

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse de Doctorat en Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Présentée par

M^{elle} AZIRI Sabrina

Thème

Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse

Devant le jury composé de :

Mr. SAHMOUNE Amar	Professeur	UMMTO	Président
M^{me} BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP Alger	Examinatrice
Mr. LOUNICI Hakim	Professeur	U Bouira	Examineur
Mr. FAHLOUL Djamel	Professeur	U Batna	Examineur
M^{me} KLALECHÉ Lynda	Maître de conférences A	UMMTO	Examinatrice
Mr. MEZIANE Smail	Professeur	UMMTO	Rapporteur

Soutenue le 19/09/2018

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (**LCAGC**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je tiens à remercier le directeur du laboratoire Monsieur **S. HOCINE**.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **S. MEZIANE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigué.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur **A. SAHMOUNE**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider le jury de ma thèse.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Madame **N. BELHANECHÉ**, Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, Monsieur **H. LOUNICI**, Professeur à l'Université de Bouira, Monsieur **D. FAHLOUL**, Professeur à l'Université de Batna et Madame **L. KLALÉCHÉ**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Merci à toute ma famille particulièrement mes parents, qui m'ont soutenu et encouragé durant mes études. Je leur suis profondément reconnaissante.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

DÉDICACES

Mes dédicaces vont :

À mes très chers parents

À mes frères et sœurs chacun à son nom

À tous mes amis (es)

INTRODUCTION GENERALE 1**PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE****Chapitre I : POLLUTION ET METAUX LOURDS 4**

I.1 INTRODUCTION 4

I.2 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS 5

I.2.1 Introduction 5

I.2.2 Définition des métaux lourds 5

I.3 SOURCES D'EMISSION DES METAUX DANS L'ECOSYSTEME TERRESTRE 6

I.3.1 Sources naturelles..... 6

I.3.2 Sources anthropiques 6

I.4 LE CHROME..... 7

I.4.1 Introduction..... 7

I.4.2 Propriétés du chrome..... 7

I.4.3 Abondance naturelle du chrome..... 8

I.4.4 Spéciation du chrome..... 9

I.4.4.1 Etats d'oxydation du chrome..... 9

I.4.4.2 Le chrome hexavalent 9

I.4.4.3 Le chrome trivalent 10

I.4.5 Toxicité du chrome 10

I.4.6 Réserves et production minières mondiales – Applications industrielles..... 11

I.4.6.1 Réserves et production minières mondiales 11

I.4.6.2 Applications industrielles du chrome 12

I.5. PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX CHARGES EN IONS
METALLIQUES 13

I.5.1 Précipitation et coprécipitation 13

I.5.2 Procédés membranaires..... 14

I.5.3 Procédés d'échange d'ions 15

I.5.4 Extraction liquide –liquide..... 16

I.5.5 Coagulation-floculation..... 17

I.5.6 Adsorption et biosorption..... 18

Chapitre II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION	20
II.1 DEFINITION ET PRINCIPE DE L'ADSORPTION	20
II.1.1 Adsorption physique (ou physisorption).....	20
II.1.2 Adsorption chimique (ou chimisorption).....	21
II.2 ADSORBANTS.....	21
II.2.1 Adsorbants inorganiques.....	21
II.2.1.1 Gels de silice	21
II.2.1.2 Zéolites.....	21
II.2.1.3 Alumines activées	22
II.2.1.4 Argiles activées	22
II.2.2 Charbons actifs	22
II.2.3 Bioadsorbants.....	22
II.2.3.1 Biosorbants non modifiés.....	23
II.2.3.2 Biosorbants modifiés (ou traités).....	23
II.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	23
II.3.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	24
II.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	25
II.3.1.1 Modèle de Langmuir.....	25
II.3.1.2 Modèle de Freundlich	26
II.3.1.3 Modèle de Temkin	26
II.4 CINETIQUE D'ADSORPTION	26
II.4.1 Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren).....	27
II.4.2 Modèle du pseudo-second ordre (modèle de Ho et McKay).....	27
II.4.3 Modèle de diffusion intraparticulaire	27
II.4.4 Modèle d'Elovich	29
II.5 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION	29
II.6 PARAMETRES INFLUENÇANT L'EQUILIBRE DE BIOSORPTION DU CHROME HEXAVALENT.....	30
II.6.1 pH initial de la solution.....	30
II.6.2 Dose de l'adsorbant	31
II.6.3 Concentration initiale en métal	31
II.6.4 Temps de contact	31
II.6.5 Température	32

II.6.7 Vitesse d'agitation	33
II.7 ADSORBANTS UTILISES DANS CETTE ETUDE.....	33
II.7.1 Graines de figues de barbarie.....	33
II.7.2 Ecorce de grenades	34
II.7.3 Feuilles d'eucalyptus	35
Chapitre III : METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE EXPERIMENTALE..	37
III.1.Plans d'expériences	37
III.1.1 Principe.....	37
III.1.2 Terminologie des plans d'expériences	38
III.1.2.1 Plan d'expériences	38
III.1.2.2 Facteurs.....	38
III.1.2.3 Réponse	38
III.1.2.4 Niveaux du facteur – Domaine du facteur.....	38
III.1.2.5 Domaine expérimental.....	39
III.1.2.6 Effet d'un facteur.....	39
III.1.2.7 Interaction.....	40
III.2 La méthodologie Taguchi de mise en œuvre des plans d'expériences	40
III.2.1 Introduction	40
III.2.2 Tables de Taguchi - Rapport Signal/Bruit.....	41
III.2.2.1 Tables orthogonales de Taguchi	41
III.2.2.2 Rapport Signal/Bruit.....	42
III.3 Analyse de variance	43
III.3.1 Degré de liberté	44
III.3.2 Test de confirmation.....	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	45

DEUXIEME PARTIE : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV : MATERIEL ET METHODES	58
IV.1 PREPARATION DES ADSORBANTS.....	58
IV.1.1 Broyage	58
IV.1.2 Lavage	58
IV.1.3 Séchage	58

IV.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ADSORBANTS.....	59
IV.2.1 Humidité, teneur en cendres et matières volatiles.....	59
IV.2.2 Indice d'iode	60
IV.2.3 Analyse granulométrique	60
IV.2.4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	61
IV.2.5 Détermination du pH de charge nulle de l'adsorbant.....	61
IV.2.6 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	61
IV.2.7 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	61
IV.2.8 Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD).....	62
IV.3 EXPERIENCES D'ADSORPTION ET ANALYSES.....	62
IV.3.1 Protocole expérimental.....	62
IV.3.2 Analyse des solutions du chrome hexavalent.....	63
IV.3.1.1 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorbance.....	64
IV.3.1.2 Courbe d'étalonnage.....	64
IV.4 METHODE STATISTIQUE D'OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ADSORPTION	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	67

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre V : CARACTERISATION DES ADSORBANTS.....	68
V.1 Analyse physico-chimique des trois adsorbants.....	68
V.2 pH de charge nulle des adsorbants	68
V.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	69
V.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
V.5 Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD)	72
Chapitre VI: ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCESSUS D'ADSORPTION	75
VI.1 INTRODUCTION	75
VI.2 EFFET DES PARAMETRES SUR L'ADSORPTION DU Cr(VI) PAR LES TROIS BIOSORBANTS	75
VI.2.1 Effet du pH initial.....	75
VI.2.2 Effet du temps de contact à différentes concentrations initiales	76

VI.2.3 Effet de la dose de l'adsorbant	79
VI.2.4 Effet de la température	80
VI.2.5 Effet de la concentration initiale en métal.....	82
VI.3 ASPECT CINETIQUE DE L'ADSORPTION	83
VI.4 MODELISATION DES ISOTHERMES.....	91
VI.5 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION.....	95
Chapitre VII : APPLICATION DE LA METHODE DE TAGUCHI AU PROCESSUS D'ADSORPTION	98
VII.1 INTRODUCTION	98
VII.2 ANALYSE GLOBALE DES RESULTATS.....	98
VII.3 DETERMINATION DES COMBINAISONS OPTIMALES DES PARAMETRES..	100
VII.4 CALCUL DES EFFETS DES PARAMETRES.....	101
VII.5 ANALYSE DE VARIANCE DES RESULTATS	104
VII.6 EQUATION DE PREDICTION-EXPERIENCES DE CONFIRMATION.....	106
VII.7 MODELES DE REGRESSION LINEAIRE ET EXPONENTIELLE.....	107
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	109
CONCLUSION GENERALE	116

Figure I-1: Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.....	10
Figure II-1: Termes de base de l'adsorption	20
Figure II-2: Différentes formes des isothermes d'adsorption	24
Figure II-3: Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux	28
Figure II-4: Le figuier de barbarie : (a) le fruit ; (b) les graines	34
Figure II-5: Le grenadier : (a) le fruit ; (b) les écorces	35
Figure II-6: L'eucalyptus: (a) l'arbre ; (b) les feuilles	36
Figure III.1: Description du système étudié	37
Figure III.2: Niveaux et domaine d'un facteur	38
Figure III.3: Domaine expérimental	39
Figure III.4: Effet d'un facteur	39
Figure III.5: Effets et interactions : a) sans interaction ; b) interaction faible ; c) forte interaction	40
Figure III.6: Description du système étudié dans la méthode de Taguchi.....	42
Figure IV-1: Résidu de l'extraction de l'huile à partir des graines de figue de barbarie : a) avant broyage ; b) après broyage.....	58
Figure IV-2: Ecorces de grenade: a) avant broyage ; b) après broyage	59
Figure IV-3: Feuilles d'eucalyptus : a) avant broyage ; b) après broyage	59
Figure IV-4: Dispositif des expériences d'adsorption	63
Figure IV-5: Absorbance du complexe Cr-diphénylcarbazonne en fonction de la longueur d'onde	64
Figure IV-6: Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration du chrome (VI) à la longueur d'onde 540 nm	65
Figure V-1: Détermination du pH_{pzc} pour les trois adsorbants.....	68
Figure V-2: Spectres infrarouge de la poudre des GFB : a) avant adsorption, b) après adsorption des ions Cr(VI)	70
Figure V-3: Spectres infrarouge de la poudre des EG : a) avant adsorption, b) après adsorption des ions Cr(VI)	70
Figure V-4: Spectres infrarouge de la poudre des FE : a) avant adsorption, b) après adsorption des ions Cr(VI)	70
Figure V-5 : Images MEB des poudres pour un agrandissement de 100x (a): GFB, (b): EG, (c): FE	71

Figure V-6: Analyse par MEB de la poudre des GFB : a) avant adsorption b) après adsorption du Cr(VI).....	71
Figure V-7: Analyse par MEB de la poudre des EG : a) avant adsorption b) après adsorption du Cr(VI)	72
Figure V-8: Analyse par MEB de la poudre des FE : a) avant adsorption b) après adsorption du Cr(VI)	72
Figure V-9: Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de la poudre des GFB	73
Figure V-10: Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de la poudre des EG.....	73
Figure V-11: Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de la poudre des FE	74
Figure VI-1: Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par la poudre des trois adsorbants	76
Figure VI-2: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des graines de figue de barbarie pour différentes concentrations	78
Figure VI-3: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des écorces de grenades pour différentes concentrations.....	78
Figure VI-4: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des ions chrome (VI) par la poudre des feuilles d'eucalyptus pour différentes concentrations	78
Figure VI-5: Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du chrome (VI) par la poudre des graines de figues de barbarie	79
Figure VI-6: Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du chrome (VI) par la poudre des écorces de grenades	80
Figure VI-7: Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du chrome (VI) par la poudre des feuilles d'eucalyptus	80
Figure VI-8: Effet du temps de contact et de la température sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des graines de figues de barbarie	81
Figure VI-9: Effet du temps de contact et de la température sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des écorces de grenades	82
Figure VI-10: Effet du temps de contact et de la température sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des feuilles d'eucalyptus.....	82
Figure VI-11: Effet de la concentration initiale en métal sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des biosorbants étudiés	83
Figure VI-12: Tracés des formes linéaires du modèle cinétique du pseudo premier ordre (a): GFB, (b): EG, (c): FE.....	84

Figure VI-13: Tracés des formes linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre (a): GFB, (b): EG, (c): FE	85
Figure VI-14: Tracés des formes linéaires du modèle cinétique d'Elovich (a): GFB, (b): EG, (c): FE	85
Figure VI-15: Graphes du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire (a): GFB, (b): EG, (c): FE	89
Figure VI-16 : Graphes du modèle de Boyd (a): GFB, (b): EG, (c): FE	89
Figure VI-17: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Langmuir	92
Figure VI-18: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Freundlich.....	92
Figure VI-19: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Temkin.....	92
Figure VI-20: Facteur de séparation R_L pour l'adsorption de Cr(VI) par GFB, EG et FE à 25°C.....	93
Figure VI-21: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du chrome (VI) par la poudre des 3 adsorbants.....	95
Figure VI-22: Détermination de l'énergie d'activation pour les 3 adsorbants.....	97
Figure VII-1: Effet des facteurs sur le rapport $(S/B)_m$ pour l'adsorption du chrome (VI) par les GFB	103
Figure VII-2: Effet des facteurs sur le rapport (S/B) pour l'adsorption du chrome (VI) par les EG.....	103
Figure VII-3: Effet des facteurs sur le rapport $(S/B)_m$ pour l'adsorption du chrome (VI) par les FE	104

Tableau I-1: Propriétés chimiques et physiques du chrome métallique	8
Tableau I-2: Production minière et réserves mondiales de chrome	12
Tableau III.1: Table orthogonale de Taguchi $L_9(3^4)$	41
Tableau III.2: Analyse de variance.....	44
Tableau IV-1: Paramètres étudiés et leurs niveaux.....	66
Tableau V-1: Quelques caractéristiques des adsorbants	68
Tableau V-2 : Analyse FTIR des poudres des trois adsorbants avant et après adsorption des ions Cr(VI)	69
Tableau VI-1: Paramètres cinétiques pour la biosorption du Cr (VI) sur la poudre des GFB	86
Tableau VI-2: Paramètres cinétiques pour la biosorption du Cr(VI) sur la poudre des EG ...	86
Tableau VI-3: Paramètres cinétiques pour la biosorption du Cr (VI) sur la poudre des FE...	87
Tableau VI-4: Valeurs des coefficients de diffusion pour les trois adsorbants	90
Tableau VI-5 : Paramètres des modèles d'adsorption et coefficients de détermination.....	91
Tableau VI-6: Comparaison des capacités de sorption du chrome hexavalent sur les adsorbants utilisés dans cette étude avec celles de la littérature	94
Tableau VI-7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome hexavalent sur GFB, EG et FE	96
Tableau VII-1: Résultats expérimentaux et valeurs des rapports S/B pour l'adsorption du Cr(VI) par les GFB.....	99
Tableau VII-2: Résultats expérimentaux et valeurs des rapports S/B pour l'adsorption du Cr(VI) par les EG	99
Tableau VII-3: Résultats expérimentaux et valeurs du rapport S/B pour l'adsorption du Cr(VI) par les FE.....	100
Tableau VII-4: Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption des ions Cr(VI) par la poudre des GFB	101
Tableau VII-5: Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption des ions Cr(VI) par la poudre des EG.....	102
Tableau VII-6: Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption des ions Cr(VI) par la poudre des FE	102
Tableau VII-7: Conditions optimales des paramètres pour l'adsorption du chrome (VI) par la poudre des trois adsorbants	102
Tableau VII-8: Analyse de variance pour l'élimination du chrome (VI) par des GFB	106
Tableau VII-9: Analyse de la variance pour l'élimination du chrome (VI) par les EG	106

Tableau VII-10: Analyse de la variance pour l'élimination du chrome (VI) par les FE	106
Tableau VII-11: Résultats des expériences de confirmation pour l'élimination du Cr (VI) par les trois adsorbants	107
Tableau VII-12: Equations de régression linéaires et exponentielles pour les trois adsorbants.....	108

Symboles

b : constante de Langmuir (L/mg)

B : constante du temps de l'équation de Boyd (mn)

b_T : chaleur d'adsorption donnée par l'équation de Temkin (kJ/mol)

C_0 : concentration initiale des ions Cr(VI) (mg/L)

C_e : concentration à l'équilibre des ions Cr(VI) (mg/L)

C : constante de l'équation de Weber et Morris (mg/g)

d_m : diamètre moyen des particules (mm)

D : dose de l'adsorbant introduite en solution (g/L)

D_i : coefficient de diffusion (cm^2/s)

E_a : énergie d'activation (kJ/mol)

g : nombre de lignes (expériences à réaliser)

H : humidité de l'échantillon (%)

I : indice d'iode (mg/g)

k : nombre de paramètres

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (mn^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/mg.mn)

K_C : constante de distribution de sorption

K_F : capacité d'adsorption de l'équation de Freundlich (L/mg)

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{mn}^{1/2}$)

K_T : constante d'équilibre de l'équation de Temkin (L/mg)

m : masse de l'échantillon (g)

m_i : masse de produit recueilli après tamisage (g)

n_F : constante de Freundlich

N : nombre total d'expériences

p : nombre de niveaux pour chaque facteur

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté /g d'adsorbant)

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

r : nombre de répétitions d'expériences

r_0 : rayon moyen des particules de l'adsorbant (cm).

R : rendement d'adsorption (%)

R_g : constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

R_m : rendement moyen d'adsorption (%)

R_L : facteur de séparation (sans dimensions)

R^2 : coefficient de détermination

S^2 : variance résiduelle

T : température absolue (K)

t_c : temps de contact (mn)

V : volume de la solution (mL)

x_i : paramètre i contrôlable en valeur codée

y : réponse

α : taux initial d'adsorption de l'équation de Temkin (mg/g.mn)

α_0 : constante du modèle de régression linéaire

α_i : coefficients du modèle de régression linéaire

β : constante de désorption de l'équation de Temkin (g/mg)

β_0 : constante du modèle exponentiel

β_i : coefficients du modèle exponentiel

η_{opt} : rapport (S/B) optimal prédit

$\bar{\eta}_i$: rapport (S/B) optimal du paramètre i

λ : longueur d'onde (nm)

Φ_i : diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm)

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard (kJ/mol)

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

ΔS° : variation d'entropie standard (J/mol.K)

Abréviations

Ads : adsorbé

Abs : absorbance

ATD : analyse différentielle

ATG : analyse thermogravimétrique

BET : Brunauer Emmett Teller

DPC : diphénylcarbazine

ddl : degré de liberté

EG : écorces de grenades

FE : feuilles d'eucalyptus

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GFB : graines de figues de barbarie

MEB : microscopie électronique à balayage

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle

S/B : signal/bruit

SC : Somme des Carrés

Va : Variance

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux par les métaux lourds, aussi connues comme éléments traces métalliques, est une grande préoccupation environnementale; ce sont des polluants stables et persistants puisqu'ils ne peuvent pas être dégradés ou détruits. La plupart de ces métaux sont connus pour être des agents toxiques et cancérigènes et lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux, ils représentent une menace sérieuse pour la population humaine et l'environnement.

Le chrome (Cr) est considéré comme l'un des métaux lourds les plus toxiques. Il est classé parmi les seize polluants les plus nocifs pour la santé humaine [Gardea-Torresdey et al., 2000]. Il est introduit dans le système aquatique par de nombreuses et diverses industries incluant le tannage du cuir, placage et finissage des métaux, fabrication des pigments, encres et peintures, traitement du bois, fabrication d'alliages.

Les propriétés physiques, la biodisponibilité et la toxicité du chrome dépendent de son état d'oxydation [Aranda-García et Cristiani-Urbina, 2017]. Le chrome hexavalent et trivalent sont les deux états d'oxydation du chrome les plus stables et répandus dans l'environnement [Chen et al., 2012]. Les espèces du Cr(VI) ont une plus grande solubilité et mobilité dans les systèmes aqueux [Fellenz et al., 2017] et sont beaucoup plus toxiques, mutagènes, cancérigènes et tératogènes que celles du Cr(III). En fonction du pH de la solution et de la concentration totale en Cr(VI) [Li et al., 2009], le chrome hexavalent peut prendre la forme de chromate (CrO_4^{2-}), de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et de chromate d'hydrogène (HCrO_4^-). Le Cr(III) est beaucoup moins toxique et même essentiel pour le métabolisme du glucose chez l'humain, mais des quantités plus élevées peuvent provoquer des symptômes d'empoisonnement, comme les réactions allergiques cutanées [Pan et al., 2013].

L'élimination du chrome hexavalent des eaux usées est devenue une préoccupation prioritaire. Ces dernières décennies, différentes technologies ont été utilisées pour éliminer ou recycler le chrome (VI) des effluents industriels comme la réduction chimique de Cr(VI) en Cr(III) suivie d'une précipitation dans des conditions alcalines, l'échange d'ions, l'osmose inverse, la filtration, la coagulation-floculation, l'extraction par solvant, le traitement électrochimique, les procédés membranaires et l'adsorption. Ces méthodes, à l'exception de l'adsorption, sont non économiques avec des inconvénients tels que l'élimination inachevée des métaux, le coût élevé des réactifs utilisés, les besoins énergétiques élevés et la production de boues toxiques ou d'autres déchets nécessitant une élimination ou un traitement supplémentaire.

L'adsorption offre une simplicité de conception et de fonctionnement et, dans de nombreux cas, elle génère des effluents traités de haute qualité. Elle est considérée comme un procédé particulièrement compétitif et efficace pour l'élimination de traces de métaux lourds [Hua et

al. al., 2012]. La performance et l'efficacité de cette technique dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération. Récemment, une variété de matériaux d'origine naturelle a été utilisée en tant qu'adsorbants pour l'élimination du Cr(VI) des solutions aqueuses. Leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternatives moins coûteuses aux matériaux adsorbants classiques tels que le charbon actif. Parmi ces matériaux, on peut citer les algues, les champignons, les bactéries, les déchets agricoles, les sous produits agro-industriels, les déchets forestiers..... Ces biomatériaux sont abondants, moins coûteux et permettent une très bonne élimination des métaux lourds.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en utilisant trois matériaux issus de l'industrie agricole, à savoir le résidu solide issu de l'extraction de l'huile à partir des graines de figes de barbarie, les écorces de grenades et les feuilles d'eucalyptus, pour l'élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses synthétiques par adsorption. L'effet des paramètres tels que le pH initial de la solution, la concentration initiale en métal, le temps de contact, la dose de l'adsorbant et la température sur le taux d'élimination du chrome (VI) par les trois adsorbants a été étudié. L'approche statistique de Taguchi a été appliquée pour optimiser les paramètres du processus d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des biosorbants étudiés.

Cette thèse est agencée entre trois grandes parties: synthèse bibliographique, matériel et méthodes et résultats et discussion.

La première partie, consacrée à l'étude bibliographique sur le sujet, est structurée en trois chapitres. Le premier chapitre porte sur quelques notions sur la pollution, les métaux lourds, en particulier sur le chrome et les procédés utilisés pour le traitement des effluents chargés en ions métalliques. Le second est dédié aux généralités sur l'adsorption. Dans ce chapitre, on y trouve les différents types d'isothermes d'adsorption et les modèles appliqués, l'aspect cinétique et thermodynamique de l'adsorption ainsi qu'une bibliographie sur les facteurs influençant l'adsorption des ions Cr^{6+} par des biosorbants. Le troisième chapitre présente des notions sur les plans d'expériences et particulièrement la technique de modélisation et d'optimisation du procédé d'adsorption par la méthodologie de Taguchi.

La deuxième partie décrit la méthode expérimentale mise en œuvre pour la préparation de la poudre des trois adsorbants et pour la réalisation des expériences d'adsorption.

Les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions ont fait l'objet de la troisième partie de cette étude. Elle comprend d'abord les résultats de la caractérisation des biosorbants utilisés suivis de l'étude paramétrique de l'adsorption des ions Cr(VI) par les trois adsorbants.

Les résultats de l'optimisation et de la modélisation du processus d'adsorption par la méthode de Taguchi ont fait l'objet du dernier chapitre de cette partie.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats de l'étude.

Première partie

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 INTRODUCTION

La pollution (organique et/ou minérale) de l'environnement constitue depuis des décennies une préoccupation majeure des sociétés modernes. Elle est la conséquence du processus d'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles au cours des trois derniers siècles [Lecomte, 1995].

La pollution est l'introduction directe ou indirecte par l'activité humaine de substances ou d'énergie dans l'environnement susceptibles de nuire à la santé humaine, aux ressources biologiques et aux écosystèmes [Tiwary, 2009]. Les polluants environnementaux peuvent être largement dispersés dans la biosphère, de l'étang à l'océan, de la prairie à la montagne, de la troposphère à l'exosphère et de l'écosystème naturel à l'écosystème construit [Reddy, 2009]. Ils peuvent provoquer des changements drastiques dans les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des composants abiotiques, entraînant de nombreux changements dans la biodiversité [Pradhan et al., 2017].

La pollution se trouve dans les trois états de la matière : eau, air et sol. Cette pollution est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels (contact de l'eau avec les gisements minéraux, éruptions volcaniques, etc.)

La pollution de l'eau peut concerner les eaux superficielles (rivières, lacs) et les eaux souterraines. La pollution de l'eau d'origine humaine est variée. Les polluants jetés dans l'environnement sont produits par différentes sources telles que les industries de fabrication et d'autres activités humaines (pollutions domestiques, urbaines et agricoles). Ces polluants ont des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

La pollution de l'air est la présence de contaminants ou de substances polluantes dans l'air qui interfèrent avec la santé ou le bien-être de l'homme ou qui produisent d'autres effets nocifs sur l'environnement [USEPA, 2007]. Les polluants émis dans l'air proviennent de sources naturelles (éruption volcanique, incendies spontanés,...) et anthropiques (circulation automobile, installations industrielles, installations de combustion, sources domestiques et agricoles).

Un sol est pollué lorsqu'il contient une concentration anormale de composés chimiques potentiellement dangereux pour l'écosystème et la santé humaine. La contamination peut être due aux pratiques agricoles ou aux retombées atmosphériques, à des sites industriels, à des dépôts de déchets, etc.

Les contaminants rejetés comprennent une large gamme de polluants toxiques tels que les métaux lourds, les radionucléides et les composés organiques [Reddy, 2009]. Les métaux lourds qui sont des micropolluants entraînent des nuisances pour l'environnement même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes.

I.2 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

I.2.1 Introduction

Les métaux lourds représentent un groupe d'éléments qui a simultanément un poids économique considérable et un potentiel polluant indéniable. Bien que les technologies de contrôle aient été appliquées à de nombreuses sources industrielles et municipales, la quantité totale de ces micropolluants rejetés dans l'environnement demeure stupéfiante. La pollution de l'environnement par ces éléments représente un risque majeur de santé publique en raison des pathologies variées qu'ils peuvent engendrer. Leur présence dans les sols est particulièrement problématique en raison de leur non biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité [Association ecrin, 1999]. Ils sont non métabolisables et l'accumulation de ces éléments dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux [Wang et al., 2003]. Si certains d'entre eux (fer, zinc, cuivre, nickel,...) sont essentiels à la vie en très faible quantité, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à de très faibles concentrations (plomb, cadmium, chrome hexavalent,...). A l'échelle microscopique, ces éléments ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème.

I.2.2 Définition des métaux lourds

De nos jours, il n'existe pas de définition générale pour les métaux lourds. Les définitions sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe.

D'un point de vue chimique, les métaux sont définis comme des éléments de la classification périodique formant des cations en solution.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » (heavy metals, en anglais) désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/cm^3 [Adriano, 2001 ; Callender, 2003].

D'un autre point de vue biologique, les métaux lourds peuvent être classés en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques. Les uns, appelés oligo-éléments tels que le fer, le cuivre, le zinc, etc., sont des éléments indispensables à la vie en quantités très faibles mais qui peuvent devenir toxiques à partir d'un certain seuil de concentration. Les autres, qui n'ont aucun rôle biologique connu, présentent un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à l'état de traces (Pb, Hg, Cd,...) [Singh et al., 2011 ; Malik et al., 2012].

I.3 SOURCES D'EMISSION DES METAUX DANS L'ECOSYSTEME TERRESTRE

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol. Les sources de pollution par les métaux lourds peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

I.3.1 Sources naturelles

Les métaux traces sont des constituants normaux de l'écosphère (lithosphère, atmosphère et hydrosphère). Les processus d'érosion naturels sont des sources importantes de la délivrance des ions métalliques qui peuvent être transportés vers les eaux de surface. Le phénomène naturel le plus actif dans ce domaine reste cependant le volcanisme car la croûte terrestre est formée de 95 % de roches volcaniques et 5 % de roches sédimentaires [Thornton, 1981].

I.3.2 Sources anthropiques

Les teneurs élevées en métaux lourds dans l'environnement ne sont pas dues à l'érosion naturelle du matériel géologique mais à des sources d'émissions d'origine anthropique, c'est-à-dire issue des activités humaines [Vermillion et al., 2005]. Les principales sources anthropiques de pollution par les métaux lourds sont: l'exploitation minière, la métallurgie lourde et toutes ses industries de transformation, la combustion de carburants fossiles (charbons, fioul), l'industrie du verre, l'incinération des déchets, les engrais phosphatés. Les traitements phytosanitaires et les boues de station d'épuration d'effluents domestiques sont également d'autres sources importantes de pollution des eaux et des sols par les métaux lourds [Thornton, 1981 ; Srivastava et Majumder, 2008].

I.4 LE CHROME

I.4.1 Introduction

Le chrome a été découvert dans un minéral du plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVIII^{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). Il est le 21^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre (environ 122 ppm) et le sixième métal de transition le plus abondant [Mohan et Pittman, 2006]. Le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation. Le chrome hexavalent est considéré comme la forme la plus toxique en raison de son potentiel d'oxydation élevé, de sa forte solubilité et de son importante mobilité à travers les membranes dans les organismes vivants et dans l'environnement [Shadreck et Mugadza, 2013 ; González et al., 2014].

Les applications industrielles du chrome sont nombreuses et très diversifiées. Le chrome est utilisé dans l'industrie: automobile, acier, revêtement métallique, raffinage du pétrole, pâte et papier, tannage et finissage du cuir, produits chimiques organiques et inorganiques, textile et engrais [Mohan et Pittman, 2006]. Compte tenu de ses applications massives qui exploitent ses couleurs mais aussi beaucoup de ses autres qualités, il va de soi que de grandes quantités d'effluents chromés soient produites et éventuellement rejetées dans la nature sans être traitées, ce qui n'est pas sans conséquences pour l'environnement.

I.4.2 Propriétés du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24, de masse atomique 51.996 uma et de configuration électronique [Ar] 3d⁵ 4s¹. Il appartient au groupe 6 (ou VI_B) du tableau périodique. C'est un élément de la famille des métaux de transition. Il est dur et d'une couleur gris acier-argenté. Sa particularité est de résister à la corrosion et au ternissement. Il forme uniquement des liaisons de covalence. Le chrome hexavalent est particulièrement oxydant tandis que le chrome (III) est un réducteur. Le Tableau I-1 regroupe d'autres propriétés physiques de cet élément.

Tableau I-1 : Propriétés chimiques et physiques du chrome métallique [Pawlisz et al., 1997]

Propriétés physico-chimiques	Valeurs
Etat physique	Métal gris, brillant et dur.
Densité	7.14 g/cm ³ (20°C)
Rayon atomique	1.27-1.28 Å
Rayons ioniques	Cr ⁶⁺ : 0.52–0.53 Å Cr ³⁺ : 0.64 Å Cr ²⁺ : 0.64 Å
Volume atomique	7.29 cm ³ /mole
Coefficient de Poisson	0.31
Point de fusion	1863 °C
Point d'ébullition	2672 °C
Capacité thermique	Cr(s) 5.58 cal/g d'atome à 258°C Cr (l) 9.40 cal/g d'atome (au point de fusion) Cr (g) 4.97 cal/g d'atome (25°C)
Chaleur de fusion	3.5 kcal/mole
Chaleur de sublimation	93.5 kcal/mole (25°C)
Chaleur de vaporisation	81.7 kcal/mol (au point d'ébullition)
Chaleur latente de fusion	3.5 kcal/g d'atome
chaleur latente de vaporisation	81.7 kcal/g d'atome
Pression de vapeur	10 ⁻⁹ atm à 972 °C
Solubilité dans l'eau	<10 ⁻⁸ mol/L

I.4.3 Abondance naturelle du chrome

Le chrome est présent partout autour de nous : dans l'air, dans l'eau, dans les sols et aussi dans les organismes vivants. Il peut être détecté dans toutes les matières à des concentrations allant de moins de 0.1 µg/m³ dans l'air à 4 g/kg dans les sols [Gunnar et al., 2007]. Le chrome naturel est généralement présent sous forme de Cr (III). La presque totalité du chrome hexavalent présent dans l'environnement provient des activités humaines [WHO, 1990].

Dans l'atmosphère, les composés du chrome se présentent sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Leurs teneurs varient beaucoup suivant la localisation. La concentration en chrome dans l'air varie de 10 ng/m³ à environ 50 ng/m³ [Gunnar et al., 2007]. Elle est de 100 ng/m³, selon USEPA (1983).

L'érosion et l'altération des roches par l'eau est une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Dans les rivières et les lacs, la concentration en chrome est en général comprise entre 1 et 10 µg/L dont une fraction peut être sous forme hexavalente, tandis que celle de l'eau de mer est nettement inférieure: de 0,1 à environ 5 µg/L [National Academy

of Sciences (NAS), 1974]. Ces diverses teneurs sont étroitement liées à la concentration des sols adjacents.

