



HAL
open science

Elaboration de matériaux nanométriques pour l'élimination des éléments traces métalliques en milieu aqueux (cas de CrIII et CrVI)

A. Chaqroune, M. Lahlou, F. Mahjoubi, A. Jorti

► To cite this version:

A. Chaqroune, M. Lahlou, F. Mahjoubi, A. Jorti. Elaboration de matériaux nanométriques pour l'élimination des éléments traces métalliques en milieu aqueux (cas de CrIII et CrVI). Environnement, Ingénierie & Développement, 2009, N°53 - Janvier-Février-Mars 2009, pp.8-11. 10.4267/dechets-sciences-techniques.1268 . hal-03173885

HAL Id: hal-03173885

<https://hal.science/hal-03173885>

Submitted on 18 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Elaboration de matériaux nanométriques pour l'élimination des éléments traces métalliques en milieu aqueux (cas de CrIII et CrVI)

A. Chaqroune¹, M.Lahlou¹, F. Mahjoubi¹ et A. Jorti¹

¹. Laboratoire d'analyse physico-chimique et matériaux catalytique pour l'environnement (L.A.M.C.E.), département de chimie, FSD M, Fès, Maroc.

Pour toute correspondance : achaqroune2002@yahoo.fr

Résumé

Cette étude concerne l'élimination du chrome en milieu aqueux par l'emploi de matériaux adsorbants supportés sur diatomite. Les échantillons ont été synthétisés par imprégnation puis caractérisés par les techniques DRX, MEB, SAA et FTIR. L'élimination du chrome trivalent et du chrome hexavalent en régime statique s'effectue par adsorption, sur diatomite naturelle selon une cinétique en deux étapes dont le rendement est important pour Cr^{III} est très faible pour Cr^{VI}. Plusieurs essais ont été effectués pour évaluer les influences du pH, de l'agitation et de la concentration en chrome. Le pourcentage d'élimination du Cr^{III} est meilleur en milieu basique. Celui du Cr^{VI} est très faible en milieu acide. Les résultats sont notablement améliorés par l'insertion de cuivre ou de fer à 0,5 %, avec des taux d'abattement importants (40 % pour le chrome hexavalent quel que soit le matériau considéré).

Mots clés : adsorption, diatomite, matériaux supportés, chrome, pollution, cuivre, fer, taux d'abattement, imprégnation.

I. Introduction

Le chrome est un métal dont les applications dans divers secteurs industriels ou artisanaux sont très nombreuses. Des quantités non négligeables de ce métal sont rejetées dans les effluents liquides. Notons que les sels de chrome sont employés dans les tanneries [1] sous forme de sulfate basique de chrome trivalent [2], où la préparation s'effectue en réduisant le bichromate de sodium par l'anhydride sulfureux. Le chrome est considéré comme l'un des métaux les plus toxiques vis-à-vis de la flore et de la faune. Les composés du chrome hexavalent possèdent une toxicité équivalente à celle des cyanures, alors que la toxicité du chrome trivalent est équivalente à celle des ions métalliques usuels (fer, zinc, cuivre). Les sels de chrome hexavalent, contrairement à ceux du chrome trivalent, diffusent facilement à travers la peau. Les acides aminés soufrés réduisent le chrome hexavalent en chrome trivalent et ce dernier peut alors former des complexes protéine-chrome trivalent allergéniques [3].

Le respect des normes admissibles incite les industriels et les artisans à traiter leurs effluents avant leur évacuation. Les traitements actuels du chrome sont la photocatalyse

[4], la réduction à pH très acide suivie d'une précipitation en milieu alcalin [5] ainsi que l'adsorption sur divers matériaux adsorbants [6]. Plusieurs recherches sur l'emploi d'adsorbants de faible coût ont été effectuées [7]. Dans ce travail, le choix de la diatomite naturelle (DN) comme matériau adsorbant repose sur le fait qu'il est disponible et d'un coût non prohibitif, avec des propriétés texturales intéressantes (surface spécifique, porosité élevée...) [8,9]. Il s'agit d'une diatomite marocaine issue de la région d'Aouinate (Maroc central).

II. Résultats et discussions Synthèse des matériaux

Les matériaux au fer et au cuivre supportés sur DN ont été préparés par imprégnation. Cette préparation consiste à ajouter au support DN préalablement placé dans une solution d'eau distillée une masse du sulfate de cuivre (CuSO₄, 5H₂O, M = 249,69 g/l) ou de sulfate de fer (FeSO₄, 7H₂O, M = 278,02 g/l). Le mélange ainsi obtenu est agité pendant quatre heures à température ambiante. Puis on procède au séchage dans l'étuve.

