II-25)

$SCE_{nl}(y)$ est la somme des carrés des écarts due à une erreur du modèle :

$$SCE_{nl}(y) = SCE(y) - SCE_e(y) - SCE_l(y) \quad \text{(II-26)}$$

La règle de décision relative à ce test se fait en deux étapes :

1- Si la fonction de linéarité $F_l > F_{\alpha,1,N-p}$, on peut dire que la droite de la courbe d'étalonnage applique bien la méthode des moindres carrés, donc la régression est bonne.

2- Si la fonction de non linéarité $F_{nl} < F_{\alpha,p-2,N-p}$, on peut affirmer qu'il n'y a pas de courbure et l'erreur du modèle est non significative, donc le modèle d'étalonnage choisi est validé.

Le tableau II-8 récapitule les différents calculs statistiques nécessaires pour la vérification de la linéarité.

Tableau II- 8 : Calculs statistiques du test de linéarité.

	Valeurs calculées	Valeurs critiques
Ordonnée à l'origine	0,000697	0,0153
Pente	0,686334	0,0153
Fonction de linéarité	174850,4	7,82
Fonction de non linéarité	3,93	4,22
Limite de détection (mg L^{-1})	0,0012	0,015384
Limite de quantification (mg L^{-1})	0,0042	0,051279

D'après les résultats présentés dans le tableau II-8 la valeur calculée de la fonction de linéarité est supérieure à la valeur critique et celle de non linéarité est inférieure à celle déterminée à partir de la table de Fisher. Nous pouvons donc conclure que la régression est jugée acceptable et le modèle d'étalonnage choisie est validé. Ainsi la linéarité de la méthode de dosage du chrome par spectrophotométrie au 1,5 diphénylcarbazide est vérifiée.

II-2-2-3. La fidélité

La fidélité mesure la dispersion des mesures. Cette dispersion dépend des diverses sources de variation. La fidélité est exprimée par :

- La répétabilité.
- La reproductibilité.

a) La répétabilité

Pour réaliser ce test, nous avons préparé cinq solutions étalons de chrome de concentration 10,0 mg L^{-1} et mesuré les absorbances. Les essais sont répétés cinq fois pendant le même jour. Les différents résultats sont présentés dans le tableau II-9.

Tableau II-9 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration.

	Absorbances				
Jour 1	0,350	0,353	0,357	0,352	0,339
Jour 2	0,343	0,359	0,358	0,353	0,350
Jour 3	0,348	0,354	0,370	0,358	0,352
Jour 4	0,351	0,349	0,352	0,350	0,357

La répétabilité de la méthode est vérifiée par le calcul de la variance, l'écart type de répétabilité et le coefficient de variation de répétabilité.

✓ Variance de répétabilité : $s_r^2 = \frac{1}{n-1} . \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$ (II-27)

✓ Ecart type de répétabilité : $s_r = \sqrt{\frac{1}{n-1} . \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$ (II-28)

✓ Coefficient de variation de répétabilité : $CV_r(\%) = \frac{s_r}{\bar{x}} \times 100$ (II-29)

Les calculs statistiques nécessaires pour la vérification de la répétabilité sont présentés dans le tableau II-10.

Tableau II-10 : Calculs statistiques pour la vérification de la répétabilité.

Solution étalon (mg L^{-1})	Variance de répétabilité	Ecart type de répétabilité	CVr (%)
10,0	4,75 10^{-5}	0,0067	1,93
10,0	4,75 10^{-5}	0,0065	1,84
10,0	7,08 10^{-5}	0,0084	2,36
10,0	2,57 10^{-5}	0,0050	1,43

Tous les coefficients de variation de répétabilité sont inférieurs à 5% ; la méthode d'analyse est alors considérée répétable.

b) La reproductibilité

Pour calculer le coefficient de variation, on a effectué 20 analyses réparties sur 4 jours à raison de 5 répétitions par jour pour un même échantillon de concentration de chrome égale à 10,0 mg L^{-1}. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau II-9.

La reproductibilité de la méthode est évaluée en déterminant la variance de reproductibilité donnée par l'expression suivante : $s_R^2(x) = s_r^2(x) + s_L^2(x)$ (II-30)

On définit :

$s_r^2(x)$: la variance de répétabilité intra-niveau : $s_r^2(x) = \frac{SCE_r(x)}{N(x)-p}$ (II-31)

Avec :

$SCE_r(x)$ est la somme intra-échantillon : $SCE_r(x) = \sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{n}(x_{ij} - \bar{x}_i)^2$ (II-32)

$N(x)$ est le nombre total de mesure : $N(x) = \sum_{i=1}^{p} n_i$ (II-33)

$s_L^2(x)$: la variance de répétabilité inter-niveau : $s_L^2(x) = \frac{(p-1).\left(\frac{SCE_L(x)}{p-1} - s_r^2(x)\right)}{N'}$ (II-34)

Avec :

$SCE_L(x)$ est la somme inter-échantillon : $SCE_L = \sum_{i=1}^{p} n_i(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$ (II-35)

$\bar{\bar{x}}$ c'est la moyenne générale $\bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^{p} \frac{\bar{x}_i}{p}$: (II-36)

N′ est le nombre moyen corrigé de répétition : $N' = \sum_{i=1}^{p} n_i - \frac{\sum_{i=1}^{p} n_i^2}{\sum_{i=1}^{p} n_i}$ (II-37)

N.B : p représente le nombre de jours et **n** le nombre de répétitions par jour.

Le coefficient de variation de reproductibilité est définit par : $CV_R(\%) = \frac{s_R}{\bar{\bar{x}}} \times 100$ (II-38)

Avec s_R est l'écart type de reproductibilité.

La reproductibilité est évaluée par un coefficient de variation de reproductibilité noté CV_R qui doit être inférieur à 5 % pour que la méthode d'analyse soit reproductible. Le tableau II-11 regroupe les différents calculs statistiques utilisés pour vérifier la reproductibilité.

Tableau II-11 : Calculs statistiques pour l'évaluation de la reproductibilité.

Coefficient	Valeurs
N	20
N'	15
$\bar{\bar{x}}$	1,354
SCE_r	0,0237
SCE_l	0,0090
S_r^2	0,0015
S_l^2	0,0003
S_R^2	0,0018
S_R	0,0422
CV_R(%)	**0,871**

Ce tableau montre que la méthode de dosage du chrome par spectrophotométrie au 1,5 diphénylcarbazide est bien reproductible presque le coefficient de variation de la reproductibilité est largement inférieur à 5%.

II-3. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques analytiques qui permettent de doser le chrome (VI) dans différentes matrices, telles que la spectrophotométrie d'absorption à flamme par émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma, la voltamétrie, chromatographie et électrophorèse capillaire.

Différentes études ont montré la facilité d'utilisation de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire par 1,5-diphénylcarbazide dans différentes matrices. Nous avons pu conclure que le 1,5-diphénylcarbazide est le réactif le plus utilisé pour déterminer la teneur du chrome (VI) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire d'où le choix de cette technique. Nous avons déterminé la longueur d'onde adéquate qui était identique à celle indiquée par Rodier (1997).

Cette technique a été validée selon les critères de la spécificité, de la linéarité et de la fidélité conformément à la norme française XPT 90-210. Nous avons pu conclure que cette technique est spécifique au chrome (VI), mais aussi répétable et reproductible, avec une linéarité vérifiée. Nous avons aussi pu déduire la limite de détection (0,0012 mg L^{-1}) et la limite de quantification (0,0042 mg L^{-1}) dans un domaine de linéarité allant de 0,05 à 0,5 mg L^{-1}.

CHAPITRE III : Elimination du Cr (VI) par adsorption sur l'alumine activée

III-1. Etude de l'élimination du chrome (VI) par Adsorption sur l'Alumine Activée

III-1-1. Etude de l'établissement de l'équilibre

Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du chrome (VI) sur l'alumine activée, nous avons suivi, au cours du temps et à une température de 25°C, la variation du pourcentage d'élimination du chrome (VI). Une quantité de 1000 mg d'alumine activée a été mise en contact avec 100 mL d'une solution du chrome (VI) à une concentration initiale de 10 mg L^{-1}. Le mélange est mis sous agitation dans un bain thermostaté. Le pourcentage du chrome éliminé par adsorption est calculé à partir de l'équation suivante (III-1)

$$\%\ Cr_{éliminé} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad \text{(III-1)}$$

avec C_0 et C_e sont les concentrations du chrome (VI) avant et après équilibre, respectivement.

La courbe représentant la variation du pourcentage d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps est représentée dans la figure III-1.

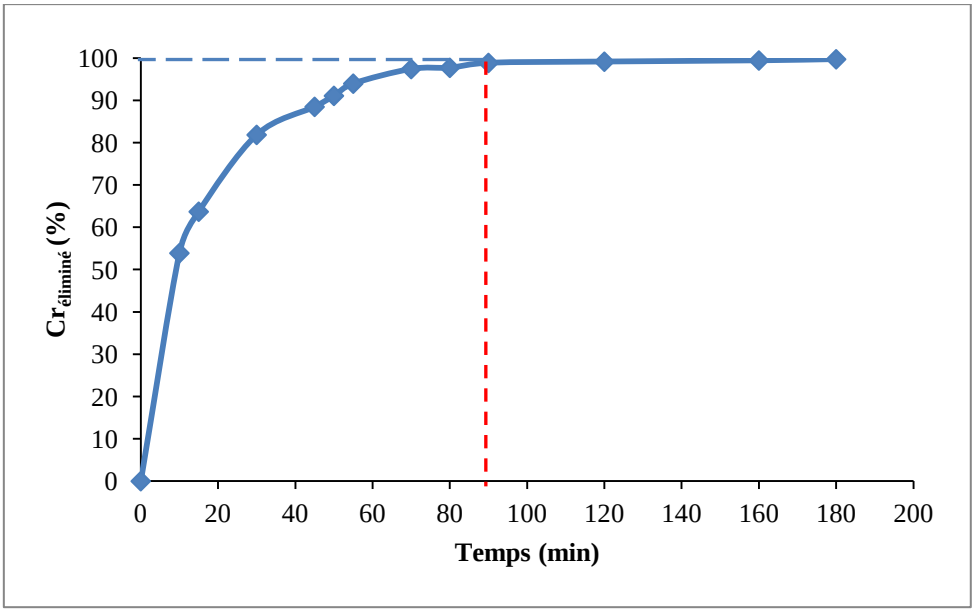


Figure III-1 : Variation du pourcentage du chrome éliminé en fonction du temps.

La variation du pourcentage de l'élimination du chrome (VI) en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur l'alumine activée est atteint au bout de quatre-vingt-dix minutes et que le taux d'élimination est presque de 99%. Ce taux d'élimination final et la durée nécessaire pour l'atteindre peuvent être considérés satisfaisants.

III-1-2. Paramètres affectant l'adsorption

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme, le pH, la concentration initiale du chrome (VI), la masse de l'adsorbant de l'alumine activée et la température.

III-1-2-1. Influence du pH

Nous avons rappelé dans le chapitre que la capacité d'adsorption de l'alumine activée dépend de nombreux facteurs et essentiellement du pH (Dabrowski, 2001). Nous avons donc trouvé judicieux d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du chrome par l'alumine activée. Nous avons considéré une concentration initiale de Cr (VI) 10 mg L^{-1} et une quantité d'adsorbant de 1000 mg pour une solution de 100 mL et ce pour un domaine de pH variant de 2–10 tout en maintenant la température constante est égale à 25 °C. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M), sous agitation. Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite et validée auparavant.

La courbe représentant la variation du pourcentage du chrome éliminé en solution en fonction du pH est donnée par la figure III-2. On remarque que le taux d'élimination augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum dans un domaine de pH 5–6 puis décline rapidement.

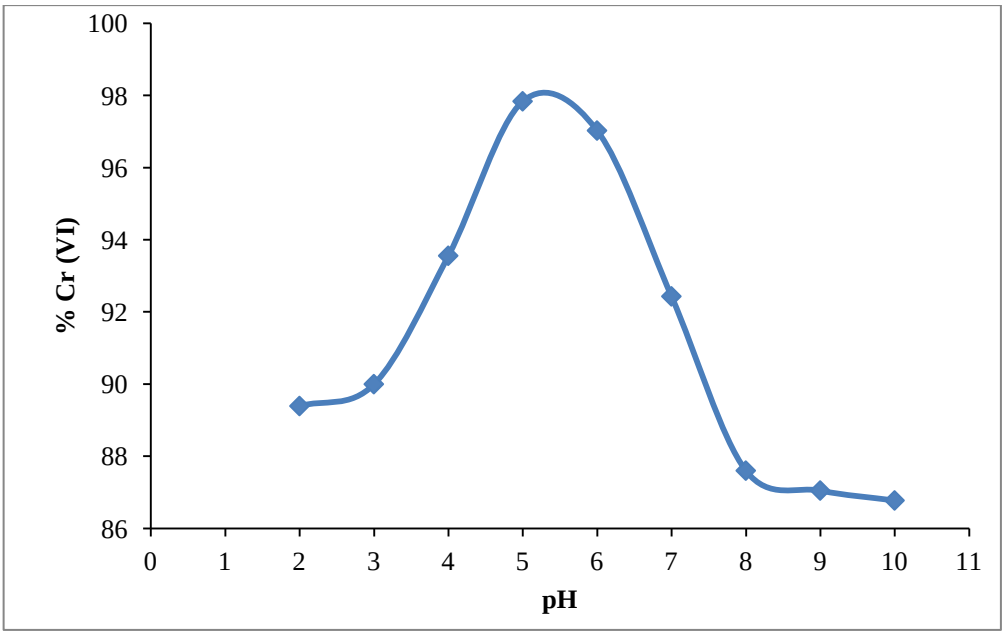


Figure III-2 : Variation du pourcentage du chrome éliminé en fonction du pH.

Dans un milieu acide, la surface de l'adsorbent est très protonée et favorise l'adsorption du Cr (VI) sous sa forme anionique prédominante $HCrO_4^-$. Comme il a été déjà mentionné, le point de charge nulle pH $_{pcz}$ de l'alumine activée correspond au domaine de pH 8,7 – 9 (Voir tableau III-1), ce qui fait que la charge à la surface de l'alumine activée est positive pour pH < pH_{pzc}. Lorsque le pH augmente et malgré la surface de l'alumine activée soit négative on constate que l'adsorption de la forme prédominante CrO_4^{2-} reste importante (87%). Ceci laisse penser que cette adsorption ne peut se faire par forces électrostatiques (physiosorption) mais plutôt par des forces « chimiques » suite à un échange d'électron entre l'alumine activée et l'ion CrO_4^{2-}. L'hypothèse d'un mécanisme de chimisorption est par conséquent plausible et reste à confirmer par d'autres études.

III-1-2-2. Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant

Afin d'optimiser la masse d'alumine activée pour l'élimination du Cr (VI), l'étude a été effectuée avec différentes concentrations initiales variant de 0,5 mg L^{-1} jusqu'à 200 mg L^{-1} avec la masse d'alumine activée correspondante constante de 10 g, dans un domaine de pH 5–6, durant 90 minutes et pour un volume de 100 mL. Les courbes représentant la variation du pourcentage d'élimination du chrome dans la solution en fonction de la masse de l'alumine activée utilisée sont représentées par la Figure III-3.

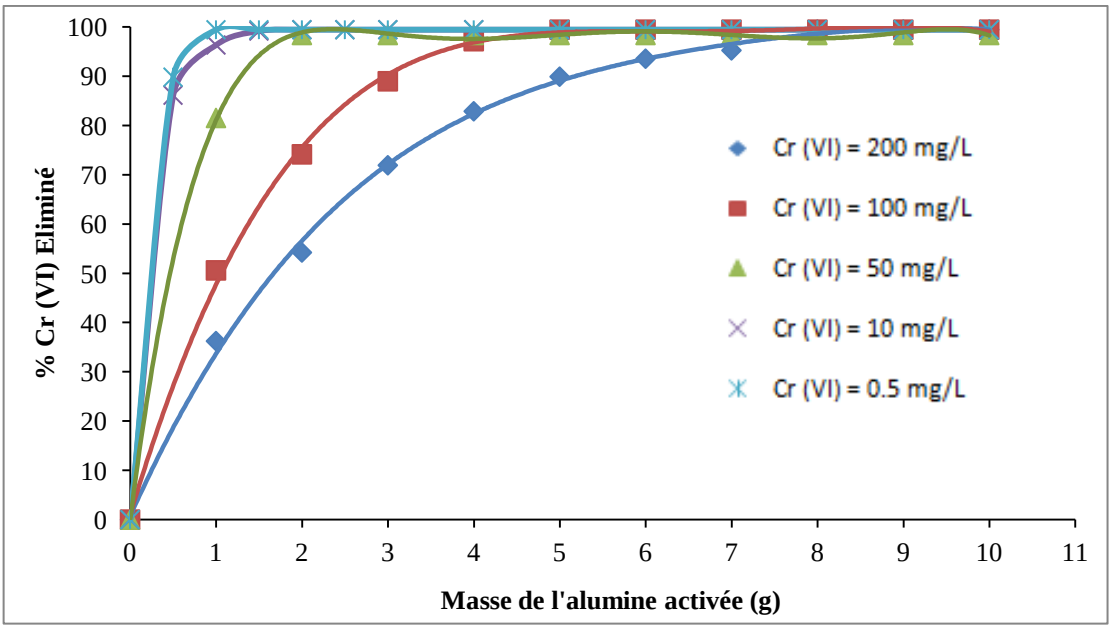


Figure III-3 : Variation du pourcentage d'élimination du Cr (VI) en fonction de la masse de l'alumine activée.

D'après la figure III-3, nous constatons que pour des faibles concentrations du chrome VI (0,5 mg L^{-1} et 10 mg L^{-1}), 1 g d'alumine activée s'est avéré suffisant pour éliminer la totalité du

chrome VI présent dans la solution. Cependant pour des concentrations élevées (50 mg L^{-1} jusqu'à 200 mg L^{-1}) la masse de l'alumine activée doit être beaucoup plus importante (presque 8 à 10 g).

III-1-2-3.Etude de l'effet et des interactions des paramètres par plan d'expérience

L'étude préliminaire précédemment présentée montre que le taux d'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée dépend de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il donc utile d'effectuer un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influant lors d'élimination du chrome (VI).

a) Plan factoriel complet

Afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption, un facteur de conception complète de la n^k type a été utilisé, où n = nombre de niveaux et k = nombre de facteurs en cours de vérification (ici n = 2 et k = 4). Ainsi, le nombre total d'expériences nécessaires à cette étude est de 2^4. Si Y est la variable de réponse, alors l'équation de régression à quatre paramètres et leur interaction est donnée par Akhnazarova et Katarov (1982) :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4. \quad \text{(III-2)}$$

avec b_0, b_1, b_2, b_3 et b_4 sont les coefficients linéaires,, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24} et b_{34} sont les termes d'interaction de deuxième ordre. X_1, X_2, X_3 et X_4 sont, respectivement, les facteurs de dimension codée des paramètres suivants étudiés : la dose d'alumine adsorbant, pH, concentration initiale du chrome (VI) et la température. Dans le tableau III-1, les niveaux faibles et élevés sont mentionnés pour les paramètres étudiés.

Tableau III-1 : Le plan factorielle 2^4 d'adsorption du chrome (VI) sur l'alumine activée.

Variables	***Symbole***	***Domaine et Niveau***	
		-1	**+1**
Masse AA *(M, g)*	X_1	0,5	2
Concentration initiale du chrome (C_1, mg L^{-1})	X_2	0,5	50
pH (*pH*)	X_3	5	10
Température (θ, ◦C)	X_4	10	40

Selon le plan factoriel pour l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur alumine activée, il en faut seize expériences (2^4) la matrice conformément à du tableau III-2. La dernière colonne correspond aux résultats obtenus.

Tableau III-2 : Matrice du plan expérimental.

Expériences	M(g)	X_1	C(mg L^{-1})	X_2	pH	X_3	θ (°C)	X_4	Y_{Cr}(%)
1	0,5	-1	0,5	-1	5	-1	10	-1	*96,0*
2	2	1	0,5	-1	5	-1	10	-1	*98,5*
3	0,5	-1	50	1	5	-1	10	-1	*68,4*
4	2	1	50	1	5	-1	10	-1	*98,3*
5	0,5	-1	0,5	-1	10	1	10	-1	*24,2*
6	2	1	0,5	-1	10	1	10	-1	*98,2*
7	0,5	-1	50	1	10	1	10	-1	*41,7*
8	2	1	50	1	10	1	10	-1	*53,6*
9	0,5	-1	0,5	-1	5	-1	40	1	*89,9*
10	2	1	0,5	-1	5	-1	40	1	*95,7*
11	0,5	-1	50	1	5	-1	40	1	*63,5*
12	2	1	50	1	5	-1	40	1	*94,2*
13	0,5	-1	0,5	-1	10	1	40	1	*13,5*
14	2	1	0,5	-1	10	1	40	1	*68,1*
15	0,5	-1	50	1	10	1	40	1	*28,1*
16	2	1	50	1	10	1	40	1	*37,4*

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients b_i et b_{ij} du modèle et les erreurs et les valeurs du test Student noté T (effets standardisés) sont présentés dans le tableau III- 3.

Tableau III- 3 : Paramètres statistiques résultat du modèle.

Terme	Effet	Coefficient	Erreur	T	P
Constante		66,83	4,583	14,58	0,000
Masse AA	27,34	13,67	4,583	2,98	0,031
Concentration Cr(VI)	-12,36	-6,18	4,583	-1,35	0,235
pH	-42,46	-21,23	4,583	-4,63	0,006
Température	-11,06	-5,53	4,583	-1,21	0,281

Masse AA - Concentration Cr(VI)	-6,89	-3,44	4,583	-0,75	0,486
Masse AA -pH	10,11	5,06	4,583	1,10	0,320
Masse AA -Température	-2,24	-1,12	4,583	-0,24	0,817
Concentration Cr(VI)-pH	1,56	0,78	4,583	0,17	0,871
Concentration Cr(VI)-Température	1,36	0,68	4,583	0,15	0,888
pH -Température	-6,59	-3,29	4,583	-0,72	0,505

En substituent les coefficients de l'équation III-2 avec les valeurs du tableau III-3 ce qui nous permet d'obtenir une équation modèle reliant les niveaux des paramètres avec le pourcentage d'élimination du chrome (VI) :

$$Y_{cr} = 66{,}83 + 13{,}67\,X_1 - 6{,}18\,X_2 - 21{,}23\,X_3 - 5{,}53\,X_4 - 3{,}44\,X_1X_2 + 5{,}06\,X_1X_3 - 1{,}12\,X_1X_4 + 0{,}78\,X_2X_3 + 0{,}68\,X_2X_4 - 3{,}29\,X_3X_4. \quad \text{(III-3)}$$

b) Test de Student's

Le test de Student noté T a été effectué afin de déterminer si les effets principaux et d'interaction étaient significativement différents de zéro. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et l'interaction de facteurs sont illustrés dans (Figure III-5 et Figure III-6). Avec un niveau de confiance de 95% et seize degrés de liberté, la valeur de t est égale à 2,571. Pour indiquer le niveau minimum, une ligne verticale est tracée dans le diagramme de Pareto. Les barres des effets de B, D, AC, AB, CD, AD, BC et BD sont restés à l'intérieur de la ligne de référence dans le diagramme de Pareto, montrant que ces termes sont insignifiants à la prédiction de l'efficacité de l'élimination du Cr (VI).

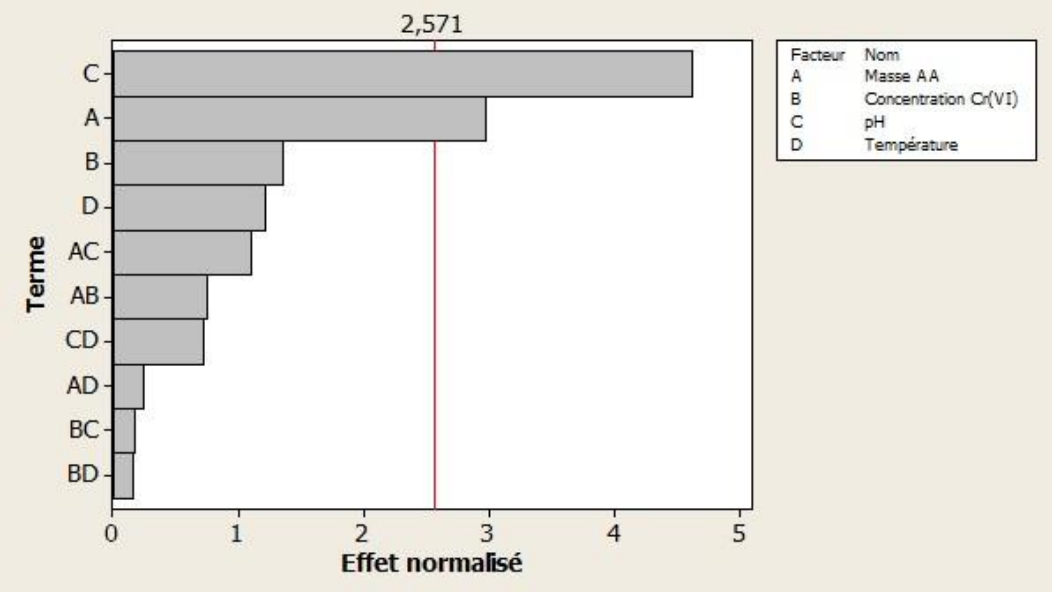


Figure III – 4 : Effet Pareto.

La figure III- 6 montre que le pH de la solution a l'effet le plus important. Ceci peut s'expliquer par la forme prédominante des ions chromates $HCrO_4^-$ dans la solution dans un domaine de pH allant de 2 à 6,5. La masse de l'alumine activée a aussi un effet important sur l'élimination du chrome (VI) puisque plus la quantité d'alumine activée est présente plus l'efficacité de l'élimination du chrome (VI) dans la solution est important.

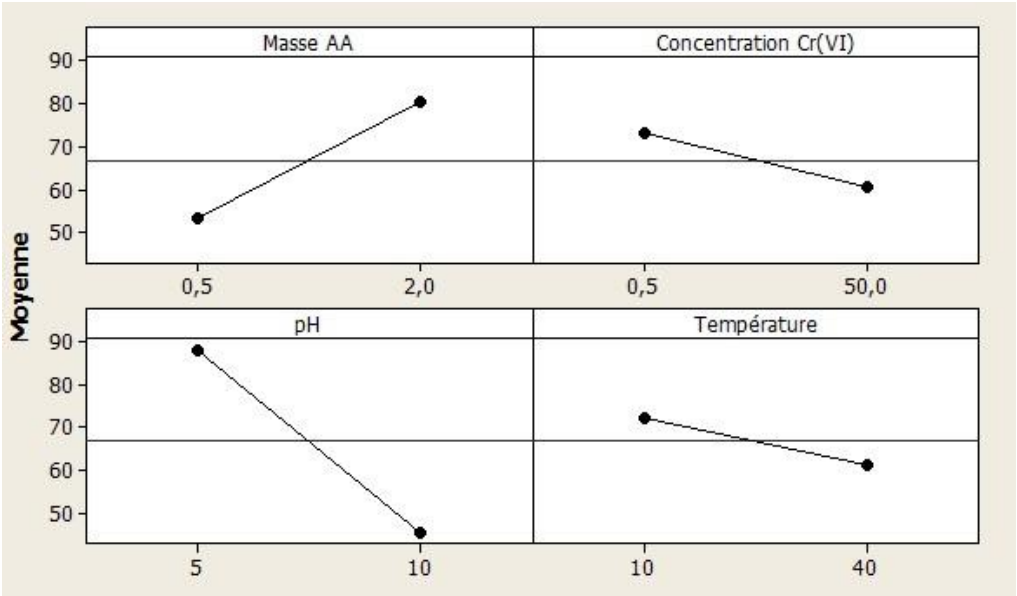


Figure III - 5 : Effet des paramètres.