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg /kg avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg/kg [Losi et al., 1994]. Celle des sols est largement dépendante de leur nature. La concentration moyenne d'un sol est autour de 40 mg.kg⁻¹ avec des variations entre 10 et 150 mg.kg⁻¹ [NAS ,1974 ; Zayed et Terry, 2003].

I.4.4 Spéciation du chrome

La spéciation du chrome dépend de plusieurs paramètres tels que le pH du milieu, la concentration et la présence de ligands.

I.4.4.1 Etats d'oxydation du chrome

Le chrome peut exister dans neuf états d'oxydation différents : de -II à +VI. 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. Les composés du Cr (V) sont instables, alors que les composés des états d'oxydation (-II), (-I), (0), (I) et (IV) sont rares. Cependant seuls les états d'oxydation les plus stables (III et VI) sont présents dans l'environnement [Shanker et al., 2005].

I.4.4.2 Le chrome hexavalent

En solution aqueuse, le Cr (VI) peut exister sous plusieurs formes ioniques telles que HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ et HCr₂O₇⁻, et l'abondance relative de ces formes dépend de la concentration totale de Cr(VI) et du pH de la solution [Kotaš et Stasicka, 2000]. La distribution de ces espèces en fonction du pH du milieu est décrite par les équilibres suivants [Sengupta et Clifford, 1986 ; Mohan et al., 2005]:

Réaction	log K (25 °C)	
$H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^-$	-0.8	(a)
$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$	-6.5	(b)
$2 HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	1.52	(c)
$HCr_2O_7^- \rightleftharpoons H^+ + Cr_2O_7^{2-}$	0.07	(d)

La Figure I-1 illustre la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH du milieu. L'acide chromique (H₂CrO₄) prédomine pour des pH inférieurs à environ 1.0. Pour des pH acides compris entre 1.0 et 6.5, il y a prédominance de l'ion HCrO₄⁻ pour de faibles concentrations en chrome (inférieures à 1g/L). Dans cet intervalle de pH, la formation de l'ion dichromate (Cr₂O₇²⁻), un dimère de HCrO₄⁻, moins une molécule d'eau (réaction c), se

manifeste lorsque la concentration en chrome est supérieure à environ 1 g/L. Enfin, l'ion CrO_4^{2-} prédomine pour des pH supérieurs à environ 6.5 [Dionex, 1996].

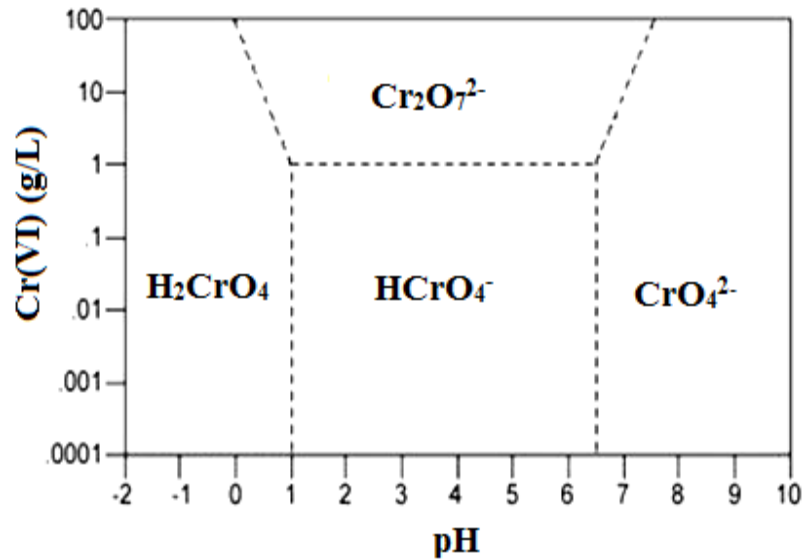


Figure I-1 : Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH [Dionex, 1996]

I.4.4.3 Le chrome trivalent

La majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec des ligands organiques. Le Cr (III) prédomine à des pH < 3.0. A des pH > 3.5, l'hydrolyse de Cr(III) aqueux donne des hydroxydes de chrome qui sont : $[\text{CrOH}^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ [Mohan et Pittman, 2006].

I.4.5 Toxicité du chrome

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux [Babich et Stotzky, 1980]. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre; il est alors biodisponible.

Les humains peuvent absorber des composés chromés par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Les recommandations journalières sont de 10-40 μg par jour pour les nourrissons moins de 6 mois et de 50-200 μg par jour pour les adultes et les enfants de 7 ans et plus [Munro, 1980 ; Zayed et Terry, 2003]. Les sources alimentaires sont les fruits, les légumes, la levure de bière, le foie, les champignons et les céréales. La viande rouge, la volaille, le poisson et les laitages en contiennent peu.

A l'état de trace, le chrome trivalent est un oligo-élément essentiel pour les êtres vivants. Il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique et lipidique [Stoeppler, 1992]. Le

Cr (III) est impliqué dans le maintien des taux de glucose, de cholestérol et de triglycéride [Vendruscolo et al., 2017]. La déficience en chrome (III) se traduit par une diminution de la sensibilité à l'insuline [Thacker et al., 2007].

Le chrome hexavalent est considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes, mutagéniques et tératogéniques sur l'être humain [Costa, 2003, Vale et al., 2016]. Sa toxicité vient de sa grande facilité à traverser les membranes biologiques et de ses propriétés de puissant oxydant. Une exposition aiguë au Cr (VI) provoque des nausées, de la diarrhée, des dommages au foie et aux reins, une dermatite, une hémorragie interne et des problèmes respiratoires [Vendruscolo et al., 2017]. L'inhalation de matières contenant du Cr (VI) peut provoquer une congestion nasale, de l'asthme, une bronchite, une pneumonie et une inflammation du larynx et du foie [Kan et al., 2017].

L'ingestion peut affecter les fonctions rénales et hépatiques. Le contact avec la peau peut causer une dermatite de contact, une sensibilité et une ulcération de la peau [Saha et al., 2011]. L'exposition des yeux peut causer des dommages permanents.

Selon la classification de l'agence internationale pour la recherche sur le cancer (International Agency for Research on Cancer (IARC)), le chrome VI appartient au groupe 1 « agent cancérigène pour l'homme » alors que le chrome métallique et le chrome III appartiennent au groupe 3 « agent ne pouvant être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme » [Organization, 1994].

Par ailleurs, le chrome, et plus particulièrement le chrome hexavalent, est un élément très toxique aussi bien pour la faune que pour la flore. Des concentrations de 0.5 mg/L en solution dans le sol se sont révélées toxiques pour les plantes [Turner et Rust, 1971].

Les concentrations limites du chrome et ses composés sont pour l'eau douce 1 µg/L pour Cr(VI) et 8 µg/L pour Cr(III), pour l'eau d'irrigation 8 µg/L pour Cr(VI) et 5 µg/L pour Cr(III) [Zayed et Terry, 2003]. La concentration limite dans l'eau potable est de 0.05 mg/L et la norme de rejet industriel est fixée à 0.1 mg/L [EPA, 1990 ; OMS, 2006].

I.4.6 Réserves et production minières mondiales – Applications industrielles

I.4.6.1 Réserves et production minières mondiales

Le principal minerai de chrome est la chromite ferrique (FeCr_2O_4). Les autres sources moins abondantes comprennent la crocoïte (PbCrO_4) et le chrome ocre (Cr_2O_3) [Tytlak et al., 2015]. Les plus grands pays producteurs de chromite sont l'Afrique du Sud, le Kazakhstan, l'Inde et la Turquie (Tableau I-2). Les réserves mondiales totales de minerai de chromite de qualité d'expédition sont estimées à plus de 480.10^6 tonnes métriques [United States Geological

Survey, 2016]. Environ 95% de ces réserves sont géographiquement concentrées au Kazakhstan et en Afrique de sud, dont environ 50% sont détenus par le Kazakhstan (Tableau I-2). L'Afrique du Sud est classée à la tête des pays exploitants la chromite pour les années 2014 et 2015. La Chine a émergé comme le premier producteur d'acier inoxydable et le premier pays dans la consommation de chrome et la production de ferrochrome.

Tableau I-2 : Production minière et réserves mondiales de chrome [USGS, 2016]

Pays	Production minière (10 ³ tonnes métriques)		Réserves de qualité d'expédition (*10 ³ tonnes métriques)
	2014	2015	
Kazakhstan	3700	3800	230 000
Afrique du Sud	12000	15000	200 000
Inde	3540	3500	54 000
Turquie	2600	3600	-
Autres pays	4590	4600	-
États Unis	-	-	620
Total	26400	27000	>480 000

I.4.6.2 Applications industrielles du chrome

Les minerais du chrome exploités dans l'industrie sont ceux qui renferment plus de 40% d'oxyde chromique (Cr₂O₃) [Stellman, 2000]. Les applications industrielles se limitent principalement aux composés du chrome à l'état VI, avec quelques applications pour les composés chromiques.

Le chrome est utilisé 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 [Xie et al., 2014]. Il est aussi utilisé dans le tannage du cuir, la production de peintures et de pigments, la céramique, la galvanoplastie, la fabrication des explosifs, des batteries, la préservation du bois, comme inhibiteurs de corrosion ainsi que comme catalyseurs [Ucun et al., 2008 ; Prasanthi et al., 2016].

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 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.

De petites quantités de chrome entrent par ailleurs dans la composition de cosmétiques, de toners pour photocopieurs, de rubans magnétiques, de fertilisants, de produits en caoutchouc, de plastiques, de savons et de produits de nettoyage [Pawlisz et al., 1997].

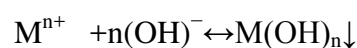
I.5. PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX CHARGES EN IONS METALLIQUES

Pour résoudre le problème de la pollution des eaux par les métaux lourds, plusieurs procédés de traitement ont été mis en œuvre. Parmi ces procédés, il y a lieu de citer les procédés de précipitation et coprecipitation, la coagulation-floculation, l'extraction par solvant, l'échange d'ions, les procédés membranaires et l'adsorption.

I.5.1 Précipitation et coprecipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus connue pour l'élimination des métaux lourds des eaux industriels [Patterson et al., 1977]. Elle correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Cette méthode, relativement simple à mettre en œuvre, est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques [Fu et Wang, 2011].

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux contaminées consiste à les faire précipiter sous forme d'hydroxydes. La réaction de précipitation s'écrit :



La procédure habituelle consiste en l'ajout de produits chimiques tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)₂), Mg(OH)₂, NaOH et NH₄OH [Blais et al., 1999]. Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaitable est le traitement à la chaux, pour sa relative simplicité et un coût faible en produits [Dean et al., 1972].

La précipitation des métaux par les carbonates ou par les sulfures est une alternative efficace au traitement par les hydroxydes. Plusieurs raisons suggèrent l'utilisation des carbonates [Mcfadden et al., 1985 ; Blais et al., 1999]: la précipitation a lieu à un pH inférieur, les précipités ainsi formés sont plus denses et sédimentent mieux et les boues produites ont de meilleures caractéristiques. La précipitation par sulfures se réalise avec des réactifs tels que : Na₂S, NaHS, H₂S ou FeS.

La co-précipitation est définie comme la précipitation d'un élément chimique conjointement avec un minéral. Le métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer. Celui-ci est ajouté sous forme de FeCl_3 , de FeSO_4 ou de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Les hydroxydes de fer ainsi formés entraînent par coprécipitation les autres métaux [Patterson 1988]. Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés pour la coprécipitation des métaux [Blais et al., 1999].

Les réactions de précipitation ou de co-précipitation ont montré leurs limites de performance à cause des quantités importantes de produits chimiques ayant une incidence sur le coût du traitement sans compter la production de boues engendrées [Fu et Wang, 2011].

I.5.2 Procédés membranaires

Bien connue depuis fort longtemps, la technologie de séparation membranaire a suivi un développement industriel récent et très rapide. Elle doit son essor à la mise au point de nouveaux matériaux et aux techniques de mise en œuvre des membranes. Ce procédé physique de séparation trouve son application dans de nombreux domaines tels que l'environnement, l'agroalimentaire, la biotechnologie, l'industrie pharmaceutique, le dessalement, etc [Tanimura et al., 1991 ; Pabby et al., 2008]. Il utilise comme matériau séparant une membrane poreuse qui est une couche mince de matière d'épaisseur qui peut varier entre 100 nm et 1 cm. Le principe consiste à faire circuler une solution contenant les constituants à séparer à travers la membrane sous l'effet d'une force motrice (pression, concentration, champ électrique). Il existe plusieurs sortes de membranes (organiques et minérales) et le choix est dicté selon les critères relatifs aux conditions de fonctionnement et en fonction des fluides traités.

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, et l'osmose inverse [Liang et al., 2014]. Leurs actions se différencient par la taille des pores de la membrane qui est de l'ordre de 0.1 à 10 μm pour la microfiltration, 10 nm à 1 μm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense (absence de porosité de dimension microscopique) pour l'osmose inverse. La microfiltration est une technique qui permet de retenir les particules colloïdales des suspensions et les bactéries. L'ultrafiltration, procédé de séparation sélective, est utilisée pour séparer des macromolécules et des particules d'un solvant et de solutés de faible masse moléculaire. La nanofiltration est la plus récente des procédés membranaires qui se situe entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse [Hilal et al., 2004]. Les membranes retiennent les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de

masse molaire supérieure à environ 250 g/mol, mais elles sont perméables aux sels ionisés monovalents [Maurel, 1993] que le procédé de filtration par osmose inverse retient. Enfin, l'osmose inverse utilise des membranes semi imperméables qui permettent de retenir quasiment tous les composés de l'eau (matières en suspension, virus, polluants organiques dissous et quasiment tous les sels [Khan et al., 2014]).

Les procédés de séparation par membrane sont une technique attrayante et appropriée pour le traitement et la récupération des métaux lourds, car ils permettent la concentration et la séparation des métaux sans changement d'état et sans utilisation de produits chimiques ou d'énergie thermique [Das et al., 2006; Parhi, 2012]. La littérature a montré que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Cu, Zn, Ni, Co, Cd et Cr [Juang et Shiau, 2000 ; Mohammad et al., 2004 ; Qdais et Moussa, 2004 ; Sahmoune et Mitiche, 2004]. Des études sur l'enlèvement du chrome ont été rapportées par plusieurs auteurs. L'osmose inverse a été testée par les auteurs Rad et al. (2009) ; Ozaki et al (2002) pour l'élimination du chrome (VI) en solution aqueuse. Des membranes d'ultrafiltration composées d'acétate de cellulose / poly (éther éther cétone) (CA / SPEEK) sulfoné ont été utilisées pour séparer les ions chrome (III) [Arthanareeswaran et al., 2007]. Cependant, mise à part les avantages plus importants que les autres techniques (utilisation sans extractants chimiques, économie d'énergie, etc.), les membranes sont dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination des particules en suspension, lesquelles bloquent la surface des membranes [Brooks, 1986].

I.5.3 Procédés d'échange d'ions

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui contient des ions pouvant s'échanger avec d'autres provenant d'une solution. L'échange se réalise sans modification substantielle de la structure du solide. Les premiers échangeurs d'ions étaient des terres naturelles (zéolites), puis des composés de synthèse minéraux tels que les silico-aluminates, et enfin organiques, que l'on appelle résines [Naushad, 2009 ; Khan et al., 2012]. Les résines sont des édifices macromoléculaires en forme de grains pratiquement sphériques obtenues par polymérisation de certaines substances. Certaines sont utilisées comme échangeurs d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeurs de cations (résines dites cationiques).

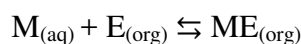
Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par

une résine chélatante avec groupement iminodiacétique [Blais et al., 1999]. Une fois saturée, la régénération de la résine s'effectue à l'aide d'un traitement à l'acide. Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite XAD, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes [Alguacil et al., 2004 ; Fil et al., 2012]. Certaines sont fabriquées à la demande d'utilisateurs particuliers.

L'échange d'ions a reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'enlèvement du chrome [Alguacil et al., 2012 ; Modrogan et al., 2013], du cobalt [Aşçı et Kaya, 2014], du cuivre [Amin et al., 2015], du cadmium [Wong et al., 2014] et du nickel [Kumar et al., 2010].

I.5.4 Extraction liquide -liquide

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant, est un procédé qui consiste à réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse vers une phase organique non miscible. L'extraction d'un métal M, soluble en phase aqueuse, par un extractant E, soluble en phase organique, peut être décrite par l'équilibre suivant :



L'équilibre est caractérisé par un coefficient de distribution D donné par la relation :

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (I.1)$$

où $[M]_{aq}$ et $[M]_{org}$ sont les concentrations totales du métal sous toutes ses formes à l'équilibre, respectivement, dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

Selon la nature chimique de l'extractant et son mode d'action, on distingue quatre types d'extraction: extraction par solvation (extractant neutre), extraction par chélation (extractant chélatant), extraction par échange de cations (extractant acide) et extraction par échange d'anions (extractant basique).

L'extraction liquide-liquide est une méthode de mise en œuvre relativement facile et qui s'applique à de très nombreuses substances. Ses applications couvrent des domaines industriels aussi nombreux que variés tels que l'hydrométallurgie, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique, traitement des effluents ou encore l'industrie agroalimentaire [Kislik, 2012]. Elle est aussi une technique particulièrement bien connue pour séparer et concentrer les contaminants métalliques contenus dans les eaux usées [Rydberg et al., 2004 ; Silva et al., 2005]. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution

aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique [Blais et al., 1999].

Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction par solvant: les acides dicarboxyliques, les aminés aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les acides hydroxylés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques, les dérivés de salicaldéhydes [Brooks, 1986].

I.5.5 Coagulation-floculation

La coagulation et la floculation sont des procédés physico-chimiques importants dans le traitement des eaux usées. L'utilisation traditionnelle de la coagulation a été principalement pour l'élimination de la turbidité de l'eau potable. Cependant, plus récemment, il a été démontré que la coagulation est un procédé efficace pour l'élimination de nombreux autres contaminants tels que les métaux, les matières organiques toxiques, les virus et les radionucléides [Shammas, 2005]. Les coagulants les plus utilisés sont les sels d'aluminium et de fer [Duan et Gregory, 2003]. Le principal inconvénient de ces procédés est la formation de grandes quantités de boues chimiques. Les coagulants à base d'aluminium provoquent également une augmentation de la concentration résiduelle en aluminium dans l'eau purifiée. Cet aluminium résiduel provoque plusieurs problèmes, notamment l'augmentation de la turbidité, la réduction de l'efficacité de la désinfection, la perte de la capacité hydraulique et des effets indésirables tels que la maladie d'Alzheimer [Xu et al., 2012]. Les concentrations résiduelles en aluminium peuvent être contrôlées en ajustant le pH à des valeurs légèrement acides. Cependant, cette stratégie n'est pas applicable à grande échelle car elle nécessite une augmentation du pH après le traitement pour contrôler la corrosion dans les réseaux de distribution d'eau, ce qui augmente ainsi le coût du processus [Kimura et al., 2013]. Au cours des dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux nouveaux polymères naturels ou organiques synthétiques, comme le chlorure de polyaluminium, pour remplacer les coagulants alumineux traditionnels [Xu et al., 2012 ; Rong et al., 2013].

L'électrocoagulation peut être utilisée comme une alternative aux procédés de coagulation traditionnels en raison de son efficacité élevée. Le principal avantage du procédé d'électrocoagulation est l'empêchement de l'enrichissement de l'eau traitée avec des ions métalliques.

La floculation consiste à rassembler en flocons les particules en suspension dans un liquide. Elle est généralement précédée d'une coagulation et suivie d'une décantation ou d'une flottation. Différents types de matériaux peuvent être utilisés comme flocculants, par

exemple, polyaluminium chloride PAC, polyferrysulfate (PFS) et Polyacrylamide (PAM) [Fu et Wang 2011]. En raison des différentes propriétés des particules, il est impossible d'appliquer un flocculant universel. Par conséquent, les flocculents peuvent être divisés en plusieurs groupes [Zinicovscaia, 2016]:

- non-ioniques, contenant -OH et COOH (polymères naturels: amidon, gommes, colles et alginates),
- anioniques : contenant des groupes -COOH, -SO₃H,
- Cationiques : contenant -NH₂, =NH,
- Amphotères : contenant à la fois des groupes anioniques et cationiques (protéines).

La majorité des flocculants synthétiques disponibles sont anioniques, car ils sont moins coûteux par rapport aux espèces cationiques. L'utilisation de flocculants inorganiques conduit souvent à la formation de grandes quantités de boues, tandis que les polymères naturels sont biodégradables et plus efficaces. En général, la coagulation-floculation ne permet pas l'élimination complète des métaux lourds, par conséquent, elle doit être suivie par d'autres techniques de traitement [Fu et Wang 2011].

I.5.6 Adsorption et biosorption

L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide. Suivant la nature des liaisons mises en jeu, l'adsorption peut être physique ou chimique.

L'adsorption est une technique prometteuse pour l'élimination des métaux lourds due à la facilité de sa mise en œuvre et au faible coût comparée à d'autres techniques de traitement, particulièrement si l'adsorbant est peu onéreux et disponible. Elle est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour l'élimination des composés toxiques et non biodégradables tels que les métaux lourds [Uysal et Ar, 2007]. De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution aqueuse [Brooks, 1986].

Les adsorbants testés sont nombreux et variés tant du point de vue des adsorbants inorganiques qu'organiques. Les principaux adsorbants utilisés sont les alumines activées, les gels de silices, les zéolites (ou tamis moléculaires), les argiles et les charbons actifs. Pendant des décennies, les charbons actifs ont été les adsorbants les plus employés dans le traitement des eaux, en raison de leur capacité d'adsorption élevée généralement attribuée à leur structure microporeuse. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.) par des processus de

carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Ces adsorbants permettent d'éliminer une large gamme de polluants tels que les colorants [Sulaymon et Abood, 2014 ; Li et al., 2016], les phénols [Mukherjee et al, 2007 ; Beker et al., 2010] , les ions métalliques [Karnib et al., 2014 ; Jiang et al., 2014], les pesticides, les détergents, ainsi que les composés responsables du gout et de l'odeur. Cependant, l'utilisation de ces adsorbants représente un coût environnemental élevé puisque des dépenses énergétiques importantes sont consenties pour le produire ou le régénérer [Febrianto et al., 2009]. Récemment, l'attention a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux matériaux d'origine biologique tels que les déchets agricoles [Farasati et al., 2016 ; Altun et al., 2016 ; Asif et Chen, 2017], forestiers [Boudrahem et al., 2011 ; Santos et al., 2016 ; Mahmoud et al., 2016], algues [Asnaoui et al., 2015 ; Sivaprakash et al., 2015 ; Kipigroch et al., 2016], etc. en vue de l'abattement de la pollution métallique et restant économiquement viable. Ces matériaux ont l'avantage d'être abondants, peu coûteux et disponibles localement.

II.1 DEFINITION ET PRINCIPE DE L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Figure II-1). Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est-à-dire la surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules [Crini et Badot, 2010]. L'adsorbat se dispose à l'interface suivant un arrangement bidimensionnel sans accroissement de la surface [Sposito, 1989]. L'adsorption a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides). Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a adsorption [Encyclopedie_universelle. fracademic. com/262/ ADSORPTION].

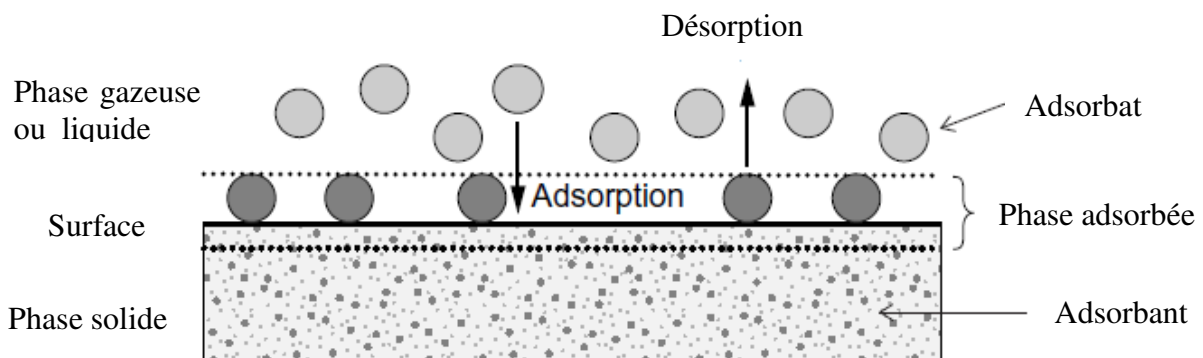


Figure II-1 : Termes de base de l'adsorption [Worch, 2012]

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : adsorption physique (adsorption non spécifique) et adsorption chimique (adsorption spécifique).

II.1.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Pour ce type d'adsorption, la fixation des molécules ou des ions sur la surface adsorbante polarisée se fait essentiellement par les forces d'attraction de types Van Der Waals. Il s'agit alors d'une adsorption non spécifique, qui donne lieu généralement à la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées. L'adsorption physique se produit sans aucune altération chimique des molécules adsorbées et le processus est réversible. Les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température.

L'adsorption physique met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (5-40 kJ/mol) [Ozcan et al., 2007].

II.1.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique met en jeu des forces de liaison qui sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'adsorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et spécifique. Elle se réalise en couche monomoléculaire et la chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800 kJ/mol [Ozcan et al., 2007; Boparai et al., 2011].

II.2 ADSORBANTS

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux, naturels ou synthétiques, se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solide filés. Ces matériaux sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique qui détermine la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. La majorité des solides sont des adsorbants, mais seulement ceux qui possèdent une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. Parmi ces matériaux, on distingue les adsorbants inorganiques (gel de silice, zéolites, alumines et argiles activées), les charbons actifs et les biosorbants.

II.2.1 Adsorbants inorganiques

Certaines études ont montré l'applicabilité de matériaux inorganiques tels que la silice, les zéolites, les alumines et les argiles activées comme adsorbants pour l'élimination de la pollution organique et inorganique.

II.2.1.1 Gels de silice

Les gels de silices ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) sont des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m^2/g . Il existe deux types de gel de silice: les microporeux assez hydrophiles et les macroporeux versatiles. Ces deux types de gel se diffèrent par la taille des pores.

II.2.1.2 Zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins de formule globale (AlO_2M , $n\text{SiO}_2$), contenant des cations échangeables alcalins ou alcalino-terreux et ayant des structures tridimensionnelles infinies [Townsend, 1991 ; Mampton, 1997]. Leur surface spécifique est

plus faible que celle des charbons actifs (~900 m²/g). Ils se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Leur appellation tamis moléculaires est due au diamètre des pores qui est de l'ordre des dimensions des molécules. Il y a plus de 30 zéolites naturelles connues, seulement sept se produisent en quantité et en pureté suffisantes pour être considérés comme exploitables [Mohan et Pittman, 2006].

II.2.1.3 Alumines activées

Les alumines activées de surface spécifique très élevée (jusqu'à plus de 300 m²/g), sont obtenues par déshydratation thermique du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes moyennement polaires et hydrophiles. Grâce aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs.

II.2.1.4 Argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. La modification des minéraux argileux peut être réalisée par voie physicochimique ou thermique. Trois propriétés principales caractérisent les argiles: leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement ainsi que leur capacité d'échange cationique.

II.2.2 Charbons actifs

Les charbons actifs sont les matériaux adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux polluées. Leur grande efficacité est due à leur porosité très développée, à leur grande surface spécifique (pouvant atteindre 3000 m²/g), leur chimie de surface et à leur grande réactivité [Bansal et al., 1988 ; Rodrígues-Reinoso, 1997].

Les charbons actifs ont un coût relativement important. Ils posent également des problèmes d'élimination après usage comme la saturation rapide. La régénération des charbons actifs par voie thermique, chimique, ou à la vapeur est très coûteuse en énergie, induisant à de réels problèmes économiques.

II.2.3 Bioadsorbants

La recherche d'adsorbants à faible coût et facilement disponibles pour le traitement des eaux est devenue un objectif principal de plusieurs recherches. À ce jour, des centaines d'études sur l'utilisation de ces biomatériaux ont été publiées. Parmi les biosorbants utilisés dans le traitement des eaux usées, on peut citer : les déchets agricoles, les sous-produits industriels,

les coquilles, les bactéries, les cyanobactéries, les algues (microalgues et macroalgues), les levures, les champignons, etc.

II.2.3.1 Biosorbants non modifiés

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les polluants organiques ou inorganiques sans aucune transformation préalable. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon.

La capacité d'adsorption élevée de certains biomatériaux a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

II.2.3.2 Biosorbants modifiés (ou traités)

Bien que les biosorbants ont montré des résultats prometteurs pour l'élimination de plusieurs polluants, leur utilisation présente encore des limites, notamment leur faible capacité d'adsorption lorsqu'ils sont utilisés sous forme brute et la libération de composants organiques entraînant une forte demande chimique et biologique en oxygène et du carbone organique total [Abdolali et al., 2014]. Pour surmonter ces limitations, les matériaux sont généralement activés chimiquement pour améliorer leurs propriétés et leurs performances.

Les méthodes de modification comprennent le traitement basique (NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂), le traitement acide (HCl, HNO₃, H₂SO₄, acide tartrique, acide citrique, acide formique), l'utilisation des solutions de composés organiques (formaldéhyde, épichlorhydrine, méthanol) et des agents oxydants (H₂O₂, K₂MnO₄, Oxyde de propylène) [Velazquez-Jimenez et al., 2013].

Le traitement chimique des biomatériaux ne facilite pas seulement l'extraction des composés organiques solubles des matériaux lignocellulosiques, mais modifie également les propriétés chimiques de surface du produit final [Pakade et al. 2017].

II.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

La connaissance des propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant permet de concevoir et de 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. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide, à température constante. Le type d'isotherme obtenu

permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

II.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types (Figure II-2).

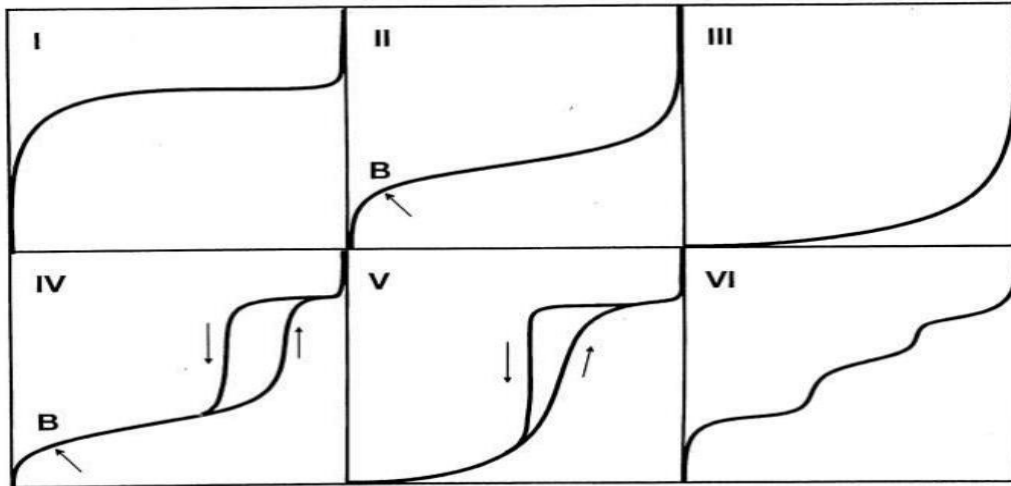


Figure II-2 : Différentes formes des isothermes d'adsorption [IUPAC, 1985]

- Le type I : Il est généralement obtenu avec des adsorbants microporeux (charbons actifs et zéolithes) avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche.

- Le type II : Il est observé avec les adsorbants non poreux ou macroporeux avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

- Le type III : Ce type d'isotherme est aussi obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Il est caractérisé par de faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant. Ce type est rarement rencontré.

- Le type IV : Il est identique à l'isotherme de type II aux faibles concentrations. Il peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. La seconde couche ne commence à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants mésoporeux avec la présence d'un phénomène d'hystérésis dû à la présence de mésopores dans lesquels prend place une condensation anticipée.

-Le type V : Il traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, les interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible avec présence d'hystérésis. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des adsorbants mésoporeux.

-Le type VI : Il correspond à des isothermes à paliers obtenue sur des surfaces très homogènes. Les couches successives adsorbées se forment les unes après les autres.

II.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les propriétés de surface des adsorbants peuvent être déterminées par les études d'isothermes d'adsorption. Il existe dans la littérature un grand nombre de modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes du processus d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.3.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface du solide un nombre fixe de sites énergétiquement équivalents, et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule. L'adsorption se produit en monocouche et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées sur des sites voisins. L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante [Langmuir, 1918] :

$$q_e = \frac{q_{\max} \times b \times C_e}{1 + bC_e} \quad (\text{II. 1})$$

où q_e est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g), C_e est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L), q_{\max} est la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et b est la constante de Langmuir (L/mg).

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation [Weber and Chakravorti 1974] :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \quad (\text{II. 2})$$

où C_0 est la concentration initiale en métal en solution (mg/L).