Caractérisation par DRX des matériaux à base de fer

La caractérisation par DRX [10] du matériau DN et des matériaux imprégnés de fer (0,5 % et 5 %) est illustrée sur la figure 1 ci-dessous. Ces analyses montrent que la DN est constituée par de la calcite, de l'aragonite, de la vaterite, de la silice et Mg(OH)₂. Notons que plus le pourcentage du fer ajouté sur la diatomite augmente, plus l'intensité des pics caractéristiques de la calcite et de la silice diminue. Notons également qu'à partir de 5 % de fer, il y a apparition d'une nouvelle phase Fe₂O₃.

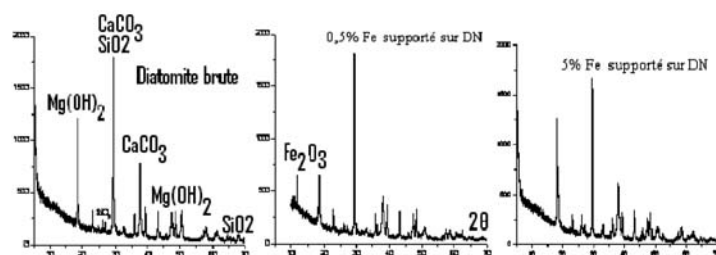


Figure 1 : DRX des matériaux à base de fer

Caractérisation par FTIR des matériaux à base de fer et de cuivre

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » des matériaux avec différents pourcentages de fer (0,5 %, 2 % et 5 %) est donnée sur la figure 2 ci-dessous. Sachant que la bande située à 1 500 cm⁻¹ semble singulière contrairement au cuivre. Notons que les complexes du fer augmentent si le pourcentage de celui-ci croît à des longueurs d'ondes différentes vers 1 100 cm⁻¹. Néanmoins, les résultats obtenus pour les deux métaux cuivre et fer lors de cette étude IR montrent une nette similitude entre les deux métaux.

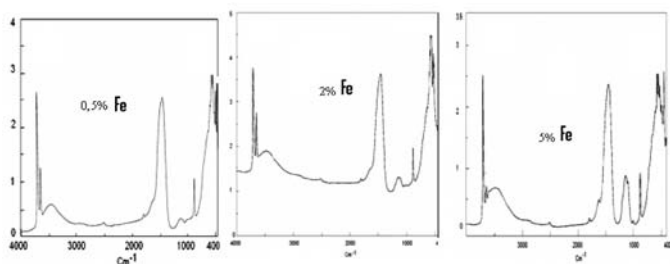
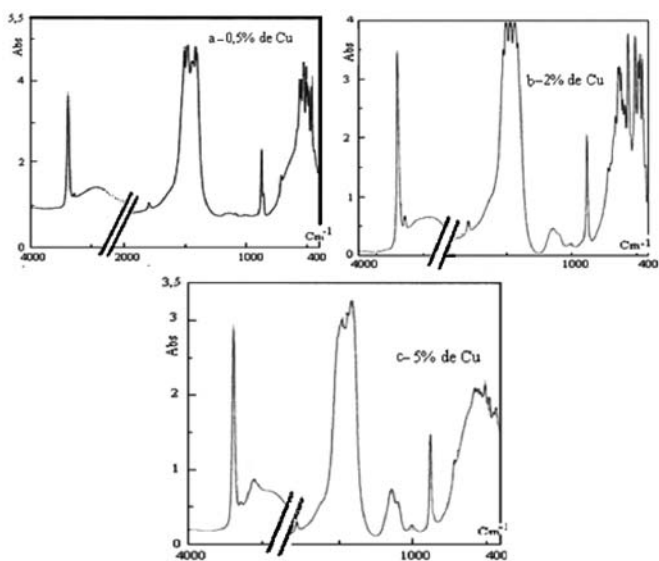


Figure 2 : Spectres FTIR des matériaux à base de fer

D'autres analyses IR sur le cuivre montrent que les particules métalliques sont entourées des groupements hydroxyles liés par des interactions du type chimique, ce qui pourrait être interprété par le fait qu'il s'agit d'un matériau gonflant.

Nous constatons aussi l'existence de plusieurs groupes vers 1 500 cm⁻¹ ainsi que l'apparition du pic caractéristique du groupement du complexe qui augmente si le pourcentage du cuivre augmente.



Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La structure de DN et des matériaux supportés à 0,5 %, 2 % et 5 % en cuivre et en fer a été déterminée par microscopie électronique à balayage. Les résultats sont mentionnés ci-dessous. Il semble que la DN présente une porosité dont les diamètres des pores se situent entre 20 nm et 204 nm. Cependant, les diatomées « frustules » se présentent sous forme cylindrique et/ou de disque. Les formes cylindriques ayant des dimensions de l'ordre l = 17,4 μm et d = 2,6 μm (fig.4), le diamètre des frustules de forme discale s'évalue à 9 μm. Des résultats analogues ont été mentionnés par Fragoulis et col. [11].

L'analyse par MEB des matériaux à base de cuivre est donnée sur les figures 5, 6 et 7 ci-dessous. Selon ces images le cuivre se dépose préférentiellement sur la surface et ne diffuse pas dans la matrice DN. Le même résultat a été obtenu pour les matériaux à base de fer (figures 8, 9 et 10).

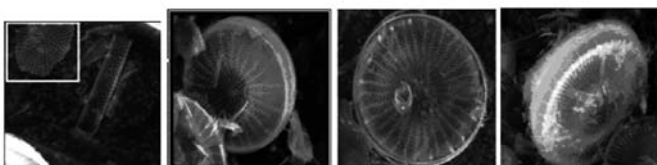


Fig. 4 Image MEB de DN

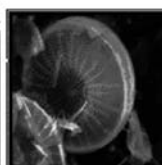


fig.5 0,5%

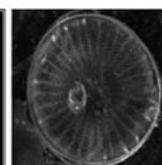


fig.6 2%



fig.7 5%

Image MEB du cuivre supporté sur DN

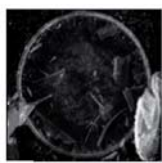


fig 8 0,5% Fe

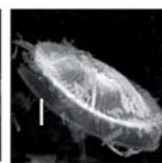


Fig 9 2% Fe.

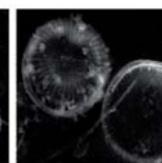


Fig 10 : 5% Fe.

Image MEB de matériau à base de fer

Élimination du chrome trivalent et hexavalent

Les sels de chrome utilisés dans ce travail permettent de constater que la cinétique d'adsorption du chrome trivalent et hexavalent sur la diatomite a été effectuée selon un protocole opératoire spécifique. Ainsi, 1 g de DN est ajouté à un litre de la solution synthétique contenant initialement une concentration métallique de 20 mg/l où l'ensemble est placé sous agitation et à température ambiante. L'expérience montre que la cinétique d'adsorption du Cr^{III} s'effectue en deux étapes.

Ainsi, la première étape est très rapide, la concentration résiduelle diminuant rapidement pendant les premières minutes de contact avec un rendement de l'ordre de 52 %. La deuxième étape est très lente : le taux d'abattement se stabilise vers 46 %. Quant à l'élimination du Cr^{VI}, le taux d'abattement est très faible et se situe à une valeur voisine de 2 %.

L'analyse montre que pour le Cr^{III} et Cr^{VI}, plus la masse de DN augmente, plus le taux d'adsorption augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique et par conséquent à l'augmentation des sites actifs. A partir de 1 g/l

de DN, le taux d'abattement devient stationnaire quelle que soit la masse du matériau. Ceci pourrait être interprété par la diminution des sites actifs.

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale du chrome trivalent et hexavalent sur l'adsorption par DN en considérant une masse de 2 g/l du matériau adsorbant qui sera soumis à une agitation de 600 tr/min en contact durant 6 heures avec les sels du chrome. Les expériences montrent que le taux d'abattement du chrome est relativement prononcé pour les faibles concentrations et diminue pour se stabiliser à partir de $C_0 = 20$ mg/l. Remarquons que les tests effectués ont montré que la vitesse d'agitation n'a aucune influence sur la cinétique d'adsorption.

Concernant l'effet du pH, nous avons opéré avec des solutions de chrome de même concentration, de pH initiaux différents allant de pH = 2 à pH = 12. Chaque solution a été mise en contact avec une masse de 2 g/l de DN et soumise à l'agitation pendant 3 heures.

L'influence du pH se traduit notamment par une meilleure adsorption du chrome hexavalent en milieu très acide. Par contre, nous observons l'effet inverse pour le chrome CrIII en milieu basique, c'est-à-dire une meilleure adsorption.