La figure III-6 illustre l'effet de chaque paramètre et son interaction avec les autres paramètres. Les lignes rouges et noires caractérisent un niveau de chaque paramètre, leur

disposition montre l'effet de chaque paramètre et son interaction. Concernant la masse d'alumine activée on remarque que la quantité de 2 grammes est plus efficace que 0,5 grammes, pour toutes les interactions. Par contre pour la concentration initiale du chrome (VI) on remarque que plus la concentration est faible plus l'élimination du chrome (VI) est efficace. Et finalement pour le pH, comme il a été déjà indique plus le pH est faible (acide) plus l'élimination du chrome (VI) est meilleure.

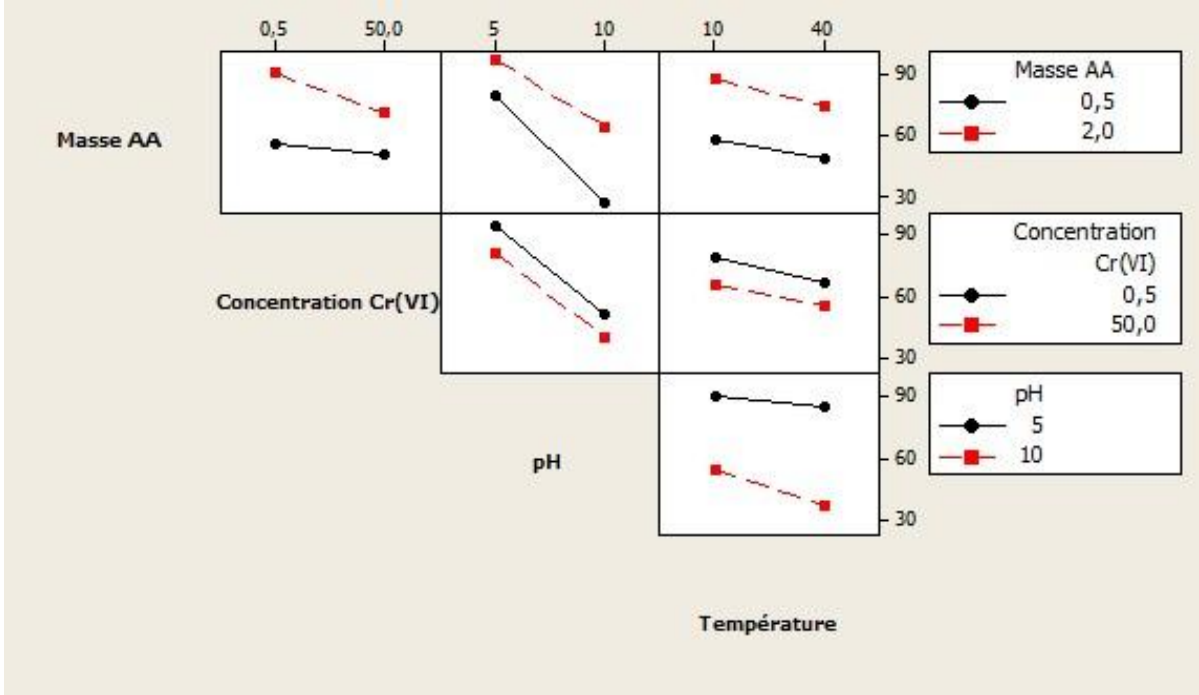


Figure III - 6 : Diagramme des interactions.

III-1-3. Etude des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes a été effectuée pour essayer de comprendre le phénomène d'adsorption du chrome sur l'alumine activée. Ces isothermes ont été établies à différentes températures maintenues constantes fixées par un bain thermostaté agitant (Figure III-7). Dans ce bain, à température et agitation réglables, on dépose des erlenmayers contenant 100 mL de solution de chrome de concentration 200 mg L^{-1}, auxquels on ajoute différentes quantités d'alumine activée. Le mélange est maintenu sous agitation de telle façon que les grains d'alumine se répartissent uniformément dans toute la solution. La concentration du chrome en solution est suivi en fonction du temps, pour les températures 10, 25 et 40°C.



Figure III-7 : Bain thermostaté agitant (Grant).

Pour les trois températures étudiées, la concentration à l'équilibre a été mesurée et la quantité du chrome adsorbé sur l'alumine activée a été calculée selon la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e).\frac{V}{m} \qquad \text{(III-4)}$$

avec : q_e : quantité du chrome adsorbé sur d'alumine activée à l'équilibre (mg g^{-1}),

C_o : concentration initiale du chrome en solution (mg L^{-1}),

C_e : concentration du chrome en solution à l'équilibre (mg L^{-1}),

m : masse de l'alumine activée (g),

V : volume de la solution (L).

Les résultats expérimentaux obtenus, pour les trois températures étudiées fournissent les isothermes données dans la figure III-8.

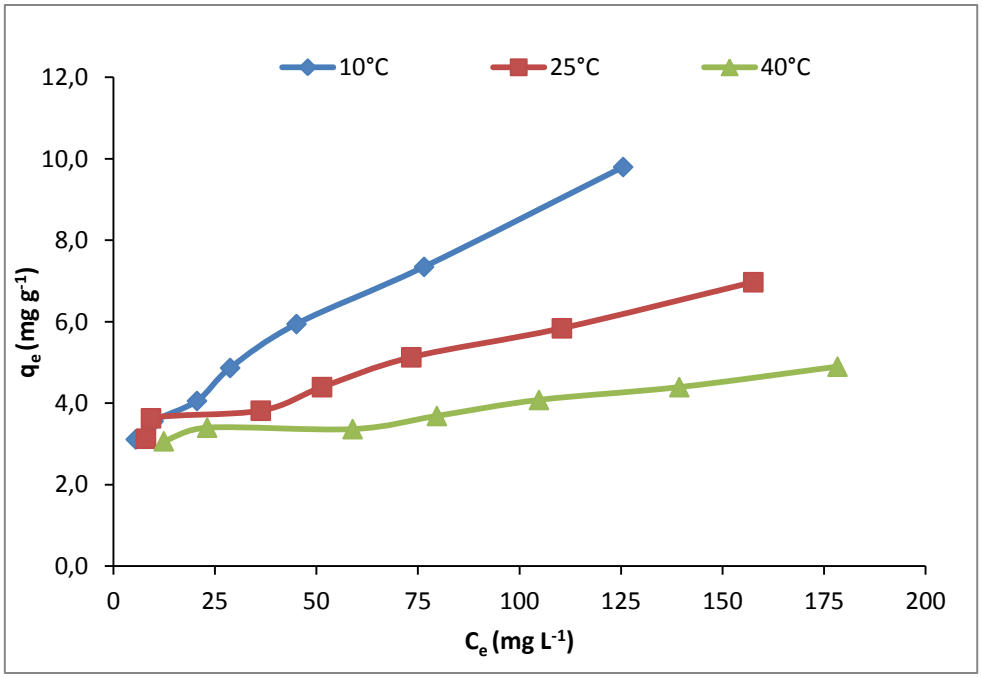


Figure III-8 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée.

III-1-3-1. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant, a été appliqué pour mesurer la capacité d'adsorption selon la relation suivante :

$$q_e = K.C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(III- 5)}$$

K et n sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption. La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite sous forme logarithmique selon la relation suivante : $\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$ (III- 6)

Les résultats expérimentaux obtenus, pour les trois températures étudiées fournissent les isothermes données dans la figure III-9.

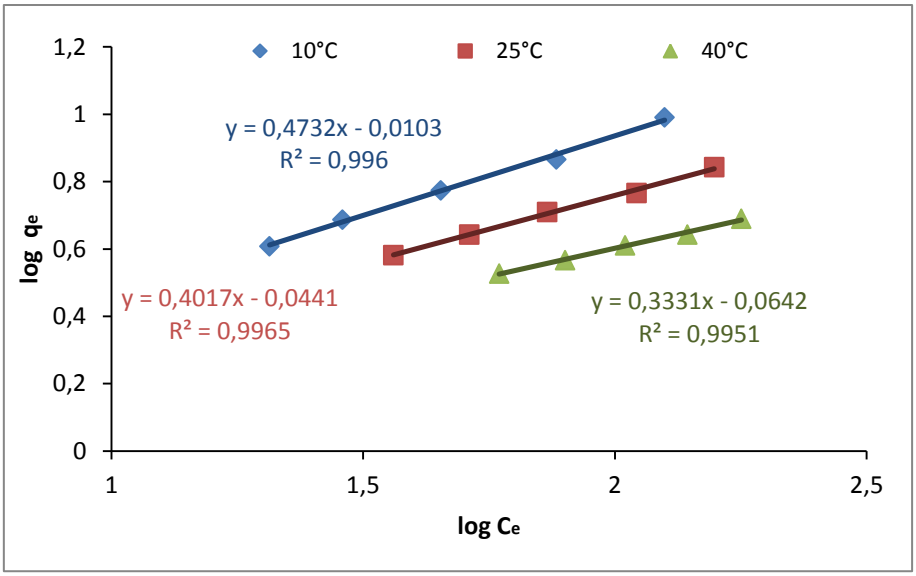


Figure III- 9: Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Freundlich.

D'après la figure III-9, les trois courbes illustrant les isothermes à 10, 25 et 40°C montrent 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 III-5, pour les trois températures. Ces constantes montrent leur influence à la température, par le fait que lorsque la température augmente, les valeurs de $\frac{1}{n}$ diminuent ce qui implique une diminution de l'intensité d'adsorption. Nous remarquons aussi que les valeurs de $\frac{1}{n}$ sont inférieur à l'unité ce qui indique une adsorption favorable.

III-1-3-2. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, permet de déterminer si une monocouche est adsorbée et s'il n'y a pas eu d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir est valable pour seulement une monocouche adsorbée avec un nombre bien défini de sites d'adsorption uniformes et identiques énergétiquement selon la relation suivante : $q_e = \frac{q_m.b.C_e}{(1+b.C_e)}$ (III- 7)

q_e : quantité de substance adsorbée sur 1 g d'alumine activée (mg g^{-1}),

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg g^{-1}),

C_e : concentration du chrome (VI) en solution à l'équilibre (mg L^{-1}),

b : constante d'énergie d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être écrite aussi sous cette forme : $$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e . q_m . b} \quad \text{(III- 8)}$$

En représentant les résultats expérimentaux, pour les trois températures étudiées, selon l'équation de Langmuir on obtient les isothermes de la figure III-10.

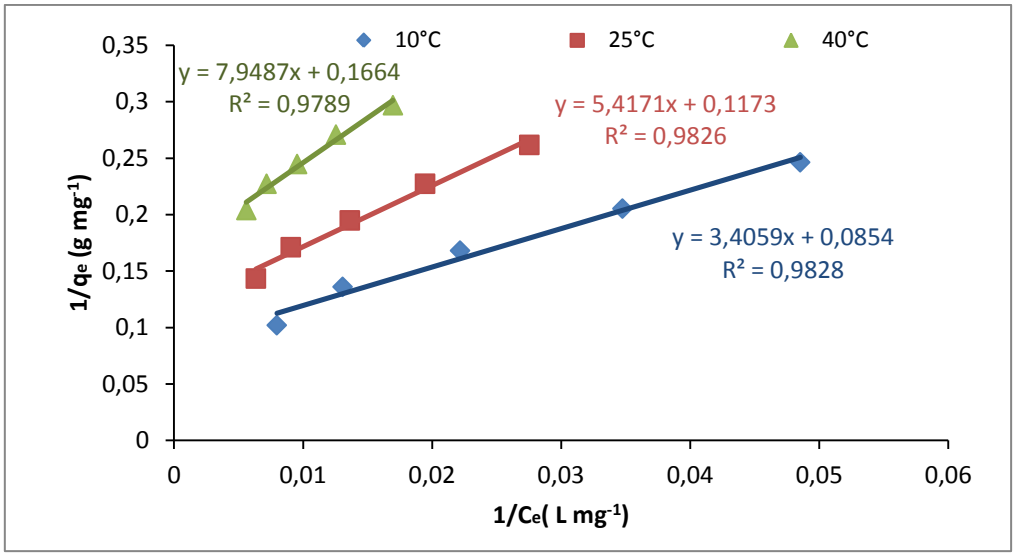


Figure III- 10 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Langmuir.

D'après ces résultats on peut déduire que :

- L'augmentation de la température s'accompagne par une diminution de la valeur de q_m, ce qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption maximale.
- La constante b est une mesure de l'énergie d'adsorption, montre que le procédé est exothermique ce qui est en corrélation avec l'étude bibliographique (voir chapitre I paragraphe sur les généralités de l'alumine). Les valeurs exactes de l'enthalpie seront déterminées lors de l'étude thermodynamique qui suivra.

Afin de prévoir l'efficacité de ce procédé d'adsorption, un paramètre d'équilibre sans dimension noté r peut être déterminé par l'équation suivante : $$r = \frac{1}{(1 + b . C_0)} \quad \text{(III- 9)}$$

avec C_o : concentration initiale de chrome (mg L^{-1}),

b : constante reliée à l'énergie d'adsorption (du modèle Langmuir).

Une valeur de r inférieure à l'unité représente une adsorption favorable et une valeur supérieure à l'unité représente une adsorption non favorable. Pour une concentration initiale de 200 mg L^{-1}, on trouve des valeurs de r de 0,166, 0,187 et 0,192 respectivement pour les températures 10, 25 et 40°C. Ces valeurs estimées de r qui sont inférieures à l'unité, montrent bien une adsorption favorable du chrome sur l'alumine activée.

III-1-3-3. Isotherme de Dubinin-Redushkevich

L'isotherme Dubinin–Redushkevich (D–R) est appliquée afin de déterminer la nature du méchanisme de l'adsorption basé sur la théorie du potentiel en supposant que la surface de l'adsorbant est hétérogène. L'équation de Dubinin–Redushkevich (D-R) est exprimée comme suit (Kozlowski et al., 2002 ; Roundhill et al., 2002) :

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \qquad \text{(III-10)}$$

La forme linaire de l'isotherme of (D–R) est la suivante:

$$\mathrm{Ln}\, q_e = \mathrm{Ln}\, q_s - B\varepsilon^2 \qquad \text{(III-11)}$$

avec q_s (mol g^{-1}) est la capacité monocouche théorique de saturation de l'adsorbant et ε est le potentiel de Polanyi est donnée comme suit:

$$\varepsilon = RT\,\mathrm{Ln}\left(1+\frac{1}{C_e}\right) \qquad \text{(III-12)}$$

Etant R est la constante des gaz (8,314 J mol^{-1} K^{-1})) et T est la température absolue (K). Les constantes isotherme de q_s et B (tableau 1) sont obtenus à partir de l'ordonnée et la pente de la courbe de $Ln\ q_e$ en fonction de ε^2, respectivement (Figure III-11). La constante B (mol^2 kJ^{-2}) donne l'énergie libre moyenne, E (kJ mol^{-1}) de l'adsorption par molécule de l'adsorbat quand il est transféré à la surface du solide de l'infini dans la solution et peut être calculé en utilisant la relation suivante (Kozlowski et al., 2002 ; Roundhill et al., 2002).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \qquad \text{(III-13)}$$

L'ampleur de E est utile pour estimer le type de processus d'adsorption. Les valeurs trouvées pour les trois températures étudiée se situent entre 50 et 112 kJ mol^{-1}, qui est plus grand que la gamme d'énergie des réactions d'adsorption (16 kJ mol^{-1}), sachant que les valeurs d'énergie variant de 1-7 kJ mol^{-1} indique la physisorption et les valeurs d'énergie variant de 8-15 kJ mol^{-1} indique l'échange d'ion (Li et al., 2004). Ainsi, le type d'adsorption du Cr (VI)

sur l'alumine activée a été défini comme l'adsorption chimique (chimisorption). Ce qui confirme le résultat du paragraphe III-1 suite à l'étude de l'influence du pH.

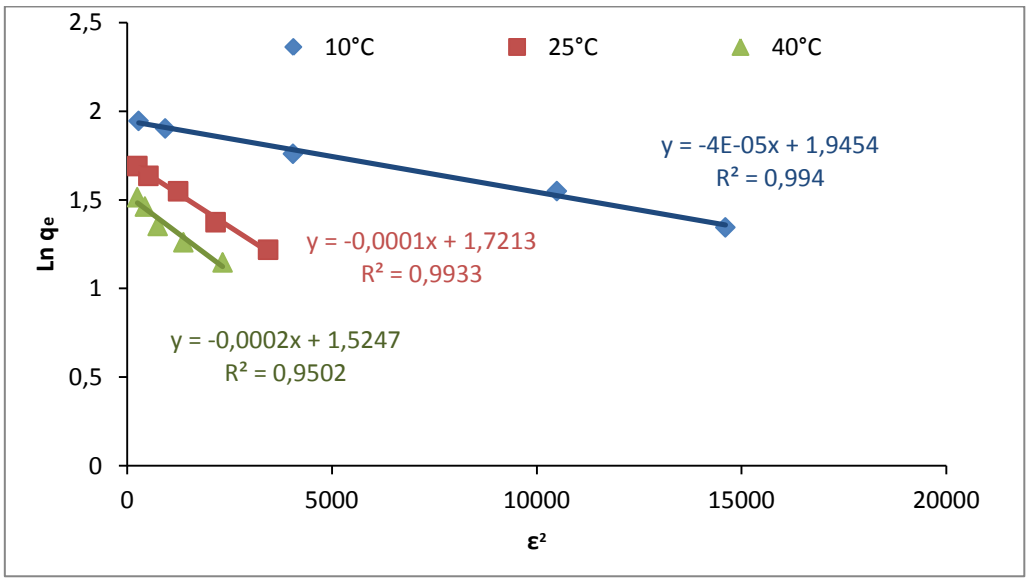


Figure III-11 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Dubinin–Redushkevich.

III-1-3-4. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. L'isotherme Temkin a été utilisée sous la forme suivante (Kozlowski et al., 2002 ; Roundhill et al., 2002)

$$q_e = \frac{RT}{b} \; Ln\,(AC_e) \qquad \text{(III-14)}$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est la suivante:

$$q_e = B_1 \; Ln\,A + B_1\,Ln\,C_e \qquad \text{(III-15)}$$

Avec $B_1 = \frac{RT}{b}$, T est la température (K), R est la constante des gaz (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), A est lié à l'équilibre constant (L mg^{-1}) et B_1 est lié à la chaleur d'adsorption. La courbe de q_e versus $Ln\ C_e$ (Figure III-12) permet la détermination des constantes isotherme de B_1 et A partir de la pente et l'interception, respectivement.

Temkin et Pyzhev ont considéré que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminuerait de façon linéaire avec la couverture en raison des interactions adsorbé /

adsorbant (Chen et al., 1998). L'isotherme Temkin constante dans le tableau 1 montre que la chaleur d'adsorption (B_1) diminue avec l'augmentation de la température, indiquant que l'adsorption est exothermique.

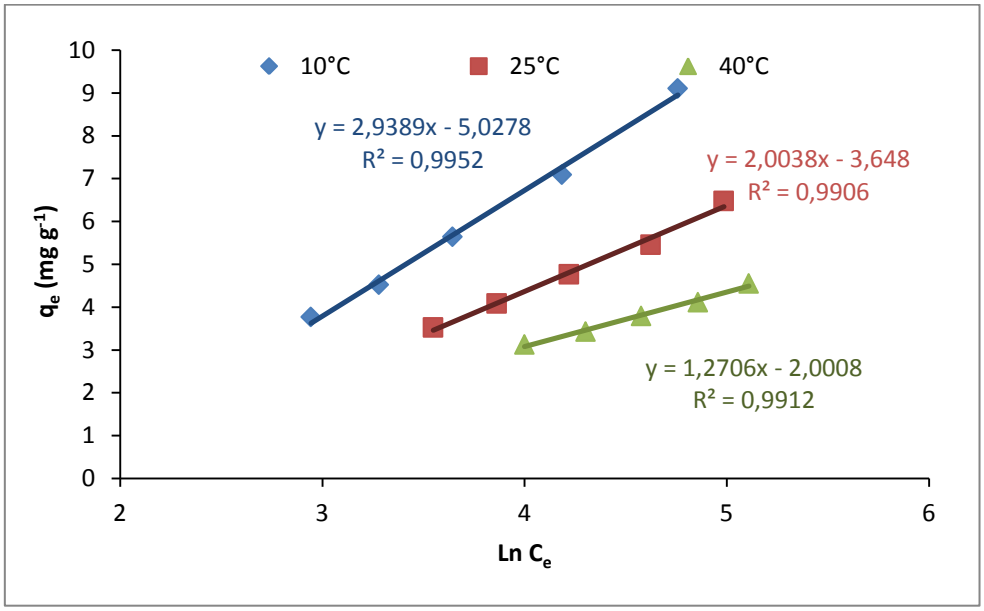


Figure III-12 : Isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée selon le modèle de Temkin

Les valeurs des paramètres du Freundlich, Langmuir, Dubinin–Redushkevich et Temkin sont récapitulés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Les constantes des isothermes d'adsorption du chrome sur l'alumine activée.

Température °C	Freundlich			Langmuir			Dubinin-Redushkevich				Temkin		
	K	n	R^2	q_m (mg g^{-1})	$b10^3$ (L mg^{-1})	R^2	q_s (mol g^{-1})	$B10^5$ (mol^2 kJ^{-2})	E (kJ mol^{-1})	R^2	B_1	A (L mg^{-1})	R^2
10	0,989	2,110	0,996	11,709	25,07	0,983	6,996	4	111,8	0,994	2,939	0,180	0,995
25	0,956	2,489	0,996	8,525	21,65	0,982	5,591	10	70,7	0,993	2,004	0,161	0,991
40	0,939	3,002	0,995	5,948	20,93	0,978	4,593	20	50	0,950	1,270	0,207	0,991

III-1-4. Etude cinétique d'adsorption du chrome (VI)

La cinétique de chrome (VI) adsorption sur l'alumine activée ont été analysées selon les modèles de Lagergren de premier ordre (Lagergren, 1898), de second ordre (Ho, 2000) et le modèle d'Elovich (Chien et al, 1980). La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du chrome (VI) (Demirbasa et al., 2004).

III-1-4-1. Modèle de Lagergren de premier ordre

Lagergren a montré que le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation du premier ordre (Ho et McKay, 1998 ; Ho et McKay, 1999). La forme non-linéaire de l'équation du premier ordre est donnée par l'équation suivante: $\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$ (III-16)

où, q_e et q sont les quantités du Cr (VI) adsorbé (mg g^{-1}) au moment de l'équilibre et à tout instant du temps, t, respectivement. Et k_1 (L min^{-1}) est la constante de vitesse du premier ordre de l'opération d'adsorption. La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale de $q = 0$ à $t = 0$, devient une équation linéaire donnée par l'équation (III-17) :

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1.t}{2{,}303} \quad \text{(III-17)}$$

Pour chaque température, la courbe de $log\ (q_e - q)$ en fonction du temps t (Figure III-13) est une droite indiquant que la cinétique d'adsorption est de premier ordre, à partir de laquelle la constante k_1, est estimée. Les constantes de premier ordre sont regroupées dans le tableau III-4.

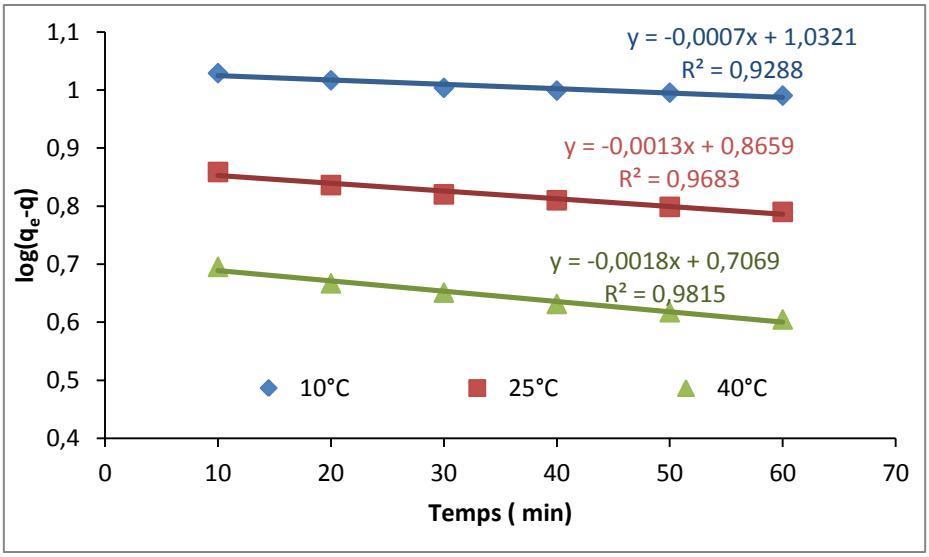


Figure III-13 : Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du chrome sur l'alumine activée à différentes températures.

III-1-4-2. Modèle Lagergren de second ordre

Comme le modèle cinétique de premier ordre ne donne que k_1, l'expression du second ordre a été utilisée pour décrire la cinétique des processus d'adsorption, l'équation est donnée par la relation suivante : $\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$ (III-18)

avec, k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) étant la constante de vitesse de la réaction du 2ème ordre. A partir des conditions aux limites, $t = 0$ et $q = 0$, la forme intégrée de l'équation devient l'équation :

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad \text{(III-19)}$$

L'équation précédente peut être écrite sous la forme linéaire, comme suit selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(III-20)}$$

Dans de telles circonstances, les courbes de t/q en fonction de t (Figure III-14) doivent donner une relation linéaire, qui permet le calcul de q_e à partir de la pente et k_2 à l'ordonnée à l'origine. Les constantes de second ordre ont été regroupées dans le tableau III-4. Ainsi l'avantage d'utiliser ce modèle réside au fait qu'il n'y a pas besoin de connaître la capacité d'équilibre à partir des expériences, puisqu' il peut être déterminé à partir du modèle

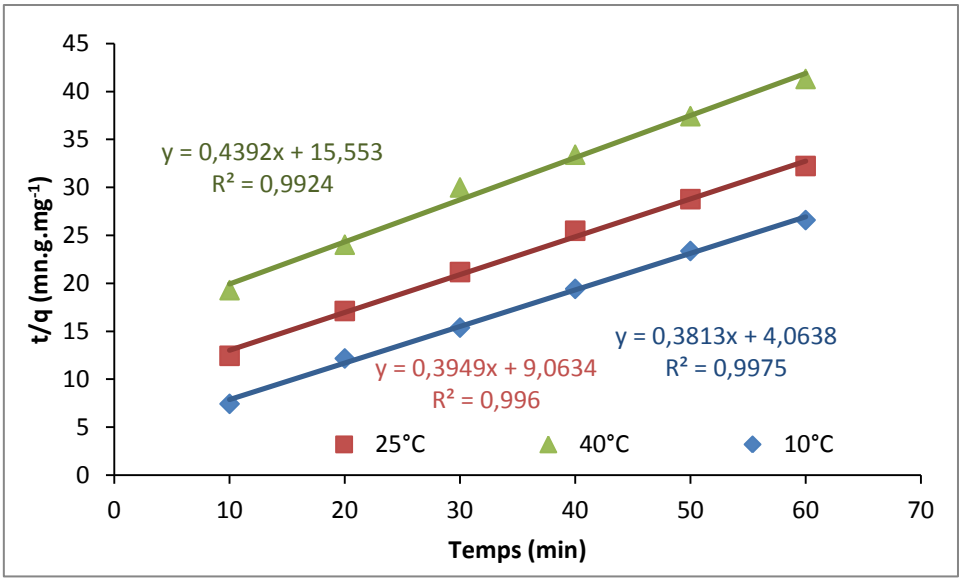


Figure III-14 : Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du chrome sur l'alumine activée à différentes températures.

