



Elimination du chrome trivalent d'un rejet de tannerie par un hydroxyde double lamellaire calciné (Removal of trivalent chromium from tannery effluent by calcined layered double hydroxide)

R. Lahkale*, R. Sadik, E. Sabbar*

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM). Faculté des Sciences. Université Chouaïb Doukkali. El Jadida Maroc

Received 12 September, Revised 16 October 2014, Accepted 26 October 2014

*Auteurs correspondants. E-mail: r.lahkale@hotmail.com / esabbar@yahoo.fr

Résumé

Le traitement d'un rejet de tannerie notamment l'élimination du chrome, a été réalisée par adsorption en utilisant un oxyde mixte à base de Magnésium et d'Aluminium, obtenu après calcination d'un hydroxyde double lamellaire (HDL). L'élimination du chrome du rejet est un processus rapide. En effet, à température ambiante (25°C), l'équilibre d'adsorption est atteint après 30 mn et sa cinétique suit un modèle de pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption est en bon accord avec le modèle de Freundlich.

Mots clés: HDL, Oxyde mixte, Adsorption, Chrome (III), Rejet.

Abstract

The treatment of a tannery effluent especially the elimination of chromium was made by adsorption using a mixed oxide of magnesium and aluminum obtained after calcination of a layered double hydroxide (LDH). The removal of chromium effluent is a rapid process. Indeed, at room temperature (25°C), the adsorption equilibrium is reached after 30 min and its kinetics follows a pseudo-second order model. The adsorption isotherm is in good agreement with the Freundlich model.

Keywords: LDH, Mixed oxide, Adsorption, Chromium (III), Effluent

Introduction

L'adsorption est le moyen technique le plus efficace largement utilisé pour éliminer le chrome des eaux de lavage industriel [1]. Les frais élevés que demande l'adsorption au moyen des adsorbants comme le charbon actif pousse les chercheurs à trouver d'autres substituants moins coûteux tels que les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), qui se sont avérés efficaces pour l'élimination de ce contaminant des eaux de lavage industriel [2]. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou composés de type-Hydrotalcites peuvent être décrits par la formule générale $[M^{2+}_{1-x}, M^{3+}_x, (OH)_2]^{x+} [X^{m-}_{x/m}, nH_2O]$ où M^{2+} représente un cation d'un métal bivalent, M^{3+} représente un cation d'un métal trivalent; X^{m-} représente l'anion intercalé dans l'espace interlamellaire [3].

L'intérêt d'utiliser actuellement les HDL vient de la facilité de modifier leurs propriétés par variation de la composition du feuillet et de l'intercalât [4, 5] ce qui permet par la suite, l'augmentation de leur capacité de rétention des contaminants issues des différents rejets industriels.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

2.1.1 Synthèse de l'adsorbant

La préparation du précurseur a été réalisée par la méthode de coprécipitation décrite par Reichle [3]: ($MgCl_2, 6H_2O$) et ($AlCl_3, 6H_2O$) sont dissouts dans l'eau distillée avec un rapport molaire Mg/Al = 3. Le pH du mélange réactionnel est

maintenu constant à 10.0 par l'addition simultanée d'une solution de NaOH et Na₂CO₃. Après un temps de mûrissement de 24 h, l'argile est lavée et séchée à l'étuve à 50°C pendant 48 h. La formule chimique de l'argile préparée est Mg_{2.95}Al(OH)_{7.9}(CO₃)_{0.5}. 3.1H₂O (noté HT).

L'adsorbant utilisé dans cette étude est obtenu par calcination de HT à 500°C pendant 5 h, c'est un oxyde mixte à base de Magnésium et d'Aluminium, de formule générale Mg_{2.95}AlO_{4.45} (sera noté HT500).

2.1.2. Echantillon du rejet

Le rejet de tannerie dont la concentration initiale en chrome est de 4802 mg/L, est issu d'une tannerie industrielle moderne localisée dans la grande Casablanca-Mohammedia (Maroc) qui utilise lors du tannage des cuirs, les sels du sulfate de chrome trivalent basique.

2.2. Analyse et caractérisation

Tous les réactifs sont commerciaux et de qualité (Pour Analyse).