Notons que différentes espèces de CrIII coexistent en milieu aqueux à différentes valeurs de pH. Ainsi, à pH très acide (= 2), on trouve le cation Cr^{3+} (hexahydraté), tandis qu'à pH 12, on note la présence de $Cr(OH)_4^-$. Lorsque le pH = 4, les espèces prédominantes sont Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$ et $Cr(OH)_2^+$. De même, on note que la quantité de CrIII adsorbée sur la DN est faible. Ceci pourrait être dû à une certaine compétition entre les protons et le Cr^{3+} . Lorsque le pH devient égal à 4, l'augmentation du taux d'abattement pourrait être due aux sites disponibles. Et par conséquent, l'adsorption des espèces cationiques est due aux interactions de type électrostatiques. Cependant, à pH > 5, le chrome trivalent précipite sous forme d'hydroxyde du chrome. Des résultats analogues ont été mentionnés par d'autres auteurs [12, 13]. Vers les pH neutres, les espèces $Cr(OH)^{2+}$ et $Cr(OH)_2^+$ prédominent. Afin d'optimiser et d'obtenir une amélioration du taux d'abattement du chrome hexavalent, nous avons utilisé comme matériaux adsorbants des matériaux préalablement préparés.

La figure 11 illustre l'évolution du pH sur le taux d'abattement du chrome hexavalent sur des matériaux à 0,5 % en Cu ou en Fe. L'analyse de ces résultats montre que le taux d'abattement augmente rapidement et atteint une valeur maximale en milieu basique. Ces résultats pourraient être interprétés, selon Jin Hu [14], par le fait qu'à pH basique, la surface de la DN est hydroxylée, donc chargée négativement, et par conséquent il y a un échange anionique entre les groupements hydroxylés de la surface et l'anion chromate CrO_4^{2-} où l'adsorption est maximale. A pH = 2, la surface est chargée positivement. Il y a donc des interactions entre la charge positive de la surface et la charge négative du chromate.

Figure 3 : Spectres IR des matériaux cuivre supporté sur DN

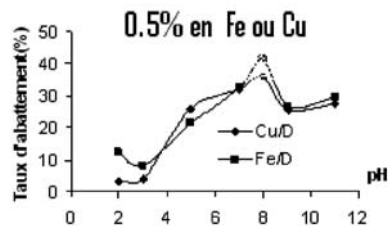


Figure 11 : Effet du pH sur le taux d'abattement du Cr VI

Effet de l'ajout de métal

L'abattement du chrome hexavalent est nettement amplifié par l'utilisation des matériaux « dopé » au cuivre et au fer. Le taux d'abattement augmente ainsi de 7 % à 40 %. L'augmentation de ce taux d'abattement pourrait être expliquée par la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent, qui peut se fixer comme le Fe(II) ou le Cu(II) à la surface de la DN.

Isotherme d'adsorption

Dans cette étude, nous considérons les isothermes d'adsorption à température ambiante. Pour une concentration $C_0 = 20$ mg/l du CrIII et/ou du CrVI, l'étude a été effectuée en présence de masses croissantes de DN (1 g, 2 g, 3 g, 6 g), et pour des matériaux à 0,5 % en fer.

Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption a été déterminé à partir de la cinétique d'adsorption. Il est de 3 heures à pH = 8.

es à pH = 8.

L'isotherme de Langmuir est représentée par Stum et Morgan [15] par la relation suivante :

$$1/\Gamma = 1/\Gamma^\infty + (1/K\Gamma^\infty) 1/C_r$$

Avec :

T : capacité d'adsorption, en mole de soluté par gramme d'adsorbant (mol/g) identique à Cads/m de Freundlich ;

T^{*}: capacité maximale d'adsorption (mol/g ou mg/g) ;

K : constante d'équilibre d'adsorption pour couple soluté/adsorbant en (l/mol ou l/mg).

La valeur obtenue du paramètre d'équilibre R_L [16-18], où $R_L = 1/(1+KC_0)$ caractérise l'isotherme de Langmuir, permet de juger l'efficacité du matériau adsorbant selon que R_L est inférieur ou supérieur à 1.

Avec :

C_0 : concentration initiale en soluté ;

K : constante de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir.

Dans le présent travail, la valeur $R_L = 0,0033$ obtenue indique que l'adsorption du chrome trivalent par DN est favorable. Concernant les isothermes de Langmuir du CrIII et du CrVI, l'évolution semble linéaire. De même que la

relation empirique de Freundlich [19] se présente sous forme linéaire : $\ln(C_{ads}/m) = \ln K_F + 1/n \ln C_e$, où les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci dessous :

	Langmuir			Freundlich			
	Γ^{∞} (mg/g)	K_L	R^2	Γ^{∞} (mg/g)	K_F	n	R^2
Chrome trivalent	15,3	15,05	0,984	4,16	18,74	2,44	0,9687
Chrome hexavalent	-	-	0,9756	41,86	$7,41 \times 10^{-10}$	0,121	0,9599

L'analyse de ces résultats montre que l'adsorption du chrome trivalent suit l'isotherme de Langmuir. Par contre, le chrome hexavalent suit l'isotherme de Freundlich.