Ces résultats montrent que la réaction d'adsorption est mieux décrite par l'équation du second ordre à 10, 25 et 40°C puisque le coefficient de corrélation est le plus proche de l'unité. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Sharma et Forster (1993 ; 1998 ; 1996) qui ont travaillé sur d'autres adsorbants comme la tourbe, le terreau de feuilles et le charbon actif granulé.

III-1-4-3. Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon l'équation suivante dite équation d'Elovich (Chien et al, 1980), qui est donnée par : $\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t)$ (III-21)

avec α (mg g^{-1} min^{-1}) est le taux initial d'adsorption et β (g mg^{-1}) est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption. Afin de simplifier l'équation d'Elovich (III-21), Chien et Clayton (1980) ont appliqué les conditions aux limites (q_t = 0 à t = 0) et (q_t = q_t à t = t), ce qui a donné l'équation suivante : $q_t = \frac{1}{\beta} \mathrm{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \mathrm{Ln}(t)$ (III-22)

L'équation d'Elovich (III-22) a été utilisée pour corréler nos données expérimentales en traçant les courbes q_t = f (Ln t)comme le montre la Figure III-15. Les constantes α, β et R^2 sont regroupées dans le tableau III-4. La quasi parfaite linéarité entre et Ln t indique que le

modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type de réaction chimique d'adsorption, puisque les valeurs de R^2 sont très proches de l'unité (toutes supérieures à 0,99).

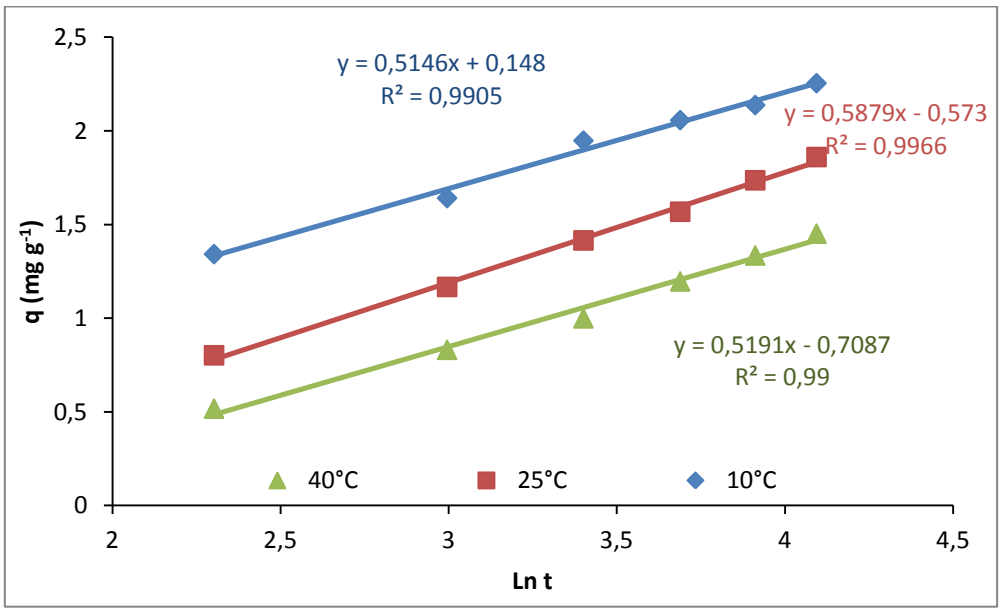


Figure III - 15 : Courbes illustrant le modèle cinétique d'Elovich pour l'adsorption du chrome sur l'alumine activée à différent températures.

Tableau III-4 : Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren et d'Elovich.

Température °C	Premier ordre			Second ordre			Elovich		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	β (g mg^{-1})	α (mg g^{-1} min^{-1})	R^2
10	1,612	2,807	0,928	0,591	2,622	0,998	1,945	0,951	0,994
25	2,993	2,377	0,968	1,413	2,532	0,996	1,807	0,324	0,993
40	4,145	2,027	0,981	3,000	2,277	0,993	1,760	0,153	0,989

Les modèles cinétiques de Lagergren de premier ordre, de second ordre et le modèle d'Elovich ont été appliqués aux données expérimentales d'adsorption du chrome (VI) sur de l'alumine activée. Les résultats montrent que le processus de la réaction d'adsorption est une chimisorption selon le modèle d'Elovich et que la réaction est du second ordre pour les trois températures 10, 25 et 40°C. Plusieurs travaux de recherche ont été effectués dont ceux de tels que Hamadi et al., (2001), Sharma et Bhattacharyya (2004) et Demiral et al., (2008) qui ont également trouvé que la cinétique de l'adsorption du chrome (VI) sur une poudre de feuilles, sur du carbone activé granulaire et sur le charbon actif provenant de la bagasse d'olive est de second ordre.

III-1-5. Etude thermodynamique d'adsorption du chrome (VI)

Les paramètres thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été calculés (Oguz, 2005 ; Romero-Gonzalez et al., 2005) en utilisant les équations suivantes (III-23,24, 25 et 26).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \qquad \text{(III-23)}$$

$$\Delta G° = -RT \ln K_c \qquad \text{(III-24)}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad \text{(III-25)}$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad \text{(III-26)}$$

Avec K_c est la constante d'équilibre, C_a est la concentration en phase adsorbant à l'équilibre (mg L^{-1}) et C_e est la concentration d'équilibre en solution (mg L^{-1}). ΔH° et ΔS° ont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $Ln\ K_c$ en fonction de $1/T$ (Figure III-16).

Le tableau III-5 montre les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI) sur l'alumine activée. Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. La diminution des ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à basse température. La valeur négative de ΔS° indique qu'il y a une diminution désordre dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur négative de ΔH° indique que l'adsorption est exothermique. Les valeurs de l'enthalpie de libre ΔG° sont négatives, ce qui indique la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption. Des

résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption du Cr (VI) sur Thuja oriantlis (Oguz, 2005) et sur l'agave lechuguilla « biomasse » (Romero-Gonzalez et al., 2005).

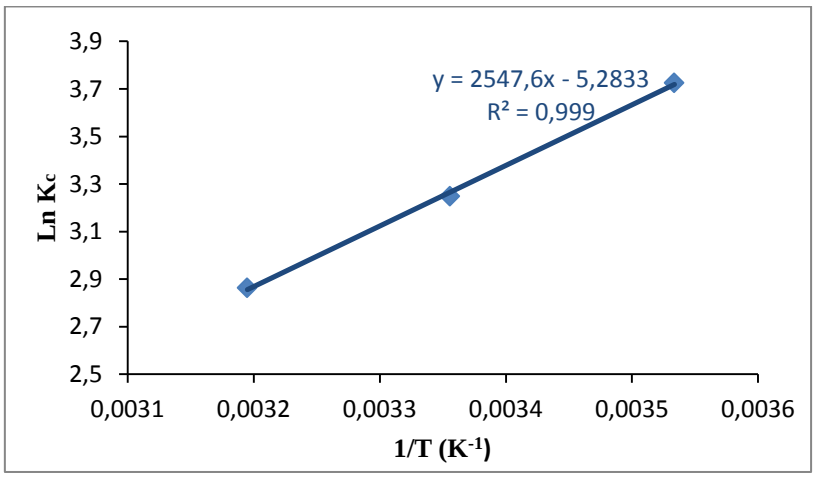


Figure III- 16 : Détermination des paramètres thermodynamiques.

On présente dans le tableau III-7 les paramètres thermodynamiques sur l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée.

Tableau III-5 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr (VI) sur l'alumine activée.

ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (kJ mol^{-1} K^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	θ (°C)
–21,18	–0,044	–8,75	10
		–8,09	25
		–7,43	40

Ces résultats sont en bon accord avec la bibliographie et confirment les hypothèses portées par le modèle de Langmuir et celui de Temkin que la réaction d'adsorption est exothermique.

III-2. Conclusion

L'adsorption du chrome sur l'alumine activée a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphnénylcarbazide.

L'adsorption du chrome sur l'alumine activée est gouvernée par la charge à sa surface et par l'espèce chromique prédominante en solution. Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérimentation factorielle a été réalisée afin de montrer

l'influence de chaque paramètre indépendamment et de leurs dépendances. Ces facteurs retenus sont les suivants : pH, quantité de l'adsorbant, concentration du métal initial et la température. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement du pH et de la quantité d'alumine mise en contact. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans le domaine 5-6. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 1 g d'alumine activée. Dans ces conditions, on atteint les 96 % d'élimination du chrome pour des concentrations initiales en chrome de 10 mg L^{-1}.

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été effectuée aux températures 10, 25 et 40°C. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich et Temkin. Les valeurs d'énergie d'adsorption E (du modèle D-R) sont normalement indicatrices du type d'adsorption : si une réaction d'adsorption est une physiosorption, les valeurs E de se sont inférieures à 7 kJ mol^{-1}. Puisque les valeurs trouvées se situent entre 50 et 112 kJ mol^{-1}, on a pu en déduire que l'adsorption du chrome (VI) sur l'alumine activée est une réaction de chimisorption. Selon les valeurs de B_1 (constante de Temkin), on a pu déduire que la réaction d'adsorption est exothermique.

On a aussi remarqué que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du Cr (VI) que le modèle de Langmuir. Les valeurs des coefficients de corrélation, pour les trois températures étudiées, sont proches de l'unité, et la forme de la courbe $q_e = f(C_e)$ ne montre pas un palier stable vers les fortes concentrations. Ceci permet de déduire que l'adsorption s'effectue en multicouche, ce qui constitue un atout de cette alumine activée. Il est à noter que pour avoir une adsorption en multicouche, les adsorbants sont modifiés chimiquement ou physiquement afin d'augmenter leurs capacités d'adsorber.

L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur l'alumine activée a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué trois modèles cinétiques, un modèle du 1^{er}, un modèle du $2^{ème}$ ordre et le modèle d'Elovich. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles cinétiques, on constate que ceux du $2^{ème}$ ordre sont les plus proches de l'unité. On peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du chrome sur l'alumine activée est fort probablement de second ordre et le modèle d'Elovich confirme le type de réaction d'adsorption en tant que chimisorption. L'étude thermodynamique a permis de déduire de la valeur négative de $\Delta S°$ qu'il y a une diminution du désordre dans le système de solution d'interface solide / soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur négative de $\Delta H°$ indique que l'adsorption est exothermique.

Les valeurs d'énergie libre de Gibbs $\Delta G°$ ont été révélées négatives, ce qui indique la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption.

A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que l'alumine activée constitue une solution efficace pour réduire les teneurs en chrome présentes dans les eaux usées chargées en chrome.

CHAPITRE IV : Elimination du Cr (VI) par Dialyse Ionique Croisée et procédé dérivé

IV-1. Etude de l'élimination du chrome (VI) par dialyse ionique croisée

IV-1-1. Caractérisation des membranes

IV-1-1-1. Traitement de stabilisation

Les échantillons de membrane sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce de 38 mm de diamètre. Cette opération est réalisée en disposant la membrane sur une planche de bois recouverte de papier filtre. Avant d'effectuer toute mesure, il est nécessaire de faire subir un conditionnement aux différents échantillons, d'une part, pour stabiliser leurs propriétés physico-chimiques, et d'autre part, pour éliminer les impuretés résiduelles extractibles pouvant provenir de leur fabrication. A cette fin, les cycles suivants sont répétés deux fois :

- Equilibrage dans l'acide nitrique : Les échantillons de membranes sont équilibrés pendant une heure dans une solution de HNO_3 0,1 mol L^{-1}, à raison d'environ 100 mL pour 10 cm^2 de membrane. Les sites fonctionnels de la membrane sont alors mis sous forme ionique H^+.
- Lavage à l'eau : les échantillons sont lavés trois fois avec de l'eau distillée à raison de 250 mL environ pour 10 cm^2 de membrane et essuyés légèrement sur les deux faces avec un papier filtre.
- Equilibrage dans l'acide chlorhydrique : Les membranes sont ensuite équilibrées dans une solution de HCl 0,1 mol L^{-1} pendant une heure à raison de 100 mL environ pour 10 cm^2 de membrane.
- Lavage au NaCl : Nous effectuons un nouveau lavage est effectué avec une solution de NaCl 0,1 mol L^{-1} à raison de 250 mL environ pour 10 cm^2 de membrane.

Les échantillons de membranes sont ensuite conservés dans une solution de HCl 0,1 mol L^{-1}.

Les flux d'ions échangés sont donc importants et à l'issue des deux cycles, l'échantillon a subi un brassage interne suffisamment important pour éliminer les impuretés éventuelles et stabiliser ses propriétés physico-chimiques. De plus, les variations de la pression interne font travailler la membrane et stabilisent ses propriétés mécaniques.

IV-1-1-2. Détermination de la capacité d'échange

Pour déterminer les capacités d'échange des membranes sélectionnées, les échantillons doivent avoir subi les cycles de stabilisation définis précédemment. Les deux faces de la

membrane sont essuyées puis placée dans 250 mL environ d'une solution HCl 0,1 mol L^{-1}, pendant une heure (ce temps peut être augmenté), sous agitation non abrasive. L'échantillon est ensuite rincé en l'immergeant pendant 30 minutes (au minimum) dans trois volumes successifs de 250 mL environ d'eau distillée. L'échantillon est ensuite placé pendant douze heures dans un flacon hermétiquement fermé de 250 mL de HNO_3 1 mol L^{-1}. Après retrait de l'échantillon, nous prélevons immédiatement 25 mL de la solution pour effectuer un dosage de la teneur en chlorure par conductimètrie.

IV-1-2. Montage expérimental et protocole de mesure

IV-1-2-1. Description du dispositif expérimental

L'étude bibliographique de la dialyse ionique croisée fait apparaître que la détermination expérimentale des flux de $HCrO_4^-$ et Cl^- nécessite l'utilisation de :

- ✓ Une cellule de mesure permettant l'insertion d'une membrane échangeuse d'anions entre deux solutions d'électrolytes à différentes concentrations,
- ✓ Un système d'agitation variable et efficace qui permet de modifier l'épaisseur des couches limites de diffusion, et même de réduire leur importance au minimum,
- ✓ Un système de renouvellement des deux solutions permettant de maintenir leurs concentrations constantes,
- ✓ Un bac thermorégulé pour maintenir les solutions et l'ensemble du dispositif expérimental à 25,0 °C,
- ✓ d'une technique analytique de détermination des concentrations des espèces ioniques présentes dans les solutions traitées.

La description détaillée de ces différents éléments dans l'ordre cité ci-dessus est donné dans ce qui suit.

IV-1-2-2. Description de la cellule et du système d'agitation

Différentes études concernant la dialyse ionique croisée ont été réalisées au laboratoire (Dieye, 1995 ; Ktari et al., 1993). La cellule mise au point à cette occasion répond a priori aux différents critères à satisfaire pour la présente étude. Cette cellule (figure IV-7) est usinée dans un barreau de polyméthylmétacrylate (PMMA) de 60 mm de diamètre. Elle comprend quatre parties assemblées entre elles par l'intermédiaire de six tiges filetées de diamètre 3 mm. Le centrage des différentes parties est assuré par des épaulements. Les bouchons

d'extrémité comportent un alésage de 16 mm de profondeur et de 32 mm de diamètre dans lequel vient se loger un agitateur magnétique de forme étoile de 30 mm de diamètre et de 12 mm d'épaisseur. Le barreau est entraîné par un champ magnétique tournant généré à l'extérieur de la cellule. Ce système d'agitation basé sur le principe du coussin d'huile permet d'éviter la présence d'un presse-étoupe tournant qui est toujours difficile à réaliser et qui nécessite un entretien constant pour obtenir une bonne étanchéité. De plus l'agitateur, par sa forme étoilée et par sa proximité de la membrane, provoque une agitation particulièrement efficace à la surface de cette dernière.

Les deux compartiments centraux sont alésés sur toute leur longueur par un trou de diamètre 24 mm, leur centrage est assuré par un épaulement de 8 mm de profondeur et de 40 mm de diamètre; la membrane introduite dans le fond de l'épaulement assure l'étanchéité entre ces deux éléments. Chaque compartiment est percé de trois trous filetés débouchant dans la veine centrale de la cellule. Deux de ces derniers servent à faire circuler une solution dans ce compartiment, quant au troisième il permet l'introduction de l'électrode de mesure. Pour accroître encore l'homogénéisation de la solution, l'introduction des solutions est réalisée du côté de la membrane, la sortie du côté de l'agitateur.

La cellule, une fois assemblée, est insérée dans un support en PMMA (figure IV-8) qui la centre automatiquement par rapport à deux blocs d'agitation magnétique immergeables solidaires du support commandés par deux générateurs de champs magnétiques tournants. La vitesse de rotation des agitateurs magnétiques peut être sélectionnée entre 0 et 900 tours par minute (tpm). A l'usage, l'assemblage des quatre parties de la cellule par les six tiges filetées de trois mm de diamètre s'est révélé être long et fastidieux. Il nécessite un perçage préalable de six trous parfaitement alignés dans les quatre corps qui composent la cellule. De plus du fait de la faible épaisseur de l'épaulement sur le chapeau, un serrage excessif se traduit aussitôt par l'apparition d'une fissure à l'angle de l'épaulement.



Figure IV- 1 : Photo de la cellule de dialyse ionique croisée utilisée.

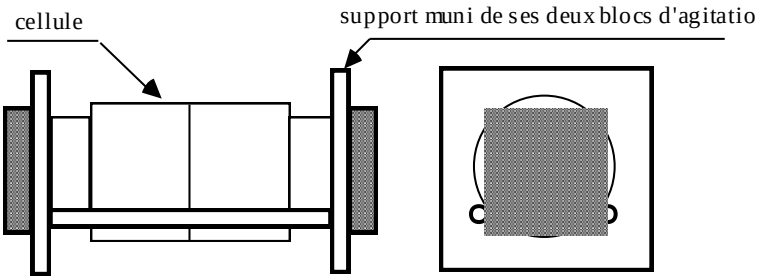


Figure IV- 2 : Schéma du support de cellule.

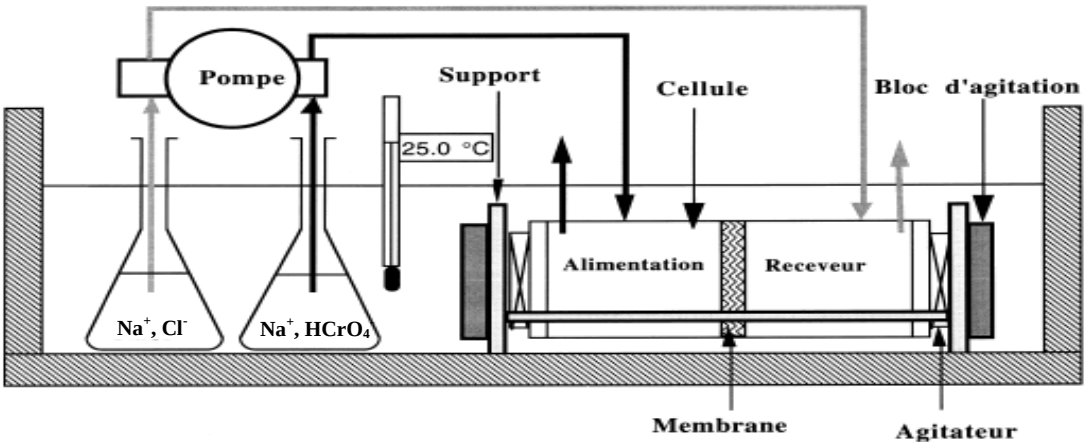


Figure IV- 3 : Montage expérimental.

IV-1-2-3.Description du système de circulation des solutions

Les solutions sont placées dans des fioles jaugées qui, vu leur géométrie, limitent les pertes de solvant par évaporation et facilitent l'établissement de l'équilibre thermique des solutions. La circulation de ces solutions dans les deux compartiments est assurée par une pompe péristaltique équipée de deux têtes identiques commandée par un variateur de vitesse agissant sur son moteur. La circulation des fluides s'effectue dans des tuyaux souples de référence. Les vitesses de rotation ont été étalonnées à l'aide d'un stroboscope numérique.

Les débits volumiques Q_G et Q_D de solutions sortant respectivement des compartiments de gauche et de droite sont déterminés à l'aide d'une fiole de 1000 mL et d'un chronomètre en mesurant leurs temps de remplissage. Cette méthode suppose que le flux volumique trans-membranaire est infiniment petit devant le débit de solution imposé dans chaque compartiment.

Bien que les têtes de la pompe alimentant les deux compartiments soient théoriquement identiques, nous avons remarqué une légère différence entre les débits des solutions circulant dans les deux compartiments. Cette légère différence est inhérente au principe de fonctionnement des pompes péristaltiques, ce qui a été vérifié sur des mesures de débit sans

cellule. Comme variable représentative du débit moyen des solutions, nous avons utilisé la valeur Q (mL h^{-1}), moyenne arithmétique des débits volumiques mesurés respectivement dans les compartiments gauche et droite de la cellule: $Q = (Q_G + Q_D)/2$.

IV-1-3. Etude préliminaire du choix du co-ion

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude préliminaire pour choisir le meilleur contre-ion adéquat et la meilleure membrane. Pour le choix du contre-ion, nos principales contraintes sont la grande mobilité, la non toxicité pour l'environnement, le coût faible des électrolytes et la non réactivité avec les autres composants de la solution à traiter. Une étude bibliographique nous a montré que les contre-ions Cl^- et OH^- sont des solutions potentielles à cet ensemble des contraintes.

Pour le choix des membranes échangeuses d'anions, et vu l'étendu de l'offre d'une part, de dans la complexité de corrélation de leurs caractéristiques figurant dans les catalogues avec les performances réelles dans un procédé de dialyse ionique croisée, nous avons testé deux membranes qui ont fait leurs preuves lors de la défluoruration et dénitratation des eaux de surfaces par dialyse ionique croisée ; en l'occurrence la membrane AFN et AMV de marques respectives Neosepta® et Selemion®.

Nous avons regroupé dans le tableau IV-1 certaines de leurs caractéristiques dont elles figurent sur leurs fiches techniques.

Tableau IV-1 : Propriétés des membranes échangeuse d'anions.

Paramètres	Selemion® AMV	Neosepta® AFN
Type	Homogène	Homogène
Propriété de la structure	polystyrène /butadiène	polystyrène /divinylbenzène
Groupement fonctionnels	$-NR_3^+$	$-NR_3^+$
Capacité d'échange (mmol g^{-1})	1,85	3,15
Teneur en eau (%)	19,9	64,8
Epaisseur (mm)	0,11	0,12

Pour les contre-ions Cl^- et OH^-, nous avons dû effectuer deux expériences dont les résultats sont présentés dans la figure IV- 4.

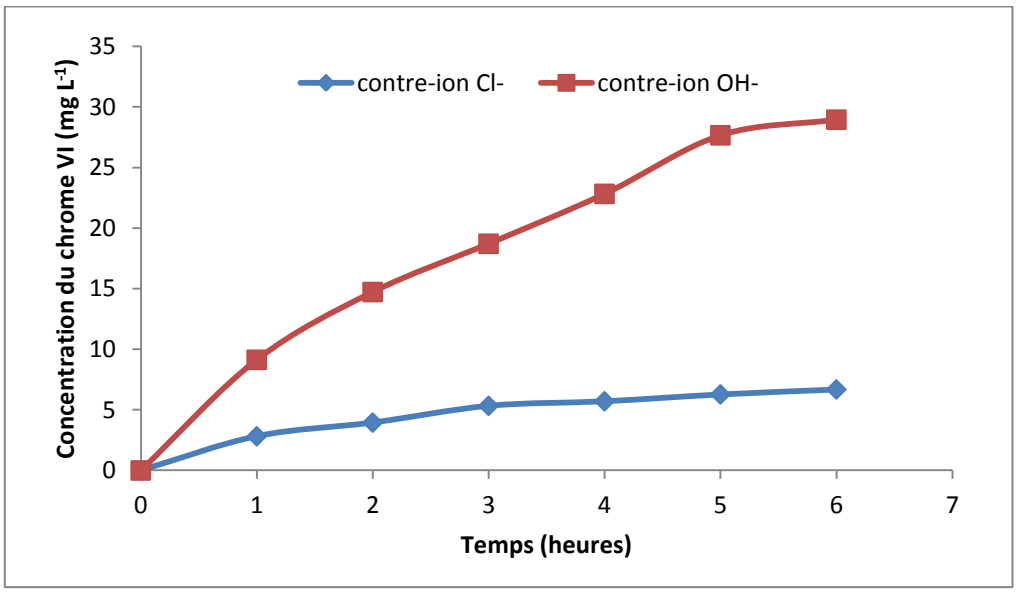


Figure IV- 4 : Effet de la nature du contre-ion.

Les courbes de cette figure représentent l'évolution de la concentration du chrome (VI) dans le compartiment receveur en fonction du temps, chaque concentration est déterminée par la méthode analytique décrite et validée dans le chapitre II.

D'après la figure IV-4, nous remarquons qu'au cours du temps, il y a une augmentation progressive et continue de la teneur du chrome (VI) dans le compartiment receveur. L'écart entre les concentrations de $HCrO_4^-$ obtenues lors de l'utilisation des contre-ions OH^- et Cl^- s'explique par la différence des coefficients de diffusion des deux ions dans la solution et dans la membrane échangeuse d'anions (AFN). Par ailleurs, nous avons remarqué que la couleur du compartiment alimentation vire du jaune au jaune vert lors de l'utilisation de OH^- alors que la couleur reste la même dans le cas du Cl^-. Ceci est autrement dû à l'effet de variation du pH du compartiment d'alimentation engendrant une évolution de la nature des ions présents. Ainsi, et malgré que l'ion OH^- donne des taux d'élimination du chrome (VI) meilleurs que ceux obtenus avec Cl^-, nous avons décidé de ne plus l'utiliser car son utilisation modifie la présence de l'espèce prédominante du chrome dans la solution.