L'analyse de la composition du rejet de tannerie et celle de HT ont été réalisées par ICP.

Les spectres IR dans le domaine 4000–400 cm⁻¹ sont réalisés par l'appareil FT-IR-8400S SHIMADZU en utilisant du KBr à 2 %.

L'HT synthétisé a été caractérisé par la diffraction des rayons X au moyen de diffractomètre D 2-PHASER de BRUKER-AXS.

Le dosage du chrome (III) du rejet a été réalisé en utilisant la méthode de Diphényl Carbazide après son oxydation au chrome (IV) [6].

La quantité du chrome retenue par HT500 est:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

L'efficacité de l'élimination du chrome par HT500 est:

$$\% \text{ d'élimination} = 100 (C_0 - C_e)/C_0 \quad (2)$$

Où q_e (mg de Cr(III) par g de HT500) est la quantité du chrome adsorbée à l'équilibre; V (L), le volume de la solution du rejet de chrome; m (g), la masse de HT500; C_0 et C_e (mg/L) étant respectivement les concentrations de Cr(III) du rejet à $t = 0$ et à l'équilibre.

3. Résultats et discussions

3.1. Caractérisation

3.1.1. Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme X (Figure 1) du produit obtenu est caractéristique d'un hydroxyde double lamellaire. Le matériel se cristallise dans une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $\overline{R3m}$) avec:

$$c/3 = d_{003} = 2.d_{006} \quad (3)$$

$$a \text{ (distance intermétallique)} = 2d_{110} \quad (4)$$

Les paramètres de la maille c et a sont respectivement 2.313 et 0.302 nm. Ces valeurs sont en accord avec celles relevées de la littérature [7].

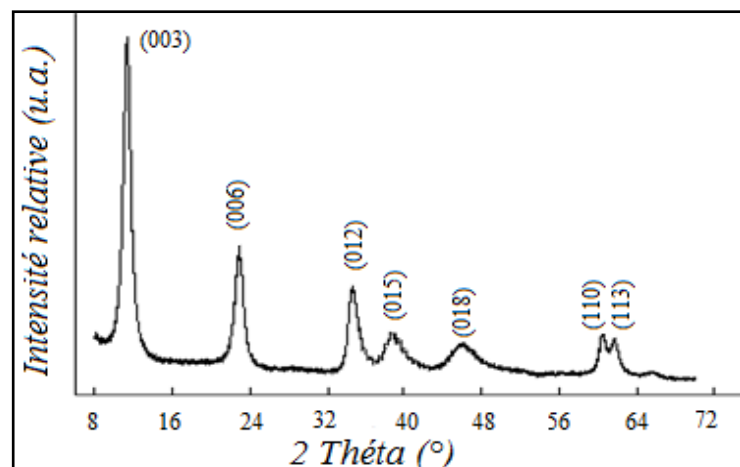


Figure 1: Diffractogramme X de HT.

3.1.2. Spectroscopie Infra Rouge

L'étude par spectroscopie IR (Figure 2) confirme l'obtention de l'HT par l'apparition de toutes les bandes attendues [8]. En effet, la bande large à 3463 cm^{-1} est attribuée à l'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements hydroxyles, la bande à 1637 cm^{-1} est assignée à la déformation angulaire de la molécule H_2O ($\delta\text{H}_2\text{O}$), la bande à 1381 cm^{-1} correspond à la vibration ν_3 de CO_3^{2-} , les bandes à 672 et 436 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations $\nu(\text{M}-\text{O})$ et $\delta(\text{O}-\text{M}-\text{O})$ du feuillet d'HT (M représente le métal divalent ou trivalent, ici Mg ou Al).