Selon les valeurs de R_L obtenues, le procédé d'adsorption est jugé comme :

- Non favorable : si $R_L > 1$
- Favorable : si $0 < R_L < 1$
- Linéaire : si $R_L = 1$
- Irréversible : si $R_L = 0$

II.3.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est un modèle semi-empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant avec formation de plus d'une couche sur la surface. Le modèle suppose une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante [Freundlich, 1926] :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n_F} \quad (\text{II. 3})$$

où q_e est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L), K_F est la capacité d'adsorption (L/mg) et $1/n_F$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface [Fu et al., 2015]. Une valeur de $1/n_F$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable.

II.3.2.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [Temkin, 1941]. Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [Boudart, 1952]. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [Temkin et Pyzhev, 1940] :

$$q_e = \frac{R_g \times T}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \quad (\text{II. 4})$$

où q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L), R_g est la constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température absolue (K), b_T est la chaleur d'adsorption (kJ/mol) et K_T est la constante d'équilibre (L/mg).

II.4 CINETIQUE D'ADSORPTION

La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide.

Au nombre des modèles cinétiques, figurent le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre, le modèle de diffusion intraparticule et le modèle d'Elovich.

II.4.1 Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [Lagergren, 1898]. Dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à cet instant. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (\text{II. 5})$$

où q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

Après intégration de l'équation (II.5) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante:

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 \times t}) \quad (\text{II. 6})$$

II.4.2 Modèle du pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mckay)

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [Travis et al., 1981]. La loi de vitesse du modèle du pseudo-second ordre est donnée par la relation [Ho et McKay, 1999]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 7})$$

où q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_2 est la constante de vitesse d'adsorption ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{mn}$).

La forme intégrée de l'équation (II.7) est donnée par:

$$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times q_e \times t} \quad (\text{II. 8})$$

II.4.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique d'adsorption. Il est défini par l'équation suivante [Weber et Morris, 1963]:

$$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C \quad (\text{II. 9})$$

où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{mn}^{1/2})$) et C est une constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite (en mg/g).

Selon ce modèle, si le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine, alors le processus d'adsorption est contrôlé uniquement par la diffusion intra-particulaire [Ozcan et al., 2007 ; Boparai et al., 2011]. Sinon, au moins deux ou plusieurs mécanismes sont impliqués dans le processus d'adsorption [Albadarin et al., 2011 ; de Lima et al., 2012]. L'adsorption d'un soluté sur un solide poreux se produit généralement suivant un mécanisme comportant les étapes suivantes [Choy et al., 2004 ; Nandi et al., 2009 ; Nethaji et al., 2013], représentées par la Figure II-3.

- Transfert du soluté de la phase liquide vers la couche limite entourant l'adsorbant
- Diffusion du soluté à travers la couche limite vers la surface externe de l'adsorbant : c'est l'étape de diffusion externe
- Diffusion intraparticulaire du soluté dans la structure poreuse : c'est l'étape de diffusion interne
- Adsorption du soluté sur les sites actifs de l'adsorbant

La cinétique globale d'adsorption est le plus souvent contrôlée par la résistance au transfert de matière au cours du processus de diffusion externe et/ou intra-particulaire [Vadivelan et Kumar, 2005].

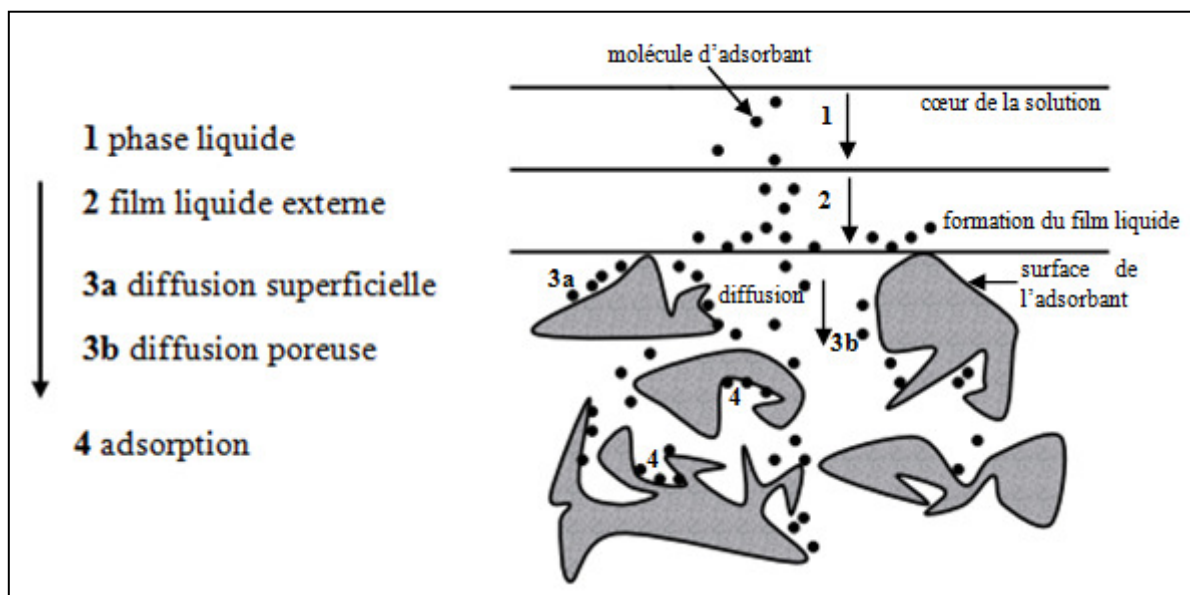


Figure II-3 : Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux [Crini et Badot, 2010]

II.4.4 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat - adsorbant [Low, 1960]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta \times q_t)} \quad (\text{II. 10})$$

avec q_t représente la capacité d'adsorption au temps t (en mg/g), α est le taux initial d'adsorption (en mg/g.mn) et β est la constante de désorption (en g/mg), liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

La forme intégrée de l'équation (II.10) est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta + \ln t) \quad (\text{II. 11})$$

II.5 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

D'une façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation:

$$\Delta G^\circ = -R_g \times T \times \ln K_c \quad (\text{II. 12})$$

où R_g est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température (K) et K_c est la constante de distribution de sorption à l'équilibre qui est défini comme :

$$K_c = \frac{(C_{ads})_e}{C_e} \quad (\text{II. 13})$$

avec $(C_{ads})_e$ et C_e sont, respectivement, les concentrations à l'équilibre en (mg/L) de l'ion métallique adsorbé et dans la solution. La valeur $(C_{ads})_e$ est calculée comme la différence entre la concentration initiale et la concentration restante des ions métalliques en solution dans des conditions d'équilibre.

L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation qui relie ces 03 grandeurs thermodynamiques est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II. 14})$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R_g} + \frac{\Delta H^\circ}{R_g} \times \frac{1}{T} \quad (\text{II. 15})$$

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est donné par la valeur de l'énergie d'activation du processus d'adsorption. Les constantes de vitesse du modèle second ordre sont utilisées pour estimer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius:

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_g \times T}\right) \quad (\text{II. 16})$$

II.6 PARAMETRES INFLUENÇANT L'EQUILIBRE DE BIOSORPTION DU CHROME HEXAVALENT

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat est influencé par de nombreux paramètres comme le pH initial de la solution, la concentration de l'adsorbat, la quantité de l'adsorbant, le temps de contact, la température, la vitesse d'agitation et les paramètres liés à l'état de l'adsorbant et du métal.

II.6.1 pH initial de la solution

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des métaux lourds puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et influence la solubilité et la spéciation du métal [Sharma et Bhattacharyya, 2005 ; Srividya et Mohanty, 2009].

L'étude de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du chrome hexavalent par des adsorbants naturels a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. La majorité de ces études a mis en évidence que l'élimination du chrome hexavalent est favorable en milieu acide. Une augmentation du pH initial de la solution conduit en général à une diminution du rendement d'adsorption (ou de la capacité d'adsorption), qui est beaucoup plus significative dans l'intervalle de pH allant de 1 à 4 [El Nemr et al., 2008; Wang et al., 2009 ; López-García et al., 2012 ; Jia et al., 2014]. Cette observation est expliquée par une forte protonation de la surface de l'adsorbant conduisant à une forte attraction électrostatique entre la surface de l'adsorbant chargée positivement et les ions chromate [Özer et Özer, 2003; Bankar et al., 2009; El Nemr et al., 2015]. Dans cet intervalle de pH, pratiquement toutes les études s'accordent sur la prédominance de l'ion chromate HCrO_4^- en solution [Demirbas et al., 2004; Abdelwahab et al., 2007 ; Demiral et al., 2008 ; Pillai et al., 2013 ; Nguema et al.,

2014]. Au-delà du pH 4, l'élimination des ions Cr(VI) devient faible attribuée à la compétition des ces ions et les ions OH⁻ vis-à-vis des sites d'adsorption de la surface de l'adsorbant, chargée de moins en moins positivement à mesure que le pH augmente [Isa et al., 2008 ; Bansal et al., 2009; Mahajan et Sud, 2012; Gorzin et Ghoreyshi, 2013; Srivastava et al., 2016].

II.6.2 Dose de l'adsorbant

La dose de l'adsorbant est aussi considérée comme un paramètre important dans l'élimination du Cr (VI) en solution aqueuse, car elle détermine l'équilibre adsorbant-adsorbat du système [Deveci et al., 2013]. Le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la dose d'adsorbant dans la solution aqueuse [Khosravi et al., 2014 ; Mishra et al., 2014 ; Srivastava et al., 2015 ; Qi et al., 2016]. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la surface et, par conséquent, au nombre de sites d'adsorption disponibles [Isa et al., 2008 ; Bansa et al., 2009 ; Malarvizhi et al., 2010 ; Sepehr et al., 2014 ; Zheng et al., 2014; Srivastava et al., 2015; Qi et al., 2016].

II.6.3 Concentration initiale en métal

La concentration initiale des ions Cr(VI) en solution joue également un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption [Gupta et Babu, 2009]. L'influence de ce paramètre sur le taux d'élimination du chrome hexavalent par des biosorbants a été largement étudiée [Trivedi et Patel, 2007 ; Rao et Rehman, 2010 ; Aditya et al., 2012 ; Zheng et al., 2014; Jayakumar et al., 2015 ; Sathish et al., 2015]. Une augmentation de la concentration initiale du métal diminue le rendement d'adsorption. Cette diminution est attribuée au fait que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites actifs, qui deviennent saturés au-dessus d'une certaine concentration [Bai et Abraham, 2001 ; Gupta et Babu 2009 ; Srividya et et Mohanty, 2009 ; Mutongo et al., 2014 ; Gupta et Balomajumder, 2015].

II.6.4 Temps de contact

La durée du contact entre le métal et le biosorbant détermine le taux d'élément adsorbé. L'étude de l'effet du temps de contact sur le processus d'adsorption permet de déterminer le temps au bout duquel l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat est atteint. Elle permet, par conséquent, d'évaluer la capacité d'adsorption de l'adsorbant dans certaines conditions. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le métal et la surface de l'adsorbant.

Des études de biosorption des ions Cr(VI) en phase aqueuse ont révélé que l'élimination est très rapide au début du processus en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites

actifs sur la surface des biosorbants [Anandkumar et Mandal, 2009 ; Mishra et al., 2014; Vale et al., 2016]. L'adsorption devient ensuite de plus en plus lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le temps d'équilibre varie d'une étude à une autre et dépend de la nature du biosorbant et de ses sites d'adsorption disponibles [Bhattacharya et al., 2008 ; Singha et Das, 2011]. A titre d'exemples, le temps d'équilibre est obtenu après un temps de contact de 60 mn dans l'élimination du chrome (VI) par des algues séchés [Jia et al., 2014] et des graines de « *Phyllanthus acidus* » [Aravind et al., 2015]. Ce temps est estimé à 5 h dans l'étude réalisée par Singha et Das (2011) portant sur l'adsorption des ions Cr(VI) par le son de riz. Toutefois, pour de nombreuses études d'adsorption du Cr(VI) sur divers biosorbants l'équilibre est atteint au bout de 120 mn [Zhou et al., 2007; Jain et al., 2009 ; Pehlivan et Kahraman, 2012 ; Pillai et al., 2013 ; Saha et al., 2013 ; Khoubestani et al., 2015]. Notons également que les expériences d'adsorption du Cr(VI) ont montré que le temps d'équilibre est fonction de la température [Park et al., 2008] et de la concentration initiale en métal [Isa et al., 2008 ; Kuppusamy et al., 2016].

II.6.5 Température

La température est aussi un paramètre important qui peut influencer de façon significative l'adsorption du chrome hexavalent sur la surface des biosorbants. Dans certains cas, la vitesse d'adsorption augmente avec la température et permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement [Park et al., 2008]. Cette augmentation est attribuée à un accroissement du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption sur l'adsorbant ou à la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant le biosorbant avec la température [Aditya et al., 2012 ; Fathy et al., 2015; Khelaifia et al., 2016].

Par ailleurs, l'exploitation des résultats expérimentaux permet aussi d'accéder à des informations thermodynamiques utiles à savoir, les constantes d'équilibres, les enthalpies et les entropies (ΔG° , ΔH° et ΔS°). Un processus d'adsorption est spontané si sa variation d'enthalpie libre est négative. Si le processus est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), une augmentation de la température entraînera une diminution du rendement d'adsorption. S'il est par contre endothermique ($\Delta H^\circ > 0$), l'adsorption sera favorisée par une hausse de la température. L'effet positif de la température a été observé par Uzun et al. (2008), Kumar et al. (2013), Rangabhashiyam et al. (2016) et Blanes et al. (2016) qui ont étudié la biosorption du chrome hexavalent par, respectivement, les cônes de *Pinus sylvestris* Linn, la poudre des écorces de Margousier, les macroalgues vertes « *Enteromorpha sp* » et la coque de soja. L'effet négatif a été rapporté pour l'adsorption par des biosorbants tels que les algues rouges « *Ceramium*

virgatum » [Sari et al., 2008], les plantes fougères « *Azolla filiculoides* » [Babu et al., 2014] et les coquilles des fruits de Vomiquier « *Strychnos nux-vomica* » [Nakkeeran et al., 2016].

II.6.7 Vitesse d'agitation

L'agitation du mélange adsorbant-solution facilite le contact entre les ions métalliques et la surface de l'adsorbant et favorise ainsi le transfert des ions vers les sites actifs présents sur l'adsorbant. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la vitesse d'agitation peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de diffusion des ions métalliques et par la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant les particules de l'adsorbant [Malkoc et Nuhoglu, 2007 ; Mahmoud et Fawzy, 2016]. La vitesse d'agitation maximale diffère d'un système à un autre. Mishra et al. (2015) ont observé que le rendement d'adsorption du chrome (VI) sur une biomasse végétale « *Portulaca Oleracea* » augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et l'élimination est maximale à 350 tr/mn. Les études de l'adsorption du Cr(VI) par les déchets de « *Caryota urens* » [Rangabhashiyam et Selvaraju, 2014] et les racines de sorgho [Choudhary et al., 2015] ont montré que la capacité d'adsorption est maximale pour une vitesse d'agitation de 120 tr/mn.

II.7 ADSORBANTS UTILISES DANS CETTE ETUDE

Dans ce travail, le déchet solide de l'extraction par pression de l'huile des graines de figues de barbarie, les écorces de grenades et les feuilles d'eucalyptus sont utilisés comme adsorbants à faible coût pour l'élimination des ions du chrome hexavalent des solutions aqueuses. Ces matières végétales proviennent toutes de la région de Tizi-Ouzou.

II.7.1 Graines de figues de barbarie

Le figuier de Barbarie (*Opuntia ficus-indica* L), également connu sous le nom de "Nopal" est une plante arborescente, érigée, rameuse et xérophile qui appartient à la famille des Cactacées [Schweizer M., 1997]. Originaire du Mexique [Mulas et al., 1992], il est aujourd'hui présent en Amérique latine, en Afrique et dans le bassin méditerranéen.

La figue de Barbarie, aussi appelée « poire cactus », est le fruit du figuier de Barbarie (Figure II-4). C'est une baie charnue ovoïde constituée d'une peau épaisse (33% à 55%) entourant d'une pulpe comestible juteuse (45% à 67%) qui contient de nombreuses petites graines enrobées (2% à 10%) [Piga, 2004]. La figue de Barbarie peut être considéré comme un aliment d'importance nutraceutique et fonctionnelle en raison de sa teneur élevée en constituants chimiques caractérisés par des propriétés nutritionnelles et d'amélioration de la santé. Elle est couramment consommée fraîche ou transformée en de nombreux produits tels

que le jus, la confiture, la marmelade, la gelée, les fruits surgelés et entre autres [Saenz, 2000].

Après transformation, les graines sont généralement jetées alors qu'elles contiennent une teneur importante en huile (jusqu'à 10%) avec un degré d'insaturation élevé [Chougui et al., 2013]. Cette huile est connue pour ses nombreuses vertus bienfaitantes pour la peau. En conséquence, ces graines peuvent jouer un rôle important dans la valorisation du fruit entier. L'extraction par pression de l'huile des graines de figues de barbarie génère un tourteau qui constitue jusqu'à 90% du poids sec de la matière première. Ce résidu solide de l'extraction de l'huile est jeté dans la nature alors qu'il pourrait être valorisé, entre autres, comme adsorbant pour le traitement des eaux chargées en polluant métalliques.



Figure II-4 : Le figuier de barbarie : (a) le fruit ; (b) les graines

II.7.2 Ecorce de grenades

Le grenadier est un petit arbuste à longue durée de vie, bien adapté au climat méditerranéen et aux zones arides. Il est très résistant et s'acclimate très bien dans de nombreux milieux. Le grenadier appartient à la famille des Punicacées. Il est fortement représenté au Moyen-Orient, sa terre d'origine. Ainsi, on le trouve fréquemment en Afghanistan, Turquie, Transcaucasie, et en Inde. Il est aussi beaucoup cultivé dans le bassin méditerranéen : Espagne, Italie, Grèce, Algérie, Tunisie et Maroc. Il est cultivé aussi bien pour ses fruits que pour son caractère ornemental [Williamson, 2002].

Son fruit, la grenade (Figure II-5), également appelée "pomme de Carthage", est une baie qui possède une peau lisse dont la couleur varie du jaune doré au rouge. La taille de la grenade est comparable à celle d'une pomme. C'est un fruit très populaire en cosmétique et exploité depuis des millénaires dans des préparations médicinales. La grenade est appréciée pour ses propriétés antioxydantes et ses qualités hydratantes et adoucissantes.



Figure II-5: Le grenadier : (a) le fruit ; (b) les écorces

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée *malicorium*. Il s'agit de la partie dure du fruit. Le péricarpe de la grenade est riche en ellagitanins tels que la punicaline, la punicalagine, la granatine A, la granatine B et la corilagine [Satomi et al., 1993]. Il contient aussi deux acides hydroxybenzoïques qui sont l'acide ellagique et l'acide gallique [Nasr et al., 1996 ; Seeram et al., 2005]. Ce sous-produit de l'industrie du jus de grenades a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, notamment dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. El-Ashtoukhy et al. (2008), El Nemr (2009), Bhatnagar et Minocha (2010) et Moghadam et al. (2013) ont utilisé le charbon préparé à partir des écorces de grenades pour l'élimination respectivement des ions de Pb(II), Cr(VI), Ni(II) et Fe(II). L'écorce de grenades non traitée n'a pas été suffisamment étudiée. On trouve le travail réalisé par Ben-Ali et al. (2017) sur la rétention du cuivre.

II.7.3 Feuilles d'eucalyptus

Les eucalyptus représentent des arbres forestiers originaires d'Australie et des îles voisines et plus de 700 espèces sont répertoriées à ce jour [Grattapaglia et Sederoff, 1994]. Parmi ces espèces un grand nombre est originaire de l'île de Tasmanie et de l'île principale d'Australie, et seulement quelques espèces ont pour origine l'Indonésie. L'eucalyptus fait partie de la famille des Myrtacées, son nom a pour origine les mots grecs: eu «bien» et kaluptos «couvert». Il fut décrit et baptisé en 1788 par le botaniste français Charles-Louis L'Heritier. L'eucalyptus a été introduit en Algérie par les français entre 1854 et 1860 [Merdas et al., 2017].



Figure II-6: L'eucalyptus: (a) l'arbre ; (b) les feuilles

La plupart des espèces d'eucalyptus ont des feuilles persistantes. Comme les autres membres de la famille des myrtaceae, les feuilles d'eucalyptus sont couvertes de glandes à huile. L'abondante production d'huile est une caractéristique importante de ce genre. La feuille d'eucalyptus (Figure II-6) est légendaire pour sa capacité à dégager les voies respiratoires et nasales de la congestion et du mucus, soulageant ainsi le rhume, la grippe, la sinusite, le croup, l'emphysème, la tuberculose pulmonaire, la bronchite chronique et aiguë, l'asthme et la toux sèche. Lorsqu'elle est inhalée, l'eucalyptus provoque l'ouverture des trompes d'Eustache qui relie l'oreille moyenne et la gorge et, en conséquence, l'écoulement des fluides dans l'oreille, soulage souvent la douleur et la pression des maux d'oreilles [Ayyappan et Elangovan, 2016].

A ce jour, un nombre réduit d'études ont été menées pour illustrer l'efficacité d'élimination des traces de polluants métalliques en solutions aqueuses par les feuilles d'eucalyptus. Parmi ces travaux, on trouve celui réalisé par Al Bsoul (2014) sur l'élimination du cuivre. Les feuilles d'eucalyptus traitées ont été aussi utilisées pour la rétention du chrome (VI) [Kumar et al., 2013 ; Mridul et Gupta, 2015] et du thallium (III) [Khavidaki et al., 2013].

Avant d'aborder la méthodologie des plans d'expériences de Taguchi, nous allons d'abord brièvement présenter quelques notions sur les plans d'expériences.

III.1 Plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences date du début du siècle avec les travaux de Ronald Aylmer FISHER (1925) portant sur la recherche agronomique [Fisher, 1925]. Le Docteur Génichi Taguchi, ingénieur et statisticien Japonais, a su, dans les années 70, rendre les plans d'expériences plus lisibles et exploitables pour l'industrie, en particulier dans le domaine de l'automobile, de l'électronique ainsi que dans la production de produits et la conception de processus de production [Venkateswarlu et al., 2010].

III.1.1 Principe

Les plans d'expériences sont une méthodologie de choix qui permet d'optimiser la mise au point d'un produit ou d'un procédé industriel. D'une manière générale, cette méthodologie cherchera à déterminer et à établir les liens existant entre une ou plusieurs variables d'entrée X_i d'un processus et une grandeur d'intérêt, notée Y , appelée réponse (Figure III.1).



Figure III.1: Description du système étudié

Y est reliée aux variables X_i par la fonction f telle que, $Y = f(X_i)$.

La méthode classique d'étude consiste généralement à fixer le niveau de tous les paramètres sauf un, et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs du paramètre variable. On répète alors cette méthode pour chacun des paramètres. Si l'on souhaite, par exemple, étudier 5 paramètres auxquels on a attribué 5 valeurs expérimentales à chacun d'eux, il faut donc réaliser 3125 (5^5) expériences. Ainsi, cette méthode conduit à un nombre exorbitant d'expériences. Le plan d'expérience permet de réduire ce nombre d'expériences au minimum. La différence principale avec la méthode classique vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience.

Les plans d'expériences sont couramment utilisés aujourd'hui dans tous les domaines de la recherche scientifique et surtout en ingénierie. Il existe divers types de plans d'expériences qui diffèrent dans la manière de traiter les facteurs étudiés, les niveaux associés à ces facteurs

et les interactions qui peuvent exister. On distingue : plans factoriels complets, plans factoriels fractionnaires, plans pour surfaces de réponse et plans de mélange [Goupy, 2006].

III.1.2 Terminologie des plans d'expériences

Il convient de définir quelques mots de vocabulaire propres aux plans d'expériences.

III.1.2.1 Plan d'expériences

Un plan d'expérience est une matrice comportant autant de colonnes que de facteurs, et autant de lignes que d'expériences, de niveaux ou de modalités retenus pour l'expérimentation.

III.1.2.2 Facteur

Le facteur (ou paramètre) est une variable que l'on désire étudier et qui est supposée avoir une influence sur le système. Il peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable.

III.1.2.3 Réponse

La réponse (ou variable dépendante) est la grandeur mesurée pour chaque expérience réalisée, lorsque l'on fait varier les facteurs étudiés. Elle peut être de différentes natures, quantitative ou qualitative.

III.1.2.4 Niveaux du facteur – Domaine du facteur

Les niveaux d'un facteur indiquent les valeurs que peut prendre un facteur lors de la réalisation des expériences. Par convention, le niveau bas est noté par (- ou -1) et le niveau haut par (+ ou +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas (-1) et le niveau haut (+1), s'appelle le domaine du facteur (Figure III.2) [Goupy, 2006].

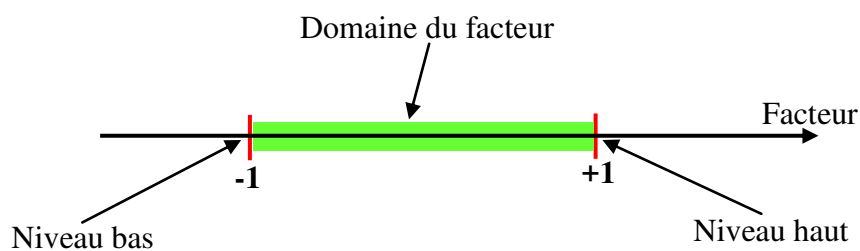


Figure III.2: Niveaux et domaine d'un facteur

III.1.2.5 Domaine expérimental

On appelle domaine expérimental l'ensemble des valeurs (ou niveaux) que peut prendre chacun des facteurs. La Figure III.3 illustre le domaine expérimental de 2 facteurs quantitatifs.

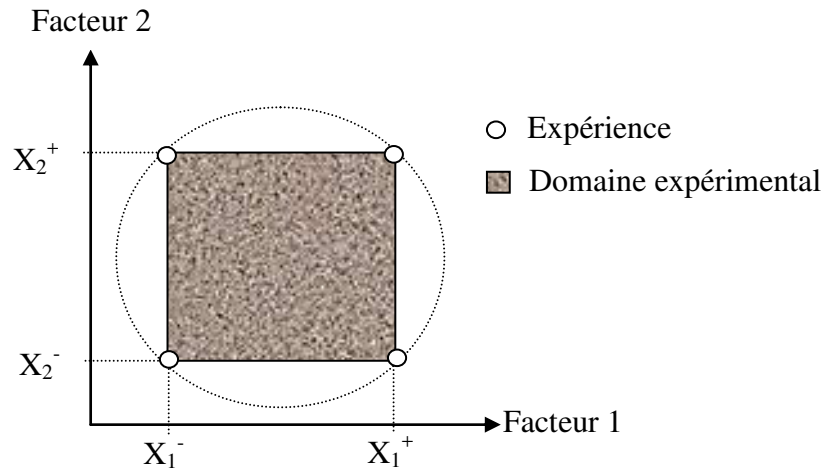


Figure III.3: Domaine expérimental

III.1.2.6 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur correspond à la variation de la réponse, induite par un changement de niveau du facteur (Figure III.4).

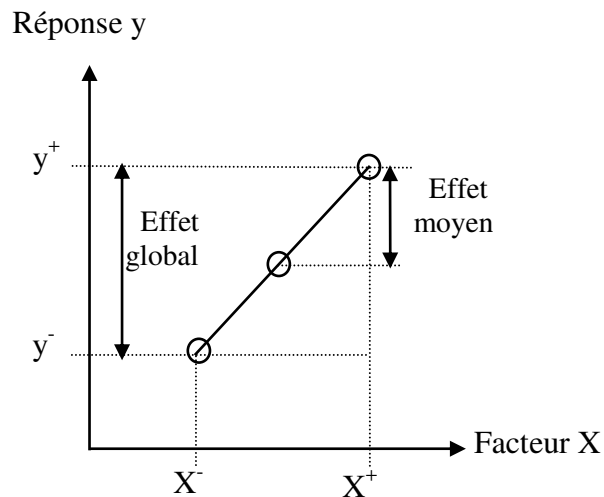


Figure III.4 : Effet d'un facteur

Plus la pente est grande, plus l'influence du facteur sur la réponse est importante

III.1.2.7 Interaction

On dit qu'il y a une interaction entre deux facteurs (Figure III.5), si la variation de l'un influe sur l'effet de l'autre sur la réponse. Une interaction entre 2 facteurs est appelée interaction d'ordre 2, une interaction entre 3 facteurs est qualifiée d'interaction d'ordre 3, etc.

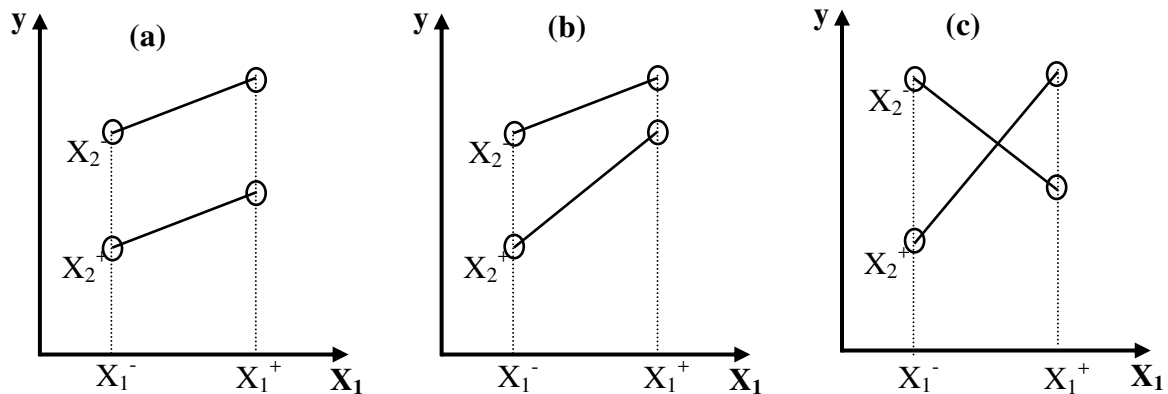


Figure III.5: Effets et interactions : a) sans interaction ; b) interaction faible ; c) forte interaction

III.2 La méthodologie Taguchi de mise en œuvre des plans d'expériences

III.2.1 Introduction

Les plans factoriels complets permettent de définir, outre les effets principaux de chaque facteur, toutes les interactions possibles entre 2 ou plusieurs facteurs, ce qui nécessite un nombre important d'expériences. Les plans factoriels fractionnaires utilisent les fractions utiles de plans factoriels complets. Ces plans permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport aux plans factoriels complets. Les plans de Taguchi appartiennent à cette catégorie de plans d'expériences, mais appliqués différemment avec des principes spécifiques. La méthodologie Taguchi de mise en œuvre des plans d'expériences comprend les principales étapes suivantes [Khosla et al., 2006 ; Chauveau et Chassaing, 2012]:

- Définir l'objectif en déterminant la caractéristique de qualité (réponse) à optimiser et sa mesure
- Sélectionner les paramètres du processus, leurs niveaux et leurs interactions possibles
- Choisir la matrice d'expériences (table orthogonale) appropriée du plan étudié
- Réaliser les expériences et enregistrer les résultats
- Analyser les résultats obtenus
- Réaliser un test de confirmation pour confirmer le résultat théorique

III.2.2 Tables de Taguchi - Rapport Signal/Bruit

Taguchi a repris les plans d'expériences en y introduisant deux nouveaux outils : le plan d'expérience orthogonal et la métrique fonctionnelle Signal/Bruit (S/B) ou (S/N, Signal/Noise, en anglais) [Phadke, 1989 ; Gusri et al., 2008].

III.2.2.1 Tables orthogonales de Taguchi

La table orthogonale de Taguchi (*orthogonal arrays*) représente le plan d'expériences à réaliser. Un arrangement orthogonal est un ensemble de combinaisons de traitements tel que pour chaque paire de facteurs, chaque combinaison de traitement survient un même nombre de fois pour tous les niveaux possibles de facteurs. Chaque table est désignée par un symbole noté $L_g(p^k)$:

où g est le nombre de lignes (expériences à réaliser), p est le nombre de niveaux pour chaque facteur dans la matrice et k est le nombre de colonnes (nombre de facteurs et interactions).

Les cellules contiennent les niveaux des facteurs. La convention de notation utilisée est que le niveau bas du facteur est codé par 1. Pour un facteur à 3 niveaux, par exemple, les codes des niveaux sont 1, 2, et 3, respectivement, pour les niveaux bas, milieu et haut.

Le Tableau III.1 présente, par exemple, la table orthogonale de Taguchi $L_9(3^4)$. Cette table comprend 9 expériences à réaliser avec 4 facteurs à 3 niveaux.

Tableau III.1 : Table orthogonale de Taguchi $L_9(3^4)$

Essais	Facteurs contrôlables			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Le choix de la table orthogonale est fait en fonction du nombre de facteurs, de niveaux et d'interactions, s'il y a lieu. Les tables les plus utilisées sont: $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{12}(2^{11})$, $L_{32}(2^{31})$, $L_{16}(2^{15})$ à 2 niveaux; $L_9(3^4)$, $L_{27}(2^{13})$ à 3 niveaux et $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ à niveaux différents.