IV-1-4. Optimisation de la Dialyse Ionique Croisée

IV-1- 4-1. Plan d'expérimentation factorielle

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude de l'optimisation de la cellule d'échange en appliquant un plan d'expérimentation factorielle afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur les taux d'élimination du chrome : la concentration initiale du chrome, la nature de la membrane, la concentration de l'ion de substitution Cl^- et l'agitation magnétique. Cette étape est nécessaire afin de réduire le nombre d'expérience à effectuer mais aussi afin de fixer les paramètres optimaux et démonter l'effet de chaque paramètre sur un autre paramètre.

Afin d'obtenir les conditions optimales pour la cellule d'échange d'ions, un facteur de conception complète de type n^k a été utilisé, où n = nombre de niveaux et k = nombre de paramètres en cours de vérification (ici n = 2 et k = 4). Ainsi, le nombre total de procès expériences nécessaires à une étude est de 2^4.

Si Y est la variable de réponse, alors l'équation de régression à trois paramètres et leur interaction qui s'exprime comme suit :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 \quad \text{(IV-1)}$$

où b_0, b_1, b_2, b_3 et b_4 sont les coefficients linéaires, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24} et b_{34} sont les termes d'interaction de deuxième ordre.

X_1, X_2, X_3 et X_4 sont les facteurs de dimension codée des paramètres étudiés qui suivent tels que la concentration initiale de chrome (VI), la concentration du contre-ion, le type de membrane échangeuse d'ions et l'agitation magnétique.

Tableau IV-2 : Le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Variables	***Symbole***	***Domaine et Niveau***	
		-1	**+1**
Concentration initiale du chrome (mg L^{-1})	X_1	100	300
Concentration du contre-ion (mol L^{-1})	X_2	0,01	0,1
Type de MEA	X_3	AMV	AFN
Agitation magnétique W (tpm)	X_4	200	900

Selon le plan factoriel pour l'élimination du chrome (VI) par dialyse ionique croisée, seize expériences (2^4) ont été effectués suivant la matrice dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Matrice des effets et interaction des paramètres.

Expérience	[Cr VI]	[Cl^-]	MEA	W	Y_{Cr} (%)
1	100	0,01	AMV	200	***4,0***
2	300	0,01	AMV	200	***1,4***
3	100	0,1	AMV	200	***9,1***
4	300	0,1	AMV	200	***3,4***
5	100	0,01	AFN	200	***12,7***
6	300	0,01	AFN	200	***12,9***
7	100	0,1	AFN	200	***22,0***
8	300	0,1	AFN	200	***16,1***
9	100	0,01	AMV	900	***3,1***
10	300	0,01	AMV	900	***2,5***
11	100	0,1	AMV	900	***4,5***
12	300	0,1	AMV	900	***2,9***
13	100	0,01	AFN	900	***20,0***
14	300	0,01	AFN	900	***18,9***
15	100	0,1	AFN	900	***23,0***
16	300	0,1	AFN	900	***18,9***

Les effets individuels et d'interaction, les coefficients b_i et b_{ij} du modèle et les erreurs et les valeurs du test Student noté T (effets standardisés) sont présentés dans le tableau IV- 4.

Tableau IV- 4 : Paramètres statistiques résultat du modèle.

Terme	Effet	Coefficient	Erreur	T	P
Constante		10,963	0,2823	38,83	0,000
Cr (VI)	-2,675	-1,337	0,2823	-4,74	0,005
Cl^-	3,050	1,525	0,2823	5,40	0,003
MEA	14,200	7,100	0,2823	25,15	0,000
W	1,525	0,762	0,2823	2,70	0,043
Cr (VI)-Cl^-	-1,650	-0,825	0,2823	-2,92	0,033
Cr(VI)-MEA	-0,050	-0,025	0,2823	-0,09	0,933
Cr (VI)-W	0,825	0,412	0,2823	1,46	0,204
Cl^- - MEA	0,825	0,413	0,2823	1,46	0,204
Cl^- -W	-1,850	-0,925	0,2823	-3,28	0,022
MEA - W	2,750	1,375	0,2823	4,87	0,005

En substituent les coefficients de l'équation 3 avec les valeurs du tableau IV-4 ce qui nous permet d'obtenir une équation modèle reliant les niveaux des paramètres avec le pourcentage d'élimination du chrome (VI) :

Y_{cr} = 10,963 – 1,337X_1 + 1,525 X_2 +7,100 X_3 + 0,762 X_4 – 0,825 X_1X_2 – 0,025X_1X_3 +0,412 X_1X_4 + 0,413 X_2X_3 – 0,925 X_2X_4 +1,375 X_3X_4. (IV-2)

IV-1- 4-2. Test de Student

Le test de Student noté T a été effectué afin de déterminer si les effets principaux et d'interaction étaient significativement différents de zéro. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et l'interaction de facteurs sont illustrés dans la Figure IV-5. Avec un niveau de confiance de 95% et seize degrés de liberté, la valeur de t est égale à 2,57. Pour indiquer le niveau minimum, une ligne verticale est tracée dans le diagramme de Pareto. Les barres des effets de BC, AD et AC restés à l'intérieur de la ligne de référence dans le diagramme de Pareto, montrant que ces termes sont insignifiants à la prédiction de l'efficacité de l'élimination du Cr (VI).

La figure IV- 5 montre l'existence de trois groupes de facteurs d'influence.

La nature de la membrane échangeuse d'anions qui l'effet le plus important. Ceci peut s'expliquer à la fois par la capacité d'échange et la teneur en eau de la membrane AFN.

La concentration du contre-ion et la concentration du chrome (VI) ont des effets moyennement significatifs sur l'élimination du chrome (VI) par la dialyse ionique croisée.

L'agitation présente peu d'influence sur l'élimination du chrome (VI), ceci s'explique par le fait que l'épaisseur de la couche limite de diffusion diminue considérablement dès les faibles vitesses de rotation, ce qui fait que le passage de 200 à 900 tpm ne réduit cette épaisseur que de très peu.

L'interaction la plus significative est celle entre le type de membrane échangeuses d'ions et l'agitation magnétique. La membrane AFN donne des concentrations du chrome (VI) importantes, ceci est dû à la différence d'état de surface des deux MEA utilisées.

En effet, la membrane AFN, est une membrane renforcée avec une trame de PVC, ce qui lui confère une rugosité importante au niveau de la surface. Cette rugosité crée des turbulences de plus en plus importantes avec l'agitation. Ainsi, les couches limites de diffusion se trouvent réduits et le passage des ions $HCrO_4^-$ est plus facile. Ceci est confirmé par les figure IV-4 et la figure IV-5 qui indiquent l'effet de chaque paramètre et leur interaction.

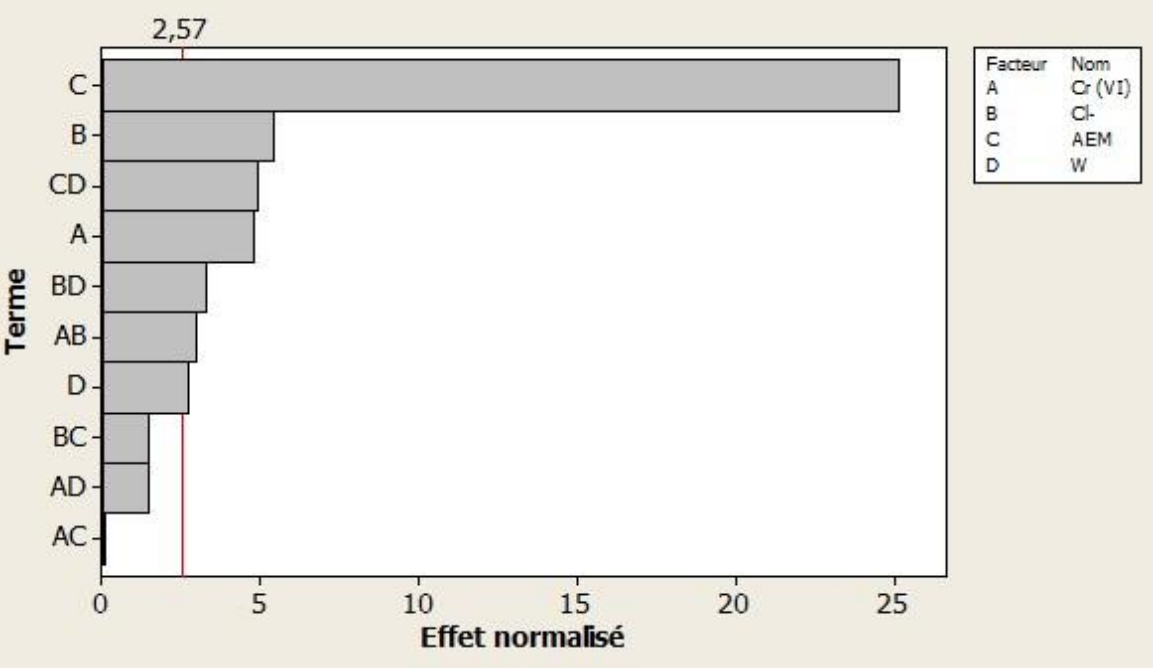


Figure IV- 5 : Effet Pareto.

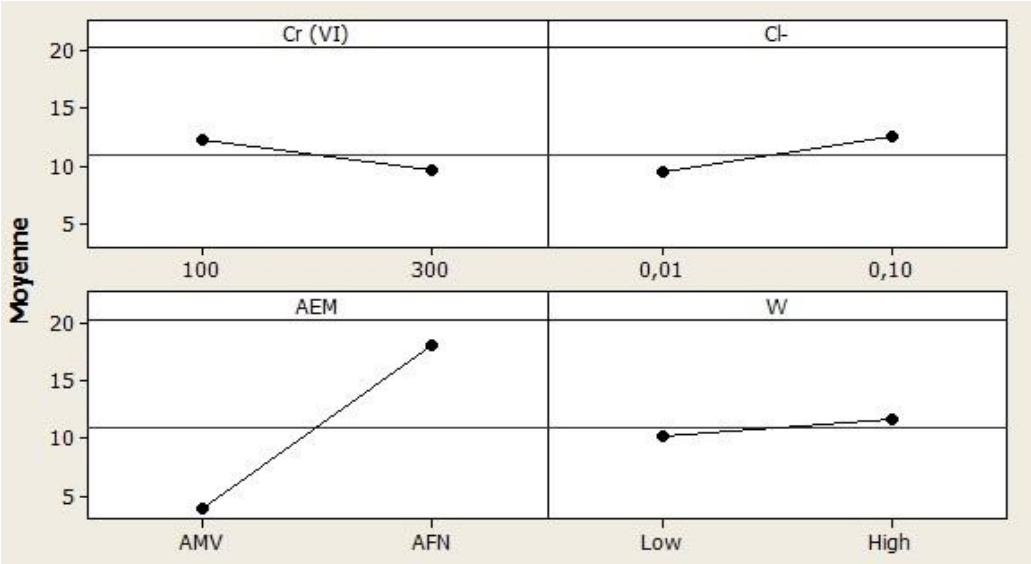


Figure IV- 6 : Effet des paramètres.

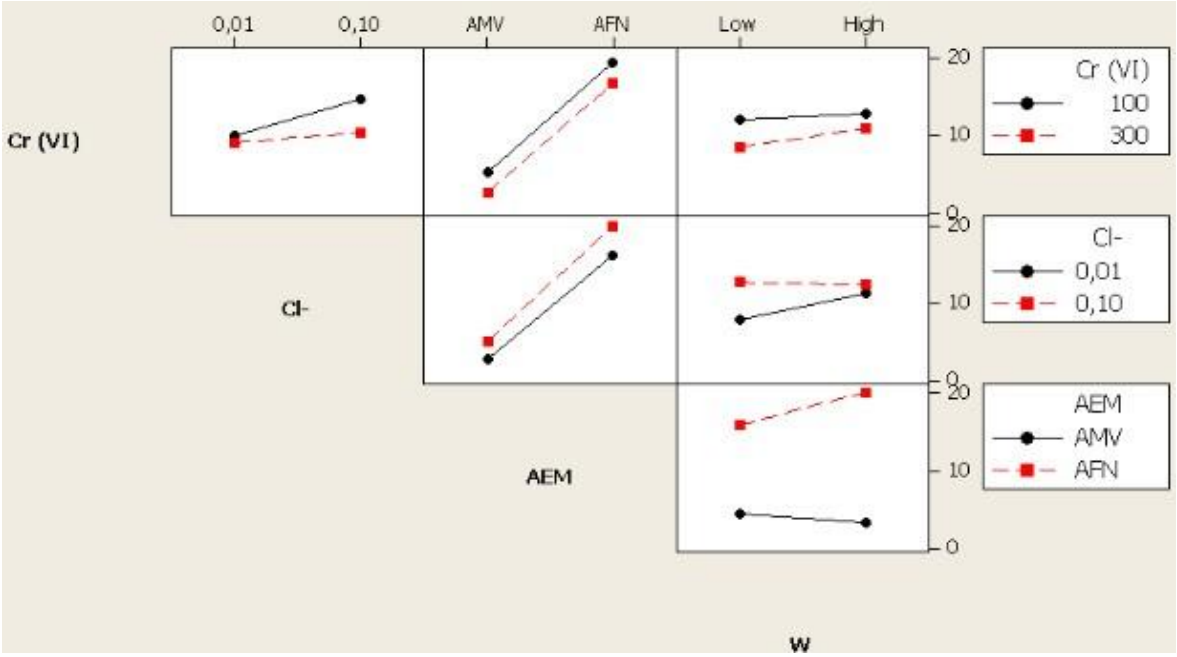


Figure IV- 7 : Diagramme des interactions.

IV-1-5. Etude du flux transmembranaire

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'aspect cinétique du transfert de $HCrO_4^-$ à travers les membranes. Nous avons ainsi entrepris une série de mesures qui permet de déterminer les flux de $HCrO_4^-$ sous différentes conditions opératoires. Seule la vitesse d'agitation, dont nous avons démontré qu'elle n'avait pas beaucoup d'importance sur l'élimination des ions chromate, est maintenue fixe à 900 tpm.

Les figures IV-9 et IV-10 donnent les courbes de variation des concentrations de $HCrO_4^-$ dans le compartiment receveur en fonction du temps. La durée maximale d'une manipulation est de 24 heures avec des interruptions de prélèvement pendant les nuits. Les quatre courbes de chaque figure correspondent à des concentrations en chromate de 100 et 300 mg L^{-1} et en chlorure de 0,01 et 0,1 mol L^{-1}.

Il est à noter que pour chaque essai, nous avons mesuré non seulement la concentration des ions chromate dans le compartiment receveur, mais aussi la concentration des ions chlorure dans le compartiment alimentation. Ce dernier dosage est effectué par argentimétrie (dosage potentiométrique par ajout d'une solution de nitrate d'argent). Nous avons ainsi vérifié le bilan matière de cet échange et confirmé qu'aux erreurs de mesures près, les quantités de matières en $HCrO_4^-$ et Cl^- échangées sont quasi-identiques. Nous ne présentons par la suite que les résultats relatifs aux ions chromate.

Les figures IV-8 et IV-9 nous permettent d'émettre les remarques suivantes :

1- Quelle que soit la paire de concentration ($HCrO_4^-$; Cl^-), la membrane AFN permet d'avoir beaucoup plus de $HCrO_4^-$ dans le compartiment receveur, ce qui témoigne de sa bonne perméabilité aux ions chromate.

2- Pour une membrane et une paire de concentration donnée, la teneur en chromate dans le receveur augmente rapidement puis évolue d'une manière presque linéaire. Il s'agit là de deux régimes différents : un premier transitoire qui dure en moyenne 2 à 3 heures (quand ça existe), suivi d'un régime quasi-stationnaire.

3- Pendant le second régime, et pour la membrane AFN, l'effet de la concentration de l'ion de compensation, en l'occurrence Cl^-, n'a que très peu d'influence sur l'échange membranaire. Par contre, la concentration initiale en ions chromate dans le compartiment d'alimentation joue un rôle très significatif.

4- Pour la membrane AMV, l'effet de chaque concentration en ions chromate (dans l'alimentation) et en ions chlorure (dans le receveur) est important.

5- Les taux d'élimination des ions chromate sont, d'une manière générale, faibles par rapport à ceux obtenus par adsorption sur alumine activée. En effet, et dans les meilleurs des cas (AFN avec 0,1 mol de Cl^- par litre), ce taux est de 20 % après 24 heures d'opération, dont la moitié est atteinte au bout de 8 heures. L'augmentation du taux d'élimination est possible si on augmente la surface d'échange et/ou le nombre d'étages. Ces hypothèses sont confirmées par les travaux d'Ould Tfeil et al. (2007) et qui ont porté sur la défluoruration des eaux de surface par dialyse ionique croisée.

6- Le principal avantage de cette technique réside dans le fait que la dépense énergétique est très faible, les produits chimiques utilisés ne sont pas toxique et sont facilement accessibles et non onéreux.

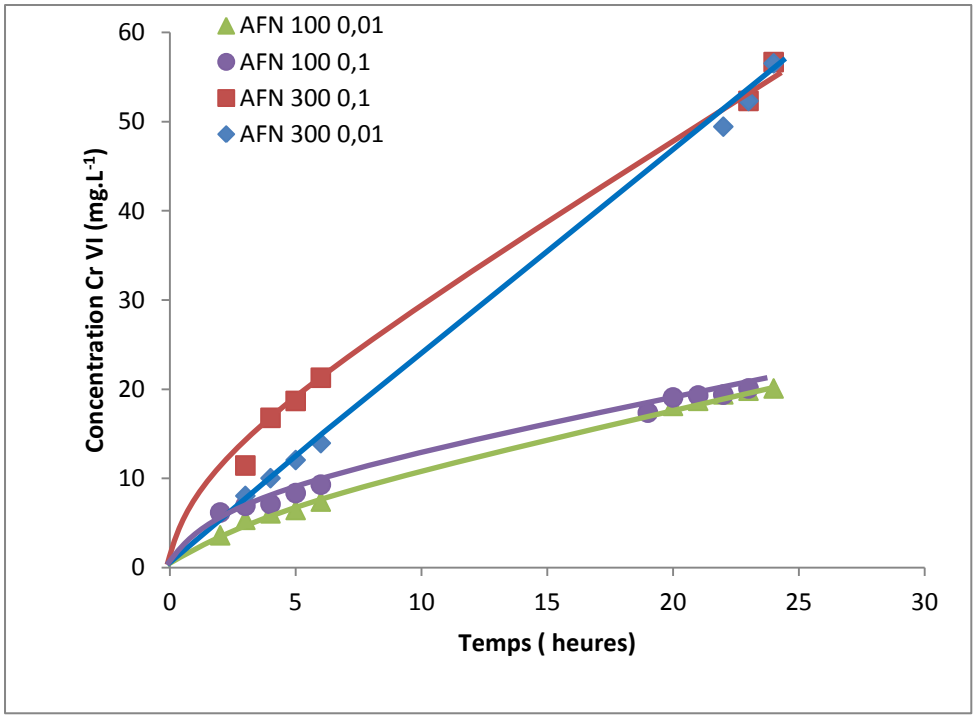


Figure IV- 8 : Evolution de la concentration du chrome (VI) dans le compartiment receveur pour la membrane AFN.

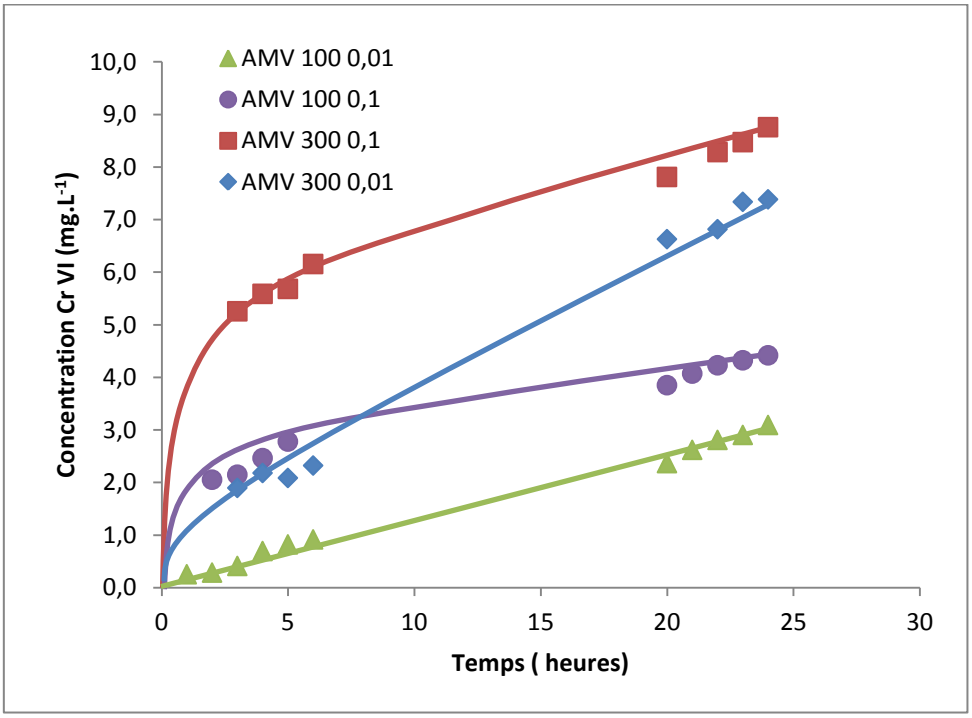


Figure IV- 9 : Evolution de la concentration du chrome (VI) dans le compartiment receveur pour la membrane AMV.

L'utilisation de ces courbes nous a permis de calculer les différentes valeurs de flux moyens de transport des ions chromate à travers chacune des deux membranes. Nous avons utilisé pour cela l'équation, $J = \frac{V}{A}\frac{\Delta C}{\Delta t}$ où V est le volume de la cellule, A est la surface de la membrane et C est la concentration du chrome. (Tourreuil et al., 1998). Les résultats sont regroupés dans les figures IV-10 et IV-11, où les valeurs de flux sont exprimées en mg m^{-2} h^{-1} afin de faciliter la lecture des courbes et leurs utilisations.

Comme attendu, les valeurs de flux diminuent en fonction du temps car le transport des ions chromate, et par conséquent des ions chlorure, d'un compartiment à l'autre réduit les gradients de concentration et par conséquent les cinétiques de ces opérations. D'ailleurs, Dieye et al., (1999) ont trouvé des courbes tres similaires lors de l'étude de l'élimination des ions fluorures pour la potabisation de l'eau.

Les plus grandes valeurs de flux de chromate sont obtenues pour la membrane AFN, avec une concentration initiale d'ions chlorure égale à 0,1 mol L^{-1} et bien évidemment avec 300 mg de $HCrO_4^-$ L^{-1}. Nous retenons ces conditions opératoires pour la suite de notre étude.

En régime stationnaire les valeurs du flux ne dépendent que de la concentration et de la membrane. Le tableau VI- regroupe ces valeurs :

Tableau IV- 5 : Les valeurs expérimentales du flux des ions chromate pour les membranes AFN et AMV.

Type de MEA	AFN				AMV			
$[HCrO_4^-]$ (mg L^{-1})	300		100		300		100	
$[Cl^-]$ (mol L^{-1})	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1
$J_{HCrO_4^-}$ (g m^{-2} h^{-1})	0,269	0,256	0,103	0,103	0,046	0,043	0,015	0,023

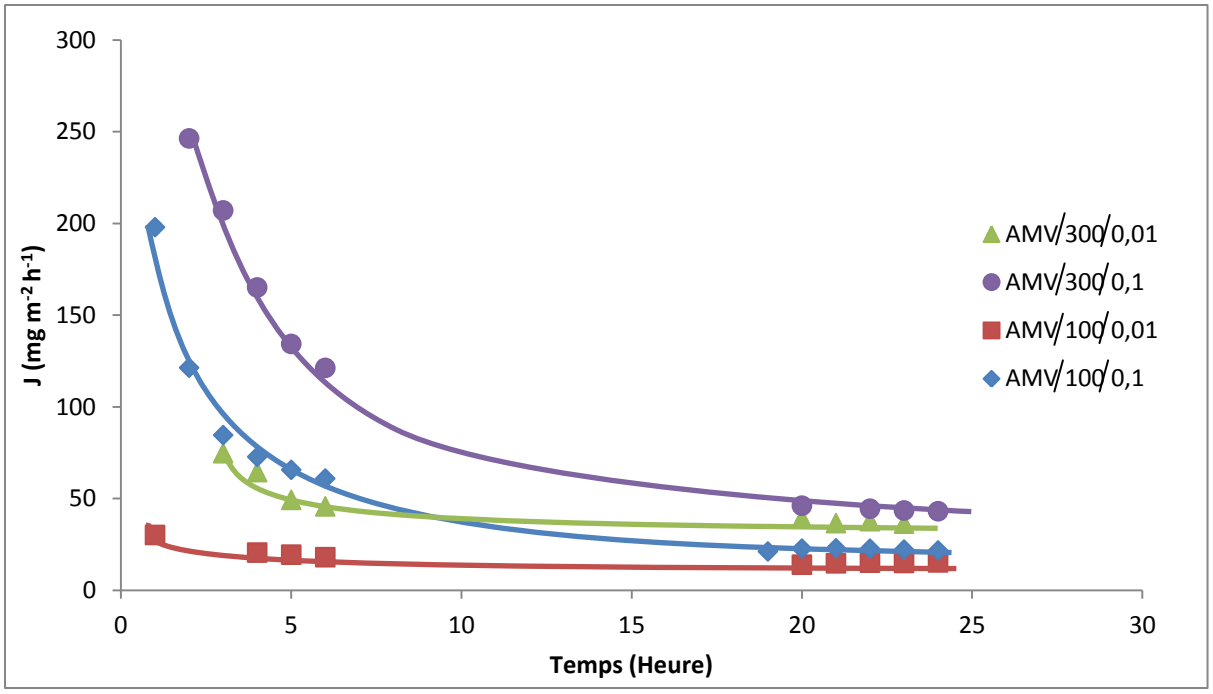


Figure IV- 10 : Evolution du flux moyen dans le compartiment receveur pour la membrane AMV.