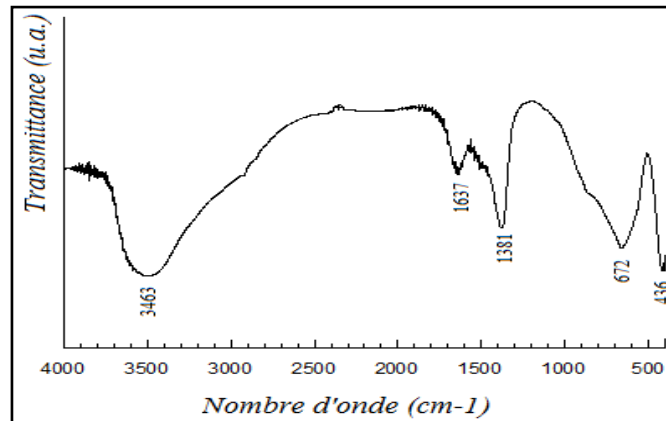


Figure 2: Spectre IR de HT.

3.2. Etude de l'adsorption en batch du Cr(III) du rejet par HT500

3.2.1. Etude cinétique

La Figure 3 montre que la cinétique d'adsorption du Cr (III) par HT500 est rapide. L'équilibre d'adsorption est atteint après 30 mn avec une rétention du chrome de 90,25% correspondant à une capacité d'adsorption de 108,31 mg/g. le processus d'adsorption rapide montre que les sites actifs de HT500 sont facilement accessibles par les ions du chrome [9].

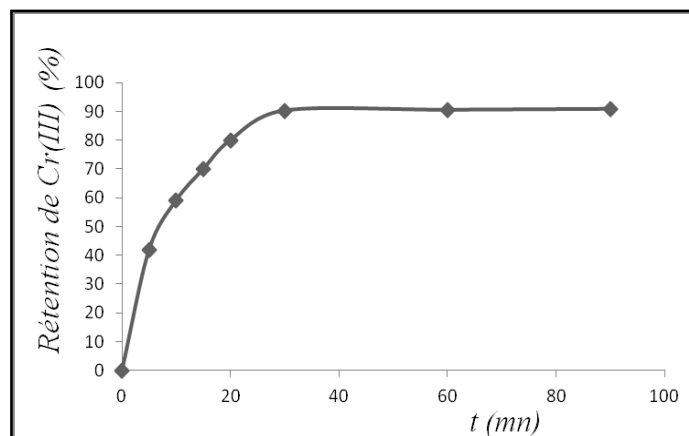


Figure 3: Effet cinétique de l'adsorption du chrome du rejet par HT500 ($C_0 = 48\text{mg/L}$; dose d'adsorbant = 0.4 g/L ; $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 4$).

La cinétique d'adsorption a été étudiée par l'équation du pseudo-premier-ordre (Equation 5) [10] et pseudo-second ordre (Equation 6) [11].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - t.K_{1,ads} \quad (5)$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/(q_e^2.K_{2,ads}) \quad (6)$$

q_e et q_t étant les quantités du chrome adsorbées par HT500 respectivement au temps d'équilibre et au temps t . $K_{1,ads}$ et $K_{2,ads}$ étant les constantes d'adsorption.

Selon les valeurs de R^2 obtenues (Figure 4 et 5), on peut dire que l'adsorption du chrome par HT500 est en bon accord avec le modèle de pseudo second ordre avec $K_{2, ads} = 0.00205(\text{g/mg/mn})$ et $q_e = 114.94 \text{ mg/g}$. Le même comportement a été déjà observé lors d'adsorption de Cr(III) par la lignine [12].

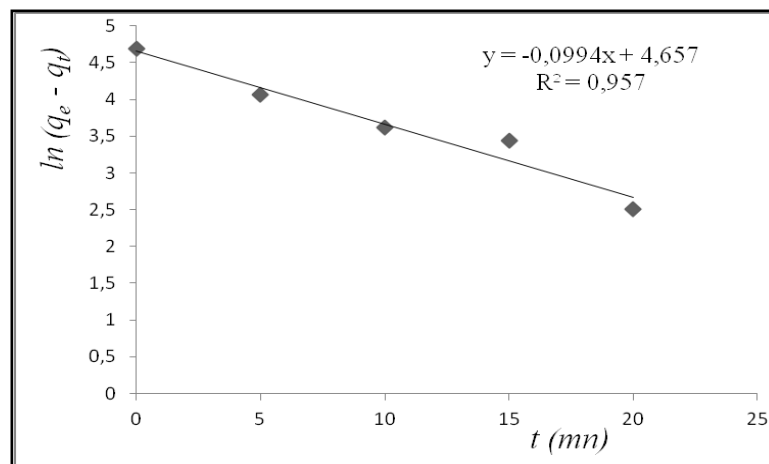


Figure 4: Linéarisation selon le modèle du pseudo-premier-ordre.

