

Etude comparative de l'élimination du Chrome en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite et la pyrophyllite traitée

A. TALIDI, M. BOUACHRINE

Equipe de recherche : Matériaux, Environnement & Modélisation (MEM), Ecole Supérieure de Technologie, Université Moulay Ismail, Meknès, Maroc.

Résumé :

La Pyrophyllite de la région de sud du Maroc, a été choisi comme adsorbant des ions Cr(III) en milieu aqueux. À l'état brut comme à l'état modifié, la pyrophyllite a montré des caractéristiques favorables à l'élimination des ions étudiés. L'adsorption des ions étudiés serait soumise à un régime chimique, et représente un caractère exothermique. Le modèle de Langmuir à la fixation des ions étudiés sur la pyrophyllite brut et modifié, nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du kaolin qui serait homogène, avec des sites énergétiquement identiques, capables de recevoir le cation Cr^{3+} en monocouche. Cette étude a été effectuée en variant plusieurs paramètres tels que le temps de la réaction (la cinétique) la masse de l'adsorbant et le pH. Les résultats obtenus ont montré que la quantité du chrome (III) adsorbé dans le cas de la pyrophyllite-modifiée est 4 fois plus grande que celle adsorbé dans le cas de la pyrophyllite naturelle. En effet le maximum d'adsorption (93.33 %) est atteint au bout de 30 min dans le cas de la pyrophyllite-Al, alors que dans le cas de la pyrophyllite naturelle le maximum d'adsorption (23 ,33 %) n'est atteint qu'après 90 minutes de contact.

Mots clés : *Adsorption, Argile, Pyrophyllite, métaux lourds, eau usée, paramètres thermodynamiques.*

I-Introduction

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. C

Le but de ce présent travail consiste à étudier l'adsorption du Chrome sur la pyrophyllite et la pyrophyllite modifiée, afin de réaliser une étude comparative d'adsorption du Chrome sur les deux adsorbants (pyrophyllite et pyrophyllite modifiée) ainsi de déterminer les résultats de

l'influence du temps de la réaction, du pH de la solution, et de la concentration du métal sur l'adsorption de ce dernier sur les deux adsorbant.

II-Généralités sur le chrome :

➤ Chrome et Environnement :

Le chrome occupe le 21^{ème} rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Sa concentration moyenne dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches (jusqu'à 3400 mg/Kg de roche ignée) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : Fe (III) = 0.067 nm et Cr(III) = 0.064 nm). Le chrome (III) remplace le fer(III) ou Al(III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [1].

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle [1]. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques [2, 3], dans l'industrie des peintures et colorants [4-6], dans l'industrie du bois du pétrole [7], les industries agroalimentaires [8] et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [3, 9]. Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

➤ Toxicité du Chrome :

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite des multiples atteintes par des cancers du poumon reporté en Allemagne en 1930, chez des ouvriers d'industrie de production de chromates [10].

Au début des années 1970, des travaux épidémiologiques effectués aux États-Unis, ont montré l'augmentation du risque d'exposition au cancer des poumons chez les employés des usines de production de chromates et d'industrie de fabrication des pigments à base de chrome [11].

En 1978, Adason et Bowden [12] ont reporté la mort de 12 personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome.

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). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [1, 13, 14].

III- L'élimination du chrome trivalent par des matériaux naturels

Les phases organiques, contenues dans le sol, tels que les phyllosilicates et les hydroxydes [15, 16] sont de véritables réservoirs à chrome. Ils contiennent parfois des concentrations importantes en Cr(III) comparées à celle de l'eau. Ceci résulte de la capacité que possèdent ces solides vis à vis de la sorption du chrome (III) et par conséquent l'atténuation de sa concentration en solution. Pour cette raison, ces dernières années, il y a eu une augmentation considérable de l'usage de sorbants naturels pour contrôler la concentration des ions métalliques, solubles en milieux aqueux, tels que le Cr(III).

De nombreuses expériences de l'adsorption du chrome ont été réalisées sur des supports tels que les argiles [17], les zéolithes [18], le charbon actif [19], les fibres de carbone [20] et les oxydes [21, 22]. Ces expériences de sorption consistent en général à mesurer dans les réacteurs fermés la quantité de chrome restant en solution après interaction avec des sorbants cités précédemment. Différents paramètres ont été pris en compte, notamment le pH, la température, la nature du solide et celle de l'espèce chromique.

IV- Etude de l'adsorption du Cr(III) sur la pyrophyllite et la pyrophyllite modifiée

Afin d'améliorer les propriétés physicochimiques de la pyrophyllite et d'augmenter les performances d'adsorption de ce substrat, nous lui avons fait subir un traitement par le polymère d'aluminium qui consiste à modifier le matériau par le polymère d'aluminium suivie par une calcination.

Cette partie consiste à faire une étude comparative de l'élimination du Cr(III) de la solution aqueuse par adsorption sur la pyrophyllite et la pyrophyllite modifiée désormais nommée pyrophyllite-Al.

➤ Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption du Cr(III) sur la pyrophyllite-Al a été réalisée selon le même protocole expérimental que celui effectué dans le cas de la pyrophyllite naturelle.

Les résultats obtenus montrent que la quantité du chrome (III) adsorbé dans le cas de la pyrophyllite-Al est 4 fois plus grande que celle adsorbée dans le cas de la pyrophyllite naturelle. En effet le maximum d'adsorption (93.33 %) est atteint au bout de 30 min dans le cas de la pyrophyllite-Al, alors que dans le cas de la pyrophyllite naturelle le maximum d'adsorption (23,33 %) n'est atteint qu'après 90 minutes de contact.