Plusieurs matrices de Taguchi ont été appliquées pour optimiser les paramètres de processus d'élimination de métaux lourds à partir de solutions aqueuses. Parmi ces matrices, on trouve la table L_{16} utilisée par Zolgharnein et al. (2013) pour optimiser l'élimination du

Cd(II) par les feuilles de « *Carpinus betulus* ». Les paramètres contrôlables tels que la température, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale de Cd (II), le pH initial de la solution et la taille des particules ont été optimisés. Özdemir et al. (2014) ont utilisé un plan orthogonal L_{32} de Taguchi pour optimiser la biosorption du Cu(II) par la mousse de *Sphaigne*. Les auteurs ont étudié cinq paramètres tels que le temps d'agitation, la concentration initiale de métal, la température, la dose biosorbant et le pH de la solution. D'autre part, Yen et Li (2015) ont optimisé l'élimination des ions de Ni(II) des eaux usées par des poudres de coquilles des huîtres calcinées. Le plan de Taguchi L_{18} a été sélectionné pour optimiser cinq paramètres qui sont le pH de la solution, la température de calcination, la concentration de Ni(II), la dose de l'adsorbant et le temps de contact. Pundir et al. (2016) ont appliqué cette méthode pour optimiser les paramètres du procédé d'élimination du cuivre et du nickel par des champignons. Pour ce faire, ils ont adopté un plan orthogonal L_9 pour étudier l'effet de quatre paramètres, chacun à trois niveaux.

III.2.2.2 Rapport Signal/Bruit

Taguchi divise les facteurs d'optimisation d'un système (produit ou processus) en deux catégories (Figure III.6) : facteurs contrôlables et facteurs non contrôlables (appelés communément facteurs de « bruit »).

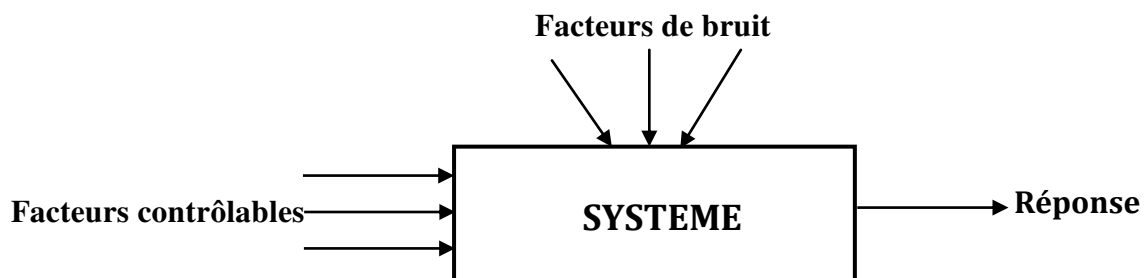


Figure III.6: Description du système étudié dans la méthode de Taguchi

Les facteurs contrôlables, c'est-à-dire les facteurs sur lesquels on peut facilement agir pour contrôler un procédé bien précis, et les facteurs non contrôlables, c'est-à-dire les facteurs pour lesquels les variations possibles ne sont pas contrôlables dans un procédé mais pouvant être la cause d'une instabilité dans les caractéristiques de performance d'un système. Ces derniers facteurs sont considérés, dans l'approche de Taguchi, comme facteurs de bruit.

Taguchi utilise un indicateur de performance, le ratio signal/bruit (S/B), pour déterminer la combinaison des niveaux de valeurs des facteurs contrôlés la plus insensible aux facteurs bruits. Ce ratio prend simultanément en compte : d'une part, l'objectif recherché (le signal) et, d'autre part, la dispersion de cette valeur (le bruit). Il se détermine différemment suivant la nature du critère étudié [Phadke, 1989]:

Si l'on vise la fixation d'un nominal (the nominal-the-better)

$$S/B = -10 \times \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{y_i^2}{S^2} \right) \quad (\text{III. 1})$$

où y_i est la valeur de la réponse, r est le nombre de répétitions et S^2 est l'estimation de la variance résiduelle pour chaque essai donné par la relation :

$$S^2 = \sum_i \frac{y_i - \bar{y}}{N - 1} \quad (\text{III. 2})$$

$$\bar{y} = \sum_i \frac{y_i}{N} \quad (\text{III. 3})$$

Si l'on vise un minimum (the lower-the-better)

$$S/B = -10 \times \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r y_i^2 \right) \quad (\text{III. 4})$$

Si l'on vise un maximum (the higher-the-better)

$$S/B = -10 \times \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (\text{III. 5})$$

La combinaison des niveaux des paramètres qui donne la valeur du rapport S/B la plus grande est la condition optimale du processus.

III.3 Analyse de variance

L'analyse de variance des résultats (*Analysis of Variance*) permet de déterminer quels sont les facteurs dont l'influence est significative à un risque donné sur la caractéristique de qualité. Elle permet également de déterminer le pourcentage de contribution de chaque facteur sur le processus d'adsorption [Roy, 1990]. Le tableau de l'analyse de variance est représenté par le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Analyse de variance

Source	Degré de liberté (ddl)	Somme des Carrés (SC)	Variance (Va)	F-ratio	(%) Contribution
A	(ddl) _A	SC _A	SC _A /(ddl) _A	V _A / V _E	SC _A / SC _T
B	(ddl) _B	SC _B	SC _B / (ddl) _B	V _B / V _E	SC _B / SC _T
C	(ddl) _C	SC _C	SC _C / (ddl) _C	V _C / V _E	SC _C / SC _T
Erreur	(ddl) _E	SC _E	SC _E / (ddl) _E		SC _E / SC _T
Total	(ddl) _T	SC _T			

Plus le pourcentage de contribution du facteur est grand, plus son effet sur la réponse est grand.

III.3.1 Degrés de liberté

Le degré de liberté indique le nombre de variables indépendantes et qui se calcule de la façon suivante :

$$(ddl)_T = N-1 ; (ddl)_P = k-1 ; (ddl)_E = (ddl)_T - \Sigma(ddl)_P$$

où $(ddl)_T$ est le nombre total de degré de liberté, N est le nombre total d'expériences, $(ddl)_P$ est le degré de liberté de chaque paramètre, k est le nombre de niveaux du paramètre et $(ddl)_E$ est le degré de liberté de l'erreur.

III.3.2 Test de confirmation

La dernière étape de la méthode Taguchi consiste à prédire et vérifier la caractéristique de qualité en utilisant la combinaison optimale des facteurs. Le rapport (S/B) prédit, noté η_{opt} , en utilisant le niveau optimal des paramètres du processus peut être calculé par la relation :

$$\eta_{opt} = \eta_m + \sum_{i=1}^k (\bar{\eta}_i - \eta_m) \quad (III. 6)$$

où $\bar{\eta}_i$ est la valeur moyenne du rapport S/B au niveau optimal du paramètre i et k est le nombre de paramètres.

- Abdelwahab, O., El Sikaily, A., Khaled, A., & El Nemr, A. (2007). Mass-transfer processes of chromium (VI) adsorption onto guava seeds. *Chemistry and Ecology*, 23(1), 73-85.
- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource technology*, 160, 57-66.
- Aditya, G. V. V., Pujitha, B. P., Babu, N. C., & Venkateswarlu, P. (2012). Biosorption of chromium onto *Erythrina Variegata Orientalis* leaf powder. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(1), 64-71.
- Adriano, D. C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments; Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer-Verlag, New York.
- Al Bsoul, A. (2014). The use of eucalyptus leaves as adsorbent for copper ion removal. *Desalination and Water Treatment*, 52(40-42), 7838-7844.
- Albadarin, A. B., Ala'a, H., Al-Laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3), 20-30.
- Alguacil, F. J., Alonso, M., & Lozano, L. J. (2004). Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, 57(8), 789-793.
- Alguacil, F. J., Garcia-Diaz, I., & Lopez, F. (2012). The removal of chromium (III) from aqueous solution by ion exchange on Amberlite 200 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Desalination and Water Treatment*, 45(1-3), 55-60.
- Altun, T., Parlayıcı, Ş., & Pehlivan, E. (2016). Hexavalent chromium removal using agricultural waste "rye husk". *Desalination and Water Treatment*, 57(38), 17748-17756.
- Amin, N. K., Abdelwahab, O., & El-Ashtoukhy, E. S. (2015). Removal of Cu (II) and Ni (II) by ion exchange resin in packed rotating cylinder. *Desalination and Water Treatment*, 55(1), 199-209.
- Anandkumar, J., & Mandal, B. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 633-640.
- Aranda-García, E., & Cristiani-Urbina, E. (2017). Effect of pH on hexavalent and total chromium removal from aqueous solutions by avocado shell using batch and continuous systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-17.
- Aravind, J., Sudha, G., Kanmani, P., Devisri, A. J., Dhivyalakshmi, S., & Raghavprasad, M. (2015). Equilibrium and kinetic study on chromium (VI) removal from simulated waste water using gooseberry seeds as a novel biosorbent. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(3), 233.
- Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., Jaya, N., Mohan, D., & Raajenthiren, M. (2007). Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly (ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. *Journal of hazardous materials*, 139(1), 44-49.
- Aşçı, Y., & Kaya, Ş. (2014). Removal of cobalt ions from water by ion-exchange method. *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 267-273.
- Asif, Z., & Chen, Z. (2017). Removal of arsenic from drinking water using rice husk. *Applied Water Science*, 7(3), 1449-1458.
- Asnaoui, H., Laaziri, A., & Khalis, M. (2015). Study of the kinetics and the adsorption isotherm of cadmium (II) from aqueous solution using green algae (*Ulva lactuca*) biomass. *Water Science and Technology*, 72(9), 1505-1515.
- Association ecrin. (1999). Spéciation des métaux dans le sol. Les cahiers des clubs CRIN, Club CRIN Environnement et Ministère de l'Environnement. Paris : Association ECRIN, 296 p.

- Ayyappan, T., & Elangovan G. (2016) Experimental Study on Removal of Chromium by Cow Dung Ash and Eucalyptus Leaf Ash as Adsorbents. *Asian Journal of Information Technology*, 15 (23). 4884-4889.
- Babich, H., & Stotzky, G. (1980). Environmental factors that influence the toxicity of heavy metal and gaseous pollutants to microorganisms. *CRC Critical reviews in microbiology*, 8(2), 99-145.
- Babu, D. J., Sumalatha, B., Venkateswarulu, T. C., Das, K. M., & Kodali, V. P. (2014). Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Biosorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions using *Azolla Filiculoidus*. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 8(4), 3107-3116.
- Bai, S., & Abraham, T. E. (2001). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource technology*, 79(1), 73-81.
- Bankar, A. V., Kumar, A. R., & Zinjarde, S. S. (2009). Removal of chromium (VI) ions from aqueous solution by adsorption onto two marine isolates of *Yarrowia lipolytica*. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 487-494.
- Bansal, M., Garg, U., Singh, D., & Garg, V. K. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of hazardous materials*, 162(1), 312-320.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., & Stoeckli, N. (1988). Active carbon Marcel Dekker Inc. *New York*.
- Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., & Gülbayir, D. D. (2010). Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, 51(2), 235-240.
- Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S., & Ouederni, A. (2017). Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of cleaner production*, 142, 3809-3821.
- Bhatnagar, A., & Minocha, A. K. (2010). Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76(2), 544-548.
- Bhattacharya, A.K., Naiya, T.K., Mandal, S.N., & Das, S.K. (2008). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 137, 520–541.
- Blais, J., Dufresne, S., & Mercier, G. (1999). État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 12(4), 687-711.
- Blanes, P. S., Bordoni, M. E., González, J. C., García, S. I., Atria, A. M., Sala, L. F., & Bellú, S. E. (2016). Application of soy hull biomass in removal of Cr (VI) from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 516-526.
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458-465.
- Boudart, M. (1952). Heterogeneity of metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 74(14), 3556-3561.
- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., & Soualah, A. (2011). Adsorption of lead (II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 1804-1812.
- Brooks, C. S. (1986). Metal recovery from industrial wastes. *JOM*, 38(7), 50-57.
- Callender, E. (2003). Heavy metals in the environment-historical trends. *Treatise on geochemistry*, 9, 612.

- Chauveau, J. C., & Chassaing, J. P. (2012). Introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode Taguchi. *CNED Génie Electrotechnique, Compléments au cours d'asservissement*.
- Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X., & Fu, K. (2012). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresource technology*, *113*, 114-120.
- Choudhary, S., Goyal, V., & Singh, S. (2015). Removal of copper (II) and chromium (VI) from aqueous solution using sorghum roots (*S. bicolor*): a kinetic and thermodynamic study. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *17*(4), 1039-1051.
- Chougui, N., Tamendjari, A., Hamidj, W., Hallal, S., Barras, A., Richard, T., & Larbat, R. (2013). Oil composition and characterisation of phenolic compounds of *Opuntia ficus-indica* seeds. *Food chemistry*, *139*(1-4), 796-803.
- Choy, K. K., Ko, D. C., Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2004). Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of colloid and interface science*, *271*(2), 284-295.
- Costa, M. (2003). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and applied pharmacology*, *188*(1), 1-5.
- Crini, G., & Badot, P. M. (Eds.). (2010). *Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. Presses Univ. Franche-Comté.
- Das, C., Patel, P., De, S., & Das Gupta, S. (2006). Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis. *Separation and purification technology*, *50*(3), 291-299.
- de Lima, A. C. A., Nascimento, R. F., de Sousa, F. F., Josue Filho, M., & Oliveira, A. C. (2012). Modified coconut shell fibers: a green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, *185*, 274-284.
- Dean, J. G., Bosqui, F. L., & Lanouette, K. H. (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science & Technology*, *6*(6), 518-522.
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., & Karabacakoğlu, B. (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, *144*(2), 188-196.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., & Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water Sa*, *30*(4), 533-539.
- Deveci, H., & Kar, Y. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by biochars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*(1), 190-196.
- Dionex. (1996). Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation. http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4428_tn26.pdf.
- do Socorro Vale, M., Do Nascimento, R. F., Leitão, R. C., & Santaella, S. T. (2016). Cr and Zn biosorption by *Aspergillus niger*. *Environmental Earth Sciences*, *75*(6), 462.
- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in colloid and interface science*, *100*, 475-502.
- El Nemr, A. (2009). Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, *161*(1), 132-141.
- El Nemr, A., El-Sikaily, A., Khaled, A., & Abdelwahab, O. (2015). Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, *8*(1), 105-117.

- El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O., & El-Sikaily, A. (2008). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 263-275.
- El-Ashtoukhy, E. S., Amin, N. K., & Abdelwahab, O. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1-3), 162-173.
- Encyclopedie_universelle.fracademic.com/262/ADSORPTION.
- EPA (Environmental Protection Agency). (1990). Environmental Pollution Control Alternatives. EPA/625/5-90/025, EPA/625/4-89/023, Cincinnati, US.
- Farasati, M., Haghghi, S., & Boroun, S. (2016). Cd removal from aqueous solution using agricultural wastes. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11162-11172.
- Fathy, N. A., El-Wakeel, S. T., & El-Latif, R. R. A. (2015). Biosorption and desorption studies on chromium (VI) by novel biosorbents of raw rutin and rutin resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1137-1145.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- Fellenz, N., Perez-Alonso, F. J., Martin, P. P., García-Fierro, J. L., Bengoa, J. F., Marchetti, S. G., & Rojas, S. (2017). Chromium (VI) removal from water by means of adsorption-reduction at the surface of amino-functionalized MCM-41 sorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 138-146.
- Fil, B. A., Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., & Bayar, S. (2012). Removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by Dowex HCR-S synthetic resin. *Bulgarian Chemical Communications*, 44, 201-207.
- Fisher, R. A. (1925). *Statistical methods for research workers*. Genesis Publishing Pvt Ltd.
- Freundlich H.M.F. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, UK.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Fu, R., Yang, Y., Xu, Z., Zhang, X., Guo, X., & Bi, D. (2015). The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI). *Chemosphere*, 138, 726-734.
- Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Armendariz, V., Bess-Oberto, L., Chianelli, R. R., Rios, J., ... & Gamez, G. (2000). Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural byproducts of Avena monida (Oat) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 175-188.
- González, P. S., Ambrosio, L. F., Paisio, C. E., Talano, M. A., Medina, M. I., & Agostini, E. (2014). Chromium (VI) remediation by a native strain: effect of environmental conditions and removal mechanisms involved. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(23), 13551-13559.
- Gorzin, F., & Ghoreyshi, A. A. (2013). Synthesis of a new low-cost activated carbon from activated sludge for the removal of Cr (VI) from aqueous solution: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and desorption studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(8), 1594-1602.
- Goupy, J. (2006). *Les plans d'expériences*. Ed. Techniques Ingénieur. Revue Modulad, Numéro 34, pp.74-116.
- Grattapaglia, D., & Sederoff, R. (1994). Genetic linkage maps of Eucalyptus grandis and Eucalyptus urophylla using a pseudo-testcross: mapping strategy and RAPD markers. *Genetics*, 137(4), 1121-1137.

- Gunnar, F. N., Bruce, A. F., Monica, N., & Lars, F. (2007). Handbook on the Toxicology of Metals. 3rd Edition, Academic Press.
- Gupta, A., & Balomajumder, C. (2015). Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *Journal of environmental chemical engineering*, 3(2), 785-796.
- Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 352-365.
- Gusri, A. I., Hassan, C., Jaharah, A. G., Yanuar, B., Yasir, A., & Nagi, A. (2008). Application of Taguchi method in optimizing turning parameters of titanium alloy. In *Seminar on Engineering mathematics* (pp. 57-63).
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A., Mohamma, A. W., & Arabi, M. A. (2004). A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170(3), 281-308.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., & Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of hazardous materials*, 211, 317-331.
- Isa, M. H., Ibrahim, N., Aziz, H. A., Adlan, M. N., Sabiani, N. H. M., Zinatizadeh, A. A. L., & Kutty, S. R. M. (2008). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 662-668.
- Jain, M., Garg, V. K., & Kadirvelu, K. (2009). Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr (VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 328-334.
- Jayakumar, R., Rajasimman, M., & Karthikeyan, C. (2015). Sorption and desorption of hexavalent chromium using a novel brown marine algae *Sargassum myriocystum*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(10), 2031-2046.
- Jia, C. G., Zhang, Y. P., Wang, H., Ou, G. N., Liu, Q. M., & Lin, J. M. (2014). Rapid biosorption and reduction removal of Cr (VI) from aqueous solution by dried seaweeds. *Journal of Central South University*, 21(7), 2801-2809.
- Jiang, Z. W., Wang, X. J., & Ning, X. (2014). Removal of lead (II) from aqueous solutions by activated carbon developed from surplus sludge. *Journal of Central South University*, 21(9), 3568-3574.
- Juang, R. S., & Shiau, R. C. (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of membrane science*, 165(2), 159-167.
- Kan, C. C., Ibe, A. H., Rivera, K. K. P., Arazo, R. O., & de Luna, M. D. G. (2017). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environment Research*, 27(4), 163-171.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120.
- Khan, A., Asiri, A. M., Rub, M. A., Azum, N., Khan, A. A. P., Khan, I., & Mondal, P. K. (2012). Review on composite cation exchanger as interdisciplinatory materials in analytical chemistry. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(5), 3854-3902.
- Khan, F., Wahab, R., Rashid, M., Khan, A., Khatoon, A., Musarrat, J., & Al-Khedhairi, A. (2014). The use of carbonaceous nanomembrane filter for organic waste removal. *Application of Nanotechnology in Water Research*, 115-152.

- Khavidaki, H. D., Aghaie, M., Shishehbore, M. R., & Aghaie, H. (2013). Adsorptive removal of thallium (III) ions from aqueous solutions using eucalyptus leaves powders.
- Khelaifia, F. Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., & Ziati, M. (2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 114, 76-86.
- Khosla, A., Kumar, S., & Aggarwal, K. K. (2006). Identification of strategy parameters for particle swarm optimizer through Taguchi method. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 7(12), 1989-1994.
- Khosravi, R., Fazlzadehdavil, M., Barikbin, B., & Taghizadeh, A. A. (2014). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Applied Surface Science*, 292, 670-677.
- Kimura, M., Matsui, Y., Kondo, K., Ishikawa, T. B., Matsushita, T., & Shirasaki, N. (2013). Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants. *Water research*, 47(6), 2075-2084.
- Kipigroch, K., Janosz-Rajczyk, M., & Skowron-Grabowska, B. (2016). The use of algae in the removal of Cd and Cu in the process of wastewater recovery. *Desalination and Water Treatment*, 57(3), 1508-1514.
- Kislik, V. S. (2012). Examples of application of solvent extraction techniques in chemical, radiochemical, biochemical, pharmaceutical, analytical separations, and wastewater treatment. *Solvent Extraction*, 185-314.
- Kotaś, J., & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution*, 107(3), 263-283.
- Kumar, M. S., & Phanikumar, B. R. (2013). Response surface modelling of Cr⁶⁺ adsorption from aqueous solution by neem bark powder: Box-Behnken experimental approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3), 1327-1343.
- Kumar, P. S., Ramakrishnan, K., & Gayathri, R. (2010). Removal of nickel (II) from aqueous solutions by ceralite IR 120 cationic exchange resins. *J. Eng. Sci. Technol*, 5(2), 232-243.
- Kumar, S., Narayanaswamy, R., Sripathy, M., & Pai, K. (2013). Comparative study of removal of chromium-IV ion from aqueous solution using Eucalyptus, Neem and Mango Leaves. *International Journal of Engineering Research and Development*, 8(2), 56-61.
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B., & Naidu, R. (2016). Potential of Melaleuca diosmifolia leaf as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from contaminated water bodies. *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 173-182.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lecomte, P. (1995). Les sites pollués, traitement des sols et des eaux souterraines. Edition Lavoisier, TEC & DOC. 198.
- Li, Y., Gao, B., Wu, T., Sun, D., Li, X., Wang, B., & Lu, F. (2009). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water research*, 43(12), 3067-3075.
- Li, Y., Zhang, X., Yang, R., Li, G., & Hu, C. (2016). Removal of dyes from aqueous solutions using activated carbon prepared from rice husk residue. *Water Science and Technology*, 73(5), 1122-1128.

- Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M., & Zhou, N. (2014). Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In *Nanotechnology for Water Treatment and Purification* (pp. 1-45). Springer, Cham.
- López-García, M., Lodeiro, P., Herrero, R., & de Vicente, M. E. S. (2012). Cr (VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1370-1376.
- Losi, M. E., Amrhein, C., & Frankenberger, W. T. (1994). Environmental biochemistry of chromium. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 91-121). Springer, New York, NY.
- Low, M. J. D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3), 267-312.
- Mahajan, G., & Sud, D. (2012). Modified agricultural waste biomass with enhanced responsive properties for metal-ion remediation: a green approach. *Applied water science*, 2(4), 299-308.
- Mahmoud, A. E. D., & Fawzy, M. (2016). Bio-based Methods for Wastewater Treatment: Green Sorbents. In *Phytoremediation* (pp. 209-238). Springer, Cham.
- Mahmoud, A. E. D., Fawzy, M., & Radwan, A. (2016). Optimization of Cadmium (Cd²⁺) removal from aqueous solutions by novel biosorbent. *International journal of phytoremediation*, 18(6), 619-625.
- Malarvizhi, R., Venkateswarlu, Y., & Begum, S. S. (2010). Studies on removal of chromium (VI) from water using chitosan coated *Cyperus pangorei*. *Water Science and Technology*, 62(10), 2435-2441.
- Malik, N., Biswas, A. K., & Raju, C. B. (2012). Geochemical distribution and fractionation of heavy metals in sediments of a freshwater reservoir of India. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 24(2), 113-123.
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2007). Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 291-298.
- Mampton, F. A. (1997). Mineralogy and geology of natural zeolites. *Southern Printing Company, Blacksburg, VA*.
- Maurel, A. (1993). Techniques séparatives à membranes: Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle considérations théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, 1-24.
- McFadden, F., Benefield, L., & Reed, R. B. (1985). Nickel Removal from Nickel Plating Wastewater Using Iron, Carbonate, and Polymers for Precipitation and Coprecipitation. In *40 th Industrial Waste Conference, Proceedings* (pp. 417-429).
- Merdas, S., Mostephaoui, T., & Belhamra, M. (2017). Reforestation in Algeria: History, current practice and future perspectives. *Reforesta*, (3), 116-124.
- Mishra, A., Dubey, A., & Shinghal, S. (2015). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions using waste plant biomass. *International journal of environmental science and technology*, 12(4), 1415-1426.
- Mishra, A., Tripathi, B. D., & Rai, A. K. (2014). Biosorption of Cr (VI) and Ni (II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass. *Ecological engineering*, 73, 713-723.
- Modrogan, C., Apostol, D. G., Butucea, O. D., Miron, A. R., Costache, C., & Kouachi, R. (2013). Kinetic study of hexavalent chromium removal from wastewaters by ion exchange. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 12(5).
- Moghadam, M. R., Nasirizadeh, N., Dashti, Z., & Babanezhad, E. (2013). Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 19.

- Mohammad, A. W., Othaman, R., & Hilal, N. (2004). Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating. *Desalination*, 168, 241-252.
- Mohan, D., & Pittman Jr, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 762-811.
- Mohan, D., Singh, K. P., & Singh, V. K. (2005). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4), 1027-1042.
- Mridul, N., & Gupta, S. K. (2015). Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by using Mango, Neem and Eucalyptus Tree Parts. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 6(1), 37-41.
- Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A. K., & Fan, M. (2007). Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chemical Engineering Journal*, 129(1-3), 133-142.
- Mulas, M., D'hallewin, G., & Canu, D. (1992). Osservazioni sulla radicazione di cladodi di *Opuntia ficus-indica* Mill. *Frutticoltura*, (10), 67-70.
- Munro, H. N. (1980). Another Step Towards Better Nutrition: The Ninth Edition of Recommended Dietary Allowances. *Clinical Nutrition Insight*, 6(2), 1-2.
- Mutongo, F., Kuipa, O., & Kuipa, P. K. (2014). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using powder of potato peelings as a low cost sorbent. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2014.
- Nakkeeran, E., Rangabhashiyam, S., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2016). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using *Strychnos nux-vomica* shell as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23951-23964.
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 387-395.
- NAS. (1974). "Chromium" Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants, National Academy of Sciences, Washington, D.C.
- Nasr, C. B., Ayed, N., & Metche, M. (1996). Quantitative determination of the polyphenolic content of pomegranate peel. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 203(4), 374-378.
- Naushad, M. (2009). Inorganic and composite ion exchange materials and their applications. *Ion Exchange Lett*, 2, 1-14.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. B. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 231-242.
- Nguema, P. F., Luo, Z., & Lian, J. (2014). The biosorption of Cr (VI) ions by dried biomass obtained from a chromium-resistant bacterium. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 8(4), 454-464.
- OMS, 2006. <http://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eaupotable.htm>
- Organization, W.H., I.W.G.o.t.E.o.C.R.t. (1994). Humans, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Schistosomes, Liver Flukes and *Helicobacter pylori*, International Agency for Research on Cancer.
- Ozaki, H., Sharma, K., & Saktaywin, W. (2002). Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. *Desalination*, 144(1-3), 287-294.
- Ozcan, A., Ozcan, A. S., & Gok, O. (2007). Adsorption kinetics and isotherms of anionic dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto DTMA-sepiolite. *Hazardous Materials and Wastewater—Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York.

- Özdemir, U., Özbay, B., Özbay, İ., & Veli, S. (2014). Application of Taguchi L₃₂ orthogonal array design to optimize copper biosorption by using Spaghnum moss. *Ecotoxicology and environmental safety*, 107, 229-235.
- Özer, A., & Özer, D. (2003). Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Journal of hazardous materials*, 100(1-3), 219-229.
- Pabby, A. K., Rizvi, S. S., & Requena, A. M. S. (2008). *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. CRC press.
- Pakade, V. E., Ntuli, T. D., & Ofomaja, A. E. (2017). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder. *Applied Water Science*, 7(6), 3015-3030.
- Pan, J., Jiang, J., & Xu, R. (2013). Adsorption of Cr (III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences*, 25(10), 1957-1965.
- Parhi, P. K. (2012). Supported liquid membrane principle and its practices: A short review. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Park, D., Yun, Y. S., Lee, H. W., & Park, J. M. (2008). Advanced kinetic model of the Cr (VI) removal by biomaterials at various pHs and temperatures. *Bioresource technology*, 99(5), 1141-1147.
- Patterson J.W. (1988). Effect of metal treatment and recovery; Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 333-334.
- Patterson, J. W., Allen, H. E., & Scala, J. J. (1977). Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 2397-2410.
- Pawlisz, A. V., Kent, R. A., Schneider, U. A., & Jefferson, C. (1997). Canadian water quality guidelines for chromium. *Environmental Toxicology*, 12(2), 123-183.
- Pehlivan, E., & Kahraman, H. T. (2012). Hexavalent chromium removal by Osage Orange. *Food chemistry*, 133(4), 1478-1484.
- Phadke, M. S. (1989). Quality engineering using design of experiments. In *Quality control, robust design, and the Taguchi method* (pp. 31-50). Springer, Boston, MA.
- Piga, A. (2004). Cactus pear: a fruit of nutraceutical and functional importance. *Journal of the Professional Association for Cactus Development*, 6, 9-22.
- Pillai, S. S., Mullassery, M. D., Fernandez, N. B., Giriya, N., Geetha, P., & Koshy, M. (2013). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 92, 199-205.
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M., & Rahman, P. K. (2017). Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 55, 1-20.
- Prasanthi, M. R., Jayasravanthi, M., & Nadh, R. V. (2016). Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies on removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using agro-waste biomaterials, casuarina equisetifolia L. and sorghum bicolor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(8), 2374-2383.
- Pundir, R., Chary, G. H. V. C., & Dastidar, M. G. (2016). Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of copper and nickel by growing *Aspergillus* sp. *Water Resources and Industry*.
- Qdais, H. A., & Moussa, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination*, 164(2), 105-110.
- Qi, W., Zhao, Y., Zheng, X., Ji, M., & Zhang, Z. (2016). Adsorption behavior and mechanism of Cr (VI) using sakura waste from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 360, 470-476.

- Rad, S. M., Mirbagheri, S. A., & Mohammadi, T. (2009). Using reverse osmosis membrane for chromium removal from aqueous solution. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 3, 332-336.
- Rangabhashiyam, S., & Selvaraju, N. (2015). Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 47, 59-70.
- Rangabhashiyam, S., Suganya, E., Lity, A. V., & Selvaraju, N. (2016). Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha* sp. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 1275-1294.
- Rao, R. A., & Rehman, F. (2010). Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 405-412.
- Reddy, K. R., & Cameselle, C. (2009). *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*. John Wiley & Sons.
- Rodríguez-Reinoso, F. (1997). Introduction to Carbon Technologies. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Spain (Chapter 2).
- Rong, H., Gao, B., Dong, M., Zhao, Y., Sun, S., Yue, Q., & Li, Q. (2013). Characterization of size, strength and structure of aluminum-polymer dual-coagulant flocs under different pH and hydraulic conditions. *Journal of hazardous materials*, 252, 330-337.
- Roy, R. K. (1990). A primer on the Taguchi method. New York: Von Nostrand Reinhold.
- Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., & Choppin, G.R. (2004). Solvent extraction principles and practice, second edition, revised and expanded, Marcel Dekker, Inc. New York.
- Saenz, C. (2000). Processing technologies: an alternative for cactus pear (*Opuntia* spp.) fruits and cladodes. *Journal of Arid Environments*, 46(3), 209-225.
- Saha, R., Mukherjee, K., Saha, I., Ghosh, A., Ghosh, S. K., & Saha, B. (2013). Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (*Citrus limetta*) peel. *Research on Chemical Intermediates*, 39(5), 2245-2257.
- Saha, R., Nandi, R., & Saha, B. (2011). Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10), 1782-1806.
- Sahmoune, A., & Mitiche, L. (2004). Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine. *Annali di Chimica: Journal of Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*, 94(12), 929-938.
- Santos, F. A., Alban, L., Frankenberg, C. L. C., & Pires, M. (2016). Characterization and use of biosorbents prepared from forestry waste and their washed extracts to reduce/remove chromium. *International journal of environmental science and technology*, 13(1), 327-338.
- Sari, A., & Tuzen, M. (2008). Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 160(2-3), 349-355.
- Sathish, T., Vinithkumar, N. V., Dharani, G., & Kirubakaran, R. (2015). Efficacy of mangrove leaf powder for bioremediation of chromium (VI) from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic evaluation. *Applied Water Science*, 5(2), 153-160.
- Satomi, H., Umemura, K., Ueno, A., Hatano, T., Okuda, T., & Noro, T. (1993). Carbonic anhydrase inhibitors from the pericarps of *Punica granatum* L. *Biological and Pharmaceutical bulletin*, 16(8), 787-790.
- Schweizer M. (1997). Docteur Nopal, le médecin du bon dieu Ed APB, Paris, 81 p.