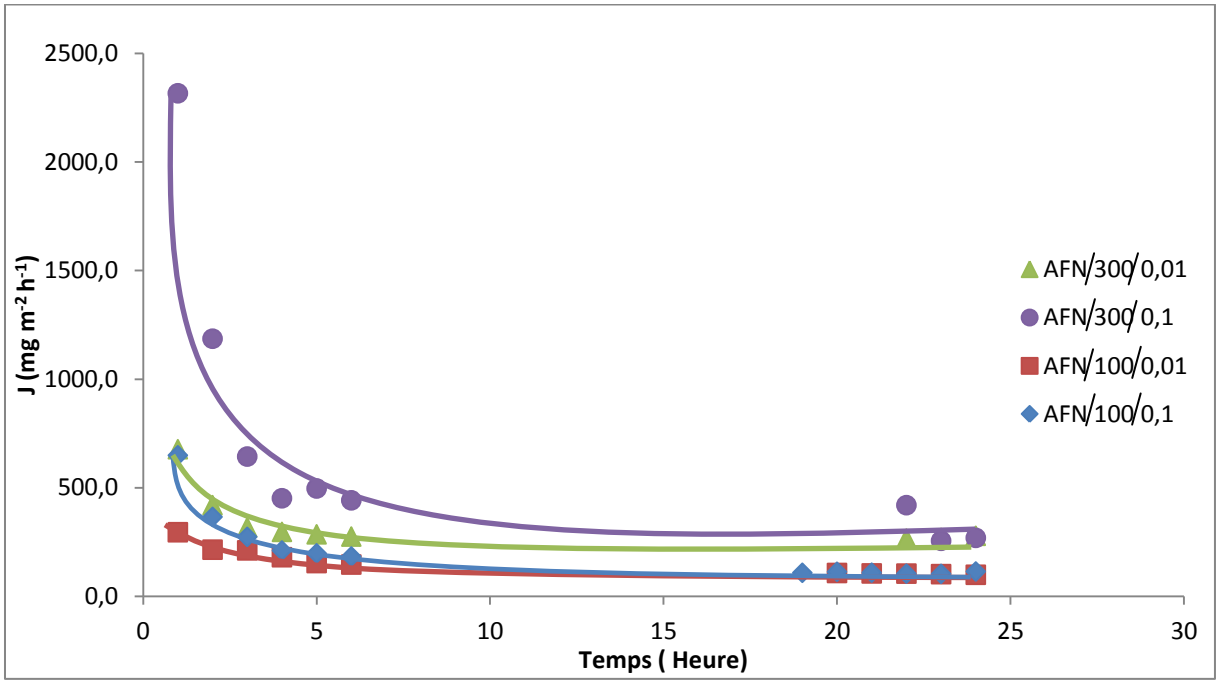


Figure IV- 11 : Evolution du flux moyen dans le compartiment receveur pour la membrane AFN.

IV-1-6. Modélisation

L'étude scientifique des phénomènes de transfert dans les membranes n'a réellement débuté qu'au cours de la seconde guerre mondiale même si les efforts faits pour donner une description mathématique des phénomènes de transfert de matière ont été continus depuis plus d'une centaine d'années. De nombreuses formulations ont été proposées traduisant une large variété d'idées et d'approches. Il n'existe pas en effet une théorie élaborée spécifiquement pour les membranes ioniques. Les équations de transfert ont d'abord été développées dans un cadre général transfert dans un milieu visqueux continue puis adaptées aux membranes.

Ceci amène Larchet (1994) à proposer un classement des différentes approches en fonction des grands domaines d'études d'où elles sont issues théorie de la mécanique statistique, théorie de la thermodynamique des processus irréversibles (T.P.I.), traitements empiriques (Fick, Nernst-Planck), traitements des barrières d'énergie et théorie de la percolation.

Il n'a pas toujours été facile de reconnaître les liens existant entre ces approches parfois très éloignées. Toutefois différentes études ont permis de montrer que certaines d'entre elles donnent une formulation pratiquement identique, en particulier celles de la mécanique statistique et de la T.P.I. L'analyse des interactions entre les différentes espèces constitue l'apport essentiel de ces traitements. En contrepartie, les expressions de flux obtenues sont souvent complexes et difficilement vérifiables expérimentalement. Un intérêt particulier a été accordé aux traitements empiriques de Fick et Nernst-Planck (Blaedel et al., 1969 ; Ktari et al., 1987 ; Helfferich, 1962 ; Dammak et al., 1996) car ils sont souvent exprimés en fonction de paramètres accessibles expérimentalement. Les équations de transfert sont données sous une forme différentielle dont l'intégration est rendue possible par l'introduction d'hypothèses plus ou moins simplificatrices comme l'intervention préférentielle d'une des étapes du transfert, la prédominance de la membrane ou du film de liquide aux interfaces membrane-solution, l'exclusion totale des co-ions par la membrane.... . Dans cette partie, nous avons étudié le transfert des ions chromates à travers les membranes échangeuse d'anions en appliquant l'équation de Nernst-Planck avec quelques hypothèses simplificatrices.

IV-1- 6-1. Application de l'équation de Nernst-Planck

Nous avons démontré dans la partie précédente que l'effet de l'agitation sur le transfert des ions $HCrO_4^-$ à travers une membrane devient faible dès qu'on commence à agiter les solutions

de part et d'autres de la membrane. Ceci implique les couches de diffusion sont rapidement réduite par agitation hydrodynamique. Travaillons à 900 tpm, nous pouvons ainsi déduire que l'épaisseur de la couche de diffusion est maintenue à sa valeur minimale. Toutefois, nous ne pouvons négliger l'effet de ces couches que dans le cas où la concentration en électrolyte est forte (par exemple du côté de la solution de NaCl).

La valeur de la capacité d'échange de la membrane AFN (3,15 mmol g^{-1}), et les faibles valeurs de concentrations utilisées (en dessous de 300 mg L^{-1}) nous amènent à supposer que l'exclusion des co-ion est quasi-totale et que seul les ions Cl^- et $HCrO_4^-$ peuvent se déplacer dans la membrane. La rigueur de cette hypothèse peut être affectée par le fait que la teneur en eau de la membrane AFN reste élevée par rapport à la moyenne (20-30%).

Le régime transitoire est très difficile à modéliser et dépend énormément de l'état de la membrane juste avant de le démarrage de l'expérience. Nous ne maîtrisons pas ces conditions, nous ne traitons que le régime stationnaire ou le flux de chaque espèce est constant dans le temps.

Les membranes étant réticulées et renforcés par une trame en PVC, nous pouvons donc supposer que leur gonflement reste faible (résultat confirmé par l'expérience) et par conséquent l'épaisseur est constante.

Les forces ioniques des solutions de part et d'autres de la membrane sont proches, ce qui fait que les pressions osmotique aux interfaces sont semblables, ce qui fait le flux osmotique est négligeable.

La précédente analyse nous montre que le transfert des ions $HCrO_4^-$ dans notre système risque d'être contrôlé par plusieurs phases en occurrence : l'une ou les deux couches de diffusion et/ou la membrane. Le schéma figure IV-13 illustre la complexité du transfert à travers tout le système. Nous avons considéré ici la membrane comme une solution virtuelle ce qui assure une continuité des profils de concentrations aux interfaces Membrane / solution cette représentation de la membrane et celle utilisée par Nikonenko et al. (2002) lors de leurs différentes études théoriques et expérimentales du transfert de matière à travers les membranes.

Nous allons donc analyser les différentes cas de figures afin de calculer le flux de $HCrO_4^-$ et de le comparer à la valeur du tableau IV-5. La confrontation entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées nous guidera dans le choix de la meilleure représentation de notre système.

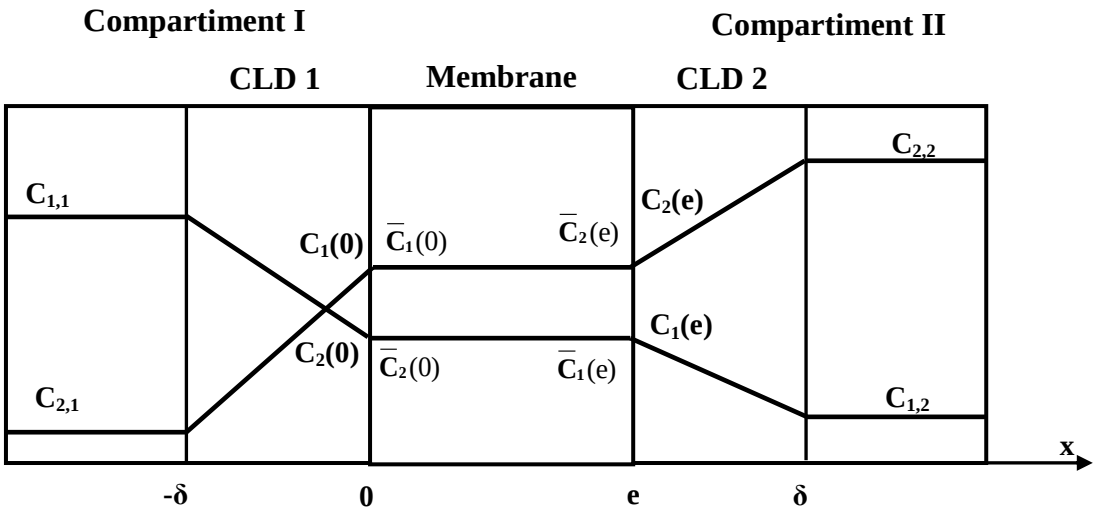


Figure IV-12 : Profils simplifiés des concentrations des différents contre-ions à travers le sandwich Compartiment I / CLD1 / MEA / CLD2 / Compartiment II

Nous pouvons schématiser le système à modéliser par la figure IV-12 où les suffixes 1 et 2 correspondent respectivement au contre-ion $HCrO_4^-$ et Cl^-. La barre indique que la grandeur correspond à la phase membranaire. Le sens plus du déplacement des ions est indiqué par l'axe des x, les δ est la largeur de la couche limite de diffusion de part et d'autre de la membrane. Nous notons que les signes placés entre parenthèses indiquent le niveau d'interaction.

Premier cas : Seule la membrane contrôle le transfert

Nous pouvons donc schématiser le système à modéliser par la figure IV-13 ou les suffixes 1 et 2 correspondent respectivement au contre-ion $HCrO_4^-$ et Cl^-. La barre indique que la grandeur correspond à la phase membranaire. Le sens plus du déplacement des ions est indiqué par l'axe des x.

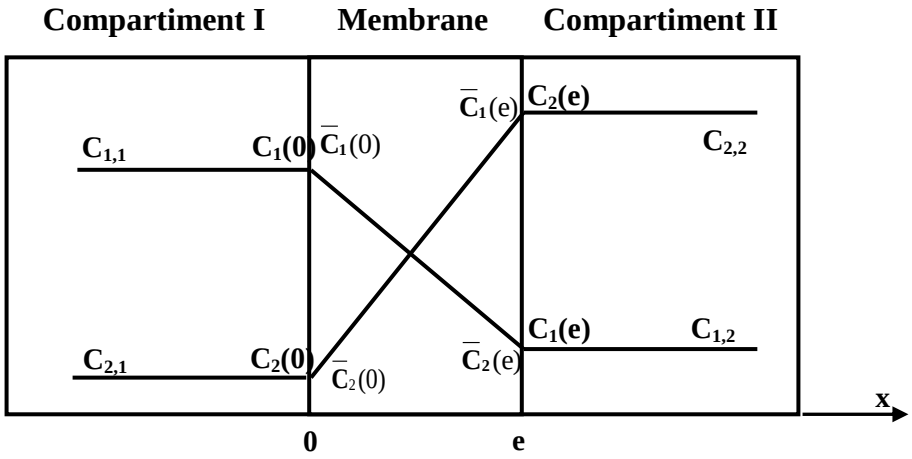


Figure VI-13 : Schéma simple présentant le transfert.

Les équations de Nernst-Planck écrites pour les espèces 1 et 2 sont les suivantes :

$$J_1 = -\overline{D_1}\left(\frac{\overline{dC_1}}{dx} - \frac{F}{R\,T}\overline{C_1}\frac{d\overline{\varphi}}{dx}\right) \qquad \text{(IV-3)}$$

$$J_2 = -\overline{D_2}\left(\frac{\overline{dC_2}}{dx} - \frac{F}{R\,T}\overline{C_2}\frac{d\overline{\varphi}}{dx}\right) \qquad \text{(IV-4)}$$

Puisque l'exclusion est totale, l'électroneutralité impose que la somme des concentrations des contre-ions soit égale à la capacité d'échange C_e :

$$\overline{C_1} + \overline{C_2} = C_e \Longrightarrow d\overline{C_1} + d\overline{C_2} = 0 \Longrightarrow d\overline{C_1} = -d\overline{C_2} \qquad \text{(IV-5)}$$

D'où on obtient l'équation suivante :

$$J_2 = -\overline{D_2}\left(\frac{\overline{dC_2}}{dx} - \frac{F}{R\,T}\left(\overline{C_e} - \overline{C_1}\right)\frac{d\overline{\varphi}}{dx}\right) \qquad \text{(IV-6)}$$

L'absence de courant $J_1 + J_2 = 0$ conduit à l'équation suivante :

$$-\overline{D_1}\frac{\overline{dC_1}}{dx} + \overline{D_1}\frac{F}{R\,T}\overline{C_1}\frac{d\overline{\varphi}}{dx} = -\overline{D_2}\frac{\overline{dC_1}}{dx} - \overline{D_2}\frac{F}{R\,T}\overline{C_e}\frac{d\overline{\varphi}}{dx} + \overline{D_2}\frac{F}{R\,T}\overline{C_1}\frac{d\overline{\varphi}}{dx}$$

$$\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)\frac{\overline{dC_1}}{dx} = \frac{d\overline{\varphi}}{dx}\frac{F}{R\,T}\left[\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)\overline{C_1} - \overline{D_2}\ \overline{C_e}\right] \Longleftrightarrow \frac{d\overline{\varphi}}{dx} = \frac{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)\frac{\overline{dC_1}}{dx}}{\frac{F}{R\,T}\left[\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)\overline{C_1} - \overline{D_2}\ \overline{C_e}\right]}$$

On obtient après remplacement de $\frac{d\overline{\varphi}}{dx}$ dans l'équation (IV-3)

$$J_1 = -\overline{D_1}\frac{dC_1}{dx} + \frac{\overline{D_1}\,\overline{C_1}\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)\frac{dC_1}{dx}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)\overline{C_1} - \overline{D_2}\,\overline{C_2}}$$

Ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$J_1 = \frac{\overline{D_1}\ \overline{D_2}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)}\overline{C_e}\left[\frac{\frac{dC_1}{dx}}{\overline{C_1} - \left(\frac{\overline{D_2}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)}\overline{C_e}\right)}\right] \qquad J_1\,dx = \frac{\overline{D_1}\ \overline{D_2}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)}\overline{C_e}\left[\frac{dC_1}{\overline{C_1} - \left(\frac{\overline{D_2}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)}\overline{C_e}\right)}\right] \qquad \text{(IV-7)}$$

Après intégration entre (0) et (em), on obtient l'équation suivante :

$$J_1 = \frac{\overline{D_1}\ \overline{D_2}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)} \frac{\overline{C_e}}{e_m} \quad \mathrm{Ln}\left[\frac{\overline{C_1(e)} - \left(\frac{\overline{D_2}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)} \overline{C_e} \right)}{\overline{C_1(0)} - \left(\frac{\overline{D_2}}{\left(\overline{D_2} - \overline{D_1}\right)} \overline{C_e} \right)} \right] \qquad \text{(IV-8)}$$

$$C_1 = C_1(e) \qquad \overline{C_1}(0) = C_0 - C_1(e) \qquad \text{(IV-9)}$$

Ici, la concentration des sites fixes est reportée au volume de la solution interstitielle et non au volume de la membrane afin de respecter l'hypothèse de la solution virtuelle.

Deuxième cas : La couche limite de diffusion côté alimentation

Les couches limite de diffusion contrôlent le transfert

$$J_1 + J_2 = 0 \qquad -D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_1 \frac{F}{R\,T} C_1 \frac{d\varphi}{dx} = -D_2 \frac{dC_2}{dx} - D_2 \frac{F}{R\,T} C_2 \frac{d\varphi}{dx}$$

Or $d\overline{C_1} = -d\overline{C_2}$ et $C_1 + C_2 = C_{11}$

$$-D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_1 \frac{F}{R\,T} C_1 \frac{d\varphi}{dx} = -D_2 \frac{dC_1}{dx} - D_2 \frac{F}{R\,T} C_{11} \frac{d\varphi}{dx} + D_2 \frac{F}{R\,T} C_1 \frac{d\varphi}{dx}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} \frac{F}{R\,T} (D_1 C_1 - D_2 C_1 + D_2 C_{11}) = (D_1 - D_2) \frac{dC_1}{dx}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} \frac{F}{R\,T} = \frac{(D_1 - D_2) \frac{dC_1}{dx}}{(D_1 C_1 - D_2 C_1 + D_2 C_{11})}$$

On obtient après remplacement de $\frac{d\overline{\varphi}}{dx}$ dans l'équation

$$J_1 = -D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_1 C_1 \frac{(D_1 - D_2) \frac{dC_1}{dx}}{(D_1 - D_2) C_1 + D_2 C_{11}} \Rightarrow J_1 = \frac{-D_1 D_2 C_{11} \frac{dC_1}{dx}}{(D_1 - D_2) C_1 + D_2 C_{11}}$$

Après intégration entre (0) et (- δ)

$$J_1 = \frac{D_1 D_2 C_{11}}{(D_1 - D_2)\,\delta} \mathrm{Ln}\left(\frac{D_1 C_{11}}{(D_1 - D_2) C_1(0) + D_2 C_{11}} \right)$$

Troisième cas : La couche limite de diffusion côté réception

Le même raisonnement appliqué à la seconde couche limite de diffusion, et après intégration entre (0) et (+δ), nous permet de trouver l'équation suivante :

$$J_1 = \frac{D_1 D_2 C_{22}}{(D_1 - D_2)\,\delta} \mathrm{Ln}\left(\frac{D_1 C_1(e)}{(D_1 - D_2) C_{12} + D_2 C_1(e)}\right)$$

Dans le cas où $C_{1,2}$ est très faible (le cas le plus courant), l'équation devient :

$$J_1 = \frac{D_1 D_2 C_{22}}{(D_1 - D_2)\,\delta} \mathrm{Ln}\left(\frac{D_1}{D_2}\right)$$

Nous disposons maintenant des différentes équations permettant de calculer les valeurs du flux de $HCrO_4^-$ dans les trois cas limites. Ce calcul nécessite la connaissance des différentes valeurs des coefficients de diffusion de Cl^- et de $HCrO_4^-$ aussi bien dans la membrane et que dans les solutions. Les valeurs en solutions ont été relevées de la littérature alors que les valeurs dans la membrane ont nécessité une détermination expérimentale.

IV-1- 6-2. Détermination du coefficient de diffusion des contre-ions chromate et chlorure

La méthode la plus simple et la plus utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion un contre-ion, est basée sur l'interpétation des mesures de conductivité éléctrique membranaire (Pourcelly et al., 1996 ; Zabolotsky et al., 1993 ; Sato et al., 1990).

Toutes les courbes traduisant l'évolution de la conductivité membranaire en fonction de la concentration de l'électrolyte d'équilibrage présentent sensiblement la même allure. Nous observons une augmentation très importante de la conductivité dans le domaine des faibles concentrations suivi d'une variation beaucoup plus faible et sensiblement linéaire pour des concentrations supérieures. A titre d'exemple, nous avons reporté dans la figure VI-14 les résultats obtenus par Delourmeaux (1996) sur une membrane CM2 en milieu KCl.

L'interpétation est basée sur l'extrapolation de la courbe de variation de la conductivité membranaire en fonction de la concentration de l'électrolyte. Cette extrapolation des mesures de conductivité réalisées à fortes concentrations pour une concentration nulle doit conduire à la conductivité de la zone active en abscence d'éléctrolyte d'équilibrage.

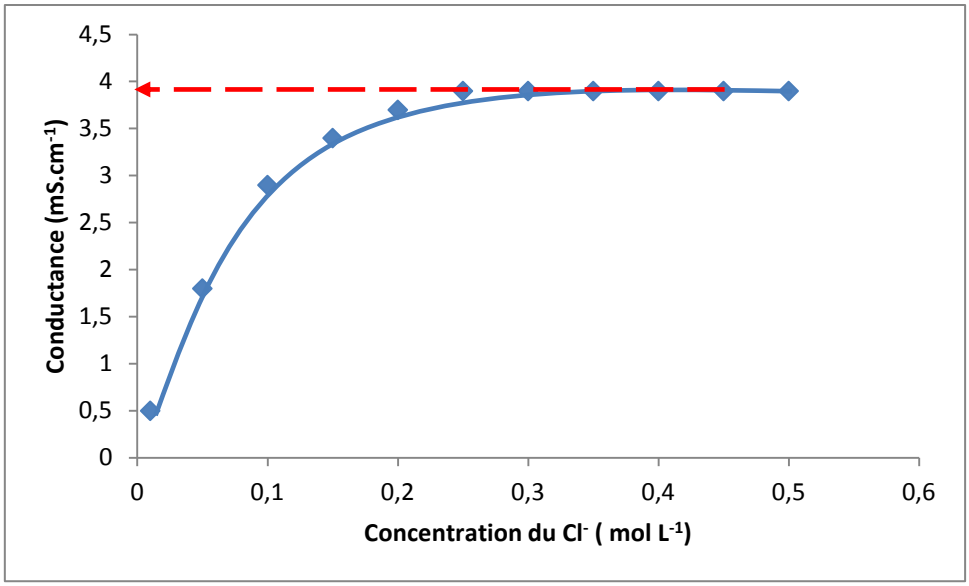


Figure IV - 14 : Suivi de la conductivité membranaire en fonction de la concentration de l'électrolyte.

A partir de la conductivité déterminée à concentration nulle, il est possible de calculer le coefficient de diffusion du contre ion en utilisant la relation suivante :

$$D_i = \frac{R\ T}{F^2\ C} k_0 \qquad \text{(IV-13)}$$

avec R est une constante des gaz parfait (8,314 J mol^{-1}), T est la température de la mesure (K), F est une constante (96980 Coulombs), C est la concentration (mol m^{-3}) et k_0 est la conductivité initiale.

Si cette technique ne posa aucun problème particulier pour le calcul du ceofficient de diffusion d'un contre ion simple de type chlorure, elle devient compliquée dans le cas des solutions de chrome (VI). En effet, la nature du contre-ion change en fonction de la valeur de concentration. Ici, si on dépasse 0,2 mol L^{-1} en Cr (VI), le contre-ion passe de $HCrO_4^-$ à $Cr_2O_7^{2-}$.

Nous nous sommes donc limité à la gamme de concentration 0,01 - 0,2 mol L^{-1} en Cr (VI), ce qui nous donne les courbes de la figure IV-15, relatives aux membranes AFN et AMV.

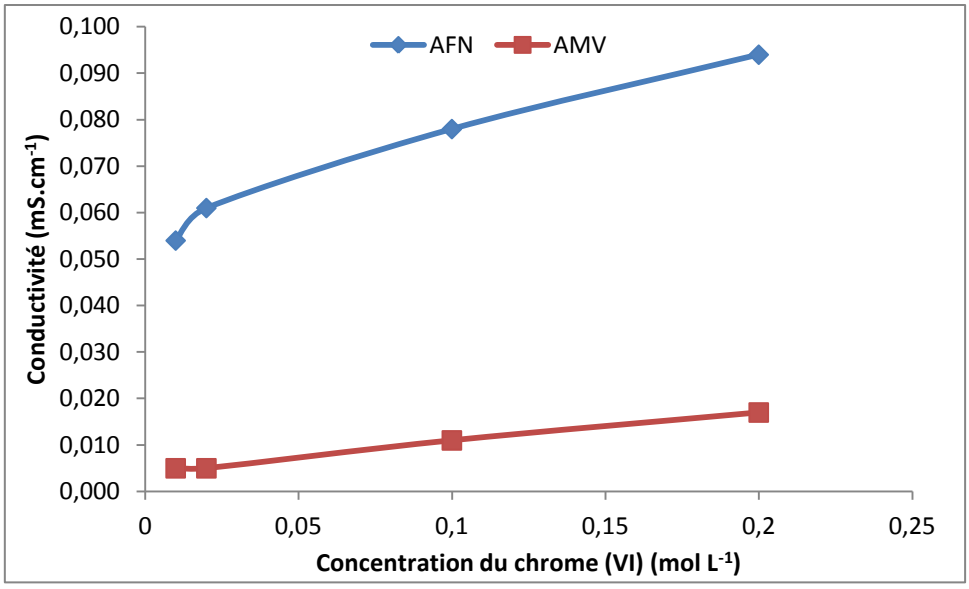


Figure IV - 15 : Suivi de la conductivité pour les deux membranes.

Les coefficients de diffusion de l'ion chromate et de l'ion chlorure dans chacune des membranes sont regroupés dans le tableau IV –6. Nous avons y rajouté les coefficients des diffusion en solution. Le coefficient de diffusion de Cl^- en soution infiniment diluée est donné avec précision par et confirmé Robinson et Stokes (1960) par plusieurs autres auteurs, tel que Vanysek (1992). Celui de $HCrO_4^-$ est plus difficile à mesurer car il est très sensible aux valeurs du pH des solutions. Dans notre cas, Ball et Oldham (1963) a trouvé la valeur 0,4 10^{-5} $cm^2\ s^{-1}$ et confirmé par Iadicicco et al.,1996.

Tableau IV – 6 : Coefficient de diffusion de $HCrO_4^-$ et Cl^- pour les deux membranes (expérimentaux) et en solution (littérature).

Milieu	Coefficient de diffusion ($cm^2\ s^{-1}$)	
	$HCrO_4^-$	Cl^-
AFN	3,78 10^{-9}	1,76 10^{-7}
AMV	2,03 10^{-9}	1,56 10^{-7}
Solution	0,4 10^{-5}	2,023 10^{-5}

Il parait clairement que les ions chromate sont beaucoup moins mobiles que les ions chlorure dans chacune des membranes étudiées. Cet ordre est logique vu la taille et la masse moléculaire des ions chromate.

La membrane AFN présente des coefficients de diffusion de chromate trois fois plus grands que l'AMV, ce qui est en parfaite cohérence avec les résultats obtenus précédemment sur les flux transmembranaires en ion chromate.

IV-1- 6-3. Calcul de la valeur du flux de chromate et comparaison avec les valeurs trouvées

Nous avons regroupe dans le tableau IV-7 les valeurs des flux de $HCrO_4^-$ calulés uniquemet pour la membrane AFN (la plus intéressante) dans les differentes conditions opératoires et pour les différents cas de contrôle du transfert.

Tableau IV-7 : Les valeurs calculées du flux des ions chromate pour la membrane AFN.

Hypothèses	Membrane qui contrôle le transfert				CLD1 qui contrôle le transfert				CLD2 qui contrôle le transfert			
$[HCrO_4^-]$(mg L^{-1})	300		100		300		100		300		100	
$[Cl^-]$ (mol L^{-1})	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1
$J_{HCrO_4^-}$ (g m^{-2} h^{-1})	30,2	26,2	30,2	26,2	3,98	3,98	1,36	1,36	17,04	170,4	17,04	170,4

En comparant les quatre valeurs du flux de $HCrO_4^-$ obtenues pour chacun des trois cas à la série expérimentale donnée par le tableau IV-6, nous remarquons que :

- Toutes les valeurs calculées sont au-dessus des valeurs expérimentales. Ceci est tout a fait prévisible dans la mesure où le transfert est affecté, à des proposrtions variables, par chacunes des trois phases. Négliger l'une des phases revient à surestimer la valeur du flux.
- Malgré une agitation très puissante (900 tpm) l'influence des deux couches limites de diffusion démeure non négligable, ceci d'autant plus vrai de la concentration du comprtiment alimentation ou receveur est faible, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par Dammak, 1996 et Mokrani, 1999.
- Les deux hypothèses d'un contrôle total par la CLD2 ou par la membrane sont à exclure dans la mesure où les écarts entre les données théoriques et expériementales sont très importants (deux ordres de grandeurs de différence).
- Seule l'hypothèse d'un contrôl assuré par la CLD1 semble être moins aberrante dans la mesure où la différence est d'un ordre de grandeur.