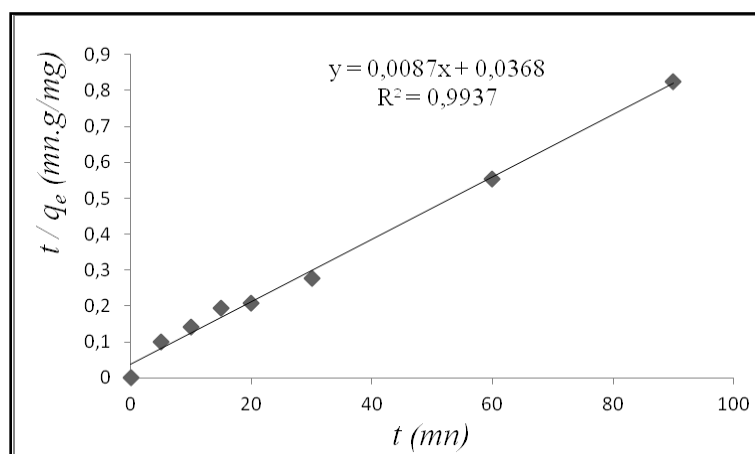


Figure 5: Linéarisation selon le modèle du pseudo-second-ordre.

3.2.2. Effet de la dose d'adsorbant

L'efficacité de l'élimination du chrome augmente avec la dose de HT500 jusqu'à une valeur maximale (Figure 6). La dose optimale étant égale à 0.4 g/L. Des résultats similaires ont été reportés pour l'adsorption du chrome trivalent issu d'une tannerie par une argile cationique [13].

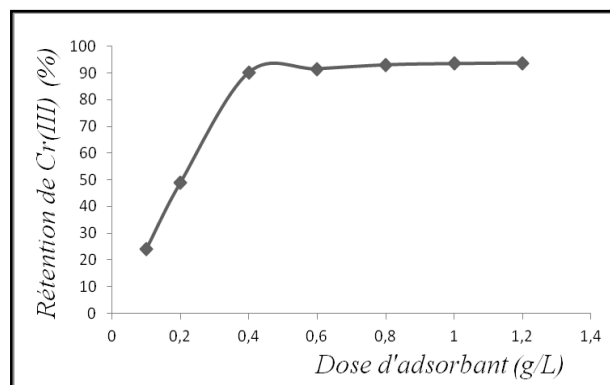


Figure 6: Effet de la dose d'adsorbant ($C_0 = 48 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $T=25^\circ\text{C}$).

3.2.3. Isothermes d'adsorption

Les données expérimentales en batch ont été analysées par les modèles de Langmuir (Equation 7) et Freundlich (Equation 8).

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (7)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

Où q_m (mg/g) et K_L (L/mg) représentent les constantes de Langmuir reliées respectivement à la capacité et l'énergie d'adsorption, alors que K_f et $1/n$ étant les paramètres de Freundlich.

Vue les valeurs de R^2 (Figures 7 et 8) obtenues, l'adsorption du chrome suit bien l'isotherme de Freundlich avec $K_f = 36.57$ mg/g (L/mg)^{1/n} comme capacité maximale et $1/n = 0.5751$ comme constante d'adsorption.