- Seeram, N., Lee, R., Hardy, M., & Heber, D. (2005). Rapid large scale purification of ellagitannins from pomegranate husk, a by-product of the commercial juice industry. *Separation and purification technology*, 41(1), 49-55.
- Sengupta, A. K., & Clifford, D. (1986). Some unique characteristics of chromate ion exchange. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 4(2), 113-130.
- Sepehr, M. N., Amrane, A., Karimaian, K. A., Zarrabi, M., & Ghaffari, H. R. (2014). Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: Characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 635-647.
- Shadreck, M., and Mugadza, T. (2013) Chromium, an essential nutrient and pollutant: A review. *African J. Pure Appl. Chem.* 7, 310-317.
- Shammas, N. K. (2005). Coagulation and flocculation. In *Physicochemical treatment processes* (pp. 103-139). Humana Press.
- Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment international*, 31(5), 739-753.
- Sharma, A., & Bhattacharyya, K. G. (2005). Adsorption of chromium (VI) on *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Adsorption*, 10(4), 327-338.
- Shokri Khoubestani, R., Mirghaffari, N., & Farhadian, O. (2015). Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass-derived biosorbent. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(4), 949-956.
- Silva, J. E. D., Paiva, A. P., Soares, D., Labrincha, A., & Castro, F. (2005). Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 120(1-3), 113-118.
- Sing, K. S., Everett, D. H., Moscou, L., Pierrotti, R. A., Roquerol, J., & Siemeniewska, T. (1985). IUPAC recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian journal of pharmacology*, 43(3), 246.
- Singha, B., & Das, S. K. (2011). Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 84(1), 221-232.
- Sivaprakash, K., TL, A. B., & Madhavan, J. (2015). Biosorption of Nickel from Industrial Wastewater using *Zygnema* sp. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, 96(4), 319-326.
- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*, 277 p.
- Srivastava, N. K., & Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 1-8.
- Srivastava, S., Agrawal, S. B., & Mondal, M. K. (2015). Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr (VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. *Ecological Engineering*, 85, 56-66.
- Srivastava, S., Agrawal, S. B., & Mondal, M. K. (2016). Characterization, isotherm and kinetic study of *Phaseolus vulgaris* husk as an innovative adsorbent for Cr (VI) removal. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 567-575.
- Srividya, K., & Mohanty, K. (2009). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 666-673.
- Stellman, J. M. (2000). *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail* (Vol. 2). International Labour Organization.

- Stoeppler, M. (Ed.). (1992). *Hazardous metals in the environment* (Vol. 12). Elsevier.
- Sulaymon, A. H., & Abood, W. M. (2014). Removal of reactive yellow dye by adsorption onto activated carbon using simulated wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 52(16-18), 3421-3431.
- Tanimura, S., Nakao, S. I., & Kimura, S. (1991). Transport analysis of reverse osmosis of organic aqueous solutions. *Journal of chemical engineering of Japan*, 24(3), 364-371.
- Temkin M. I., & Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim, URSS*, 12, 327–356.
- Temkin, M. I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.
- Thacker, U., Parikh, R., Shouche, Y., & Madamwar, D. (2007). Reduction of chromate by cell-free extract of *Brucella* sp. isolated from Cr (VI) contaminated sites. *Bioresource technology*, 98(8), 1541-1547.
- Thornton, I. (1981). Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils Eds. Applied Science Publisher, London 1-34.
- Tiwary, A., & Colls, J. (2009). *Air pollution: measurement, modelling and mitigation*. [3rd Ed.], Taylor & Francis.
- Townsend, R. P. (1991). Ion Exchange in Zeolites “, Introduction to Zeolite Science and Practice, van Bekkum, H., Flenigen, EM, Jansen, JC, 359–390.
- Travis, C. C., & Etnier, E. L. (1981). A Survey of Sorption Relationships for Reactive Solutes in Soil 1. *Journal of Environmental Quality*, 10(1), 8-17.
- Trivedi, B. D., & Patel, K. C. (2007). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by a tropical basidiomycete BDT-14 (DSM 15396). *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(5), 683-689.
- Turner, M.A., & Rust, R.H. (1971). Effects of Chromium on growth and minerals nutrition of Soybeans. *Soil Science Society of American Proceedings*, 35, 5, 755.
- Tytlak, A., Oleszczuk, P., & Dobrowolski, R. (2015). Sorption and desorption of Cr (VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5985-5994.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1983) Health assessment for chromium. EPA-600/8-83-014F.
- Ucun, H., Bayhan, Y. K., & Kaya, Y. (2008). Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) by *Pinus sylvestris* Linn. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 52-59.
- United States Environmental Protection Agency. (2007). “Terms of Environment: Glossary, Abbreviations and Acronyms”.
- United States Geological Survey. (2016). Mineral Commodity Summaries, by Suzette 1281 M. Kimball, pp. 48–49.
- Uysal, M., & Ar, I. (2007). Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption: Part I: Determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 482-491.
- Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100.
- Velazquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., & Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206.
- Vendruscolo, F., da Rocha Ferreira, G. L., & Antoniosi Filho, N. R. (2017). Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 87-95.

- Venkateswarlu, G., Davidson, M. J., & Tagore, G. R. N. (2010). Influence of process parameters on the cup drawing of aluminium 7075 sheet. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(11), 41-49.
- Vermillion, B., Brugam, R., Retzlaff, W., & Bala, I. (2005). The sedimentary record of environmental lead contamination at St. Louis, Missouri (USA) area smelters. *Journal of Paleolimnology*, 33(2), 189-203.
- Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., & Christie, P. (2003). Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(5), 823-838.
- Wang, X. S., Li, Z. Z., & Tao, S. R. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 721-729.
- Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238.
- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Williamson, E. M. (2002). *Major herbs of Ayurveda*. Churchill Livingstone.
- Wong, C. W., Barford, J. P., Chen, G., & McKay, G. (2014). Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 698-707.
- Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter.
- World Health Organisation. (1990). Chromium (Environmental Health Criteria 61) International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland.
- Xie, Y., Li, H., Wang, X., Ng, I. S., Lu, Y., & Jing, K. (2014). Kinetic simulating of Cr (VI) removal by the waste *Chlorella vulgaris* biomass. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1773-1782.
- Xu, W., Gao, B., Wang, Y., Yue, Q., & Ren, H. (2012). Effect of second coagulant addition on coagulation efficiency, floc properties and residual Al for humic acid treatment by Al13 polymer and polyaluminum chloride (PACl). *Journal of hazardous materials*, 215, 129-137.
- Yen, H. Y., & Li, J. Y. (2015). Process optimization for Ni (II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method. *Journal of environmental management*, 161, 344-349.
- Zayed, A. M., & Terry, N. (2003). Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and soil*, 249(1), 139-156.
- Zheng, S., Huang, H., Zhang, R., & Cao, L. (2014). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by fruiting bodies of the jelly fungus (*Auricularia polytricha*). *Applied microbiology and biotechnology*, 98(20), 8729-8736.
- Zhou, M., Liu, Y., Zeng, G., Li, X., Xu, W., & Fan, T. (2007). Kinetic and equilibrium studies of Cr (VI) biosorption by dead *Bacillus licheniformis* biomass. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(1), 43-48.
- Zinicovscaia, I. (2016). Conventional Methods of Wastewater Treatment. In *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters* (pp. 17-25). Springer, Cham.
- Zolgharnein, J., Asanjarani, N., & Shariatmanesh, T. (2013). Taguchi L16 orthogonal array optimization for Cd (II) removal using *Carpinus betulus* tree leaves: Adsorption characterization. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 66-77.

Deuxième partie

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

IV.1 PRÉPARATION DES ADSORBANTS

Le procédé de préparation de chaque adsorbant comprend les étapes successives suivantes: le broyage, le lavage et finalement le séchage.

IV.1.1 Broyage

Les échantillons bruts sont soumis à un séchage préalable qui ramène leur teneur en eau à moins de 10%. Le broyage ensuite est réalisé au moyen d'un mortier en céramique. Cette opération a pour objet de réduire la dimension des particules de l'échantillon et par conséquent augmenter la surface d'échange adsorbant-adsorbat. Les Figures (IV-1), (IV-2) et (IV-3) représentent, respectivement, les échantillons du résidu de l'extraction de l'huile à partir des graines de figues de barbarie, d'écorces de grenades et des feuilles d'eucalyptus avant et après broyage.

IV.1.2 Lavage

Cette opération consiste à débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés et substances solubles qu'ils contiennent (polyphénols, pigments, matières grasses,...). Le lavage est réalisé d'abord avec de l'eau courante chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore. Les échantillons sont ensuite rincés plusieurs fois avec l'eau distillée.

IV.1.3 Séchage

Après lavage, les différents échantillons sont séchés dans une étuve portée à une température de 80°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Ils sont ensuite stockés dans des contenants hermétiques.



Figure IV-1 : Résidu de l'extraction de l'huile à partir des graines de figues de barbarie :
a) avant broyage ; b) après broyage

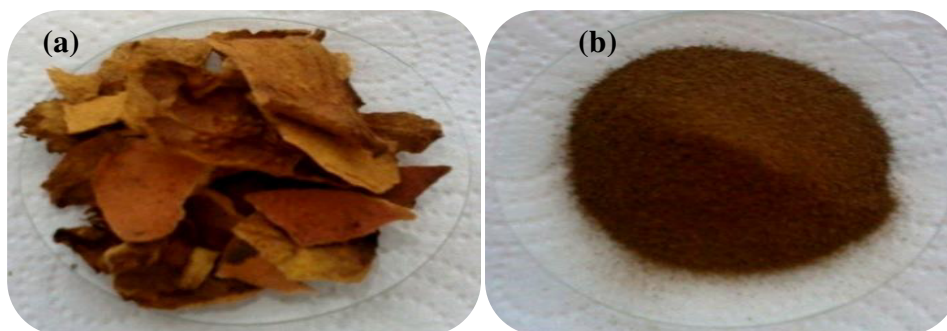


Figure IV-2 : Ecorces de grenades: a) avant broyage ; b) après broyage

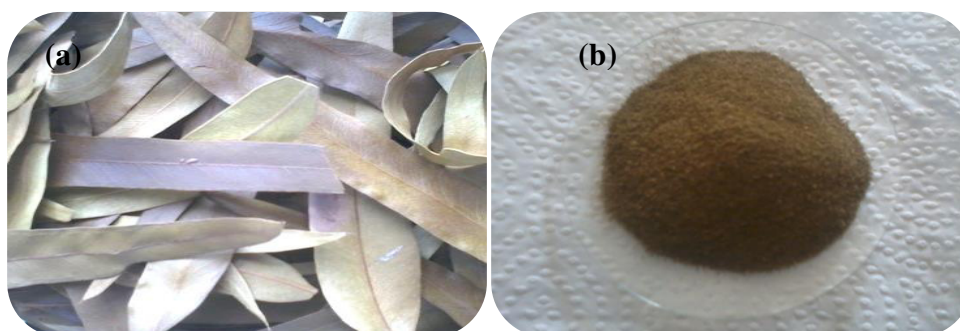


Figure IV-3 : Feuilles d'eucalyptus : a) avant broyage ; b) après broyage

IV.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ADSORBANTS

IV.2.1 Humidité, teneur en cendres et matières volatiles

La teneur en eau finale de chaque adsorbant est déterminée suivant la norme AFNOR NF V 03-921 [Norme française homologuée NF, 1967]. Une prise d'essai de 10 g est séchée dans une étuve portée à une température de $(103 \pm 1) ^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'un poids constant. Les pesées sont effectuées en utilisant une balance de précision ($\pm 0.0001\text{g}$) (OHAUS Pioneer, (USA)). La teneur en eau finale est calculée suivant la relation:

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (\text{IV. 1})$$

Pour déterminer la teneur en cendres et la teneur en matières volatiles, la prise d'essai est placée dans un four à moufle de marque Linn High Term (Allemagne) à une température de $550 ^\circ\text{C}$ pendant 2 heures. La teneur en cendres est donnée par l'équation :

$$\text{Teneur en cendres (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{IV. 2})$$

et la teneur en matières volatiles par :

$$\text{Matières volatiles (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{IV. 3})$$

avec H est l'humidité en pourcentage massique (%), m_0 , m_1 est m_2 sont les masses (en g) de l'adsorbant, respectivement, avant séchage, après séchage et après calcination.

IV.2.2 Indice d'iode

L'adsorption de l'iode aqueux est utilisée pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'indice d'iode est la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g d'adsorbant.

Une solution d'iode est préparée en dissolvant 2.7 g d' I_2 solide avec 4.1 g de l'iodure du potassium (KI) dans l'eau distillée [Ekpete et Horsfall, 2011].

Dans un erlenmeyer de 250 ml sont introduits successivement 0.5 g d'adsorbant et 10 ml de HCl à 5%. Le mélange est chauffé sous agitation jusqu'à ébullition, puis on laisse refroidir. Ce traitement permet d'augmenter la mouillabilité de l'adsorbant.

Dans un second temps, 100 ml de la solution d'iode préparée de concentration 0.01064 mol/L sont ajoutés dans l'erlenmeyer sous agitation pendant 60 mn. Après filtration, l'iode restant est titré par une solution de thiosulfate de sodium 0.1M en utilisant comme indicateur coloré une suspension d'empois d'amidon.

L'indice d'iode (I), exprimé en mg/g, est calculé suivant la relation:

$$I = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times \frac{V \times C_{I_2}}{m} \times 253,81 \quad (\text{IV. 4})$$

avec V_0 et V_1 sont, respectivement, le volume de thiosulfate de sodium requis pour le dosage à blanc (mL) et le dosage de la solution d'iode après adsorption (mL), V est le volume de la solution d'iode utilisé pour effectuer le dosage (mL), C_{I_2} est la concentration de la solution d'iode (0.01064 mol/L), m est la masse de l'adsorbant (g) et 253.81 est la masse molaire de l'iode (g/mol).

IV.2.3 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est déterminée par le passage d'une masse de 10 g d'adsorbant à travers une série de tamis dont les diamètres des mailles sont : 0.5; 0.25; 0.125; 0.063 et 0.043 mm. Le tamisage est réalisé suivant l'ordre décroissant des tamis. Après chaque passage, la fraction recueillie est pesée. Le diamètre moyen des particules de chaque échantillon est calculé suivant la relation :

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \phi_i \quad (\text{IV. 5})$$

avec m_i est la masse de produit recueilli (g), ϕ_i est le diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm) et n est le nombre de fractions.

IV.2.4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'identifier les principaux potentiels sites d'adsorption présents à la surface des adsorbants étudiés. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer (L1600400) (USA).

La technique est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Elle consiste à préparer des pastilles par compression d'un mélange de 2 à 3 mg de poudre d'adsorbant préalablement broyé dans un mortier avec environ 200 mg bromure de potassium (KBr). La pastille ainsi obtenue est fixée sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorption [Suart, 2004].

IV.2.5 Détermination du pH de charge nulle de l'adsorbant

Le pH de point de charge nulle, noté pH_{pzc} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. La méthode utilisée pour la détermination du pH de charge nulle est celle décrite par les auteurs Srivastava et al. (2006). Dans une série de flacons sont placés 50 ml d'une solution de KNO_3 de concentration 0.1 M. Le pH initial (pH_i) est ajusté de 2 à 12 par addition de HCl [0.1M] ou NaOH [0.1M]. Il est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA HI 221 (Japan). 1g d'adsorbant est ajouté ensuite à chaque flacon. Le pH final (pH_f) de chaque solution est mesuré après 48 h d'agitation. La valeur du pH_{pzc} de l'adsorbant est le point d'intersection de la courbe ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) en fonction de pH_i .

IV.2.6 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (communément appelée "MEB") repose sur le principe de l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface et de la microstructure d'un échantillon. Cette technique permet d'observer la morphologie, la structure et la distribution des grains de l'échantillon étudié. Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail est de marque PHILIPS ESEM XL 30 (Allemagne).

IV.2.7 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de l'adsorbant. Le principe est basé sur la

théorie d'adsorption en multicouches de gaz développée par Braunauer Emmett et Teller en 1938. La mesure est réalisée avec un appareil de marque Quantachrome Nova 2000e (Allemagne) par construction de l'isotherme. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à la température de 150°C pendant une durée de 4 heures.

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (-196°C).

IV.2.8 Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans notre travail, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique de marque TG 209 F3 Tarsus (Netzsch, Allemagne). L'échantillon subit un traitement thermique à partir de 30°C jusqu'à 980°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C par minute sous un flux d'azote.

Les thermogrammes des analyses thermogravimétriques (ATG) sont présentés sous formes de graphiques représentant les pertes de masse en pourcentage en fonction de la température. Les dérivées sont également tracées afin de voir précisément sous forme de pics les différentes pertes de masse.

IV.3 EXPERIENCES D'ADSORPTION ET ANALYSES

IV.3.1 Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption sont effectuées en mode batch dans un réacteur cylindrique de 400 ml ($\phi_r = 90$ mm, $h = 90$ mm) placé dans un bain thermostaté. L'agitation du mélange adsorbant-adsorbât est assurée par un agitateur mécanique. La tige d'agitation est équipée de quatre palettes inclinées d'un angle de 45° (Figure IV-4).

Pour chaque expérience d'adsorption, une quantité donnée d'adsorbant est mise en contact avec 50 ml d'une solution synthétique de chrome hexavalent de concentration initiale et de pH connus. Le pH initial désiré de la solution est ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) ou de soude NaOH (0.1M). La vitesse d'agitation est maintenue constante durant le processus d'adsorption. Après un temps de contact bien déterminé, le mélange est filtré à l'aide du papier filtre Whatman N° 3. Le filtrat est ensuite analysé par spectroscopie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle en chrome hexavalent. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1601PC (Japon). Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

L'efficacité de l'adsorption est évaluée soit par la détermination du rendement d'élimination du métal, noté R (%), ou encore par la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, notée q_e et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant.

Le rendement d'adsorption est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (\text{IV. 6})$$

et la capacité d'adsorption est évaluée à l'aide de la relation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{IV. 7})$$

où C_0 et C_e représentent, respectivement, la concentration initiale et finale de la solution métallique (mg/L), m est la masse de l'adsorbant introduite en solution (g), V est le volume de la solution métallique (L). Chaque résultat obtenu représente une valeur moyenne de 03 déterminations.

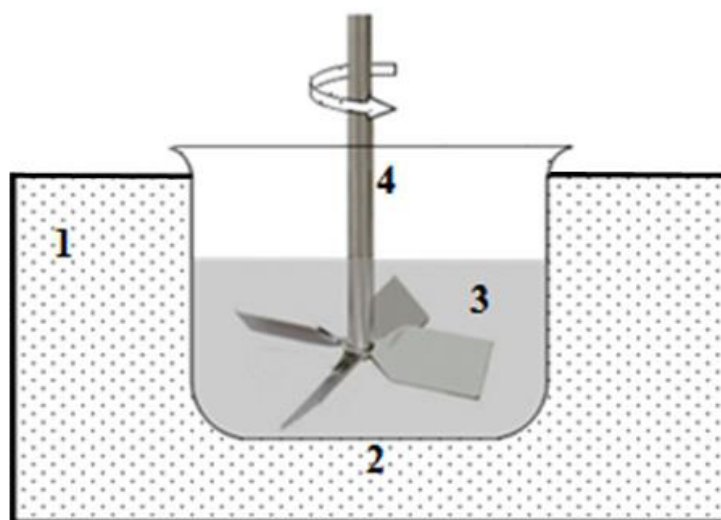


Figure IV-4 : Dispositif des expériences d'adsorption : 1) Bain thermostaté, 2) Réacteur, 3) Adsorbant + solution métallique, 4) Agitateur mécanique

IV.3.2 Analyse des solutions du chrome hexavalent

Il existe plusieurs méthodes permettant de doser le chrome hexavalent en solutions aqueuses. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la méthode spectrophotométrique d'adsorption moléculaire qui utilise le 1,5 diphénylcarbazide [Eaton et al., 1995, Clesceri et al., 1998]. En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec le

diphénylcarbazine ($C(NH)_4O(C_6H_6)_2$) pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr (II) [Feigl et Anger, 1972 ; Ashley et al., 2003].

IV.3.2.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible pour une solution de concentration 1.0 mg/L. Les résultats sont donnés par la Figure IV-5 et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm.

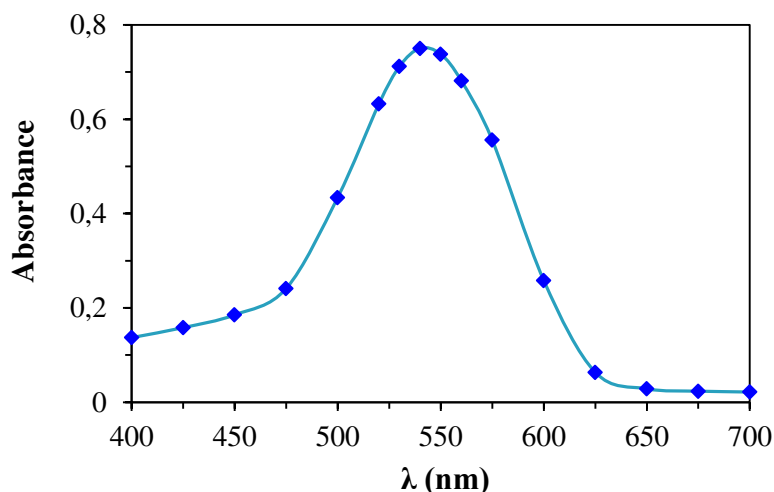


Figure IV-5 : Absorbance du complexe Cr-diphénylcarbazine en fonction de la longueur d'onde

IV.3.2.2 Courbe d'étalonnage

Le protocole de complexation du chrome hexavalent comprend les étapes suivantes :

- Solution mère de chrome hexavalent à 1 g/L : On dissout 2.8289 g du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans 1 L d'eau distillée.
- Solution acide de diphénylcarbazine : On dissout 0.25 g de 1,5-diphénylcarbazine chimiquement pur dans 100 ml d'acétone. On ajoute ensuite 400 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration 2 mol/L. Cette solution placée dans un flacon teinté et conservée au réfrigérateur, reste stable pendant un mois environ.

La courbe d'étalonnage (Figure IV-6) est obtenue en faisant varier la concentration du chrome (VI) de 0 à 1 mg/L. Les mesures d'absorbance des solutions colorées par spectrophotométrie sont effectuées à λ_{max} (540 nm).

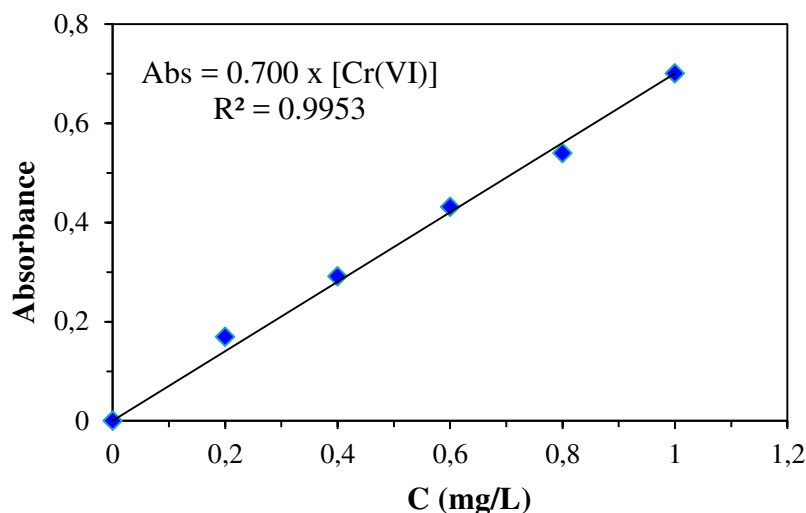


Figure IV-6 : Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration du chrome (VI) à la longueur d'onde 540 nm

IV.4 METHODE STATISTIQUE D'OPTIMISATION DU PROCESSUS D'ADSORPTION

La méthode statistique de Taguchi a été appliquée pour optimiser les paramètres d'adsorption du chrome hexavalent sur les trois adsorbants utilisés.

Le choix de la table orthogonale (matrice d'expériences) prend en considération le nombre de facteurs, leurs niveaux et les interactions, si elles existent. Dans le cadre de cette étude, les tables orthogonales testées pour les expériences d'adsorption du Cr (VI) par les adsorbants retenus sont :

- Pour les gaines de figures de barbarie : la table orthogonale utilisée, dénommée $L_{18} (3^5)$, est une matrice d'expériences comprenant 5 colonnes correspondant aux paramètres examinés ayant chacun 3 niveaux et 18 lignes représentant les 18 expériences d'adsorption en batch à réaliser.
- Pour les écorces de grenades : le choix a été porté sur la table orthogonale $L_{16} (4^5)$. C'est une matrice d'expériences avec 5 colonnes (5 facteurs à 4 niveaux chacun) et 16 lignes (16 expériences à réaliser).
- Pour les feuilles d'eucalyptus : la table orthogonale $L_9 (3^4)$ a été adoptée. La matrice d'expériences comprend 4 colonnes (4 facteurs à 3 niveaux chacun) et 9 lignes représentant les 9 expériences à mettre en œuvre.

Les paramètres quantitatifs pouvant avoir une influence sur l'adsorption du chrome (VI) examinés dans cette étude sont : le pH initial de la solution (pH_0), la dose d'adsorbant (D), la concentration initiale en métal (C_0), le temps de contact (t) et la température (T). Les

différentes valeurs que peut prendre un paramètre, appelées niveaux, sont consignées dans le Tableau IV-1. En général, lorsqu'il n'y a que deux niveaux (niveau « bas » et niveau « haut »), ils sont respectivement notés (-1) et (+1). Quand il y a plusieurs niveaux (3 et plus), on adopte généralement la notation 1, 2, 3, 4, ... le chiffre 1 correspond toujours à la valeur la plus basse. Tous les calculs sont effectués en utilisant les programmes du logiciel Excel.

Tableau IV-1: Paramètres étudiés et leurs niveaux

Paramètres	Niveaux des paramètres									
	GFB			EG				FE		
pH ₀	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	3.0
D (g/L)	2.0	4.0	6.0	0.2	0.5	0.8	1.1	0.2	1.6	3.0
C ₀ (mg/L)	30	75	120	30	60	90	120	50	100	150
t (mn)	20	50	80	10	40	70	100	10	40	70
T (°C)	25	40	55	25	35	45	55	25		

- Ashley, K., Howe, A. M., Demange, M., & Nygren, O. (2003). Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(5), 707-716.
- Clesceri, L.S., & Greenberg, A.E. (1998). Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Environment Federation, Washington.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., & Greenberg, A. E. (1995). APHA (American Public Health Association): Standard Method for The Examination of Water and Wastewater.
- Ekpete, O. A., & Horsfall, M. J. N. R. (2011). Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste (*Telfairia occidentalis* Hook F). *Research Journal Chemical Sciences*, 1(3), 10-17.
- Feigl, F., & Anger V. (1972). Spot Tests in Inorganic Analysis, 6th ed.; Elsevier, Amsterdam, p. 188.
- Norme française homologuée NF V 03-921. (1967). Détermination de la teneur en eau.
- Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of hazardous materials*, 134(1-3), 257-267.
- Suart, B. (2004). Infrared spectroscopy: Fundamental and applications. *Google Scholar*.

Troisième partie

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 Analyse physico-chimique des trois adsorbants

Les principales propriétés physico-chimiques des trois biosorbants examinés sont regroupées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Quelques caractéristiques des adsorbants

Caractéristiques	Adsorbant		
	GFB	EG	FE
Humidité (%)	1.43	1.87	1.17
Matières volatiles (%)	79.92	74.69	85.86
Teneur en cendres (%)	20.07	25.31	14.13
Indice d'iode (mg/g)	46.3	56.58	51.44
Diamètre moyen (mm)	0.165	0.267	0.230
Surface spécifique (m ² /g)	1.361	2.086	1.423

V.2 pH de charge nulle des adsorbants

Les résultats de la méthode en batch pour la détermination du pH_{pzc} des adsorbants étudiés sont représentés par la Figure V-1. Les valeurs obtenues sont 6.27 pour les GFB, 6.03 pour les EG et 5.15 pour les FE. Ces résultats révèlent que les biosorbants possèdent une structure chimique légèrement à caractère acide. Aux valeurs du pH initial de la solution inférieures à celle du pH_{pzc} , la charge extérieure des adsorbants est positive en captant les H^+ du milieu acide, et inversement aux valeurs du pH initial supérieures à celle du pH_{pzc} , les adsorbants se chargent négativement car ils captent les OH^- du milieu.

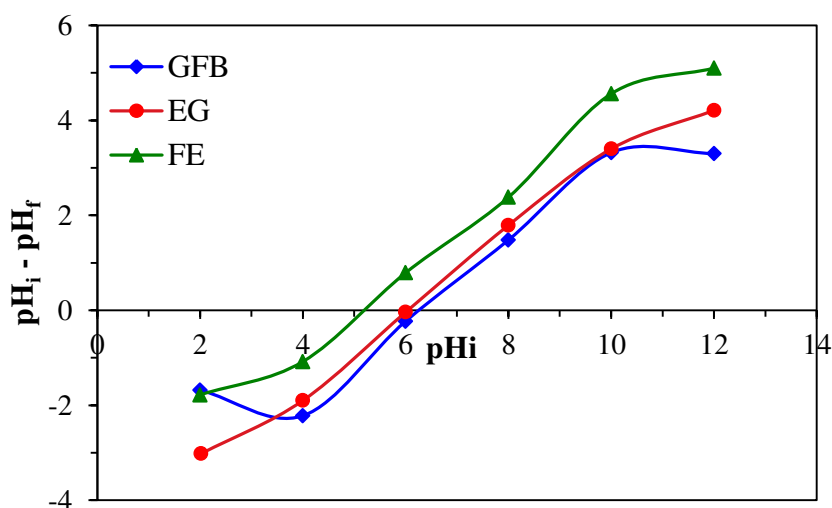


Figure V-1 : Détermination du pH_{pzc} pour les trois adsorbants

V.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges obtenus pour les trois poudres avant et après adsorption du chrome hexavalent sont présentés par les Figures V-2, V-3 et V-4. Les pics caractéristiques de chaque adsorbant avant et après adsorption du chrome hexavalent, sont donnés par le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Analyse FTIR des poudres des trois adsorbants avant et après adsorption des ions Cr(VI)

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)						Attribution
GFB		EG		FE		
Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	
3444	3413	3414	3402	3424	3420	Vibration d'élongation des groupements (-OH) et (-NH) [Barka et al., 2013]
2920	2923	2922	2923	2921	2920	Vibration d'élongation des C-H aliphatiques [Nag et al., 2017]
2850	2858	2852	2853	2851	2851	Vibration d'élongation des C-H dans -CH et -CH ₂
1731	1732	1678	1705	1737	1734	Vibration d'élongation du groupement carbonyle (C=O) des groupements ester ou de l'acide carboxylique
1635	1647	1574	1627	1624	1640	Groupements carboxylates (COO ⁻) ou C=C [Nguh et Hanafia, 2008]
1456	1427	1460	1452	1460	1461	Elongation C-O des groupements carboxyle [Nagy et al., 2014]
1384	1384	1384	1384	1384	1384	Vibration d'élongation de -COO [Barka et al., 2013]
-	-	1318	1339	1318	1318	Elongation C-O des acides carboxyliques, esters, éthers
1259	1265	-	-	1243	1252	Vibration de déformation de la liaison C=O des acides carboxyliques [Nagy et al., 2014]
1161	1162	1195	1157	1162	1161	Elongation des liaisons C-O-C et OH des polysaccharides [Blázquez et al., 2010; Barka et al., 2013]
1053	1051	1056	1058	1053	1035	

Les résultats montrent qu'il y a déplacement de la position de quelques pics après l'adsorption de Cr(VI) sur les trois adsorbants. Les principaux déplacements observés sont : de 3444 à 3413 cm⁻¹, de 1635 à 1647 cm⁻¹ et de 1456 à 1427 cm⁻¹ pour les GFB, de 3414 à 3402 cm⁻¹, de 1678 à 1705 cm⁻¹, de 1574 à 1627 cm⁻¹, de 1318 à 1339 cm⁻¹ et de 1195 à 1157 cm⁻¹ pour les EG et de 3424 à 3420 cm⁻¹, de 1624 à 1640 cm⁻¹ et de 1243 à 1252 cm⁻¹ pour les

FE. Ces déplacements suggèrent la participation des groupements -OH, -NH, C=O et -C-O-C dans l'adsorption du chrome (VI).

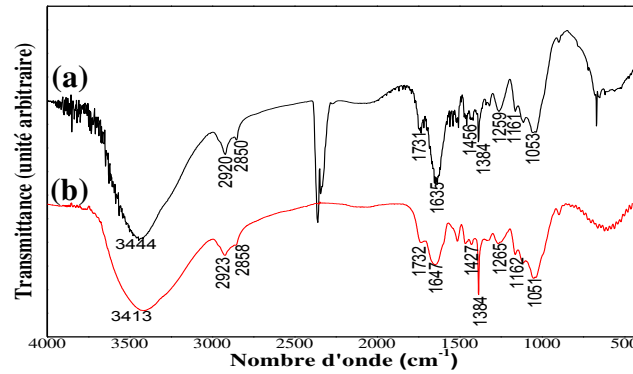


Figure V-2 : Spectres infrarouge de la poudre des GFB : a) avant adsorption, b) après adsorption des ions Cr(VI)

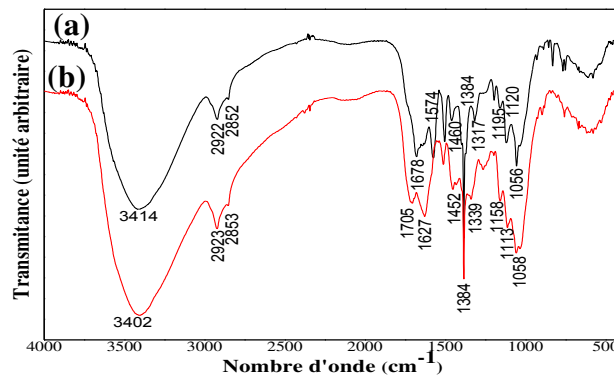


Figure V-3 : Spectres infrarouge de la poudre des EG : a) avant adsorption, b) après adsorption des ions Cr(VI)

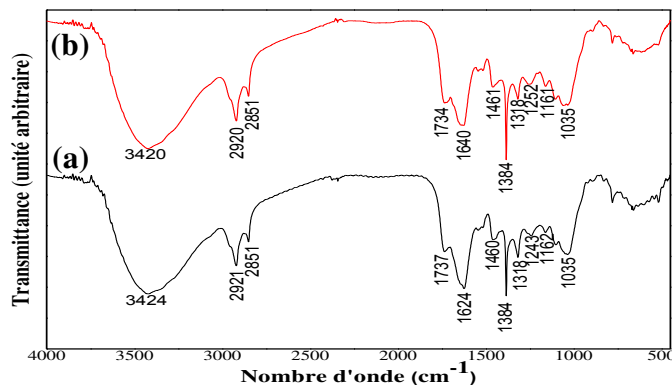


Figure V-4 : Spectres infrarouge de la poudre des FE : a) avant adsorption, b) après adsorption des ions Cr(VI)

V.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée afin d'observer la morphologie, la structure et la distribution des grains de la poudre des trois biosorbants. Pour chaque adsorbant, trois images MEB sont prises à deux agrandissements différents (100x et 1000x).