Les écarts entre les données théoriques et expérimentales sont dus d'une part aux erreurs de mesures sur les valeurs expérimentales et d'autre part ou différentes hypothèses et estimations prise en compte lors du développe théorique. La valeur du coefficient de diffusion du $HCrO_4^-$ constitue également une source importante de variation des valeurs théoriques. En effet des faibles écarts de pH engendrent des variations non négligeables du coefficient de diffusion. En effet, les calculs montrent que si ce coefficient est divisé par 2, le flux est divisé par 4.

A l'issue de cette étude, il parait qu'un contrôle mixte assuré par la couche limite de diffusion coté alimentation et la membrane, soit l'hypothèse la plus plausible. L'application de cette hypothèse nécessite des outils mathématiques plus puissants et sera traité ultérieurement.

IV-1-7. Etude du vieillissement des membranes échangeuses d'anions

Les solutions de chromate sont connues pour leur pouvoir oxydant assez élevé. Nous nous sommes donc posé la question de la tenue des membranes utilisées dans des solutions relativement concentrées en ion $HCrO_4^-$. Il s'agit là d'une étude du vieillissement de ces membranes au contact de ces solutions. Afin de généraliser l'étude, nous avons travaillé sur toute la gamme de concentration allant de 0,005 à 0,25 mol L^{-1} en $Na_2Cr_2O_7$ correspondant à la limite de solubilité de cet électrolyte (0,5 mol L^{-1} en Cr (VI)). Pour tout ce qui est étude sur

le long terme nous avons utilisé la concentration la plus élevée, en l'occurrence 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI). Nous avons ainsi suivi l'évolution de trois paramètres : l'épaisseur (grandeur statique), la conductivité membranaire (grandeur dynamique) et l'aspect morphologique. Chacun de ces paramètres est évalué à différents intervalles de temps : état neuf, 2 semaines, 2 mois et 12 mois d'immersion dans une solution de Cr (VI) 0,5 mol L^{-1}.

IV-1- 7-1. Suivi de l'épaisseur

L'épaisseur d'une membrane échangeuse d'ions nous donne une idée sur sa résistance mécanique et surtout sur sa résistance électrique. Ces deux grandeurs sont d'autant plus importantes que la membrane est épaisse, ce qui n'est pas forcément un atout pour l'utilisation de cette membrane dans des procédés de séparation (échauffement, réduction de la mobilité des espèces, entrainant une diminution des rendements). La variation de cette épaisseur en fonction de la nature de l'électrolyte et de sa concentration nous donne une idée sur le degré de pontage du polymère fonctionnel et de l'adhésion entre-elles des différentes parties constituant la membrane (trame, polymère fonctionnel, charge en PVC). Vu les performances actuelles des membranes commerciales, il est devenu impératif d'utiliser des comparateurs à haute résolution (1 µm) pour déceler les moindres évolutions de ce paramètre.

Pour réaliser une mesure, on place un échantillon de membrane, préalablement essuyé des deux cotés avec du papier filtre, entre deux fines lames de verres afin de répartir la pression de serrage sur une plus grande surface. La mesure est répétée dix fois à différents endroits pour la vérification de l'homogénéité du matériau. Les moyennes de ces points sont reportées sur la figure IV-16 pour les deux membranes AFN et AMV.

On observe que les deux membranes AFN et AMV présentent des épaisseurs assez proches et restent constantes sur toute la gamme de concentration étudiée, ce qui confirme la bonne tenue de ces deux membranes.

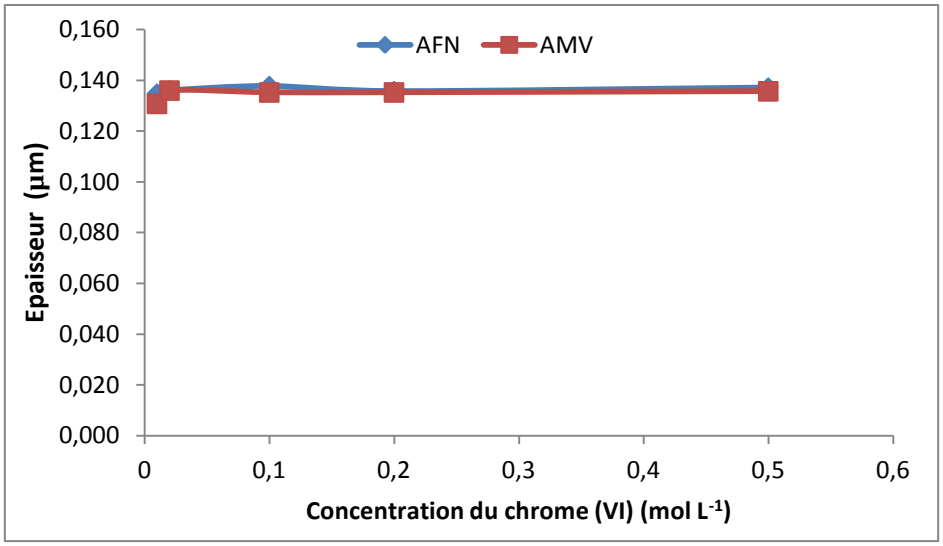


Figure IV- 16 : Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration du Cr (VI).

La figure IV- 17 montre l'évolution de l'épaisseur des deux membranes sur une période de 12 mois. Il apparait clairement qu'aux erreurs de mesures près, l'épaisseur de l'AFN et l'AMV sont quasi stable. Cette observation laisse penser que les deux membranes résistent dans ces milieux oxydants.

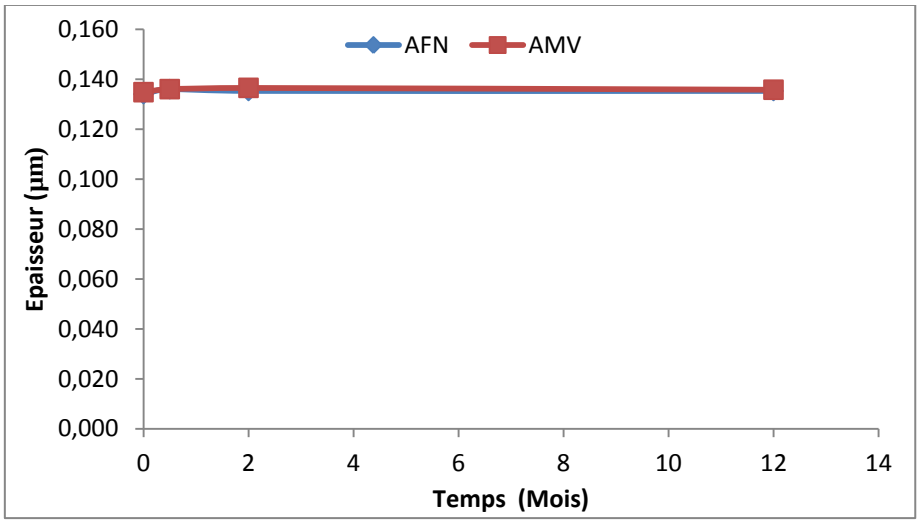


Figure IV–17 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps d'immersion dans une solution de Cr (VI) 0,5 mol L^{-1}.

IV-1- 7-2. Suivi de la conductivité membranaire

La conductivité électrique membranaire est l'une des plus importantes grandeurs caractéristiques dynamiques d'une MEI. Elle permet, d'une part, de quantifier le compromis nécessaire entre la sélectivité et la perméabilité du matériau, d'autre part, de prévoir les pertes

par effet Joule lors de l'utilisation de ce matériau dans une application dont la force motrice est un gradient de potentiel électrique.

Dans une MEI, la conductivité électrique est fonction essentiellement de la concentration et de la mobilité des porteurs de charges contenus dans ce matériau. Lorsqu'on travaille à faible concentration, le déplacement des ions mobiles est assuré par les contre-ions, auquel s'ajoute celui des co-ions à plus fortes concentrations. Dans les procédés électro-membranaires, on cherche toujours à travailler avec la conductivité électrique la plus élevé possible pour réduire les pertes ohmiques et augmenter les flux transmembranaires de matière.

La conductivité dépend de trois paramètres :

- La concentration de la solution dans laquelle la MEI est équilibrée.
- La structure (taux de pontage, teneur en eau, taux de greffage…) de la membrane.
- La valence et la taille des ions hydratés (nature de l'électrolyte).

LEGROS et al. (2000) ont effectué une étude comparative de trois méthodes de détermination de la conductivité électrique d'une MEI :

- La méthode utilisant la pince du LMEI (méthode sans contact électrode/ membrane et avec un courant alternatif).
- La méthode de la cellule de GUILLOU (sans contact électrode/ membrane et avec un courant continu).
- La méthode de la cellule au mercure (avec contact électrode/ membrane et un courant alternatif ou continu).

Il a montré que la mesure de la conductivité électrique d'une MEI avec la pince du LMEI en courant alternatif semble la plus adéquate pour le domaine des moyennes et fortes concentrations d'électrolyte d'équilibrage. Nous avons donc choisi de travailler avec cette pince qui est présenté par la figure IV-18. Le montage utilisé est celui de la figure IV-19, où nous distinguons, en plus de la pince, un bain thermo-régulé à 25,0±0,1 °C et un conductimètre. La mesure se fait en deux temps : Dans un premier temps on mesure la conductance G_1 de l'ensemble 'colonne de solution/MEI/colonne de solution', et dans un second temps on mesure la conductance G_2 des deux colonnes de solution uniquement. La conductance membranaire est ensuite calculée par la relation : $G_m = \frac{G_1 \; G_2}{G_2 - G_1}$ (IV-14)

Connaissant l'épaisseur e_m de la membrane et la surface A des électrodes nous en déduisons la conductivité membranaire : $k_m = \frac{G_m \; e_m}{A}$ (IV-14)

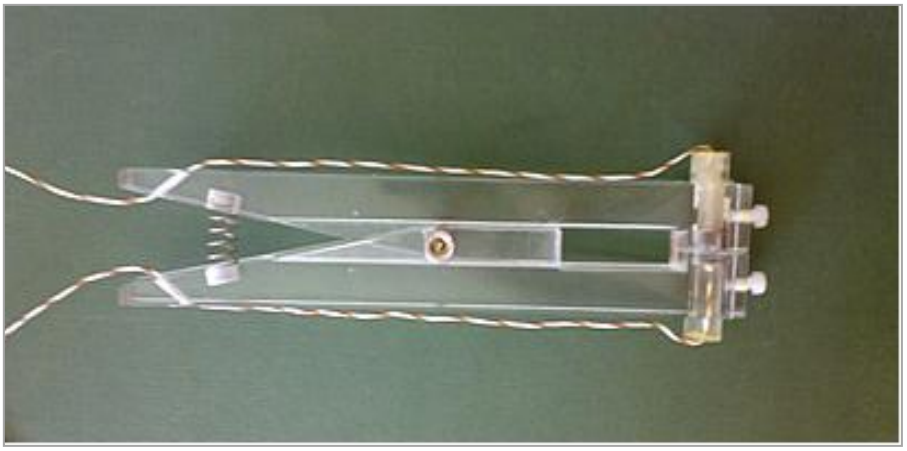


Figure IV-18 : Pince du LMEI, utilisée pour la mesure de la conductivité.

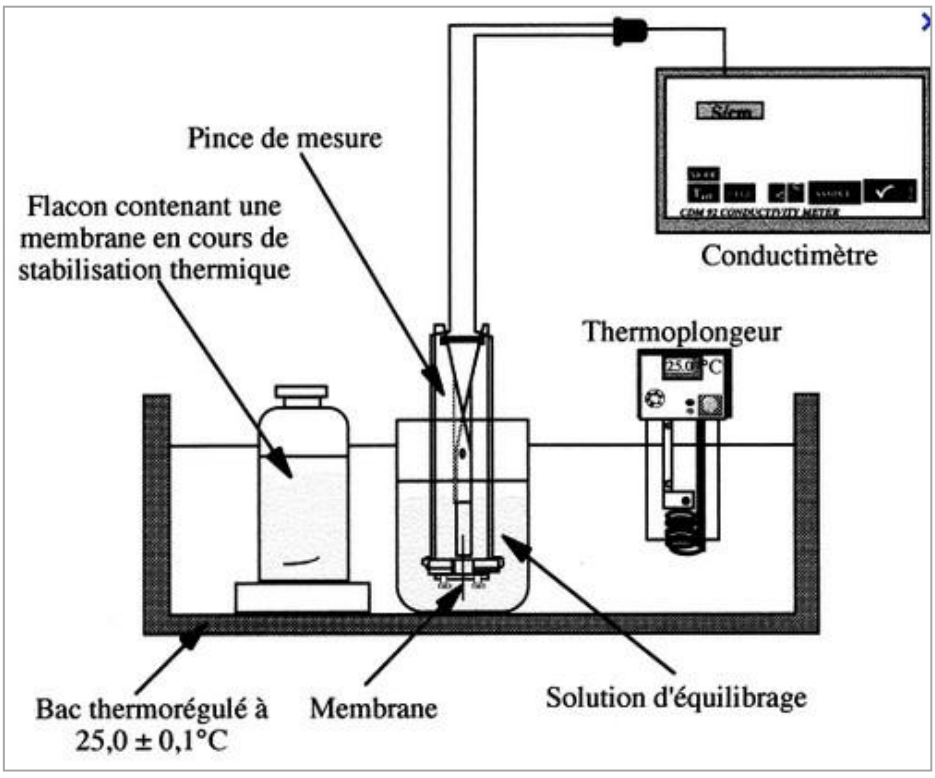


Figure IV-19 : Dispositif de mesure de la conductivité.

Les courbes représentant l'évolution de la conductivité membranaire en fonction de la concentration du Cr (VI) pour les deux membranes AMV et AFN présentent la même allure (voir Figure IV- 20).

Nous observons :

1) Quelle que soit la concentration utilisée, la membrane AFN a une meilleure conductivité que l'AMV.
2) Pour une membrane donnée, l'allure du début de la courbe de conductivité en fonction de la concentration en Cr (VI) est conforme à celles trouvées par de nombreux auteurs avec des électrolytes plus classiques (NaCl, KCl, LiCl, HCl, $CaCl_2$) (Lteif et al., 1999).
3) Pour les concentrations en Cr (VI) supérieures à 0,1 mol.L^{-1}, la courbe de conductivité augmente brutalement. Ceci est tout à fait attendu puisque l'ion prédominant dans la solution passe du $HCrO_4^-$ (monovalent) à $Cr_2O_7^{2-}$ (bivalent). Bien évidemment la différence de mobilité intervient mais n'inverse pas la tendance.
4) Les valeurs de conductivité membranaire obtenue sont un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue avec des électrolytes plus conventionnel type NaCl, LiCl, KCl,… Ceci est certainement dû à la grande taille des ions chromate qui les rend beaucoup moins mobiles que les contre-ions chlorure.

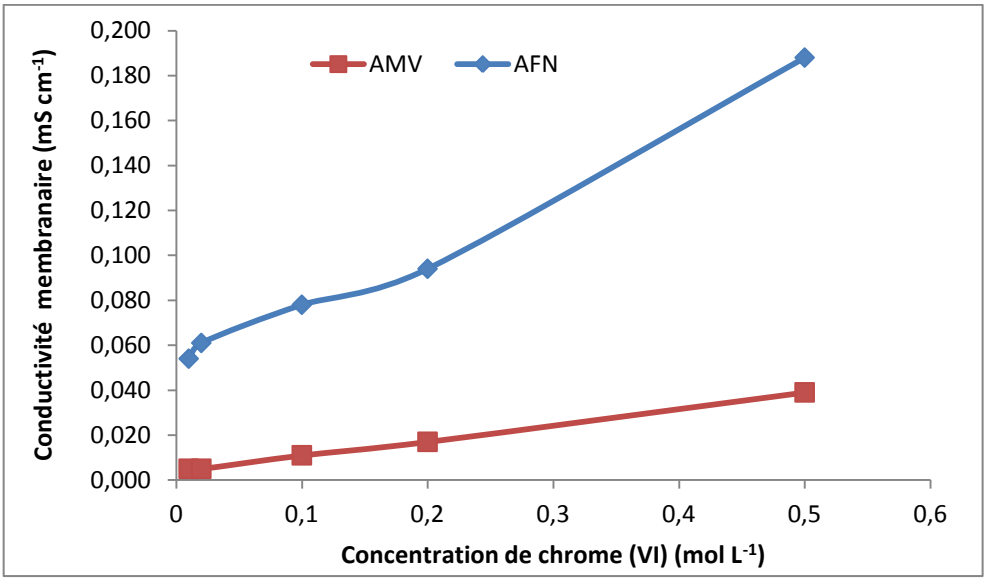


Figure IV- 20 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du Cr (VI).

La figure IV - 21 donne l'évolution de la conductivité membranaire de l'AFN et de l'AMV en fonction du temps (de 0 à 12 mois) et à la concentration 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI). Ces courbes montrent que la conductivité de l'AFN évolue très peu alors que celle de l'AMV augmente sensiblement au-delà de 2 mois d'immersion dans la solution d'équilibrage. Nous retrouvons ainsi des résultats similaires à ceux de l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps. L'idée d'une bonne tenue de l'AFN se confirme de plus en plus.

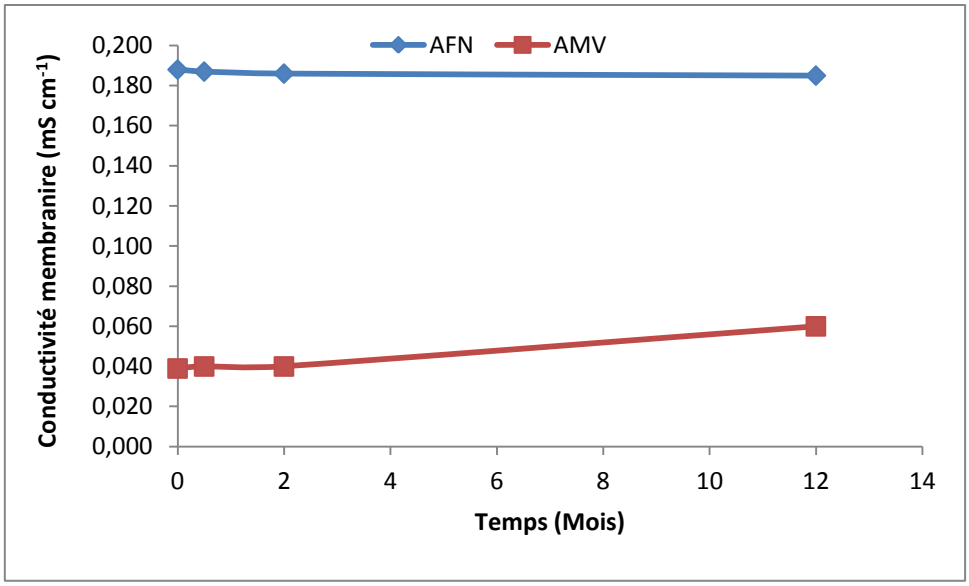


Figure IV-21 : Evolution de la conductivité membranaire en fonction du temps pour les membranes AFN et AMV en équilibre avec une solution de concentration 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI).

IV-1- 7-3. Suivi de l'aspect morphologique

Après avoir mesuré une grandeur statique et une autre dynamique pour suivre l'évolution dans le temps des performances des membranes AFN et AMV, nous avons effectué des observations au MEB de ces mêmes membranes aux mêmes durées d'immersion. Les clichés sont regroupés dans la Figure IV - 22 pour l'AFN et dans la Figure IV - 23 pour l'AMV. La colonne de gauche correspond aux observations effectuées à la surface de chaque membrane et la colonne de droite aux observations dans la section après une cryofractures à l'azote liquide. Nous avons choisi de ne présenter que les clichés obtenus au même grossissement (10000 ×) pour faciliter la comparaison.

De nouveau, nous observons que la membrane AFN se dégrade très peu et ce malgré les conditions extrême en concentration de Cr (VI). L'AMV également se dégrade peu mais plus que l'AFN. Ces observations sont cohérentes avec les mesures des deux grandeurs physico-chimiques épaisseur et conductivité.

A l'issu de cette étude du comportement à long terme des deux membranes AFN et AMV dans des conditions extrêmes de concentration de l'élément Cr (VI), nous pouvons conclure que ces deux membranes vieillissent peu et que leur dégradation après un an reste faible. L'AFN se distingue encore une autre fois par une tenue meilleure que l'AMV.

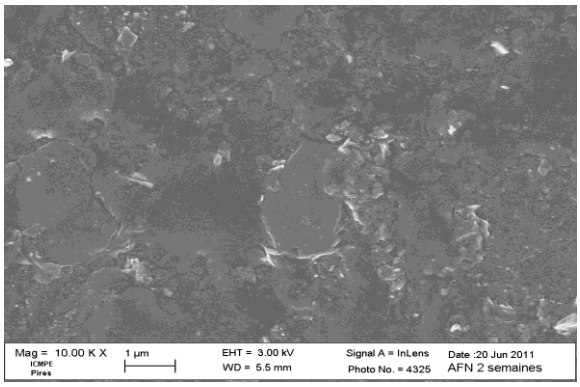
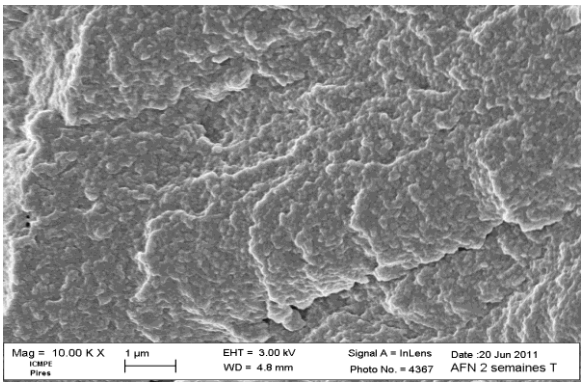
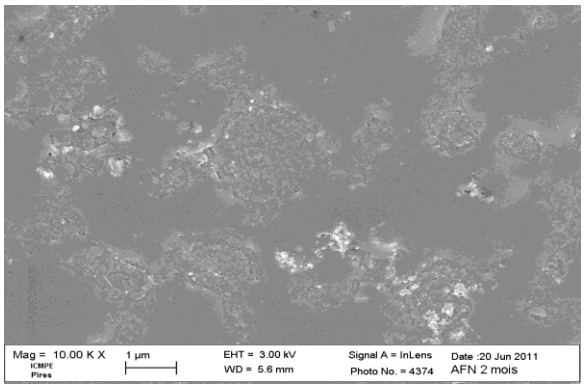
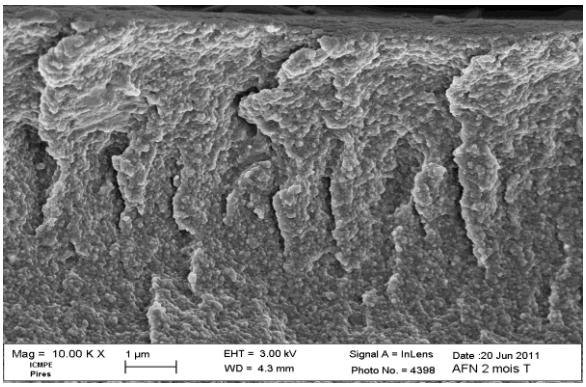
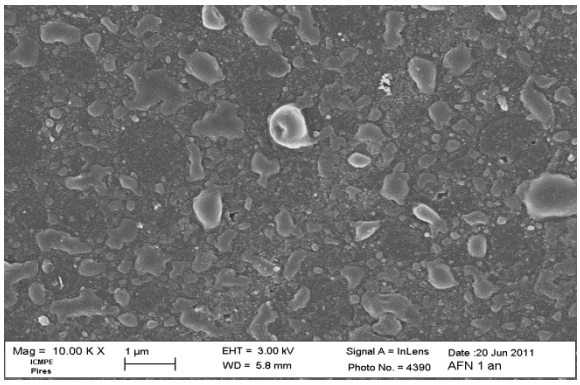
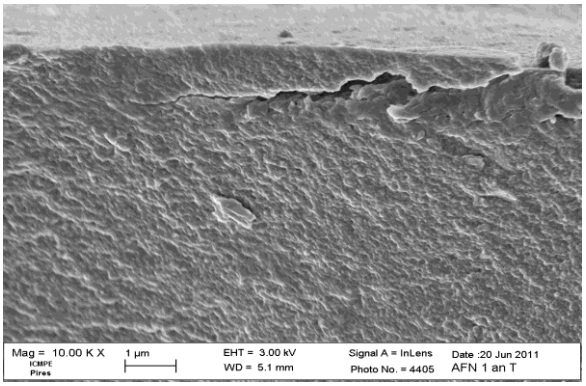
AFN : Surface	AFN : Section transversale
	
0,5 mois	0,5 mois
	
2 mois	2 mois
	
12 mois	12 mois

Figure IV- 22 : Clichés MEB de l'AFN (surface et section) pour différentes périodes d'immersion dans une solution 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI).