➤ **Influence du pH**

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du chrome (III) sur la pyrophyllite-Al, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions Cr(III) de même concentration mises en contact avec la pyrophyllite et pyrophyllite-Al pour différentes valeurs du pH.

Cette étude nous a montré que le traitement de la pyrophyllite par l'Al augmente de façon notable sa capacité d'adsorption. En effet, la quantité du Cr(III) adsorbée augmente avec l'augmentation du pH.

Il est connu dans la littérature que le polymère d'aluminium à 500 °C se transforme en oxyde d'alumine Al_2O_3 , en formant une couche sur les surfaces éclatées de la pyrophyllite-Al [194]. Par conséquent le Cr(III) se fixe d'avantage sur la couche d'alumine. Des auteurs ont montré que Al_2O_3 est un bon adsorbant du Cr(III), et le mécanisme réactionnel s'effectue par une complexation de surface [127]. Ce qui explique l'amélioration de l'adsorption du Cr(III) sur la pyrophyllite-Al.

➤ **Influence de la masse de l'adsorbant**

Ces résultats montrent que la quantité du chrome (III) adsorbé à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité des adsorbants est élevée. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface des matériaux adsorbants est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'une importante quantité de Cr(III).

Par ailleurs, on note que l'élimination du Cr(III) est beaucoup plus importante dans le cas de la pyrophyllite-Al. En effet le pourcentage d'adsorption passe de 56 à 90 % lorsque la densité de pulpe augmente.

V- Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons d'une part, étudié l'adsorption du chrome sur la pyrophyllite naturelle et la pyrophyllite modifiée (pyrophyllite-Al).

Le traitement de la pyrophyllite par le polymère d'aluminium a amélioré sa capacité d'adsorption. En effet, la quantité du chrome (III) adsorbé dans le cas de la pyrophyllite-Al est 4 fois plus grande que celle adsorbé dans le cas de la pyrophyllite naturelle. En effet le maximum d'adsorption (93.33 %) est atteint au bout de 30 min dans le cas de la pyrophyllite-Al, alors que dans le cas de la pyrophyllite naturelle le maximum d'adsorption (23 ,33 %) n'est atteint qu'après 90 minutes de contact.

L'étude en fonction de pH et en fonction de la masse des deux adsorbants de l'adsorption du chrome (III) sur la pyrophyllite et la pyrophyllite-Al a montré que la quantité du Cr(III) adsorbé sur la pyrophyllite augmente avec l'augmentation du pH et l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

Références Bibliographiques :

1. **Alloway B.J. (1995)**-Heavy metals in soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, London, 368.
2. **Richard F.C., Bourg A.C.M. (1991)**- Aqueous geochemistry of chromium. A review. Water Research, 25(7), 807-816.
3. **Palmer C.D., Wittbrodt P.R. (1991)**- Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. Environmental Health Perspectives, 92, 25-40.
4. **Milacic R., Stupar J. (1995)**- Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. Environmental Science and Technology, 29, 506-514.
5. **Eid A.H., Keshtkar H., Zahir K.O. (1996)**- Characterization and treatment of the soil of an industrial site contaminated with chromium (VI). J. Environ. Sci. Health, (A31), 1, 227-247.
6. **Weckhuysen B.M., Wachs C.P., Schoonheydt R.A. (1996)**- Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. Chem. Rev., 96, 3327-3349.
7. **(Edition 1987)**- Institut National de Recherche et de sécurité, Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique, 180.
8. **Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T. (1994)**- Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. J. Environ. Qual., (23), 141- 1150.

9. **Puls R.W., Clark D.A., Paul C.J, Vardy J. (1994)**- Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. *Journal of Soil Contamination*, (3), 2, 203-224.
10. **Leonard, Lauwerys. (1980)**- Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mut. Res.*, 76, 227-239.
11. **Mancuso T.F. (1991)**- Consideration of chromium as an industrial carcinogen. *Int. Conf. Heavy Metals Environment*. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.
12. **Adamson I.Y.R., Bowden D.H. (1978)**- The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30, 35-42.
13. **De Flora S., Wetterhahn K.E. (1989)**- Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemistry Reports*, 7, 169- 244.
14. **Ottobong E. (1990)**- Chemistry of Cr in some Swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, 21(9,10), 687- 703.
15. **Barlett R.L., Kimble J.M. (1976)**- *J. Environ. Qual.*, 5, 379.
16. **Schroeder D. C., Lee G. F. (1975)**- *Water, Air, Soil pollut.*, 4 , 355.
17. **Griffin R A., Anna K.AU., Frost R.R. (1977)**- Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. *J. Environ. Sci. Health*, A12(8), 431-449.
18. **Loizidou M., Haralambous K.J., Loukatos A., Dimitrakopoulou D. (1992)**- Natural zeolites and ion exchange behaviour towards chromium. *J. Environ. Sci. Health*, A27(7), 1759-1769.
19. **Lyva-ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-coronado R.M., Mendoza-Barron J. (1995)**-*J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, 64-67.
20. **Morozova AA. (1995)**- Adsorption of chromium (III) and chromium (VI) from aqueous solutions by fibrous carbon sorbents. *Russian J. Appl. Chem.*, 68, 673-676.
21. **Chang.K.S., Lin C.F., Lee D.Y.,Lo S.L, Yasunaga T. (1994)**- Kinetics of Cr (III) adsorption / desorption at the Al_2O_3 / water interface by the pressure - jump technique. *J. Colloid Interface Sci.* 165, 169-176.
22. **Wehrli B., Ibric S., Stumm W. (1990)**- Adsorption kinetics of vanadyl (IV) and chromium (III) to aluminium oxide: Evidence for two-step mechanism. *Colloids Surf.*, 51, 77-88.