La Figure V-5 présente les images MEB pour un agrandissement de 100x montrant la forme et la taille des grains. Les poudres des différents échantillons se présentent sous forme de grains et de bâtonnets de formes et de tailles différentes.

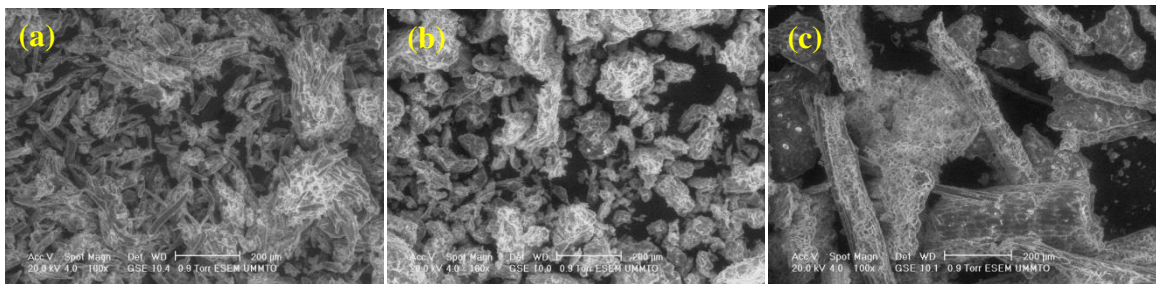


Figure V-5 : Images MEB des poudres pour un agrandissement de 100x (a): GFB, (b): EG, (c): FE

Les Figures V-6, V-7 et V-8 présentent les images MEB des poudres des GFB, EG et FE obtenues, respectivement, avant et après adsorption du Cr (VI) pour un agrandissement de 1000x. Avant adsorption, la structure de la surface des grains est irrégulière et relativement peu poreuse, et présente quelques cavités, fissures et aspérités de tailles différentes. Après les expériences d'adsorption, un changement net de la structure de la surface des grains a été observé. Les images montrent une surface lisse résultat de l'adsorption des ions Cr(VI) en développant une couche mince du métal sur la surface.

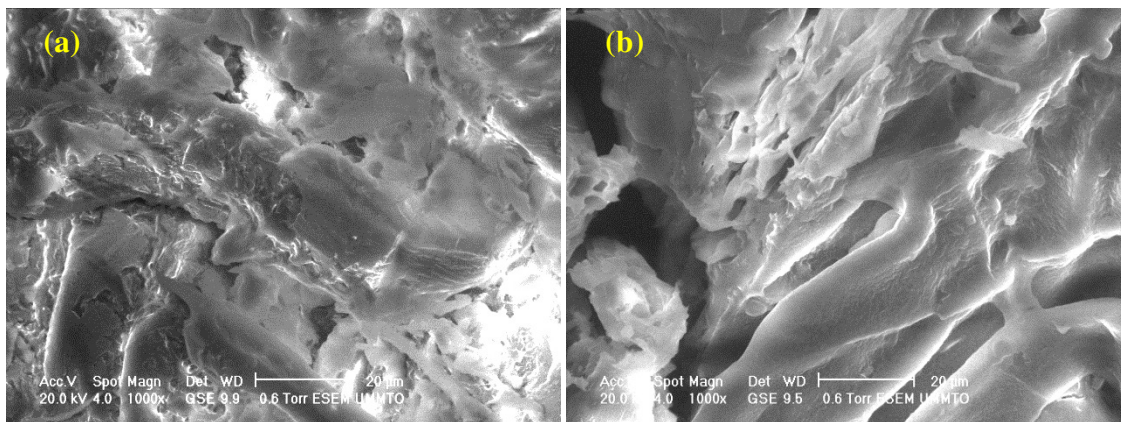


Figure V-6 : Analyse par MEB de la poudre des GFB : a) avant adsorption b) après adsorption du Cr(VI)

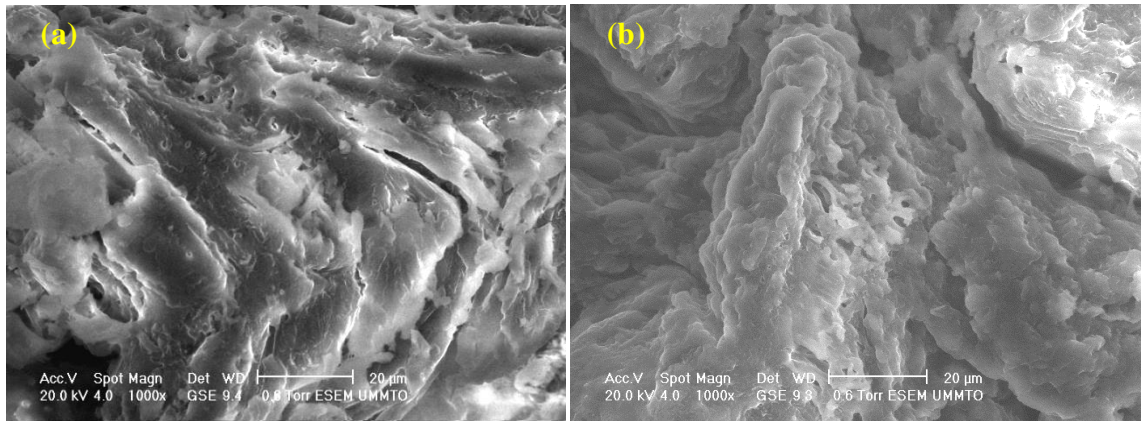


Figure V-7 : Analyse par MEB de la poudre des EG : a) avant adsorption b) après adsorption du Cr(VI)

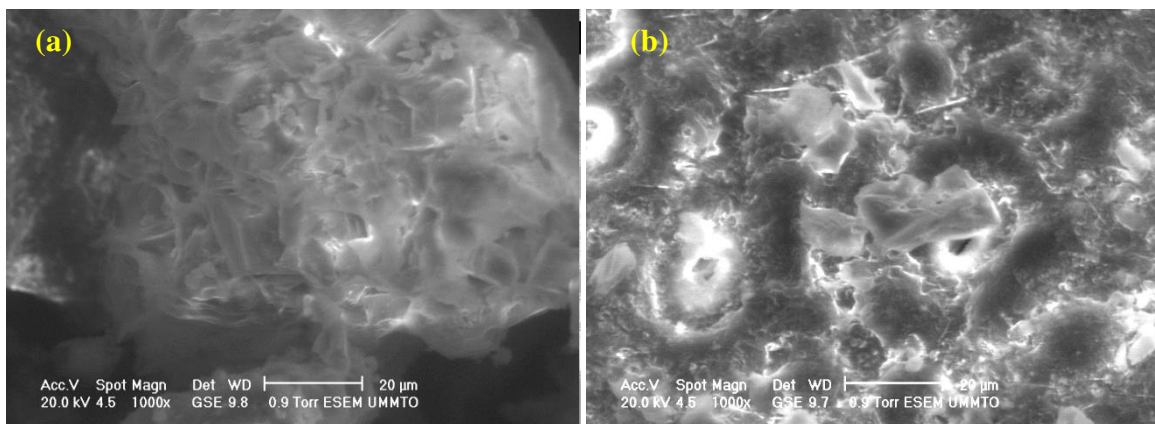


Figure V-8 : Analyse par MEB de la poudre des FE : a) avant adsorption b) après adsorption du Cr(VI)

V.5 Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc....

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Les dérivées sont également tracées, afin de voir précisément, sous forme de pics, les différentes pertes de masse. La dégradation thermique d'une biomasse végétale peut être classée en quatre étapes successives, à savoir l'évolution de l'humidité, la décomposition des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine [Paduraru et al., 2015].

Les Figures V-9, V-10 et V-11 représentent les courbes ATG et ATD des pertes de masse par décomposition thermique effectuées à une vitesse de chauffage de 10 °C/min pour les trois échantillons GFB, EG et FE. La dégradation thermique des trois adsorbants présente

quatre étapes. La première étape de perte de masse s'est produite à environ 120 °C pour les trois adsorbants, Cette perte de masse correspondant à l'eau physisorbée est estimée à 6.79, 7.56 et 6.56 %, respectivement, pour les GFB, les EG et les FE. La deuxième étape qui a eu lieu à environ 200-338 °C quantifiée à 27.17 % (GFB), à environ 200-325°C pour les EG (26.75 %) et à environ 200-320 °C pour les FE (20.12 %), cette perte est due à la libération de composés gazeux (CH_4 , CO_2 , CO , H_2) et à la dégradation de l'hémicellulose [Rangabhashiyam et Selvaraju 2015]. La troisième étape due à la dégradation de la cellulose a été observée à environ 338-400 °C pour GFB (29.63%) et à 325-390 °C pour les EG (24.29 %) et à 320-400 °C pour les FE (35.62 %). La lignine en raison de sa structure complexe subit la dernière étape de dégradation thermique et se produit dans une large gamme de températures entre 100-900 °C [Rangabhashiyam et Selvaraju, 2015]. GFB (400-468 °C), EG (390-525 °C) et FE (400-510 °C) ont montré une perte de poids d'environ 5.35 %, 9.02 % et 11.37 % avec un poids restant de 23.34 %, 24.05 % et 21.61 % respectivement.

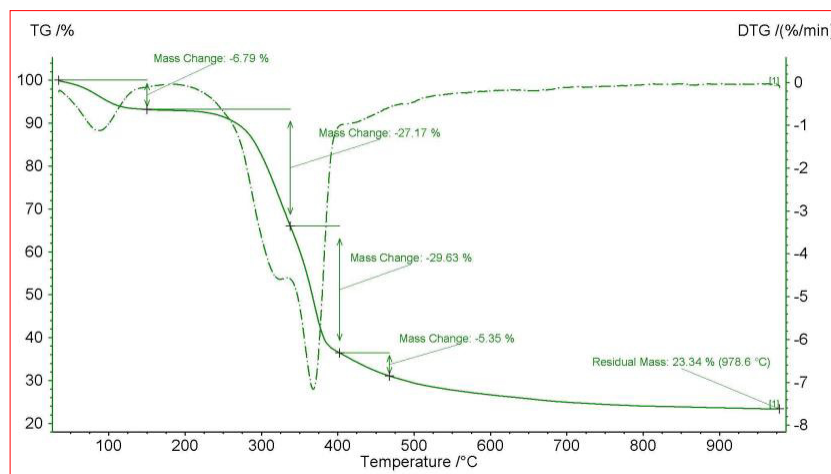


Figure V-9 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de la poudre des GFB

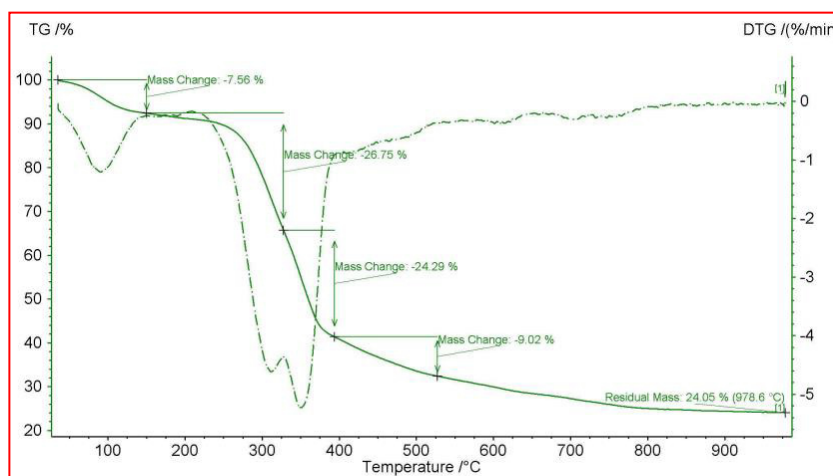


Figure V-10 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de la poudre des EG

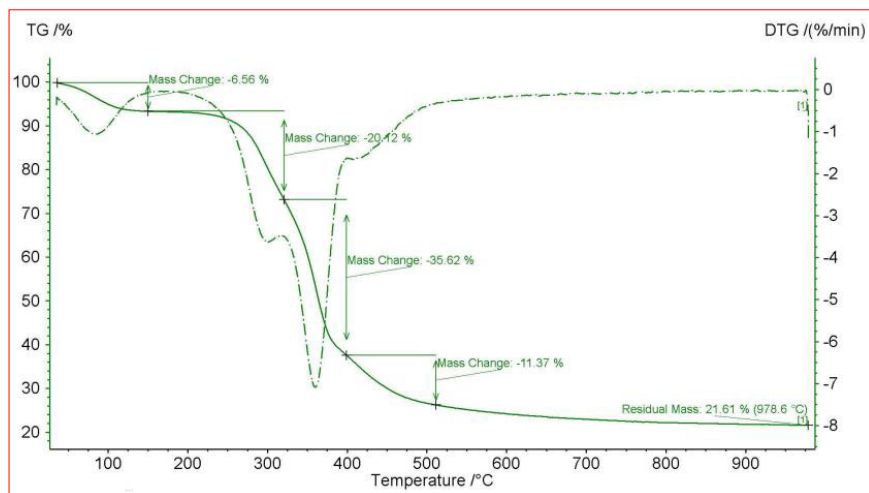


Figure V-11 : Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de la poudre des FE

VI.1 INTRODUCTION

L'adsorption des métaux lourds réalisée en batch est influencée par de nombreux paramètres, les uns inhérents aux produits (métal, adsorbants), les autres propres au processus d'adsorption (temps de contact, vitesse d'agitation, température, etc.). Dans cette étude, les paramètres étudiés, pour chaque biosorbant utilisé, sont le pH initial de la solution, le temps de contact, la dose du biosorbant, la concentration initiale en métal et la température. La modélisation des isothermes, l'étude cinétique et thermodynamique du processus d'adsorption ont aussi été examinées.

VI.2 EFFET DES PARAMETRES SUR L'ADSORPTION DU Cr(VI) PAR LES BIOSORBANTS

VI.2.1 Effet du pH initial

Dans le processus d'élimination des métaux lourds par adsorption, le pH initial de la solution est le paramètre principal qui affecte l'efficacité d'adsorption [Chen et al., 2010], car il détermine les espèces ioniques présentes en solution et la charge de surface de l'adsorbant [Sharma et Bhattacharyya, 2005 ; Srividya et Mohanty, 2009].

L'effet du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent par les trois biosorbants a été étudié dans l'intervalle de pH allant de 1 à 10 dans les conditions expérimentales suivantes : $C_0 = 50$ mg/L ; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 120$ mn et un rapport solide/liquide de 6 g/L pour les GFB, 1 g/L pour les EG et 3 g/L pour les FE. Les résultats obtenus représentés par la Figure VI-1 montrent que le maximum d'adsorption est obtenu à pH 1.0 pour les trois biosorbants. Ce résultat est accord avec des études antérieures portant sur la biosorption du chrome hexavalent à partir de solutions aqueuses utilisant différents types de biosorbants [El Nembr et al., 2008 ; Bankar et al., 2009 ; Zheng et al., 2014 ; Srivastava et al., 2015]. Les valeurs maximales observées du rendement d'adsorption sont 90.96, 95.01 et 97.16 %, respectivement, pour GFB, EG, et FE. Globalement, l'allure des graphes est quasiment similaire pour les 3 biosorbants. Elle montre que le taux d'adsorption diminue fortement lorsque le pH initial de la solution passe de 1.0 à 4.0. Au-delà du pH 4.0, ce taux reste pratiquement constant et atteint la valeur d'environ 20 % pour les GFB et les FE et 10 % pour les EG. La même tendance a été observée dans plusieurs travaux portant sur l'élimination du chrome hexavalent par biosorption [Demiral et al., 2008 ; Bansal et al., 2009 ; AlOthman et al., 2013 ; Lin et al., 2013 ; Jia et al., 2014 ; Sreenivas et al., 2014].

Dans les solutions aqueuses, le chrome hexavalent existe sous différentes formes telles que HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} . L'abondance relative de ces formes dépend du pH du milieu et de la concentration des ions chrome dans la solution [Sari and Tuzen, 2008]. Il est connu que la forme ionique la plus prédominante pour des valeurs de pH comprises entre 1.0 et 4.0 est HCrO_4^- [Demiral et al., 2008 ; Cui et al., 2011 ; Hu et al., 2011]. Pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (6.27 pour GFB, 6.03 pour EG et 5.15 pour FE), la surface de l'adsorbant est fortement chargée positivement en raison de la protonation des groupements fonctionnels des adsorbants. Dans cet intervalle de pH, l'adsorption du Cr(VI) par les biosorbants se produit par attraction électrostatique de l'espèce ionique prédominante HCrO_4^- [Wu et al., 2011 ; Pillai et al., 2013]. Cependant, à mesure que le pH augmente, le degré de protonation de la surface des biosorbants diminue progressivement et la forme prédominante HCrO_4^- se transforme en ions CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [Demirbas et al., 2004 ; Ertugay et Bayhan, 2008]. Ainsi, la diminution du taux d'élimination des ions Cr(VI) observée peut s'expliquer par la compétition de ces ions anioniques avec les ions OH^- à s'adsorber sur la surface des adsorbants [Bansal et al., 2009 ; Gupta et Babu, 2009].

Pour l'étude de l'effet des autres paramètres sur le processus d'adsorption, la valeur du pH initial du milieu est fixée à 1.0 pour les trois adsorbants.

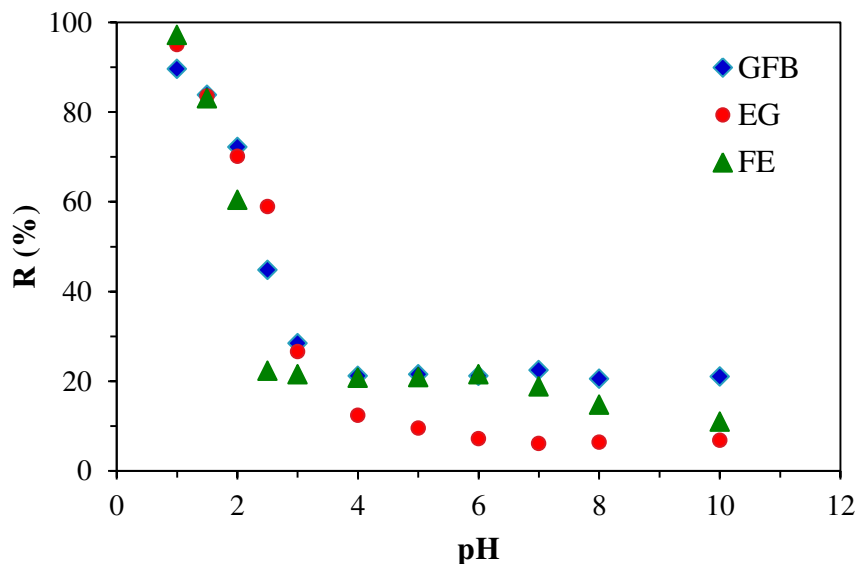


Figure VI-1 : Effet du pH initial sur le rendement d'adsorption du chrome hexavalent par les adsorbants

VI.2.2 Effet du temps de contact à différentes concentrations initiales

La cinétique d'adsorption détermine le temps requis pour atteindre l'équilibre entre la quantité de métal adsorbée sur le solide et la quantité de métal restant en solution [López-

García et al., 2012]. L'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du chrome (VI) a été étudié dans la gamme de temps variant de 0 à 150 mn pour différentes concentrations initiales en métal (30, 50 et 100 mg/L) dans les conditions suivantes : $pH = 1$, $T = 25^{\circ}C$ et un rapport solide/liquide de 6 g/L pour les GFB, 1 g/L pour les EG et 3 g/L pour les FE. Les résultats présentés par les Figures VI-2, VI-3 et VI-4 indiquent que le taux d'élimination du chrome augmente avec le temps de contact et diminue avec la concentration initiale du métal.

L'allure des graphes montre que l'élimination du Cr(VI) se produit en deux étapes. La première étape implique une adsorption rapide du métal dans les premières minutes de contact (particulièrement pour les faibles concentrations dans le cas de la poudre des feuilles d'eucalyptus), suivie par l'élimination lente du Cr(VI) qui se poursuit pendant une période plus longue jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Un comportement similaire a été rapporté pour la biosorption du chrome hexavalent par la biomasse « *Hydrilla verticillata* » séchée [Mishra et al., 2014], les déchets de « *Caryota urens* » [Rangabhashiyam et Selvaraju, 2015], le son de maïs [Hasan et al., 2008], les déchets des fruits de *casuarina* et des tiges de sorgho [Prasanthi et al., 2016], les coquilles d'arachides activées avec de l'acide phosphorique [ALothman et al., 2013] et les adsorbants préparés à partir des déchets de fleurs et tiges de tournesol [Jain et al., 2009]. L'élimination rapide du métal au début du processus peut être attribuée au plus grand nombre de sites disponibles pour l'adsorption à la surface des particules du solide, qui diminue au fur et à mesure de l'adsorption [Sangi et al., 2008 ; Das et al., 2012 ; Verma et al., 2016]. Le temps d'équilibre est globalement atteint après environ 120 mn pour la poudre des graines de figues de barbarie et l'écorce de grenades. Pour les feuilles d'eucalyptus, ce temps est estimé à 30, 90 et 120 mn, respectivement, pour des concentrations en métal de 30, 50 et 100 mg/L. A l'équilibre, le pourcentage d'élimination diminue de 97.72 à 77.27% pour les GFB, de 98.79 à 75.32 % pour les EG et de 99.94 à 91.51 % pour les FE, quand la concentration du métal passe de 30 à 100 mg/L.

Pour l'étude de l'influence des autres paramètres sur le processus d'adsorption, le temps de contact est fixé à 120 mn pour les trois adsorbants.

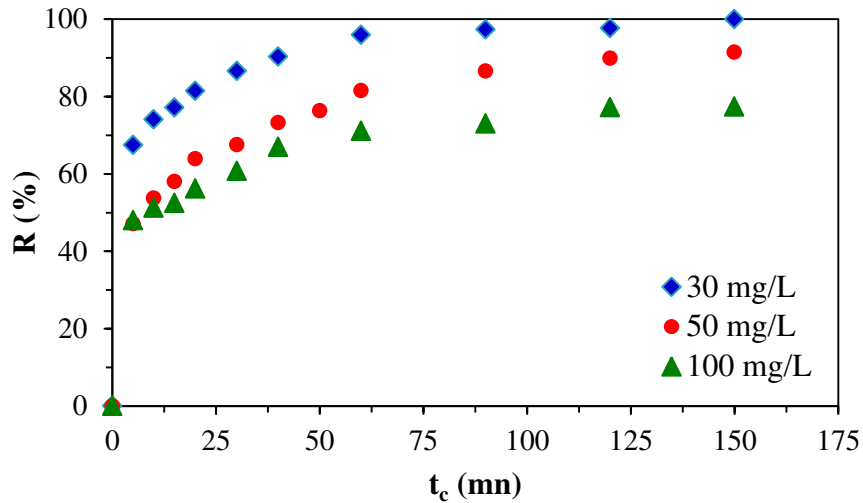


Figure VI-2: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des graines de figes de barbarie pour différentes concentrations initiales

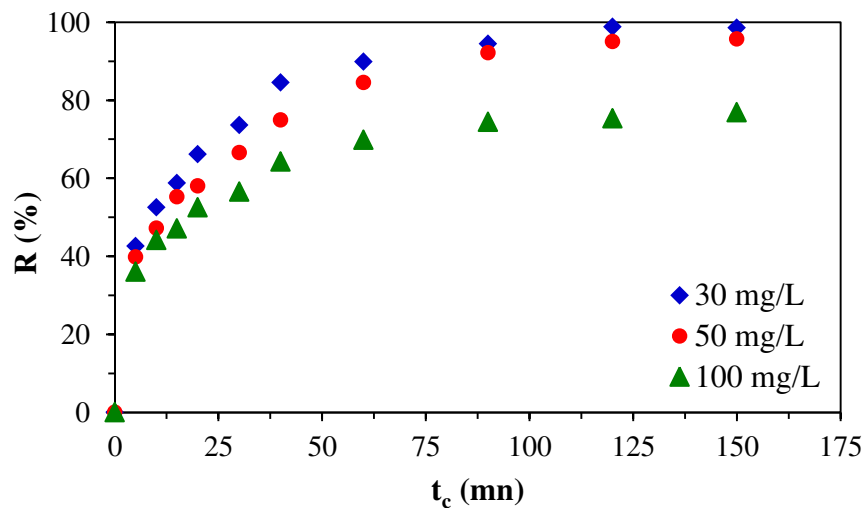


Figure VI-3: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des écorces de grenades pour différentes concentrations initiales

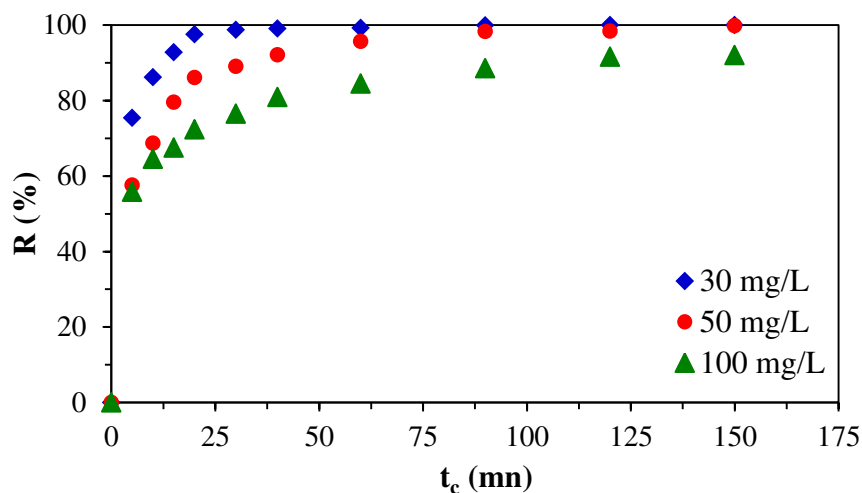


Figure VI-4: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des ions chrome (VI) par la poudre des feuilles d'eucalyptus pour différentes concentrations initiales

VI.2.3 Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la dose du biosorbant sur le processus d'élimination des ions de chrome (VI) est également considéré comme l'un des paramètres les plus importants qui doit être optimisé [Mahmoud et Mohamed, 2014]. L'étude de ce paramètre a été réalisée en variant les doses de 2 à 12 g/L pour les graines de figues de barbarie, 0.2 à 1.4 g/L pour les écorces de grenades et 1 à 8 g/L pour les feuilles d'eucalyptus dans les conditions suivantes : $pH = 1$, $C_0 = 50$ mg/L, $t_c = 120$ mn et $T = 25^\circ\text{C}$.

Les Figures VI-5, VI-6 et VI-7 illustrent les résultats de l'effet de ce paramètre sur le rendement d'adsorption du chrome (VI), respectivement, par la poudre des GFB, des EG et des FE. Dans tous les cas, le rendement augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant jusqu'à atteindre une valeur limite. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la surface disponible et, par conséquent, à l'augmentation des sites actifs présents sur la surface des grains de l'adsorbant [Garg et al., 2007 ; Albadarin et al., 2011 ; Pehlivan et Kahraman, 2012]. Les valeurs maximales du rendement sont 99.09, 96.95 et 99.05 %, respectivement, pour la poudre des GFB, EG et FE. Ces valeurs sont atteintes pour des valeurs de la dose de l'adsorbant, respectivement, de 7.0, 1.2 et 4.0 g/L.

Pour l'optimisation des autres paramètres, nous avons utilisé une dose de 6.0 g/L pour les GFB, 1.0 g/L pour les EG et 3.0 g/L pour les FE.

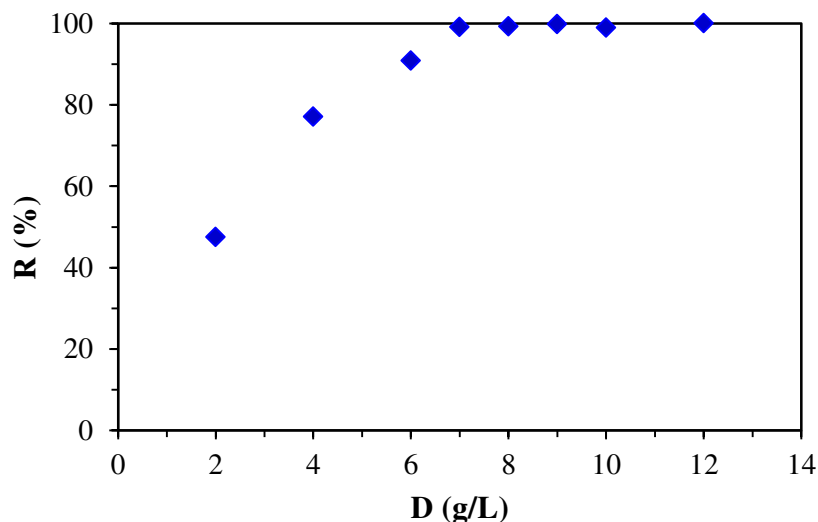


Figure VI-5 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du chrome (VI) par la poudre des graines de figues de barbarie

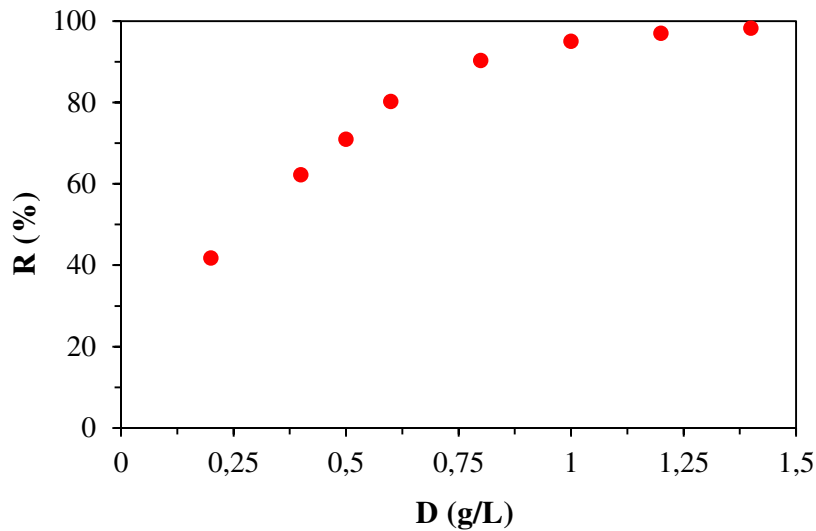


Figure VI-6: Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du chrome (VI) par la poudre des écorces de grenades

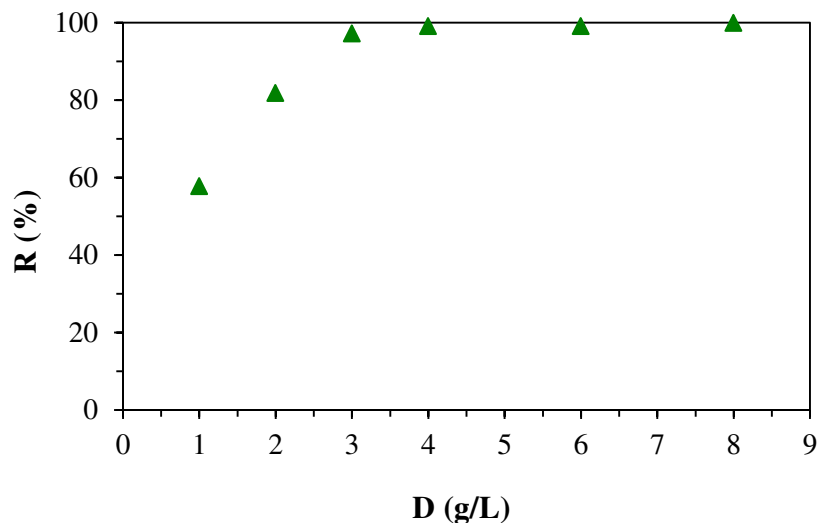


Figure VI-7: Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'adsorption du chrome (VI) par la poudre des feuilles d'eucalyptus

VI.2.4 Effet de la température

La température du milieu a un effet critique sur tout les processus, pendant l'adsorption, l'effet de la température sur l'élimination du Cr(VI) des solutions aqueuses est significatif pour dire si le processus est endothermique ou exothermique [Prasanthi et al., 2016]. Son augmentation peut, d'une part, affecter la vitesse de diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution [Boudrahem et al., 2009] et, d'autre part, augmenter le nombre de sites d'adsorption [Acharya et al., 2009 ; Li et al., 2010]. Pour chaque adsorbant, la cinétique d'adsorption a été étudiée en variant la température de 25 à

55°C, le temps de contact de 5 à 120 mn en maintenant les autres paramètres constants ($pH = 1$, $C_0 = 50$ mg/L, un rapport solide/liquide de 6 g/L pour les GFB, 1 g/L pour les EG et 3 g/L pour les FE). Les résultats présentés par les Figures VI-8, VI-9 et VI-10 indiquent que le rendement d'adsorption augmente avec le temps de contact et la température. L'augmentation de la biosorption avec la température peut être attribuée soit à la création de nouveaux sites de sorption sur la surface des adsorbants [Agarwal et al., 2006 ; Uzun et al., 2008] et/ou à la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant le grain de l'adsorbant, de sorte que la résistance de transfert de masse de l'adsorbat dans la couche limite diminue [Meena et al., 2005 ; Khelaifia et al., 2016]. Par ailleurs, l'allure des graphes montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, le temps d'équilibre d'adsorption est atteint au bout de : 120 mn à 298 et 308 K, 90 mn à 318 K et 60 mn à 328 K pour les GFB ; 120 mn à 298 et 308 K, 90 mn à 318 K et 40 mn à 328 K pour les EG et, 90 mn à 298, 40 mn à 308 K, 30 mn à 318 K et 15 mn à 328 K pour les FE. Les valeurs du rendement d'adsorption observés sont de l'ordre de : 90.87% à 298 K, 98.11% à 308 K, 99.44% à 318 K et 99.84% à 328 K pour les GFB ; 95.01% à 298 K, 96.95% à 308 K, 99.08% à 318 K et 99.15% à 328 K pour les EG et, 98.30% à 298 K, 99.33% à 308 K, 99.60% à 318 K et 99.81% à 328 K pour les FE.