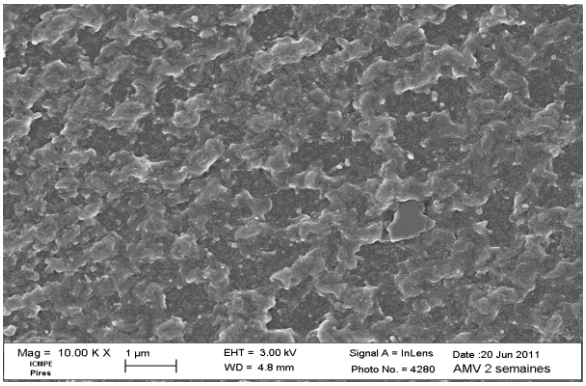
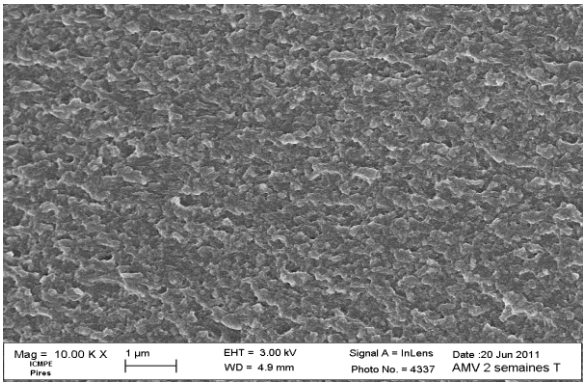
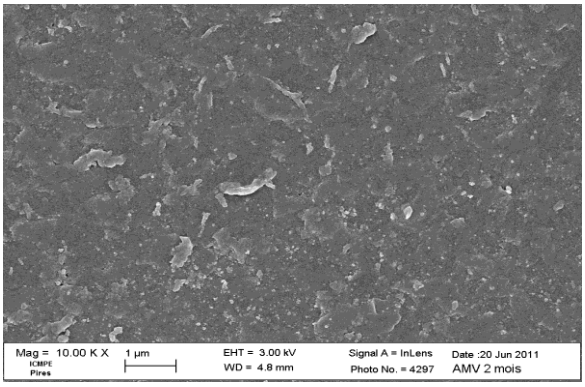
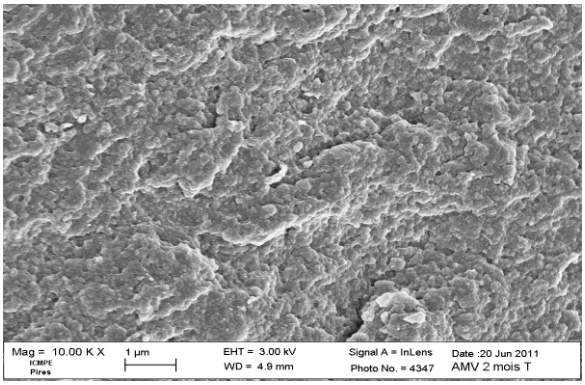
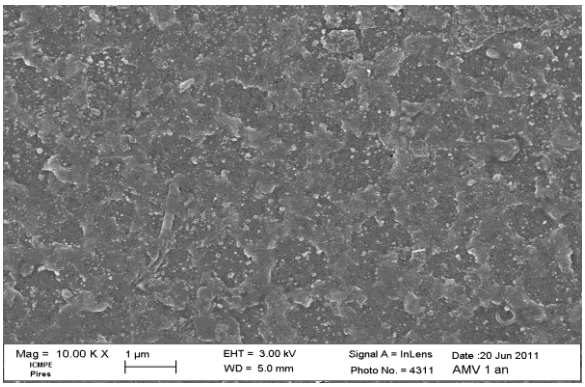
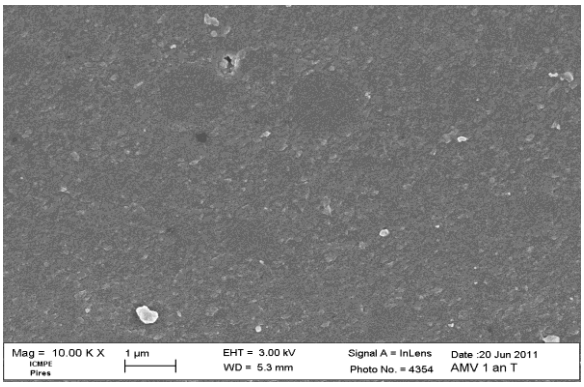
AMV : Surface	AMV : Section transversale
	
0,5 mois	0,5 mois
	
2 mois	2 mois
	
12 mois	12 mois

Figure IV- 23 : Clichés MEB de l'AMV (surface et section) pour différentes périodes d'immersion dans une solution 0,5 mol L^{-1} en Cr (VI).

IV-2. Couplage Dialyse Ionique Croisée – Adsorption sur Alumine Activée

Dans le chapitre III nous avons examiné l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée. Ce procédé a montré une excellente efficacité puisque les taux d'élimination avoisinent les 95% sur une durée de l'ordre de 2 heures ce qui reste tout à fait compatible avec des applications industrielles. Toutefois, ce procédé reste assez onéreux dans la mesure où l'alumine activée coûte cher, le rendement décroit sensiblement avec l'adsorption d'autres anions sur l'alumine activée et surtout qu'il faut la traiter une fois saturée en chrome (VI) (nécessité d'utiliser des produits chimiques, perte d'efficacité avec les cycles). C'est pour cela que nous avons pensé à utiliser un procédé membranaire, en l'occurrence, la dialyse ionique croisée, qui permet de réduire considérablement l'utilisation des produits chimiques et les étapes du procédé d'élimination (procédé en continue sans régénération). Cependant, l'efficacité de ce procédé reste limitée à 20% d'élimination avec des temps d'attente inversement proportionnels à la surface de la membrane utilisée. Ainsi, nous remarquons que ces deux procédés sont complémentaires, et nous avons pensé à les coupler ensemble pour tirer profil des avantages de chacun. Nous avons donc mis au point un procédé innovant et original, noté DIC-AAA.

Les figures IV-24 et IV-25 illustrent le montage et le schéma du fonctionnement du couplage de ces deux procédés, puisque nous avons placé dans le compartiment receveur (ne contenant initialement que des ions chlorure) une quantité d'alumine activée. Nous accélérons ainsi le processus de transfert transmembranaire des ions $HCrO_4^-$ puisque ces derniers seront adsorbés sur l'AA, et nous évitons l'inconvénient de la concurrence des autres anions lors de l'adsorption.



Figure IV- 24 : Montage du procédé obtenu par couplage de la DIC et de l'adsorption sur une alumine activée.

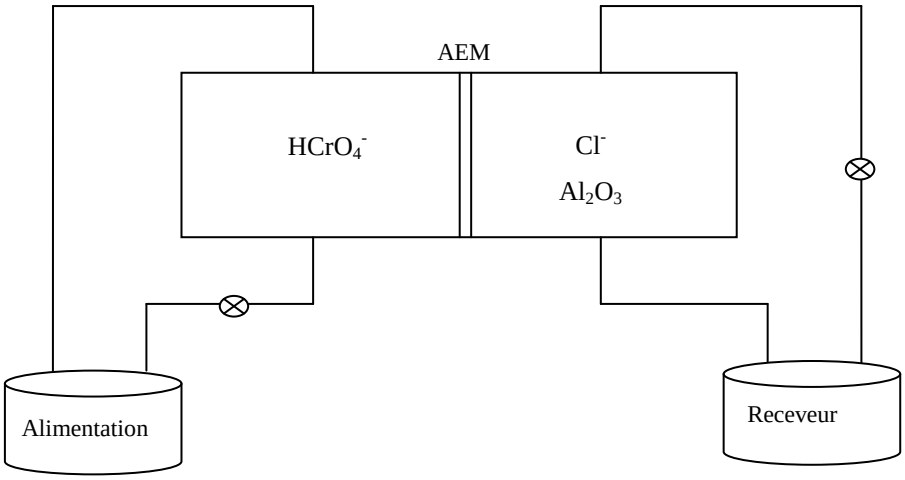


Figure IV- 25 : Schéma de fonctionnement du procédé obtenu par couplage de la DIC et de l'adsorption sur une alumine activée.

Les essais ont été réalisés avec les conditions optimales établies lors de notre étude de la dialyse ionique croisée (100 mg L^{-1} de $HCrO_4^-$ dans l'alimentation, 0,1 M dans le receveur, agitations maximales de part et d'autre de la membrane, AFN) et ajout de l'alumine activée à raison de 4 g L^{-1} dans le compartiment receveur. L'agitation du compartiment receveur sert à la fois à réduire l'épaisseur des couches limites de diffusion et au maintien en suspension des particules d'alumine activée.

Nous rappelons que notre étude d'adsorption du chrome sur l'alumine activée a été effectuée avec une concentration 10 fois plus importante (40 g L^{-1}).

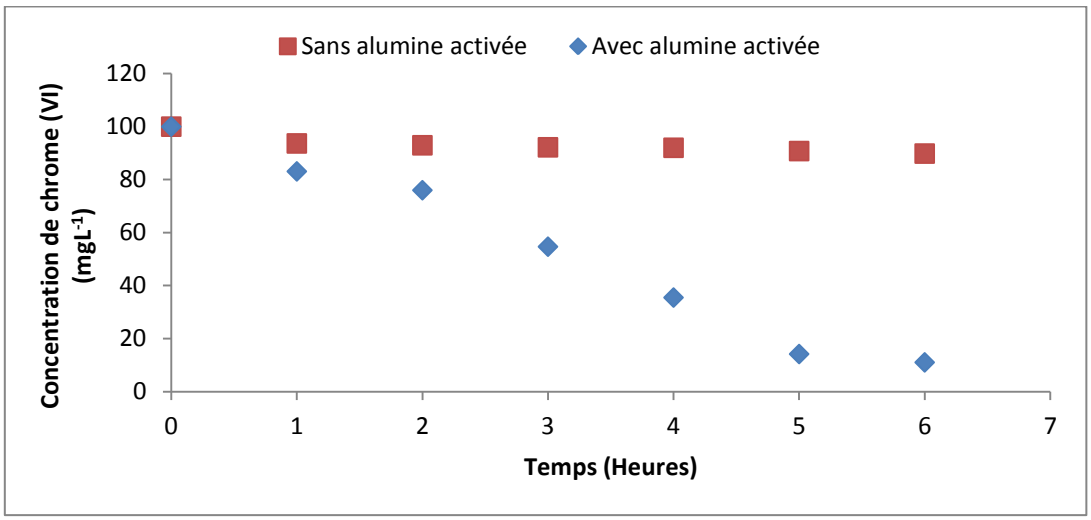
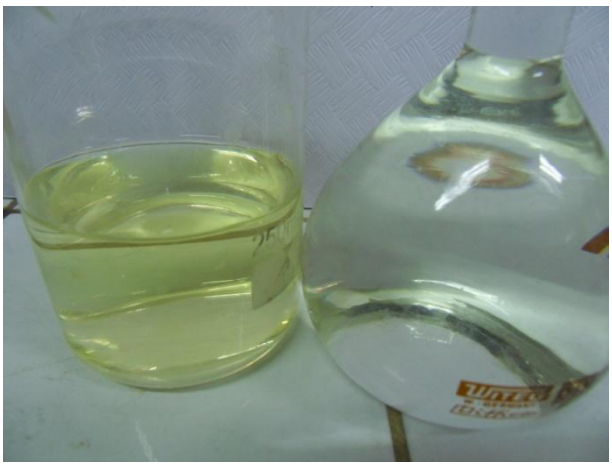


Figure VI - 26 : Evolution de la concentration du Cr (VI) dans le compartiment d'alimentation.

Sur la figure VI-26 nous avons reporté les courbes de variation dans le temps de la concentration du Cr (VI) dans le compartiment alimentation avec et sans couplage de procédé. Ces courbes montrent clairement l'intérêt indiscutable du couplage DIC-AAA, pour l'élimination du Cr (VI). En effet, le taux d'élimination qui ne dépasse guère les 20 % sans couplage est devenu presque 90 % lors du couplage DIC-AAA, et ce pour une durée qui reste raisonnable (6 heures).



Coloration des solutions dans le compartiment receveur avant et après traitement.



Coloration des solutions dans le compartiment alimentation avant et après traitement.

Figure IV- 27 : Illustration de la couleur des solutions des compartiments alimentation et receveur, avant et après traitement avec la DIC – AAA.

Parallèlement à la détermination de la concentration du Cr (VI) dans le compartiment alimentation, nous avons mesuré sa concentration résiduelle dans le compartiment receveur. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV-28 où nous avons rappelé la courbe correspondante en l'absence d'AA. Avec le couplage DIC-AAA, la concentration en Cr (VI) est trois fois moins importante. Ceci contribue à maintenir un gradient de concentration en ions chromate élevé et par conséquent des flux de Cr(VI) important, améliorant ainsi la cinétique du procédé.

En conclusion, ce couplage a permis non seulement l'augmentation de l'efficacité et la cinétique d'échange de la dialyse mais aussi la réduction d'un ordre de grandeur de la quantité d'alumine activée à régénérer et l'amélioration de la cinétique de transfert transmembranaire.

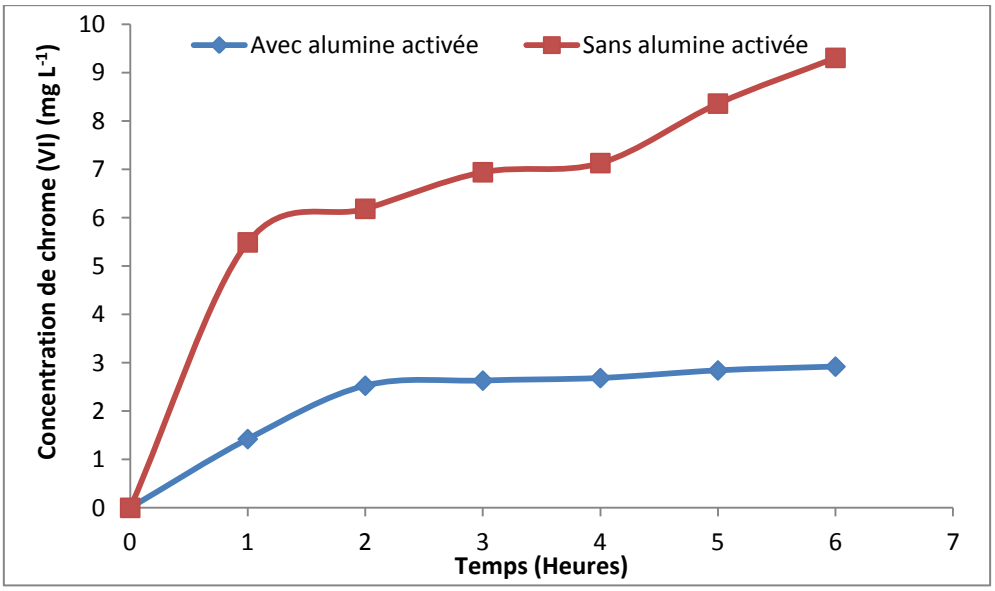


Figure IV - 28 : Evolution de la concentration du Cr (VI) dans le compartiment receveur.

IV-3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'élimination du chrome (VI) par dialyse ionique croisée. Le choix de ce procédé est purement économique dans la mesure où il est bien connu qu'il consomme peu d'énergie (seule l'énergie de pompage) et très peu de produits chimiques. Son point faible est la lenteur des échanges qui peut être largement compensée par des surfaces membranaires plus grandes et/ou une agitation plus efficace au niveau des interfaces membrane – solution.

Ensuite, nous avons réalisé une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérimentation effectué afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque

paramètre sur le taux d'élimination du chrome (VI). Ces facteurs sont la concentration initiale du chrome (VI), la concentration initiale de l'ion de substitution, le type de la membrane échangeuse d'anions et l'agitation magnétique. Cette démarche est nécessaire afin de fixer les paramètres optimaux et évaluer leurs interactions mutuelles.

Cette étude a permis de montrer que le type de membrane échangeuse d'anions est le plus important paramètre influant sur l'élimination du chrome et ceci peut s'expliquer par les valeurs élevées de la capacité d'échange et de la teneur en eau de la membrane AFN. La concentration du contre-ion et la concentration du chrome (VI) ont des effets moyennement significatifs sur l'élimination du chrome (VI) par la dialyse ionique croisée. Nous avons aussi remarqué que l'interaction la plus significative est celle entre le type de membrane échangeuses d'ions et l'agitation magnétique. Ceci est dû à la différence d'état de surface des deux MEA utilisées.

Nous avons démontré que la modélisation du transfert des ions $HCrO_4^-$ en dialyse ionique croisée ne peut être considérée satisfaisante que si nous tenons compte au moins de la présence de deux phases : la couche limite de diffusion du côté de l'alimentation (solution à traiter contant les ions $HCrO_4^-$) et la membrane.

En deuxième étape, nous avons effectué une étude du vieillissement des membranes, qui consiste à faire un suivi de l'épaisseur membranaire, de la conductivité membranaire et de leur morphologie par MEB. Nous avons montré que les membranes AMV et AFN se dégradent peu à priori de la même manière.

Finalement, nous avons effectué un nouveau montage qui couple les deux procédés et ceci dans le but d'améliorer le taux d'élimination. Ce couplage a permis d'augmenter l'efficacité et la cinétique d'échange de la dialyse, en plus une réduction considérable de la quantité d'alumine activée à régénérer et l'amélioration de la cinétique de transfert transmembranaire.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur alumine activée et par dialyse ionique croisée. En première partie, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique. Ensuite, nous avons cité les différents procédés d'élimination tels que les procédés membranaires, procédés chimiques, procédés biologiques et procédés physiques en précisant les avantages et inconvénients de chacun de ces procédés. Après, nous avons présenté le procédé d'adsorption sur alumine activée, en rappelant brièvement les différents adsorbants utilisés ainsi que les modèles thermodynamiques (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich et Temkin) et cinétiques (Lagergren, second ordre et Elovich) utilisés pour décrire ce phénomène.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon un plan d'expérimentation factorielle a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. Ces facteurs retenus sont les suivants : pH, quantité de l'adsorbant, concentration initiale du chrome (VI) et la température. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend du pH et de la quantité d'alumine mise en contact. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans le domaine 5-6. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 1 g d'alumine activée. Dans ces conditions, on atteint les 96 % d'élimination du chrome pour des concentrations initiales en chrome de 10 mg L^{-1}. L'étude de l'équilibre d'adsorption a été effectuée aux températures 10, 25 et 40°C. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich et Temkin. Les valeurs de l'énergie d'adsorption E (du modèle D-R) sont normalement indicatrices du type d'adsorption trouvées se situent entre 50 et 112 kJ mol^{-1}, indiquent que l'adsorption du chrome (VI) sur l'alumine activée est une réaction de chimisorption. D'après les valeurs de constante de Temkin B_1, on a pu déduire que la réaction d'adsorption est exothermique.

L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur l'alumine activée a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet on a appliqué trois modèles cinétiques, le modèle de Lagergren du 1^{er}, le modèle de Lagergren du $2^{ème}$ ordre et le modèle d'Elovich. Par comparaison des coefficients de régression des courbes on peut donc dire que la cinétique de la réaction

d'adsorption du chrome sur l'alumine activée est fort probablement du second ordre. L'étude thermodynamique a permis de montrer que l'adsorption du Cr (VI) sur l'alumine activée est exothermique et s'accompagne d'une diminution du désordre.

L'adsorption du chrome sur l'alumine activée a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide. Cette technique analytique a été selon la norme française XPT 90-210.

Nous avons pu conclure que cette technique est spécifique au chrome (VI), mais aussi répétable et reproductible, avec une linéarité vérifiée. Nous avons aussi pu déduire la limite de détection (0,0012 mg L^{-1}) et la limite de quantification (0,0042 mg L^{-1}) dans un domaine de linéarité allant de 0,05 à 0,5 mg L^{-1}.

Nous avons réalisé une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres pour l'élimination du chrome (VI) par dialyse ionique croisée, selon le plan d'expérimentation effectué afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur le taux d'élimination du chrome (VI). Ces facteurs sont la concentration initiale du chrome (VI), la concentration initiale de l'ion de substitution, le type de la membrane échangeuse d'anions et l'agitation magnétique. Cette démarche est nécessaire afin de fixer les paramètres optimaux et évaluer leurs interactions mutuelles.

Cette étude a permis de montrer que le type de membrane échangeuse d'anions est le plus important paramètre influant sur l'élimination du chrome et ceci peut s'expliquer par les valeurs élevées de la capacité d'échange et de la teneur en eau de la membrane AFN. La concentration du contre-ion et la concentration du chrome (VI) ont des effets moyennement significatifs sur l'élimination du chrome (VI) par la dialyse ionique croisée. Nous avons aussi remarqué que l'interaction la plus significative est celle entre le type de membrane échangeuses d'ions et l'agitation magnétique. Ceci est dû à la différence d'état de surface des deux membranes utilisées.

Nous avons démontré que la modélisation du transfert des ions $HCrO_4^-$ en dialyse ionique croisée ne peut être considérée satisfaisante que si nous tenons compte au moins de la présence de deux phases : la couche limite de diffusion du côté de l'alimentation (solution à traiter contant les ions $HCrO_4^-$) et la membrane.

L'étude du vieillissement des membranes, par le suivi de l'épaisseur membranaire, de la conductivité membranaire et de la morphologie par MEB a montré que les membranes AMV et AFN se dégradent peu, à priori de la même manière.

Le couplage des deux procédés réalisé a permis d'augmenter l'efficacité et la cinétique d'échange de la dialyse, de réduire d'un ordre de grandeur la quantité d'alumine activée à régénérer et l'améliorer la cinétique de transfert transmembranaire.

En continuité à ces travaux, nous essaierons de vérifier l'hypothèse que le contrôle du transfert est assuré par la couche limite de diffusion coté alimentation et la membrane, par des logiciels performants traitant des modèles mathématiques complexes.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

Adamson I.Y.R., Bowden D.H. Lad. Invest., 30 (1978) 35-42.

Agrawal. A, Chandana. P, Sahu. K.K.. J. Hazard. Mater., 159 (2008) 458–464.

Aguilella. V. M., Thèse de Doctorat de l'Université de Valence (Espagne), (1986).

Ahmadi. S. H., Shabani. A. M. H., Dadfarnia. S., Taei. M. Turk. J. Chem., 31 (2007) 191-199.

Alloway B.J. Heavy letals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368 (1995).

Ball. M., Oldham. G., J. Chem. Soc., (1963) 3424-3428.

Bayer. E., Lewatit., (1992).

Bezerra. A., Nogueira, R. A., Lemos. G., Ferreira. S., Intern. J. Environ. Anal. Chem., 88 (2008) 131- 140.

Blaedel. WJ., Haupert. TJ., Evenson. MA., Anal. Chem., 41 (1969) 583-589.

Boufi.S., Baklouti.S., Pagnoux.C., Baumard. J.F. J. Europ. Ceramic Soc., 22(2002) 1493-1500.

Bouguerra. W., Ben Sik Ali. M., Hamrouni. B., Dhahbi. M. Desalination., 206 (2007) 141 - 146.

Bouzaiane. S., Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, 2005.

Bowers. A. R., Huang. C. P. J. Colloid. Interf. Sci., 110 (1986) 575-590.

Bowers. A. R., Huang. C. P., J. Colloid. Sci., 105 (1985) 197-215.

Brun. J. P., Procédés de séparation par membranes, Masson, (1989).

Camargo. A.O., Okeke. B. C., Bento. F. M., Frankenberger. W. T., Biorem. J., 8 (2004) 23-30.

Cheah. S. F., Brown Jr. G. E., Parks. J. Colloid Interf. Sci., 208 (1998) 110-128.

Chen. J.M.N., Hao. O.J.N., Environ. Sci. Technol., 28 (1998) 219–251.

Chena. S-S., Lib, C-W., Hsua. H-D, Leeb. P-C, Changa. Y-M, Chia-Hao Yanga, J. Hazard. Mater., 161(2–3) (2009) 1075–1080.

Chien, S.H., Clayton, W.R., Soil Sci. Soc. Am. J., 44(1980) 265–268.

Chilcott T.C., Coster. H.G.L. and George. E.P., J. Membr. Sci., 100 (1995) 77.

Chowdhury. P., J. Macromol. Sc. Part., A 46 (2009) 1030-1038.

Clifford. D., Matson. J., Kennedy. R. Indu. Wat. Eng., l 15 (1978) 6 - 12.

Coulson.J.M, Richardson. J.F. Chemical Engineering, vol 3 2nd Edition, (1979).

Csoban. K., Joo. P. Coll. Sur., A 151 (1999) 97-112.

Dabrowski. A., Adv. Coll. Inter. Sci., 93 1-3 (2001) 135–224.

Dammak. L., Thèse de Doctorat de l'Université Paris XII, (1996).

DeFlora S., Wetterhahn K.E, Life Chemi Reports, 7, (1989) 169- 244.

Delourmeaux. D. I., Rapport de DEA, (1996).

Demiral. H., İ. Demiral, F. Tümsek, B. Karabacakoğlu, Chem. Eng. J., 144(2008) 188-196.

Demirbasa. E., Kobyab. M., Senturkb. E., Ozkana. T., Water (SA)., 30 (4) (2004) 533–539.

Deputala. C, Gregory. J.G., Society of Chemical Industry., The Hague (1971) 638–655.

Deputala. C, J. Inor. Nuc. Chem., 30 (1968) 1309–1316.

Dieye. A., Thèse de Doctorat de l'Université Paris XII, (1995).

Dinunzio. J. E., Jubara. M., Anal. Chem., 54 (1982) 1153.

Dong. J., Wu. F., Huang. R., Zang. G., Intern. J. Phytorem., 9 (2007) 167- 179.

Donnan. F. G., Chem. Rev., 1 (1925) 73.

Eary. L. E., Davis. A., App. Geochem., 22 (2007) 357-369.

Edebali. S., Pehlivan. E, Chem. Eng. J., 161 (2010) 161-166.

Esumi. K., Goino. M., Langmuir., 14 (1998) 4466-4470.

Fiol. N., Poch. J., Villaescusa. I., Sep. Sc. Technol., 40 (2005) 1013-1028.

Gao, H.; Liu, Y.; Zeng, G.; Xu, W.; Li, T.; Xia, W., J. Hazard. Mater., 150 (2007) 446-452.

Gode. F, Pehlivan. E., J. Hazard. Mater. 119 (2005) 175–182.

Grabarczyk. M., J.Hazard. Mater., 158 (2008) 491–498.

Grabarczyk. M., Tyszczuk. K., Korolczuk. M., Electroanalysis., 18 (2006) 1223–1226.

Graham. T., The Bakerian lecture: Osmotic force. Philos. Trans. R. Soc. Lond., 144 (1854)117-128.

Graham. T., Liquid diffusion applied to analysis. Philos. Trans. R. Soc. Lond., 151 (1861)183.

Grate. J. W., Taylor. R.H., Field. Anal. Chem. Technol., 31 (1996) 39.

Gvozdialk. I, Mogilevich. N.F, Rylskii. A.F and Grishchenko. N. I., Mikrobiologiya. 55 (1986) 962- 965.

Haguenoer. J. M., Dubois. G., Frimat. P., Cantineau. A, Lefrancois. H., Furon. D., Colloque International sur la prévention du cancer professionnel. (1981) Helsinki, Finland.

Hamadi. N.K., Chen. D.X., Farid. M.M., Lu. M.G.Q., Chem. Eng. J., 84 (2001) 95–105.

Harker. J. H., Richardson. J. F., Backhurst. Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5ème édition, Edition Butter worth Heinemann, (2002).

Helfferich. F., Ions Exchange, Mc. Graw-Hill, (1962).

Ho, Y.S., Mckay, G., J. Environ. Sci. Health., A34 (1999) 1179–1204.

Ho, Y.S., Mckay, G., Trans. IChemE., 76B (1998) 332–340.

Ho. Y.S., McKay. G., Wase. D.A.J., Foster. C.F., Adsorp. Sci. Technol., 18 (2000) 639–650.

Humphrey. J., Keller. G. E., Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris, (2001).

Iadicicco. N., Paduano. L., Vitagliano.V., J. Chem. Eng., 41(1996) 529-533.

Hussseini. M., Asadi. M., Anal. Sc. 25 (2009) 807-811.

James. R. O., Parks. G. A., Matijevic. E. Surface and colloid science. Plenum Press, New York, (1982).

James. B. R., Bartlett. J., J. Environ. Qual., 12 (1983) 177.

Jan. D.S., Ho. C.C., Tsai. F.N., J. Membr. Sci., 90 (1994) 109.

Jianlong. W., Environ. Chem., 68 (1999) 53-62.

Kalidhasan. S., Ganesh. M., Sricharan. S., J. Hazard. Mater., 165 (2009) 886-892.

Kamburova. M., Anal. Lett., 30 (1997) 305-316.

Karthikeyan, T, Rajgopal, S, Miranda, L. R., J. Hazard. Mater., 124 (2005) 192-199.