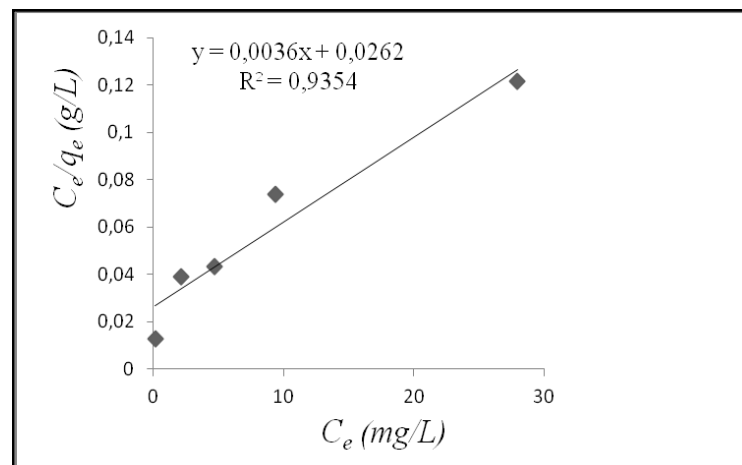


Figure 7: Linéarisation selon le modèle de Langmuir.

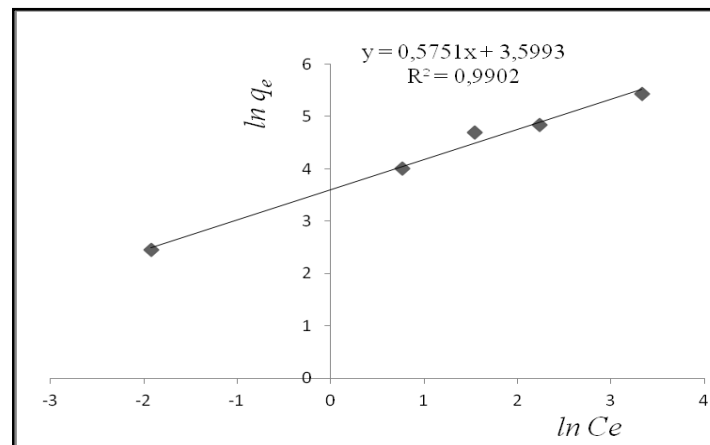


Figure 8: Linéarisation selon le module de Freundlich.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons soulevé les points suivants:

- Le précurseur HDL synthétisé a pour formule chimique: $Mg_{2,95}Al(OH)_{7,9}(CO_3)_{0,5}, 3.1H_2O$.
- L'oxyde mixte issu de la calcination d'HDL préparé est conçu pour l'adsorption de Cr(III) du rejet de tannerie.
- La cinétique d'adsorption de Cr(III) du rejet par l'oxyde mixte est rapide et suit le modèle de pseudo-second ordre.
- La dose optimale d'adsorbant est égale à 0.4 g/L.
- La forme linéaire d'isotherme d'adsorption suit le modèle de Freundlich avec 37.57 mg/g comme capacité maximale d'adsorption.

A la lumière de ces résultats, on peut dire qu'à l'état calciné, l'hydroxyde double lamellaire à base de magnésium et d'aluminium, exhibe des propriétés intéressantes pour l'élimination du chrome issu du rejet de tannerie.

Références

1. Hassany S.M., Ahmad R., *J. Environ. Manage.* 81 (2006) 286.
2. Lazaridis N.K., Asouhidou D.D., *Water Res.* 37 (2003) 2875.
3. Reichle W.T., *Solid State Ionics* 22 (1986) 135.
4. Sabbar E., De Roy M.E., Leroux F. *Journal of Physics and Chemistry of Solid.* 67 (2006) 2419.
5. Sabbar E., De Roy M.E., Leroux F. *Microporous and mesoporeux Materials.* 103 (2007) 134.
6. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 3500-Cr B 21 e edition (2005).
7. Li Y., Gao B., Wu T., Wang, B., Li X., *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1098.
8. Muñoz B.E.L, Robles R.R, García J.L.I., Gutiérrez M.T.O., *J. Mex. Chem. Soc.*, 55 (2011) 137.
9. Setshedi K., Ren J., Aoyi O., Onyango M.S., *International Journal of the Physical Sciences.* 7 (2011) 63.
10. Lagergren S., *Handlingar.* 24 (1898) 1.
11. Ho Y.S., Mckay G., *Water Res.*, 34 (2000) 735.
12. Wu Y., Zhang S., Guo X., Huang H., *Bioresource Technology* 99 (2008) 7709.
13. Tahir S.S., Naseem R., *Separation and Purification Technology.* 53 (2007) 312.

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>