L'augmentation du rendement d'adsorption avec l'augmentation de la température implique la nature endothermique du processus d'adsorption [Bankar et al., 2009 ; Gupta et Balomajumder, 2015 ; Rangabhashiyam et al., 2015].

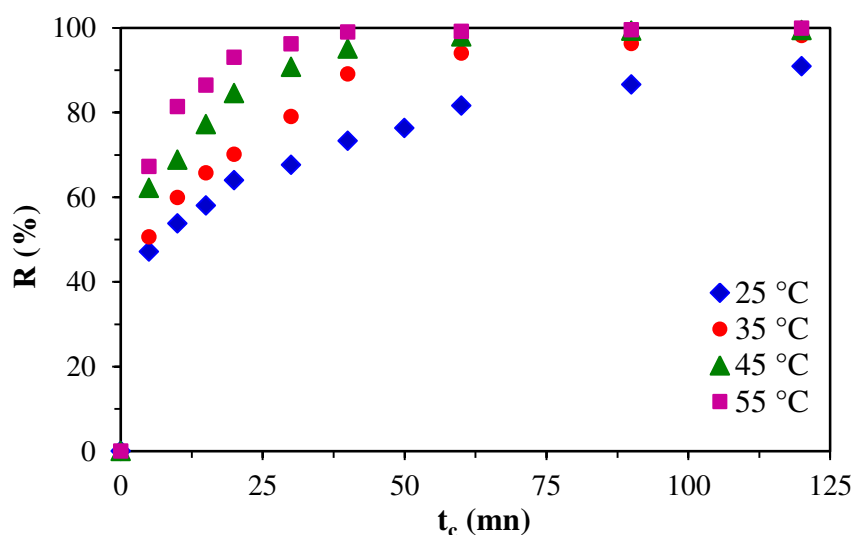


Figure VI-8: Effet du temps de contact et de la température sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des graines de barbarie

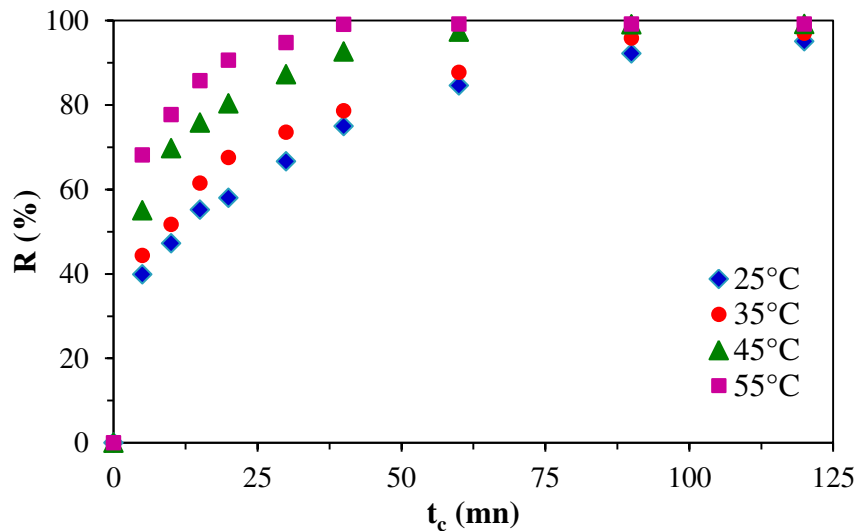


Figure VI-9: Effet du temps de contact et de la température sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des écorces de grenades

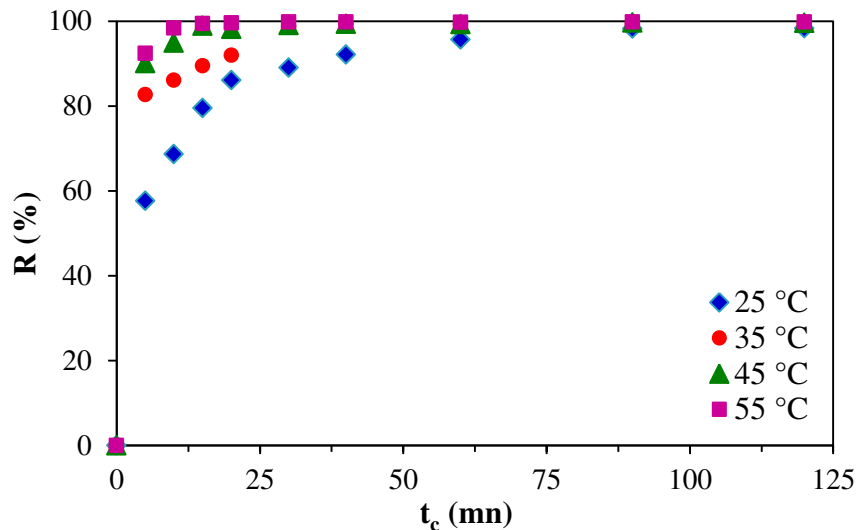


Figure VI-10: Effet du temps de contact et de la température sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des feuilles d'eucalyptus

VI.2.5 Effet de la concentration initiale en métal

L'étude de ce paramètre a été réalisée dans l'intervalle de concentration du métal allant de 30 à 300 mg/L pour les trois adsorbants dans les conditions suivantes : $pH = 1$, $t_c = 120$ mn, $T = 25^\circ\text{C}$, un rapport solide/liquide de 6 g/L pour les GFB, 1 g/L pour les EG et 3 g/L pour les FE. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure VI-11. Le rendement de rétention du chrome hexavalent diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale en métal. Dans l'intervalle des concentrations étudiées, il passe de 97.47 à 37.84 % pour les GFB, de 98.79 à 53.64 % pour les EG et de 99.94 à 62.41 % pour les FE.

Pour de faibles concentrations en métal, le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques totaux dans la solution est élevé, et donc tous les ions métalliques peuvent être éliminés de la solution donnant ainsi un rendement élevé pour les trois adsorbants. La diminution du pourcentage d'élimination du chrome (VI) avec l'augmentation de la concentration initiale est due à l'épuisement des sites de sorption disponibles. En effet, comme les biomasses offrent un nombre fini de sites d'adsorption, une concentration en ions métalliques très élevée provoque la saturation de la surface du biosorbant et donc une diminution du taux d'élimination [Gupta et Babu, 2009 ; Gupta et Balomajumder, 2015].

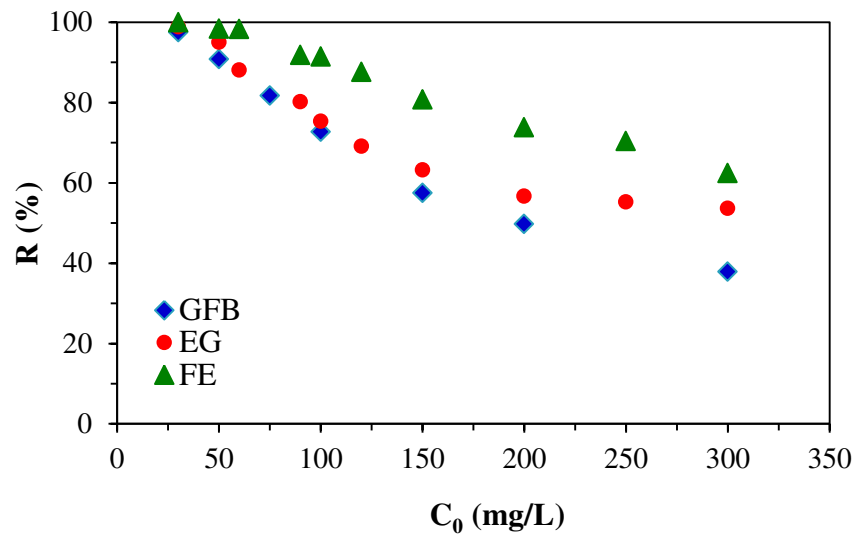


Figure VI-11: Effet de la concentration initiale en métal sur le rendement d'élimination du chrome (VI) par la poudre des biosorbants étudiés

VI.3 ASPECT CINETIQUE DE L'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption permet d'élucider le type de mécanisme mis en jeu lors du processus d'adsorption. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Dans cette étude, les données d'adsorption ont été analysées en utilisant les modèles suivants : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich. Les formes linéaires de ces modèles sont données par les équations suivantes :

- Modèle du pseudo-premier ordre

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (\text{VI. 1})$$

Les valeurs de k_1 et q_e sont déterminées respectivement à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des graphes $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (Figures VI-12(a), VI-12(b) et VI-12(c)).

- Modèle du pseudo- second ordre

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{VI. 2})$$

Les graphes $\frac{t}{q_t} = f(t)$ (Figures VI-13(a), VI-13(b) et VI-13(c)) permettent de calculer à partir des pentes et des ordonnées à l'origine, respectivement, les valeurs de k_2 et q_e .

- Modèle de diffusion intraparticulaire

$$q_t = K_{id} \times t^{1/2} + C \tag{VI.3}$$

Les pentes et les ordonnées à l'origine des graphes $q_t = f(t^{1/2})$ (non représentés) permettent de déterminer, respectivement, les valeurs des constantes k_{id} et C .

- Modèle d'Elovich

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \tag{VI.4}$$

Les constantes du modèle α et β sont déterminées, respectivement, à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des graphes $q_t = f(\ln t)$ (Figures VI-14(a), VI-14(b) et VI-14(c)).

La qualité de l'ajustement des équations de régression a été évaluée par le coefficient de détermination R^2 . Plus sa valeur est proche de 1, plus le modèle linéaire est fiable et décrit correctement la cinétique d'adsorption du métal sur l'adsorbant. Les constantes de chaque modèle et les valeurs du coefficient de détermination R^2 sont regroupées dans le Tableau VI-1 pour les GFB, dans le Tableau VI-2 pour les EG et dans le Tableau VI-3 pour les FE.

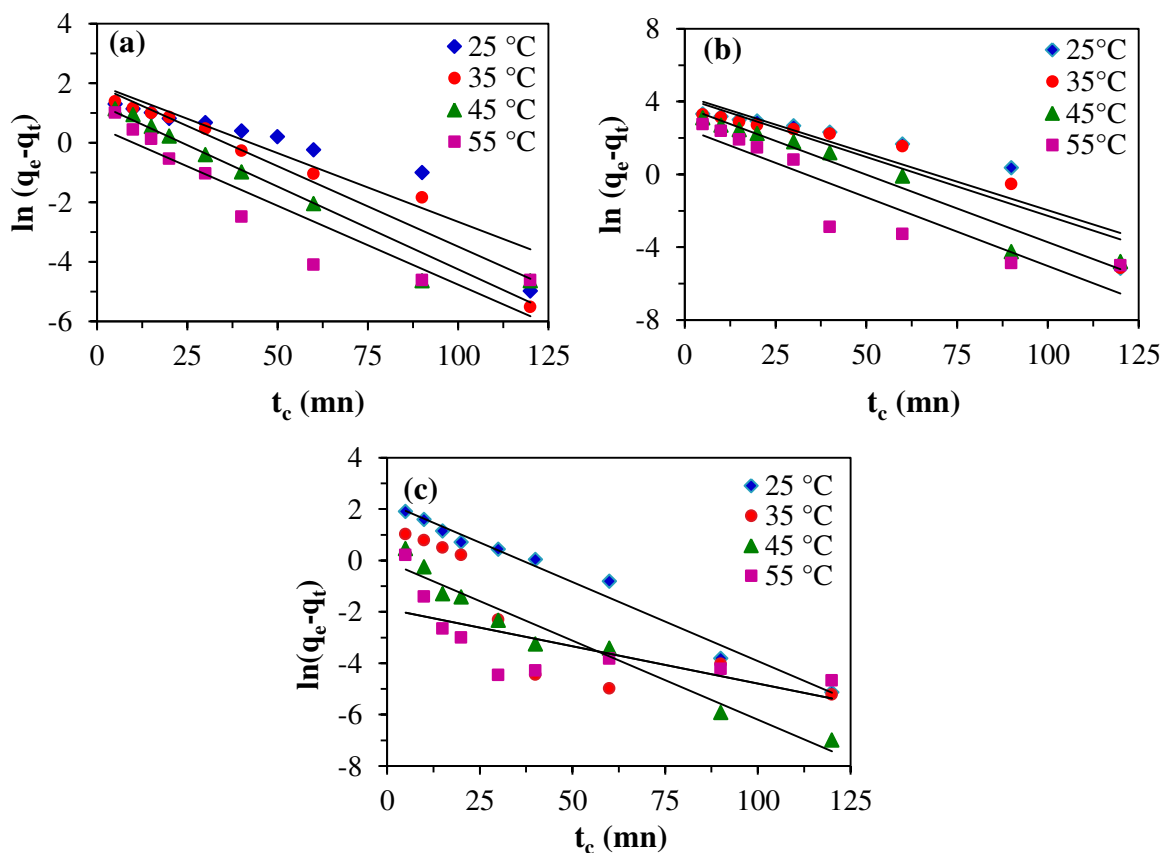


Figure VI-12: Tracés des formes linéaires du modèle cinétique du pseudo premier ordre
(a): GFB, (b): EG, (c): FE

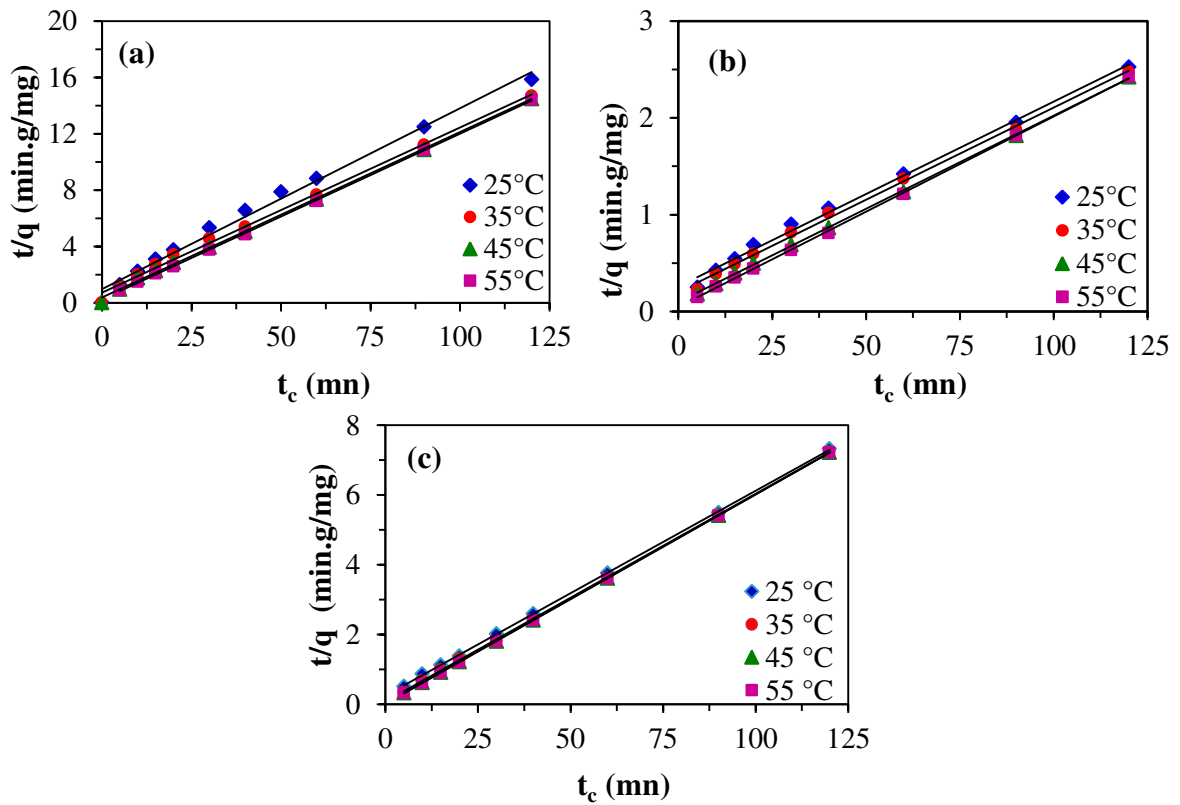


Figure VI-13: Tracés des formes linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre

(a): GFB, (b): EG, (c): FE

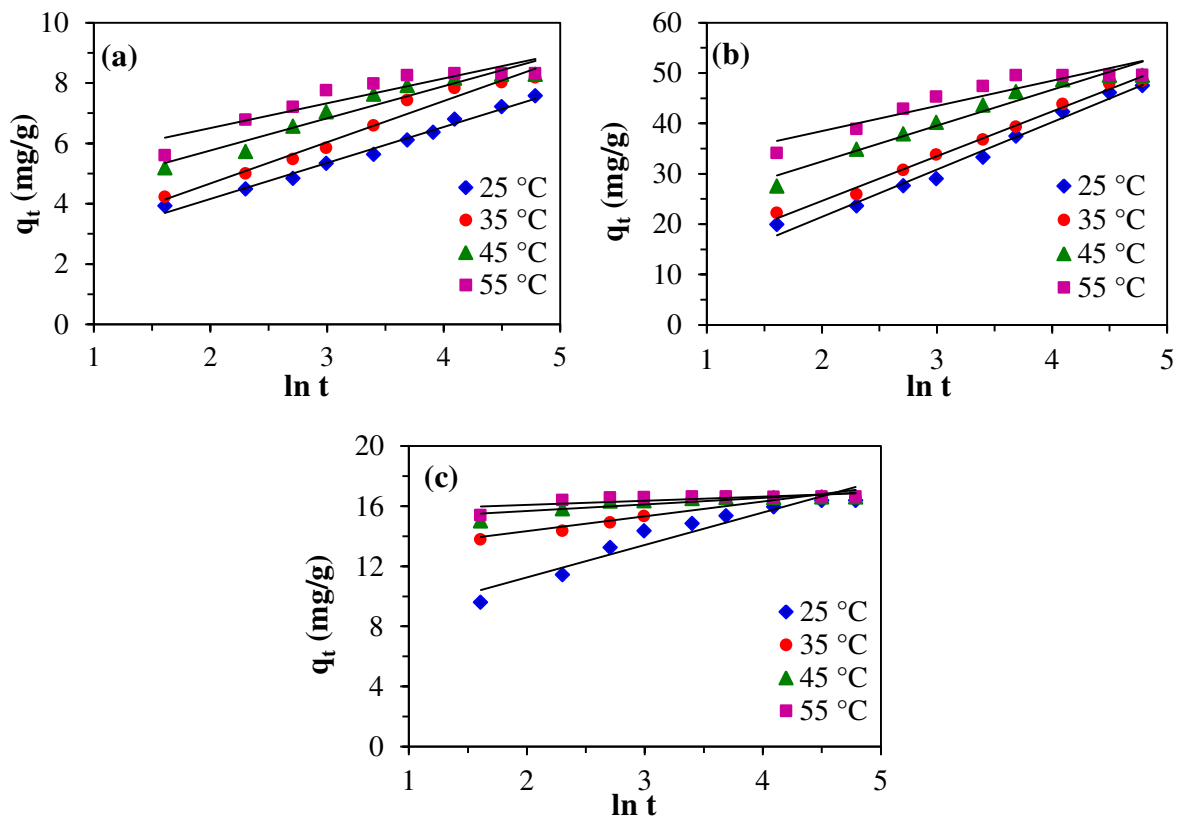


Figure VI-14: Tracés des formes linéaires du modèle cinétique d'Elovich

(a): GFB, (b): EG, (c): FE

Tableau VI-1 : Paramètres cinétiques pour la biosorption du Cr (VI) sur la poudre des GFB

Modèles et paramètres	Température (K)			
	298	308	318	328
$(q_e)_{exp}$ (mg/g)	7.58	8.18	8.29	8.33
Pseudo premier ordre				
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	7.08	6.76	3.72	1.71
k_1 (mn ⁻¹)	0.046	0.053	0.055	0.052
R ²	0.854	0.938	0.963	0.865
Pseudo second ordre				
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	8.06	8.77	8.62	8.55
k_2 (g/mg.mn)	0.0125	0.0144	0.0284	0.0534
R ²	0.995	0.998	0.999	0.999
Diffusion intraparticulaire				
k_{i1} (mg g ⁻¹ mn ^{-1/2})	0.542	0.719	0.789	0.993
C ₁ (mg/g)	2.754	2.657	3.393	3.453
R ²	0.981	0.997	0.984	0.964
k_{i2} (mg g ⁻¹ mn ^{-1/2})	0.307	0.156	0.077	0.079
C ₂ (mg/g)	4.265	6.511	7.493	7.568
R ²	0.968	0.934	0.823	0.673
Elovich				
α (mg/g.mn)	5.262	5.662	32.36	301.26
β (g/mg)	0.838	0.732	0.938	1.215
R ²	0.987	0.972	0.932	0.848

Tableau VI-2 : Paramètres cinétiques pour la biosorption du Cr(VI) sur la poudre des EG

Modèles et paramètres	Température (K)			
	298	308	318	328
$(q_e)_{exp}$ (mg/g)	47.51	48.48	49.55	49.58
Pseudo premier ordre				
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	73.40	66.48	40.28	12.38
k_1 (mn ⁻¹)	0.062	0.064	0.074	0.075
R ²	0.843	0.892	0.962	0.859
Pseudo second ordre				
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	52.35	52.63	52.08	50.76
k_2 (g/mg.mn)	0.0014	0.0018	0.0037	0.0085
R ²	0.995	0.997	0.999	0.999
Diffusion intra-particulaire				
k_{i1} (mg g ⁻¹ mn ^{-1/2})	4.230	4.712	4.824	4.212
C ₁ (mg/g)	10.46	11.73	18.25	25.48
R ²	0.995	0.980	0.957	0.962
k_{i2} (mg g ⁻¹ mn ^{-1/2})	1.647	2.021	0.677	0.011
C ₂ (mg/g)	29.80	27.43	42.65	49.45
R ²	0.957	0.921	0.792	0.921
Elovic				
α (mgg.mn)	12.50	19.15	92.59	1470.9
β (g/g)	0.106	0.112	0.141	0.199
R ²	0.983	0.991	0.957	0.871

Tableau VI-3 : Paramètres cinétiques pour la biosorption du Cr (VI) sur la poudre des FE

Modèles et paramètres	Température (K)			
	298	308	318	328
$(q_e)_{exp}$ (mg/g)	16.39	16.56	16.6	16.64
Pseudo premier ordre				
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	9.35	1.53	1.05	0.152
k_1 (mn ⁻¹)	0.061	0.057	0.061	0.029
R ²	0.981	0.704	0.961	0.486
Pseudo second ordre				
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	17.24	16.95	16.66	16.66
k_2 (g/mg.mn)	0.0136	0.045	0.15	0.40
R ²	0.999	0.999	0.999	0.999
Diffusion intraparticulaire				
k_{i1} (mg g ⁻¹ mn ^{-1/2})	2.160	0.697	0.809	0.731
C_{i1} (mg/g)	4.730	12.19	13.21	13.86
R ²	0.996	0.997	0.996	0.908
k_{i2} (mg g ⁻¹ mn ^{-1/2})	0.284	0.011	0.030	0.003
C_{i2} (mg/g)	13.50	16.44	16.30	16.59
R ²	0.895	0.405	0.719	0.364
Elovich				
α (mg/g.mn)	54.29	2.93 10 ⁵	2.80 10 ¹⁴	7.28 10 ²³
β (g/mg)	0.464	1.018	2.309	3.623
R ²	0.923	0.861	0.729	0.517

D'après les résultats obtenus, les valeurs du coefficient de détermination du modèle cinétique du pseudo-second ordre qui sont, dans tous les cas, supérieurs à 0.99 sont beaucoup plus élevées que celles des autres modèles cinétiques. Aussi, les valeurs des quantités adsorbées calculées par ce modèle, $(q_e)_{cal}$, sont comparables aux valeurs des capacités d'adsorption déterminées expérimentalement, $(q_e)_{exp}$. Ainsi, ces données indiquent clairement que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du chrome hexavalent sur les trois adsorbants dans les conditions expérimentales étudiés. Ces résultats sont en bon accord avec les études de biosorption du Cr(VI) par les coques de pistache [Moussavi et Barikbin, 2010], les ectodermes du cactus «*Opuntia spp.*» [López-González et al, 2012], les coquilles des fruits de Vomiquier (*Strychnos nux-vomica*) [Nakkeeran et al., 2016], les écorces de «*Acacia albida*» et les feuilles de «*Euclea schimperi*» [Gebrehawaria et al., 2015]. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que le mécanisme de fixation du chrome (VI) sur les biosorbants considérés implique donc un processus de chimisorption [Ho et McKay, 1998].

Afin d'identifier le mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption, les résultats cinétiques ont été analysés par le modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Weber et

Morris). Selon ce modèle, la quantité de soluté adsorbée (q_t) en fonction de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$) est une droite passant par l'origine. Dans notre cas, les graphes (non présentés) ont montré que la linéarité est observée pour de faibles températures (25°C et 35°C) pour les graines de figues de barbarie et pour les écorces de grenades ($R^2 > 0.9$). De plus, les droites ne passent pas par l'origine, indiquant que le mécanisme est complexe et que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le processus d'adsorption [Li et al., 2010 ; Albadarin et al., 2011]. Dans ce cas, la diffusion externe et la diffusion interne peuvent être alors impliquées dans le mécanisme d'adsorption [Sarkar et al., 2003].

Les graphes $q_t = f(t^{1/2})$ pour différentes températures donnés par la Figure VI-15 présentent deux tracés linéaires. La première linéarité est attribuée généralement à l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe, et la seconde à l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire.

Les constantes de vitesse de diffusion (k_{i1}) dans les premières étapes sont plus élevées que celles de la seconde étape (k_{i2}). Les pentes élevées des premières linéarités indiquent que le taux d'élimination des ions Cr(VI) est plus élevé au début de processus, en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la surface des biosorbants. Les pentes inférieures des secondes parties sont dues à la diminution du gradient de concentration qui rend la diffusion des ions Cr (VI) dans les micropores des adsorbants plus lente, conduisant ainsi à un faible taux d'élimination [Gottipati et Mishra, 2016].

Afin de prédire l'étape lente impliquée dans ce processus d'adsorption, les données cinétiques ont été analysées en utilisant l'expression cinétique du modèle du Boyd [Boyd et al., 1947], donnée par la relation :

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (\text{VI. 5})$$

L'équation (VI.5) peut être réarrangée pour obtenir:

$$Bt = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) \quad (\text{VI. 6})$$

Les valeurs de Bt ont été calculées en utilisant l'équation (VI.6). Les graphes $Bt = f(t)$ sont représentés par la Figure VI-16. Les droites obtenues ne passent pas par l'origine, indiquant que la diffusion externe est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption du chrome hexavalent par les trois adsorbants [Sarkar et al., 2003 ; Vadivelan et al., 2005, Nethaji et al., 2013].

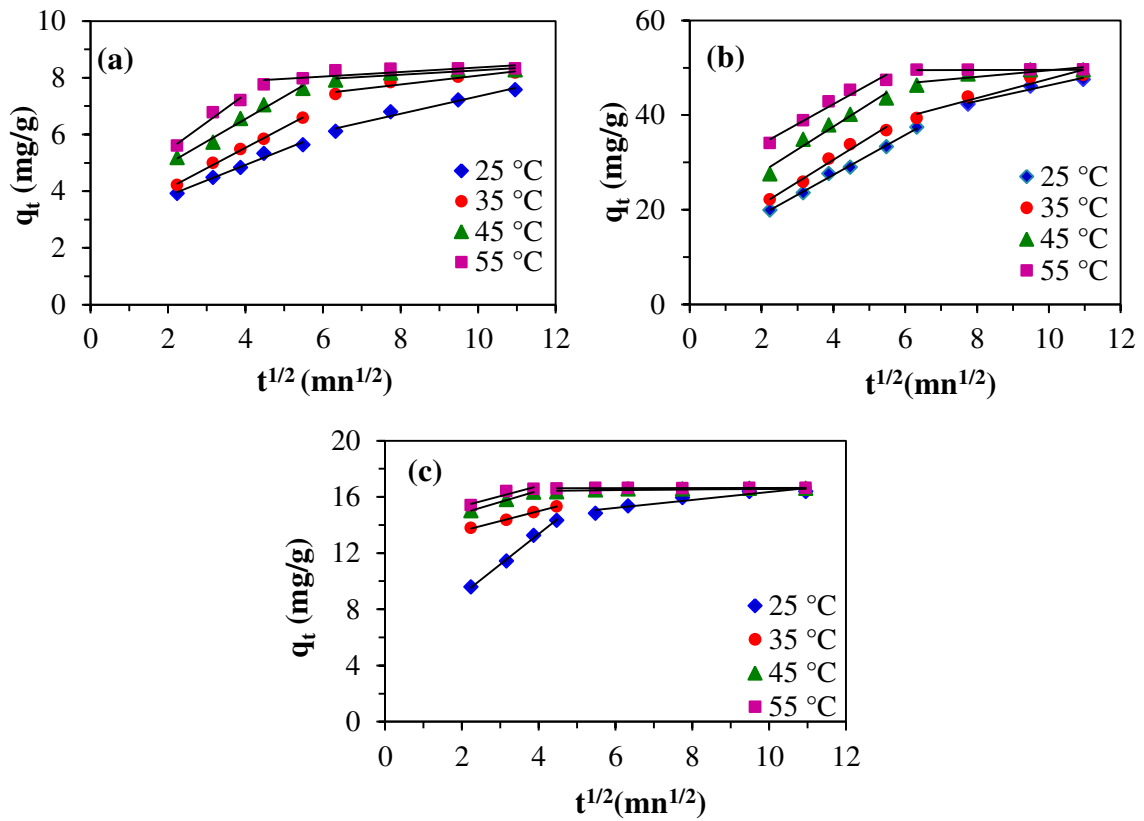


Figure VI-15: Graphes du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire

(a): GFB, (b): EG, (c): FE

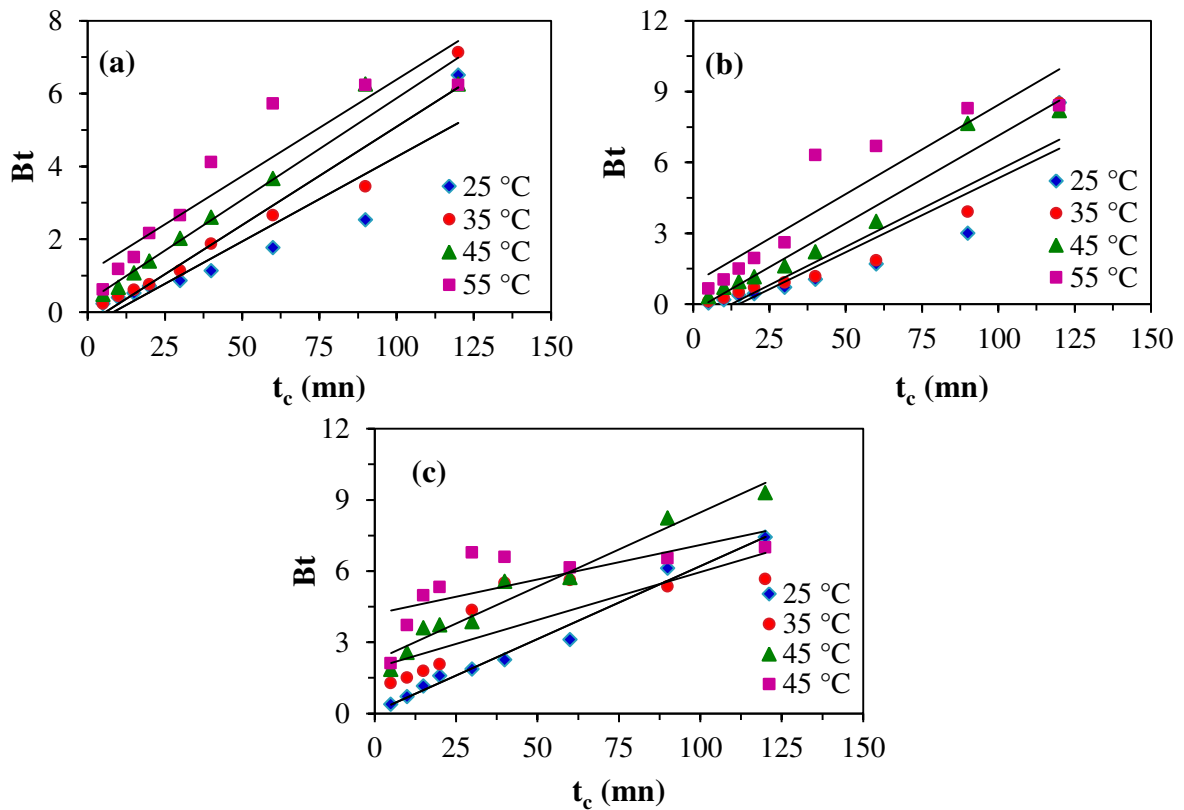


Figure VI-16 : Graphes du modèle de Boyd (a): GFB, (b): EG, (c): FE

La diffusion externe est généralement l'étape limitante observée pour les systèmes qui ont une faible agitation, une concentration diluée en adsorbat, des adsorbants de faible granulométrie et une forte affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant [Albadarin et al., 2011] et la diffusion intraparticulaire est déterminante dans le cas contraire [Sarkar et al., 2003]. Choy et al. (2004) ont étudié l'élimination du cuivre, cadmium et zinc par des os calcinés dont de la granulométrie des particules est comprise entre 250 et 1000 μm . Les auteurs ont montré que pour des tailles de particules comprises dans l'intervalle 500 et 710 μm , la diffusion intraparticulaire est le mécanisme qui domine le processus d'adsorption. Cependant, pour des tailles de particules inférieures (250-355 et 355-500 μm), les droites $q_t = f(t)$ dévient fortement par rapport à l'origine attribuées à une certaine contribution de la diffusion externe au début du processus de sorption. Dans notre étude, la prédominance de la diffusion externe peut être due à la faible concentration de chrome hexavalent (50 mg/L) et à la faible granulométrie des particules des trois adsorbants (diamètre moyen est compris entre 160 et 240 μm).