Kasprzyk-Hordern. B. Adv. Colloid. Inter. Sci., 110 (2004) 19 - 48**.**

Khnazarova. S., Katarov. V., Experiment optimization in chemistry and chemical engineering, MIR Publishers (Ed.), Moscow (1982).

Koller. E., Génie chimique**,** 2ème édition, Edition Dunod, Paris, (2005).

Kosmulski. M. Chemical Properties of Material Surfaces. Marcel Dekker, Inc, New York, (2001).

Kozlowski. CA, Walkowiak. W., Wat. Res., 36 (2002) 4870-4876.

Kressman. T.R.E., J. Appl. Chem., 4 (1954) 123.

Ktari. T. Thèse de Doctorat de l'Université Paris XII, (1993).

Ktari. T., Auclair. B., J. Membrane Sci., 32 (1987) 251.

Ktari. T., Larchet. C., and Auclair. B., Eur. Polym. J., 6 (1993) 791.

Kumbasar. R. A., J. Hazard. Mater., 167 (2009) 1141-1180.

Kumbasar. R. A., J. Membr. Sci., 325 (2008) 460-466

Lagergren. S., Handlingar., 24 (1898) 1–39.

Lakshminaraynaiah. N., Transport phenomena in membranes, Acd. Press,

Lambert. S. D., Graham. N. J. D Wat. Res., 29(1995)b 2427-2433.

Lambert. S. D., Graham. N. J. D. Wat. Res., 29(1995)a 2421-2427.

Lanagan M.D and Ibana, D.C, Min. Engin., 16 (2003) 237–245.

Langård. S., Elsevier Biomedical Press, Amsterdam (1982).

Larchet. C., D.H.D.R. Université Paris XII, Val de Marne, (1994).

Legros. E., Rapport de DEA, Université Paris VI (2000).

Leonard. L., Mut. Res., 76 (1980) 227-239.

Leyva-Ramos. R., Jacobo-Azuara. A., Diaz-Flores. P.E., Guerrero-Coronado. R.M., J. Mendoza-Barron, Berber-Mendoza. M.S., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., A 330 (2008) 35-47.

Li. C., Chen. H., Li. Z., Proc. Biochem., 39 (2004) 541–545.

Liang. P., Sang. H. J. Hazard. Mater., 154 (2008) 1115–1119.

Lippens. B. C., Steggerdo. J. J., Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts, Academic Press, 171, (1970).

Lo. S.L, Shiue. S.F., Wat. Res., 32 (1998) 174–178.

Lopez-Lopez. J. A., Mendiguchia. C., Pinto. J. J., Moreno. C. Trend. Anal. Chem., 29 (2010) 645–653.

Losi. M. E, Amrhien. C., and Frankenberger. Jr.W.T., Enviro. Toxi. Chem., 13 (1994) 1727-1735. ;

Lteif. R., Dammak. L., Larchet. C. and Auclair. B., Euro. Poly. J., 35 (1999) 1187–1195.

Luque-Garcia. J. L., Luque de Castor. M. D., Analyst., 127 (2002) 1115.

Madsen.L., Blokhus. A. M., J. Colloid. Interf. Sci., 166(1994) 259-262.

Mahmoud. M., Osman. M., Hafez. O., Elmelegy. E., J. Hazard. Mater., 173 (2010) 349-257.

Mahmoud. M.E., Yakout. A.A., Ahmed. S.B., Osman. M.M., Intern. J. Environ. Anal. Chem., 88 (2008) 1017–1031.

Mancuso.T.F, Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31 (1991) 343-356.

Manpreet S. B, Akepati S. R, Ashwani K. T. J. Hazard. Mater., 172 (2–3) (2009) 839–846

Manzanarès. J. A., Mafé. S. and Bisquert. J. Phys. Chem., 96 (1992) 538.

Manzanarès. J. A., Mafé. S. and Pellicier. J. Phys. Chem., 93 (1989) 37.

Massara. H. M., Catherine. N., Hadjinicolaou. J., Soil Sediment Contam : An Intern. J., 16 (2007) 1-14.

Massara. H., Mulligan. C. N., Hadjinicolaou. J., Biores. Technol. 99 (2008) 8637-8642.

Mohanty. K., Jha. M., Meikap. B.C., Biswas. M.N., Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 3049–3059.

Mokrani. S., Thèse de Doctorat de l'Université Paris XII, (1999).

Momento Technique de l'eau, Tome I, 9ème édition, Degrément, (1989).

Mor. S., Ravindra. K., Bishnoi. NR. Bioresour. Technol., 98 (2007) 954-957.

Motomizu. S., Jitmanee. K., Oshima. M., Anal. Chim. Acta., 499 (2003) 149–155.

Mousavi. S. A. Rad, Mirbagheri. S. A., and Mohammadi. T., Wor. Aca. Sci. Eng. Tech., 57 (2009) 348 –352.

Ndung'u. K., Djane. N. R., Malcus.F., Mathiasson. I., Analyst., 124 (1999) 1387.

Nemr. A., El Sikaily. A., Khaled. A., Abdelwahab. O., Chem. Ecol., 23 (2007) 119 -129.

Ng. P. K., and Snyder. D. D., J. Electrochem. Soc., 128, 8 (1981) 1714.

Ng. P. K., and Snyder. D. D., J. Membr. Sci., 13 (1983) 327.

Nikonenko.V.V., Zabolotsky. V.I., Larchet. C., Auclair. B., Pourcelly. G., Desalination., 147 (2002) 369-374.

Nikonenko. V.V., Zabolotsky. V.I., Lebedev. K.A., Elektrokhimiya., 27 (1991) 1103.

Norme Française NF X 45-200, AFNOR, (1995).

Norme OMS, Normes d'eau potable, 1993

Norme UE, Normes d'eau potable, 1998.

Norseth T.. Environmental Health Perspectives, (1981) 40, 121- 130.

Nowack. B., Lützenkirchen. J., Behra. P., Sigg. L., Environ. Sci. Technol., 30 (1996) 2397-2405.

Nriagu. J.O, Nieboer. E., éds. John Wiley and Sons, Toronto, (1988).

Nygren.O., Wahlberg. J.E., Analyst 123 (1998) 935.

Oguz, E., Colloid Surf.; 252(2005) 121–128.

Ölmez. T., J. Hazard. Mater., 162 (2–3) (2009) 1371–1378.

Ould Tfeil. H., Mar-Diop. C., Sambé. F., Dammak. L., Chaabane. L., Auclair. B., J. Sci. Ingénieur., 8 (2007) 37-49.

Otabbong. E, Soil Sci. Plant Anal., 21 (1990) 687- 703.

Ososkov.V., Kebbeekus.E., Chesbro. D., Anal Lett., 29 (1996) 1829.

Padarauskas. A., Judzentiene. E., Paliulionytes. V., J. Chromatogr A., 808 (1998) 193.

Park. D., Lim. S., Yun. Y., Park. J. M., Chemosph., 70 (2007) 298-305.

Park. J., Regalbuto. J. R. J. Colloid Interf. Sci., 175(1995) 239-252.

Pillay. K., Cukrowska. E.M., Coville. N.J., J. Hazard. Mater., 166 (2009) 1067-75.

Pittman. C. U., Mohan. D. J. Hazard. Mater., B 137 (2006) 762-812.

Poilbout. K., Mokrani. S., Dammak. L., Larchet. C. and Auclair. B., Eur. Polym. J., 36 (2000) 1555–1561.

Pourcelly. G., Sistat. P., A. Chapotot, C. Gavach, V. Nikonenko, J. Membr. Sci., 110 (1996) 69-206

Rajesh. N., Jalan. R.K, Hotwany. P., J. Hazard. Mater., 150 (2008) 723–727.

Ramirez. P, Reiche. H.J.S., Strathmann. H., Mafe. S., J. Appl. Phys., 72 (1992) 259.

Rao. V.M and Prasad. S.K, International Solvent Extraction Conference (ISEC 88), vol. 1USSR, Academy of Sciences, Moscow (1988) 338–340.

Rao. V.M and Sastri. M.N, Talanta., 27 (1980) 771–777.

Regalbuto. J. R., Navada. A., Shadid. S., Bricker. M. L., Chen. Q. J. Catal., 184(1999) 335-348.

Reymond. J. P., Kolenda. F. Powder Technol., 103 (1999) 30-36.

Richard. F.C, Bourg A.C.M, Wat. Res., 25(7) (1991) 807-816.

Rodier. J., Analyse de l'eau, 8ème édition, Edition Dunod, Paris, (1997).

Robinson. R. A., Stokes. R. H., Angew. chem., 72 (1960) 426.

Romero-Gonzalez. J., Peralta-Videa. J.R., Rodriguez. E., Ramirez. S.L., Gardea-Torresdey. J.L., J. Chem. Thermodyn., 37 (2005) 343–347.

Rossignol. N., Rapport de DEA, Université Paris XII (1995).

Roundhill. D.M., Koch. H.F., Chem. Soc. Rev., 31 (2002) 60–67.

Ruthven.D.M., Principle of adsorption and adsorption processes. Wiley, New-york, (1984).

Sahmoune. A., Mitiche. L., Ann. Chim., 94 (2004) 1-10.

Salunkhe. P.B, Dhakephalkar.P.K and Paknikar.K.M. Biotechnology Letters. 20(1998) 749-751.

San Roman. M. F., Bringas. E., Ibanez. R., Ortiz. I. J. Chem. Technol. Biotechnol. 85 (2010) 2-10.

Sang-Wook. P., Gun-Woo. K., Sung-Soo. K., In-Joe. S., Sep. Sc. Technol., 36 (2001) 2309-2326.

Santhiya. D., Nandini. G., Subramanian. S., Natarajan. K. A., Malghan. S. G. Colloid Surf., A 133(1998) 157-163.

Sato. K., T. Yonemoto, T. Tadaki, J. Membr. Sci., 53 (1990) 215.

Schubert G.E., Sinner E.,Otten.G., Virch. Arch. Abt. Path. Anat., 353 (1997) 207- 220.

Scott. K. and Hughes. R., Industrial membrane seperation technology, Blackie A&P, (1996).

Senol.A. Sep. Purif. Technol., 36 (2004) 63–75.

Sharma, D.C., Forster, C.F., Bioresour. Technol., 49(1998) 31–40.

Sharma, D.C., Forster, C.F., Water Res., 27(1993) 1201–1208.

Sharma, D.C., Forster, C.F., Water SA., 22(1996) 153–160.

Sharma. A. and Bhattacharyya. K.G., Adsorption., 10 (2004) 327–338.

Shupak. S.I, Environ. Health Perspect. 92 (1991).

Sposito. G. The environmental Chemistry of Aluminium. CRC Press, Boca raton, Florida, (1996).

Stellman. J.M, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, 2 (63) (2000).

Sui. Y., Wu. D., Zhang. D., Zheng. X., Hu. Z., Kong. H., J. Coll. Inter. Sc., 322 (2008) 13-18.

Szczepaniak. W., Koscielna. H. Anal. Chem. Acta., 470 (2002) 263-273.

Tenório. J.A.S, Espinosa. D.C.R, Was. Mana., Vol 21 (2001) 637-642.

Ting-Chia. H., Chee-Chang. H., Dong-Hwang. C., Sep. Sci. Technol., 33 (1998) 1919-1935.

Torresdey. J.L.G, Tiemann, K.J, Armendariz, V, J. Hazard. Mater., 80 (1-3) (2000) 175-188.

Tourreuil. V., Rapport de DEA, Université Paris XII (1995).

Tourreuil. V., Dammak. L., Bulvestre.G., Auclair. B., New J. Chem., 12 (1998) 1463–1468

Tuzen. M., Soylak. M., J. Hazard. Mater., 147 (2007) 219–225.

Ünsal. A., Elif. K., Sevilay. T., Zümriye. A., Chem. Eng. Comm., 191 (2004) 1589-1605.

USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency). 2006. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, Summer, EPA 822-R-06-013.

USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency). 1984b. Health assessment document for chromium. Rapport final. EPA-600/8-83-104F. Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Vanysek. P., Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution, Handbook of chemistry and physics, Boca Raton, (1992).

Veeramasuneni. S., Yalamanchili. M.R., Miller. J.D., J. Colloid Interf. Sci., 184(1996) 594-600.

Vercoutere. K., Cornelis.R., Christensen. J.M., Byrialsen.K., Quevauviller.P., European Commission, Luxembourg (1997).

Wang. J., Ashley. K., Marlow. D., England. E.C., Carton, G., Anal. chem., 71 (1999) 1027.

Wijnja. H., Schulthess. C. P. Soil Sci. Soc. Am. J., 64 (2000) 898-908.

Williams. J.H, Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles (1988).

Xiang. Y., Mei. L., Li. N., Tong., Anal. Chim. Acta., 581 (2007) 132-136.

Yang. R.T., Gas Separation by adsorption processes. Butterworths, London, (1987).

Yoon. J., Amy. G., Chung. J., Sohn. J, Yoon. Y., Chemosph., 77 (2009) 228-235.

Yopps. J. A., Fuerstenau. D. W., J. Colloid. Sci., 19(1964) 61-71.

Zabolotsky. V.I., Nikonenko. V.V., J. Membr. Sci., 61 (1993) 181.

Annexes

Annexe 1

- Analyse de la variance (ANOVA)

Afin de déterminer les effets significatifs principaux et l'interaction de facteurs qui influent sur l'efficacité d'élimination de Cr (VI), une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée. La somme des carrés (SS) et le carré moyen (MS) de chaque facteur, la valeur P et le rapport F, défini comme le rapport de l'effet respectif carré moyen et l'erreur quadratique moyenne, sont présentés dans le tableau IV-5. Étant donné que pour un niveau de confiance de 95%, 1 degré de liberté et de 16 tests factoriels F 0,05 ; 1 ; 1,16 est égal à 4,49, tous les effets avec F-valeurs supérieures à 4,49 sont significatifs.

La valeur P est la valeur de probabilité utilisée pour déterminer l'effet dans le modèle qui est utilisé pour déterminer les effets statistiquement signifiants dans le modèle. L'importance des données peut être jugée par sa valeur P, avec des valeurs proches de zéro indiquant une plus grande importance. Selon les valeurs de F et P obtenues, il semble que l'effet de la concentration initiale de chrome Cr (VI) (A), la concentration de la co-ions Cl-(B), le type de membrane échangeuse d'anions MEA (C) , l'agitation magnétique W (D), et l'effet d'interaction de la concentration initiale de chrome Cr (VI) et la concentration du co-ion Cl^- (A × B), la concentration du co-ion Cl^- et l'agitation magnétique W (B x D), le type de membrane échangeuse d'anions et d'agitation magnétique W (C × D) sont statistiquement signifiants. Le tracé de probabilité normale en fonction des effets normalisés a été fourni à la figure 1. Ce graphique est complètement compatible avec l'analyse effectuée pour obtenir des résultats significatifs. Les effets statistiquement significatifs sont caractérisés par des signes carrés qui sont situés loin de la ligne, mais les signes de cercle représentant les effets insignifiants ont tendance à suivre une distribution normale.

Le signe positif du coefficient b_3 pour le type MEA indique que l'élimination du Cr (VI) a été favorisée par une membrane échangeuse d'anions AFN qui explique que le changement du type de membrane échangeuse d'anions AMV à l'AFN améliore l'élimination du chrome (VI), et le signe négatif du coefficient b_1 de la concentration initiale de chrome (VI) qui signifie que l'augmentation de concentration de 100 à 300 mg L^{-1} diminue l'élimination du Cr (VI).

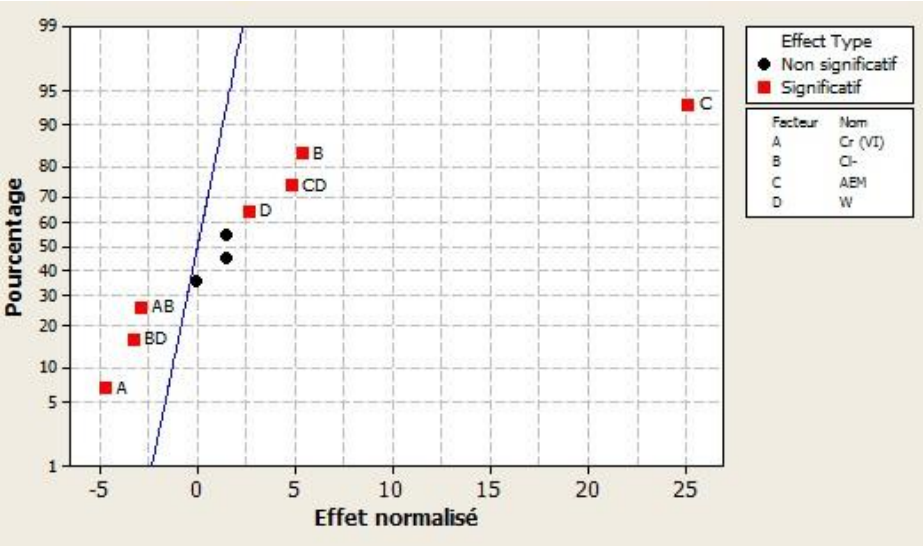


Figure 1 : Diagramme de probabilité de distribution normale des effets normalisés à P = 0,05.

On présente dans le tableau suivant de l'analyse de la variance, les effets principaux, les interactions et les résidus.

Analyse de la variance

Source de variation	Nombre de degré de liberté	Somme des carrées	Carré moyen	F-valeur	P-valeur
Effets principaux	4	881,695	220,424	172,81	0,000
Interaction	6	60,285	10,047	7,88	0,019
Résidus	5	6,378	1,276		
Total	15	948,358			

- Etude des effets et interactions des paramètres

L'étude des effets et interaction des paramètres s'est appuie sur les observations de l'analyse ANOVA, et a tenue en compte le fait l'agitation magnétique n'affecte presque pas l'élimination du chrome VI. L'analyse des graphiques de la figure 2, pour l'interaction X_1X_2 (Cr (VI) - Cl^-) il a retenir que l'augmentation de la concentration initiale de chrome 100 à 300 mg L^{-1} à générer une diminution de l'élimination du chrome (VI) à une concentration de contre-ion Cl^- 0,01 mol L^{-1}.

L'analyse des graphiques de la figure 1 et le coefficient de l'équation. (4), on peut en déduire que le type de membrane échangeuse d'anions a la variable la plus importante puisque son coefficient est le plus important (7,10). Le signe positif du coefficient pour le type MEA signifie que le taux d'élimination du Cr (VI) a été favorisé par une membrane échangeuse d'anions AFN qui signifie que le changement du type de membrane échangeuse d'anions AMV à l'AFN améliore l'élimination du chrome (VI). Cela était dû à haute capacité d'échange ionique de l'AFN par rapport à AMV.

Les principaux effets de la concentration initiale de chrome Cr (VI) (A), la concentration du contre-ion Cl^- (B) et l'agitation magnétique W (D) ont peu d'influence sur l'élimination du chrome (VI). Le signe négatif du coefficient de la concentration initiale de chrome (VI) signifie que l'augmentation de concentration de 100 à 300 mg L^{-1} diminue le taux d'élimination du Cr (VI).

Les effets d'interaction sont présentés dans la Fig. 2 on remarque les lignes non parallèles dans ces figures sont des indications de l'interaction entre les deux facteurs. Les figures et des coefficients de l'équation. (3) présentent une interaction négative entre la concentration initiale de chrome Cr (VI) et la concentration du contre-ion Cl^-(A × B) et la concentration du contre-ion Cl^- et l'agitation magnétique W (B x D). Un effet positif interactive a été observée entre la concentration initiale de chrome Cr (VI) et l'agitation magnétique (A x D), la concentration du contre-ion Cl^- et le type des membranes échangeuse d'anions MEA (B × C), le type de membrane échangeuse d'anions MEA et agitation magnétique (B × D).

L'interaction (A × B) montre que l'augmentation de la concentration initiale du chrome de 100 à 300 mg L^{-1} à générer une faible diminution du taux d'élimination du chrome (VI) avec une concentration de contre-ion Cl^- 0,01 mol L^{-1} et une diminution considérable du taux d'élimination du Cr (VI) avec une concentration du contre-ion 0,1 mol L^{-1}. Il peut être remarqué aussi que l'augmentation de la concentration du contre-ion améliore l'élimination du chrome pour les deux concentrations du chrome 100 mg L^{-1} et 300 mg L^{-1}.

L'interaction (C × D) montre le changement des MEA de AMV par AFN avec le changement de vitesse d'agitation magnétiques améliorer l'efficacité de l'élimination, mais pour la membrane AMV on remarque que l'augmentation de l'agitation magnétique un effet négatif pour l'élimination du chrome.

- Diagramme de probabilité Normale des résidus

Pour l'analyse statistique des données expérimentales, il est nécessaire de supposer que les données proviennent d'une distribution normale. Pour déterminer si oui ou non l'ensemble de données est normalement distribué, le tracé de probabilité normale des valeurs résiduelles est montré dans la figure 2.

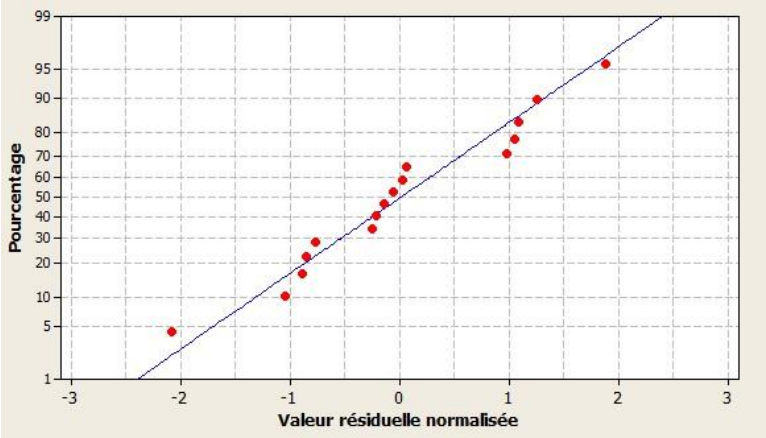


Figure 2 : Diagramme de probabilité normale en fonction des résidus.

L'ensemble de données a une distribution normale si les points se situent assez près de la ligne droite. Il est évident à partir de la figure que les points expérimentaux suivent une ligne droite qui suggère une distribution normale des données.

Annexe 2

Table Critical values for the Cochran test for variance outliers

Degree of fredom $v = n - 1$.

Level of significance $\alpha = 0.01$

	V_n													
k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.9999	0.9950	0.9794	0.9586	0.9373	0.9172	0.8988	0.8823	0.8674	0.8539	0.7949	0.7067	0.6062	0.5000
3	0.9933	0.9423	0.8831	0.8335	0.7933	0.7606	0.7335	0.7107	0.6912	0.6743	0.6059	0.5153	0.4230	0.3333
4	0.9676	0.8643	0.7814	0.7212	0.6761	0.6410	0.6129	0.5897	0.5702	0.5536	0.4884	0.4057	0.3251	0.2500
5	0.9279	0.7885	0.6957	0.6329	0.5875	0.5531	0.5259	0.5037	0.4854	0.4697	0.4094	0.3351	0.2644	0.2000
6	0.8828	0.7218	0.6258	0.5635	0.5195	0.4866	0.4608	0.4401	0.4229	0.4084	0.3529	0.2858	0.2229	0.1667
7	0.8376	0.6644	0.5685	0.5080	0.4659	0.4347	0.4105	0.3911	0.3751	0.3616	0.3105	0.2494	0.1929	0.1429
8	0.7945	0.6152	0.5209	0.4627	0.4226	0.3932	0.3704	0.3522	0.3373	0.3248	0.2779	0.2214	0.1700	0.1250
9	0.7544	0.5727	0.4810	0.4251	0.3870	0.3592	0.3378	0.3207	0.3067	0.2950	0.2514	0.1992	0.1521	0.1111
10	0.7175	0.5358	0.4469	0.3934	0.3572	0.3308	0.3106	0.2945	0.2813	0.2704	0.2297	0.1811	0.1376	0.1000
12	0.6528	0.4751	0.3919	0.3428	0.3099	0.2861	0.2680	0.2535	0.2419	0.2320	0.1961	0.1535	0.1157	0.0833
15	0.5747	0.4069	0.3317	0.2882	0.2593	0.2386	0.2228	0.2104	0.2002	0.1918	0.1612	0.1251	0.0934	0.0667
20	0.4799	0.3297	0.2654	0.2288	0.2048	0.1877	0.1748	0.1646	0.1567	0.1501	0.1248	0.0960	0.0709	0.0500
24	0.4247	0.2871	0.2295	0.1970	0.1759	0.1608	0.1495	0.1406	0.1338	0.1283	0.1060	0.0810	0.0595	0.0417
30	0.3632	0.2412	0.1913	0.1635	0.1454	0.1327	0.1232	0.1157	0.1100	0.1054	0.0867	0.0658	0.0480	0.0333
40	0.2940	0.1915	0.1508	0.1281	0.1135	0.1033	0.0957	0.0898	0.0853	0.0816	0.0668	0.0503	0.0363	0.0250
60	0.2151	0.1371	0.1069	0.0902	0.0796	0.0722	0.0668	0.0625	0.0594	0.0567	0.0461	0.0344	0.0245	0.0167
120	0.1225	0.0759	0.0585	0.0489	0.0429	0.0387	0.0357	0.0334	0.0316	0.0302	0.0242	00178	0.0125	0.0083
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Level of significance $\alpha = 0.05$

k	V_1													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880	0.7341	0.6602	0.5813	0.5000
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025	0.5466	0.4748	0.4031	0.3333
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884	0.4366	0.3720	0.3093	0.2500
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118	0.3645	0.3066	0.2513	0.2000
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568	0.3135	0.2612	0.2119	0.1667
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154	0.2756	0.2278	0.1833	0.1429
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829	0.2462	0.2022	0.1616	0.1250
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3286	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568	0.2226	0.1820	0.1446	0.1111
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353	0.2032	0.1655	0.1308	0.1000
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2299	0.2187	0.2098	0.2020	0.1737	0.1403	0.1100	0.0833
15	0.4709	0.3346	0.2758	0.2419	0.2195	0.2034	0.1911	0.1815	0.1736	0.1671	0.1429	0.1144	0.0889	0.0667
20	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1735	0.1602	0.1501	0.1422	0.1357	0.1303	0.1108	0.0879	0.0675	0.0500
24	0.3434	0.2354	0.1907	0.1656	0.1493	0.1374	0.1286	0.1216	0.1160	0.1113	0.0942	0.0743	0.0567	0.0417
30	0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1237	0.1137	0.1061	0.1002	0.0958	0.0921	0.0771	0.0604	0.0457	0.0333
40	0.2370	0.1576	0.1259	0.1082	0.0968	0.0887	0.0827	0.0780	0.0745	0.0713	0.0595	0.0462	0.0347	0.0250
60	0.1737	0.1131	0.0895	0.0765	0.0682	0.0623	0.0583	0.0552	0.0520	0.0497	0.0411	0.0316	0.0234	0.0167
120	0.0998	0.0632	0.0495	0.0419	0.0371	0.0337	0.0312	0.0292	0.0279	0.0266	0.0218	0.0165	0.0120	0.0083
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Kanji, Gopal K. **100 Statistical Tests**. London : SAGE Publication Ltd., 1993.