III. Conclusions

L'étude DRX montre que la DN est constituée par de la calcite, de la vaterite, de l'aragonite, de la silice et $Mg(OH)_2$. L'étude par DRX des matériaux à base de fer montre l'apparition d'une nouvelle phase Fe_2O_3 à partir de 5 % en fer supporté sur la DN.

L'étude par MEB montre que la DN est très poreuse et que le cuivre ou le fer se fixe sur la surface de la DN.

L'augmentation de la concentration du Cr^{III} et du Cr^{VI} implique une diminution du taux d'abattement.

L'augmentation de la masse de la diatomite implique une augmentation du taux d'abattement.

La vitesse d'agitation n'a aucune influence sur le taux d'abattement du Cr^{III} et Cr^{VI} .

Le milieu acide est favorable pour Cr^{VI} (pH = 3, TA = 12 %) tandis que le milieu basique est plus favorable pour le Cr^{III} (TA = 98 %).

Les matériaux supportés sur DN se manifestent comme des adsorbants plus intéressants que DN, surtout dans le cas du matériau à 0,5 % en cuivre ou en fer.

Les matériaux supportés à base de fer adsorbent mieux que ceux en cuivre.

L'adsorption du chrome hexavalent par les matériaux à base de fer à 0,5 % s'effectue à pH = 8,3 avec un taux d'abattement égal à 43 %.

L'adsorption du chrome trivalent suit l'isotherme de Langmuir; par contre le chrome hexavalent suit celle de Freundlich.

Bibliographie

[1] K.J. Sreeram, T. Ramasami, « Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium », 2003, Resour. Conserv. Recycle, 38, 185-212.
 [2] Mehmet Erdem, « Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process », 2005, Journal of Hazardous Materials, B129, 143-146.
 [3] Jacques Poëy, Claude Philibert, « Toxicité des métaux lourds », 2000, Revue française des laboratoires, mai-juin, 323, 35-43.
 [4] S.Wang, Z.Wang, Q. Zhuang, « Photocatalytic reduction of the environmental pollutant Cr^{VI} over a cadmium sulphide

powder visible light illumination », 1992, Applied catalysis, 1, 257-270.

[5] A.I. Zouboulis, K.A. Kydros and K.A. Matis, « Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines », 1995, Wat. Res, 29, 7, 1755-1760.

[6] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, « Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste », 2006, Bioresource Technology, 97, 1618-1625.

[7] S.S. Tahir, R. Nassen, « Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay », 2007, Separation and Purification Technology, 53, 312-321.

[8] N. Ababou, A. Kherbeche, D. Meziane, A. Chaqroune, « Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine », Phys. Chim. News, 6, 2002, 130-134.

[9] N. Ababou, A. Kherbeche, D. Meziane, A. Chaqroune, « Epuration d'un rejet textile par coagulation-floculation et adsorption sur une diatomite marocaine », 2001, Ann. Chim. Sci. Mat, 26, S271-S276.

[10] M. Lahlou, A. Lahrichi, C. Touzani, F. Mahjoubi et A. Chaqroune, « Procédés de traitement des colorants de textiles par des catalyseurs au cuivre supportés sur diatomite », 2005, J. Cat. mat. env, SV, S29-S38

[11] D. Fragoulis, M.G. Stamatakis, D. Papageorgiou, E. Chaniotakis, « The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures », 2005, Cement and Concrete Composites, 27, 205-209.

[12] J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, « Adsorption of Cr(III) on ozonized activated carbon. Importance of precipitation interactions », 2003, Water Res. 37, 3335-3340.

[13] Harshala Parab, Shreeram Joshi, Niyoti Shenoy, Arvind Lali, U.S. Sarma, M. Sudersanan, « Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith », 2006, Process Biochemistry, 41, 609-615.

[14] Jing Hu, Guohua Chen, Irene M.C. Lo, « Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles », 2005, Water Research, 39, 4528-4536.

[15] W. Stum, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, 1981, 2nd ed, Wiley-Interscience, New York.

[16] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, « Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions », 1966, Ind. Eng. Chem. Fundam, 5, 212-223.

[17] Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang, « Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern », 2002, Process Biochem, 37, 1421-1430.

[18] T.W. Weber, R.K. Chackravorty, « Pore solid diffusion models for fixed bed adsorbents », 1974, J. Am. Inst. Chem. Eng. 20, 228.

[19] H. Freundlich, 1906, Z. Physik. Chem, 57, 385.