Le terme B, défini comme la constante du temps, a été utilisé pour calculer les coefficients de diffusion D_i [Sarkar et al., 2003]:

$$B = \frac{\pi^2 \times D_i}{r_0^2} \quad (\text{VI. 7})$$

où r_0 est le rayon moyen des particules de l'adsorbant (en cm).

Les valeurs des coefficients de diffusion D_i à différentes températures pour l'adsorption des ions Cr (VI) par la poudre des trois adsorbants sont présentées dans le Tableau VI-4. Les valeurs obtenues sont comprises dans l'intervalle 10^{-6} et 10^{-8} cm^2/s , confirmant que le mécanisme d'adsorption des ions Cr(VI) par les biosorbants étudiés est contrôlé principalement par la diffusion externe [Michelsen et al., 1975 ; Doke et Khan, 2017].

Tableau VI-4 : Valeurs des coefficients de diffusion pour les trois adsorbants

T (K)	$D_i (\text{cm}^2/\text{s}) \cdot 10^8$		
	GFB	EG	FE
298	0.529	1.868	1.363
308	0.609	1.928	0.894
318	0.634	2.229	1.386
328	0.598	2.259	0.648

VI.4 MODELISATION DES ISOTHERMES

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont fondamentales dans la description du comportement interactif entre l'adsorbant et le biosorbant et sont également importantes dans la conception des systèmes d'adsorption. Elles sont souvent utilisées pour déterminer la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs modèles qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. Dans cette étude, les modèles testés sont : Langmuir, Freundlich et Temkin. Les formes linéaires de ces modèles sont données, respectivement, par les équations (VI.8), (VI.9) et (VI.10).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times b} + \frac{1}{q_{\max}} \times C_e \quad (\text{VI. 8})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{VI. 9})$$

$$q_e = \frac{R_g T}{b_T} \ln K_T + \frac{R_g T}{b_T} \ln C_e \quad (\text{VI. 10})$$

Les constantes de chaque modèle sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe linéaire:

- $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ pour le modèle de Langmuir (Figure VI-17),
- $\ln q_e = f(\ln C_e)$ pour le modèle de Freundlich (Figure VI-18),
- $q_e = f(\ln C_e)$ pour le modèle de Temkin (Figure VI-19).

Les paramètres caractéristiques de chaque modèle ainsi que les coefficients de détermination (R^2) sont regroupés dans le Tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Paramètres des isothermes d'adsorption et coefficients de détermination

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$1/n_F$	K_F (L/mg)	R^2	b_T (kJ/mol)	K_T (L/mg)	R^2
GFB	19.61	0.0841	0.988	0.247	5.24	0.999	0.973	5.59	0.965
EG	166.67	0.0492	0.921	0.266	35.16	0.953	0.127	4.35	0.798
FE	66.67	0.1056	0.979	0.262	17.58	0.985	0.277	11.83	0.924

Les valeurs des coefficients de détermination obtenues montrent que l'adsorption du chrome hexavalent sur la poudre des graines de figues des barbarie, la poudre des écorces de grenades et la poudre des feuilles d'eucalyptus obéit au modèle de Freundlich, impliquant une

adsorption en multicouche [Cobas et al., 2014 ; Mishra et al., 2014 ; Sreenivas et al., 2014 ; Zhang et al., 2015].

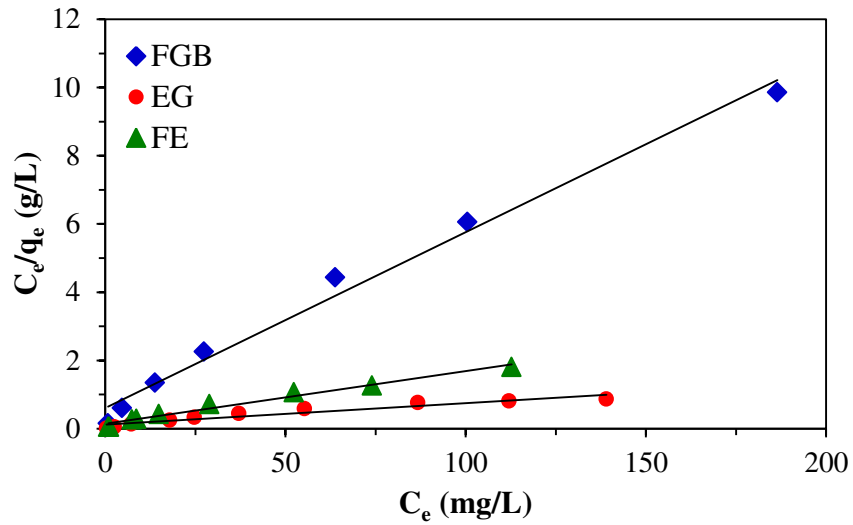


Figure VI-17: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Langmuir

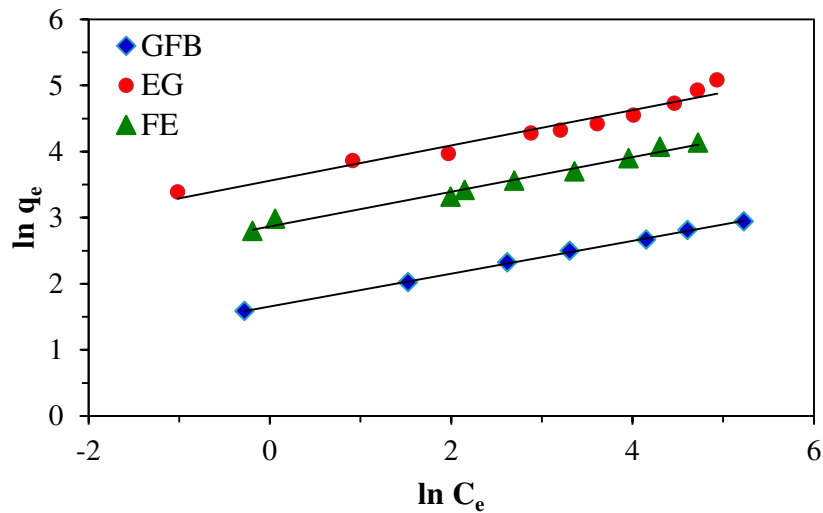


Figure VI-18: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Freundlich

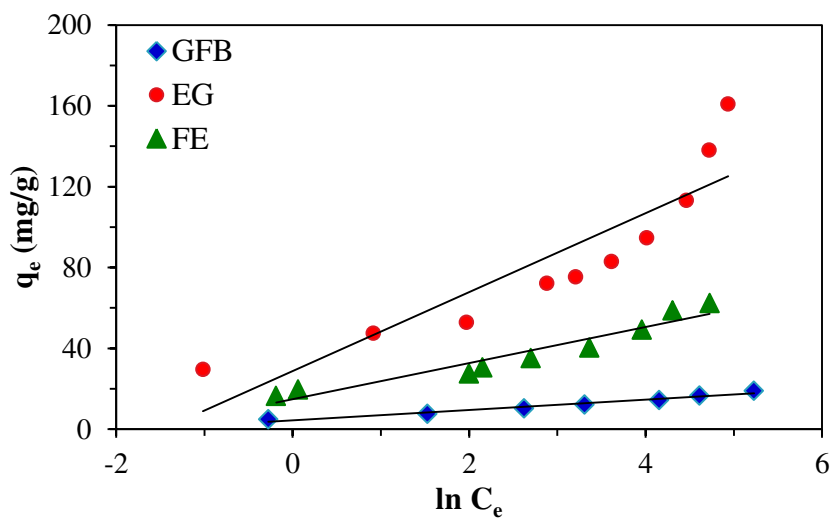


Figure VI-19: Isothermes d'adsorption du chrome (VI) selon le modèle de Temkin

Dans le Tableau VI-5 sont consignées les capacités d'adsorption (q_{max}) déterminées à partir de l'équation de Langmuir. La poudre des EG présente la capacité d'adsorption la plus élevée (166.67 mg/g) suivie de celles des FE (66.67 mg/g) et des GFB (19.61 mg/g). Sa valeur est environ 2.5 fois plus grande que celle des FE et 8.5 fois plus grande que celle de la poudre des GFB. Notons que ces capacités sont comparables à certaines capacités d'adsorption du Cr (VI) par quelques biosorbants rapportés dans la littérature (Tableau VI-6).

Les valeurs du facteur de séparation sans dimension R_L en fonction de la concentration initiale pour les trois adsorbants sont présentées par la Figure VI-20. La figure montre que les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, révélant que le processus d'adsorption est très favorable [Mckay et al., 1982 ; Lv et al., 2016]. L'adsorption devient plus favorable à mesure que la concentration initiale du Cr(VI) augmente.

La valeur du paramètre $1/n_F$ de l'équation de Freundlich donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Les valeurs de $1/n$ présentées dans le Tableau VI-5 sont comprises entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption du chrome hexavalent sur les trois adsorbants est favorable [Wen et al., 2011]. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption du Cr (VI) par la plante « *Eichhornia crassipes* » [Mohanty et al., 2006], la fougère aquatique « *Azolla Filiculoidus* » [Babu et al., 2014] et les algues marines brunes « *Sargassum myriocystum* » [Jayakumar et al., 2015].

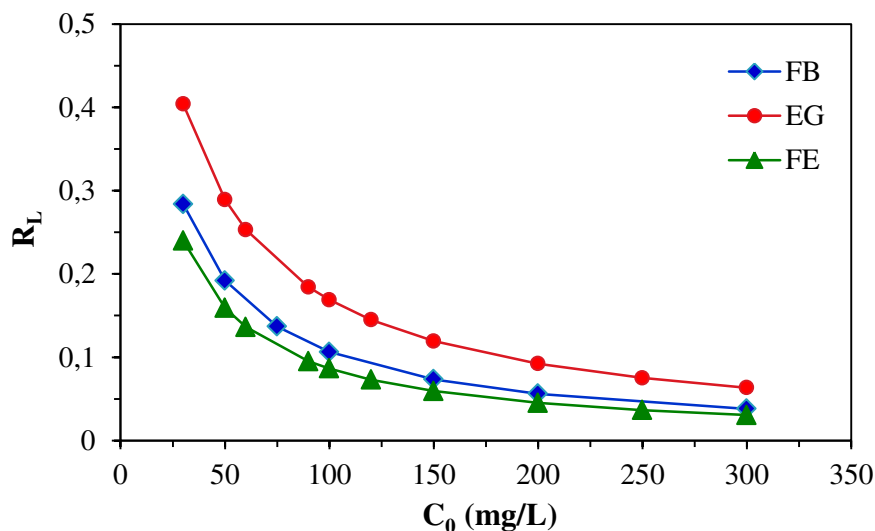


Figure VI-20: Facteur de séparation R_L pour l'adsorption de Cr(VI) par GFB, EG et FE à 25°C.

Tableau VI-6: Comparaison des capacités de sorption du chrome hexavalent sur les adsorbants utilisés dans cette étude avec celles de la littérature

Biosorbants	pH	T (°C)	C ₀ (mg/g)	q _{max} (mg/g)	Références
Cladodes de figues de barbarie	2.0	20	10-50	18.5	Fernández-López et al., (2014).
Racines de sorgho	2.0	20	5-50	18.39	Choudhary et al., (2015)
Déchets agricoles (broad bean shoots)	1.0	25	20-140	19.42	Fawzy et al., (2016)
Grains de <i>Ocimum americanum</i>	1.5	-	25-600	32	Lakshmanraj et al., (2009)
Déchets agricoles (chufa corm peels)	1.0	25	10-100	35.41	Lin et al., (2013)
Coques de céréales	3.0	-	25-250	163	Šillerová et al., (2013)
Coque de noyer	1.0	30	240-480	98.13	Wang et al., 2009
Noix de <i>Macadamia</i>	2.0	-	25-300	45.23	Pakade et al., (2017)
Pelures de banane	2.0	20	0.1-100	131.56	Memon et al., 2009
Déchets de thé	2.0	60	50-400	54.65	Malkoc et Nuhoglu, 2007
Sciure de mangue	2.0	28	10-150	37.73	Vinodhini et Das, 2010
Biomasse de " <i>Bacillus licheniformis</i> "	2.5	50	20-300	63.35	Zhou et al., 2007
Coque de pistache	2.0	25	50-200	116.3	Moussavi et Barikbin, 2010
Graines de <i>Caryota urens</i>	2.0	30	50-250	52.63	Suganya et al., 2016
Herbe de " <i>Parthenium hysterophorus</i> "	1.0	20	10-50	24.5	Venugopal et Mohanty, 2011
Algues vertes (<i>Chlorella vulgaris</i>)	1.5	25	25-250	163.93	Gokhale et al., 2008
Feuilles de " <i>Ruellia Patula Jacq</i> "	1.0	30	50-250	37.03	Saranya et al., 2017
Déchets de carottes	1.0	30	25-800	88.27	Bhatti et al., 2010
Enveloppes de maïs	2.0	25	50-300	28.49	Idowu et al., 2012
Aiguilles de pin	3.0	25	50-400	40.00	Hadjmohammadi et al., 2011
Macroalgues brunes (<i>Sargassum glaucescens</i>)	1.0	27	5-100	47.62	Koutahzadeh et al., 2013
Écorces d'eucalyptus	2.0	32	50-50	45.00	Sarin et Pant, 2006
Poudre des GFB	1.0	25	30-300	19.61	Cette étude
Écorces de grenades	1.0	25	30-300	166.67	Cette étude
Feuilles d'eucalyptus	1.0	25	30-300	66.67	Cette étude

VI.5 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

Les paramètres thermodynamiques tels que la variation d'énergie libre standard ΔG° (kJ/mol), la variation d'enthalpie standard ΔH° (kJ/mol) et la variation d'entropie standard ΔS° (J/mol.K) sont des facteurs importants qui déterminent la faisabilité et la spontanéité d'un processus d'adsorption.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminées à partir de la pente et de l'intersection du graphe linéaire $\ln K_C$ en fonction de $1/T$ (Figure VI-21) (équation (II.15)) (Cf II.5). Les valeurs de ΔG° sont déduites ensuite en utilisant l'équation (II.14) (Cf II.5). Les valeurs de K_C , ΔG° , ΔH° et ΔS° sont regroupés dans le Tableau VI-7.

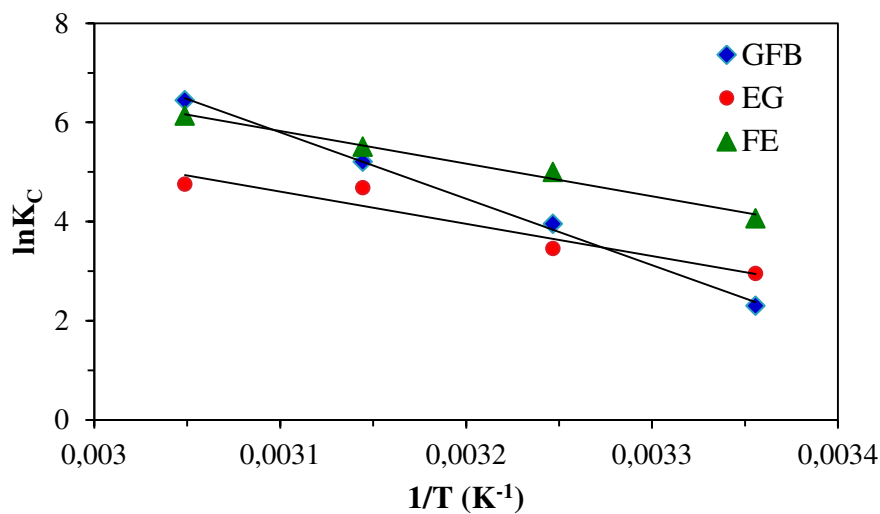


Figure VI-21: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du chrome (VI) par la poudre des 3 adsorbants

Les valeurs positives de ΔH° indiquent que le processus d'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants est de nature endothermique [Rao et Rehman, 2010 ; Kumar et Phanikumar, 2013 ; Jayakumar et al., 2015]. Ce résultat confirme ceux trouvés précédemment qui montraient une augmentation du rendement d'adsorption avec l'élévation de la température de la solution. Aussi, les valeurs relativement élevées de ΔH° indiquent que l'adsorption des ions du chrome hexavalent sur les biosorbants est de type chimique [Alkan et al., 2004].

D'autre part, les valeurs positives de (ΔS°) indiquent la bonne affinité des biosorbants vis-à-vis des ions de Cr(VI). Elles montrent aussi que le désordre est élevé au niveau de l'interface adsorbant/adsorbat lors de la fixation des ions Cr (VI) sur les sites actifs [Ucun et al., 2008 ; Jayakumar et al., 2014 ; Rangabhashiyam et al., 2016].

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption du Cr(VI) sur les différents biosorbants dans le domaine des températures étudiées [Gupta et al., 2010 ; Suksabye et Thiravetyan, 2012 ; Sathish et al., 2015]. Par ailleurs, ΔG^0 diminue avec l'augmentation de la température de la solution indiquant que l'adsorption du Cr (VI) est plus favorable à des températures élevées.

Tableau VI-7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du chrome hexavalent sur GFB, EG et FE

Adsorbant	T (K)	K_c	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol. K)	E_a (kJ/mol)
Graines de figues de barbarie	298	9.96	-5.69	111.36	393.42	40.68
	308	52.10	-10.12			
	318	182.46	-13.76			
	328	628.00	-17.57			
Ecorces de grenades	298	19.15	-7.31	54.13	206.10	48.36
	308	31.77	-8.85			
	318	108.08	-12.38			
	328	116.18	-12.97			
Feuilles d'eucalyptus	298	58.15	-10.25	54.81	218.32	91.51
	308	148.02	-12.43			
	318	246.34	-14.62			
	328	462.26	-16.80			

La forme linéaire de l'équation d'Arrhenius est donnée par la relation :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R_g} \times \frac{1}{T} \quad (\text{VI. 11})$$

La valeur de l'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de la droite de régression $\ln k_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donnée par la Figure VI-22 pour les trois adsorbants étudiés. Les valeurs obtenues consignées dans le Tableau VI-7 sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Uzun et al. (2008), Wang et al., 2009 et Yang et al. (2015) pour l'adsorption du chrome hexavalent, respectivement, par les cônes de *Pinus sylvestris* Linn, la plante herbacée « Alligator weed » et le charbon actif préparé à partir des graines de Longane. Ces valeurs sont dans tous les cas supérieures à 40 kJ/mol, confirmant ainsi la nature chimique du processus d'adsorption du Cr(VI) sur les adsorbants étudiés [Baek et al., 2010 ; Cantu et al., 2014].

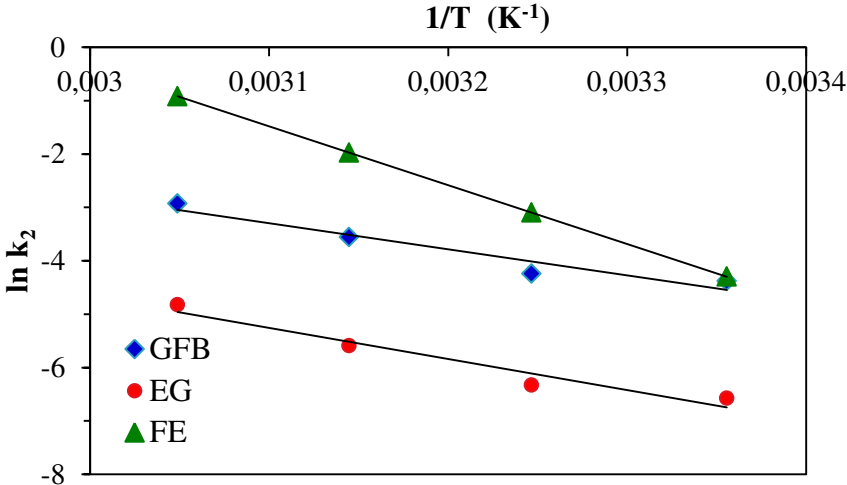


Figure VI-22: Détermination de l'énergie d'activation pour les 3 adsorbants

VII.1 INTRODUCTION

Le processus d'adsorption peut être influencé par plusieurs variables comme le pH initial de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le temps de contact, la température, la vitesse d'agitation et les paramètres liés à l'état de l'adsorbat et de l'adsorbant. Par conséquent, pour atteindre une élimination maximale des contaminants, il est important d'entreprendre une conception expérimentale et optimiser les conditions du procédé.

Dans cette partie, il s'agit d'appliquer l'approche statistique de Taguchi pour optimiser les paramètres du processus d'adsorption du Cr(VI) par la poudre des graines de figues de barbarie, la poudre des écorces de grenades et la poudre des feuilles d'eucalyptus.

Dans la méthode de Taguchi, le mot optimisation implique la détermination des meilleurs niveaux de facteurs contrôlables. À leur tour, les meilleurs niveaux de facteurs contrôlables sont ceux qui maximisent les rapports Signal-bruit (S/B) [Savari et al., 2015].

VII.2 ANALYSE GLOBALE DES RESULTATS

Les paramètres contrôlables en valeurs codées, les résultats expérimentaux du rendement d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des trois adsorbants et les valeurs calculées du rapport (S/B) sont présentés dans les Tableaux VII-1, VII-2 et VII-3. Chaque expérience est répétée trois fois et dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus montrent de grandes variations du rendement moyen (R_m) d'adsorption, dans les conditions expérimentales examinées. Le rendement varie de 15.44 à 87.69% pour l'adsorption avec la poudre des GFB, de 7.41 à 93.36% avec la poudre des EG et de 5.85 à 77.92% avec la poudre des FE. Les variations du rapport (S/B) correspondantes sont respectivement de 23.76 à 38.86, de 17.31 à 39.4 et 15.32 à 37.83.

Pour les 3 cas d'adsorption étudiés, la valeur maximale du rendement (ou du rapport S/B) est obtenue avec le niveau « bas » du pH initial de la solution et le niveau « haut » de chacun des autres paramètres.

Tableau VII-1: Résultats expérimentaux et valeurs des rapports S/B pour l'adsorption du Cr(VI) par les GFB

Essai	Facteurs contrôlables en valeurs codées					Rendement (%)				S/B
	pH ₀	D	C ₀	T	t	R ₁	R ₂	R ₃	R _m	
1	1	1	1	1	1	41.38	44.63	42.44	42.81	32.62
2	1	2	2	2	2	64.23	66.11	65.05	65.13	36.27
3	1	3	3	3	3	87.29	87.67	88.10	87.69	38.86
4	2	1	1	2	2	41.23	39.02	42.73	41.00	32.24
5	2	2	2	3	3	59.70	59.47	58.75	59.31	35.46
6	2	3	3	1	1	57.12	55.42	55.64	56.06	34.97
7	3	1	2	1	3	15.47	19.94	16.66	17.36	24.65
8	3	2	3	2	1	14.93	15.95	15.44	15.44	23.76
9	3	3	1	3	2	24.59	26.44	23.48	24.84	27.87
10	1	1	3	3	2	53.32	49.25	51.67	51.41	34.21
11	1	2	1	1	3	80.21	80.03	80.43	80.22	38.09
12	1	3	2	2	1	65.11	65.78	65.22	65.37	36.31
13	2	1	2	3	1	33.49	34.01	33.37	33.62	30.53
14	2	2	3	1	2	49.85	51.84	50.57	50.75	34.11
15	2	3	1	2	3	78.82	78.88	78.66	78.79	37.93
16	3	1	3	2	3	20.54	21.41	20.41	20.78	26.35
17	3	2	1	3	1	21.24	20.92	22.04	21.40	26.60
18	3	3	2	1	2	21.65	23.47	22.01	22.38	26.98

Tableau VII-2: Résultats expérimentaux et valeurs des rapports S/B pour l'adsorption du Cr(VI) par les EG

Essai	Facteurs contrôlables en valeurs codées					Rendement (%)				S/B
	pH ₀	C ₀	D	t	T	R ₁	R ₂	R ₃	R _{moy}	
1	1	1	1	1	1	19.74	22.30	20.40	20.79	26.33
2	1	2	2	2	2	50.53	51.13	51.37	51.01	34.15
3	1	3	3	4	3	74.73	73.99	73.47	74.06	37.39
4	1	4	4	4	4	93.26	93.30	93.53	93.36	39.40
5	2	1	2	3	4	61.01	60.17	62.32	61.17	35.73
6	2	2	1	4	3	34.94	37.88	38.01	36.94	31.33
7	2	3	4	1	2	32.10	31.56	31.60	31.75	30.03
8	2	4	3	2	1	27.00	27.06	26.14	26.73	28.54
9	3	1	3	4	2	16.53	16.65	16.82	16.67	24.44
10	3	2	4	3	1	11.15	10.92	11.55	11.21	20.98
11	3	3	1	2	4	13.90	16.31	14.20	14.80	23.34
12	3	4	2	1	3	16.11	16.51	16.00	16.22	24.20
13	4	1	4	2	3	14.77	15.00	16.80	15.52	23.77
14	4	2	3	1	4	15.53	15.50	14.60	15.19	23.62
15	4	3	2	4	1	9.64	8.27	9.10	9.01	19.04
16	4	4	1	3	2	6.59	8.03	7.61	7.41	17.31

Tableau VII-3 : Résultats expérimentaux et valeurs du rapport S/B pour l'adsorption du Cr(VI) par les FE

Essai	Facteurs contrôlables en valeurs codées				Rendement (%)				S/B
	pH ₀	D	C ₀	t	R ₁	R ₂	R ₃	R _{moy}	
1	1	1	1	1	14.53	13.75	14.15	14.14	23.00
2	1	2	2	2	57.30	58.09	57.52	64.79	35.21
3	1	3	3	3	77.87	78.66	77.22	77.92	37.83
4	2	1	2	3	21.37	21.89	21.36	21.54	26.66
5	2	2	3	1	14.29	14.35	13.93	14.19	23.04
6	2	3	1	2	55.99	54.44	54.86	55.10	34.82
7	3	1	3	2	5.56	6.04	5.94	5.85	15.32
8	3	2	1	3	16.89	16.71	16.78	16.79	24.50
9	3	3	2	1	9.46	9.06	10.63	9.72	19.69

VII.3 DETERMINATION DES COMBINAISONS OPTIMALES DES PARAMETRES

Dans le cadre de ce travail, il s'agit d'optimiser, pour chaque biosorbant étudié, la caractéristique de qualité, à savoir, le rendement d'adsorption (ou le rapport S/B calculé) du Cr(VI) en solution aqueuse dans certaines conditions. Ainsi, la combinaison optimale recherchée est composée de tous les paramètres du plan étudié, et le niveau de chaque paramètre et celui pour lequel la valeur moyenne des rapports (S/B) est la plus élevée. Pour un niveau donné, la valeur moyenne des rapports S/B , $(S/B)_m$, est calculée suivant la relation :

$$(S/B)_m = \frac{\sum_{i=1}^k (S/B)_i}{k} \quad (\text{VII. 1})$$

où k est le nombre de valeurs du rapport (S/B) du niveau du paramètre. Ce nombre est égal à 6 pour la table L₁₈, 4 pour la table L₁₆ et 3 pour la table L₉.

Les Tableaux VII-4, VII-5 et VII-6 regroupent les valeurs de $(S/B)_m$ pour chaque niveau de chaque paramètre contrôlable étudié pour l'adsorption du chrome hexavalent, respectivement, par la poudre des GFB, des EG et des FE. Pour les 3 adsorbants étudiés, les conditions optimales des niveaux des paramètres sont obtenues avec le niveau « bas » du pH initial de la solution et de la concentration initiale du métal, et avec le niveau « haut » de chacun des autres paramètres. Ainsi, la combinaison optimale des niveaux des paramètres pour une élimination maximale du Cr (VI) en solution aqueuse est : pH₀₁D₃C₀₁T_{3t3} pour l'adsorption avec les GFB, pH₀₁D₄C_{01t4}T₄ pour l'adsorption avec les EG et pH₀₁D₃C_{01t3} pour l'adsorption avec les FE. Les conditions expérimentales optimales pour une maximisation du rendement sont données dans le Tableau VII-7.

VII.4 CALCULS DES EFFETS DES PARAMETRES

L'effet d'un paramètre est défini comme la valeur absolue de la différence entre la moyenne des rapports (S/B) de deux niveaux i et j du paramètre. Cela se traduit mathématiquement par la relation suivante :

$$\Delta(S/B)_m = \left| [(S/B)_m]_j - [(S/B)_m]_i \right| \quad i < j \quad (\text{VII.2})$$

Pour un paramètre à plusieurs modalités, l'effet du paramètre est obtenu par la variation de la valeur absolue de $(\Delta(S/B)_m)$ quand le paramètre passe du niveau « bas » au niveau « haut ». Le niveau « bas » est toujours égal à $i = 1$.

$$\Delta(S/B)_m = \left| [(S/B)_m]_j - [(S/B)_m]_1 \right| \quad (\text{VII.3})$$

Le paramètre ayant la valeur absolue de la différence la plus élevée présente l'effet le plus significatif sur la réponse. Les résultats obtenus indiquent que le pH initial de la solution a l'effet le plus important sur le processus d'adsorption du chrome (VI) pour les 3 adsorbants étudiés. Aussi, la concentration initiale du métal présente de faibles différences absolues pour les trois adsorbants étudiés. Le classement par ordre décroissant des différences absolues est $\text{pH}_0 > D > t > C_0 > T$, $\text{pH}_0 > T > D > t > C_0$ et $\text{pH}_0 > D > t > C_0$ pour l'adsorption du Cr (VI), respectivement, par les GFB, les EG et les FE.

Tableau VII-4 : Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption des ions Cr(VI) par la poudre des GFB

Paramètres	Valeurs moyennes des ratios (S/B)			Différence (S/B) _{m3} - (S/B) _{m1}
	(S/B) _{m1}	(S/B) _{m2}	(S/B) _{m3}	
pH₀	36.06	34.21	26.03	-10.03
D	30.10	32.38	33.82	3.72
C₀	32.56	31.70	32.04	-0.52
T	31.90	32.14	32.26	0.36
t	30.80	31.95	33.55	2.76

Tableau VII-5 : Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption des ions Cr(VI) par la poudre des EG

Paramètres	Valeurs moyennes des ratios (S/B)				Différence $(S/B)_{m4} - (S/B)_{m1}$
	$(S/B)_{m1}$	$(S/B)_{m2}$	$(S/B)_{m3}$	$(S/B)_{m4}$	
pH₀	34.32	31.41	23.24	20.93	-13.39
C₀	27.57	27.52	27.45	27.37	-0.20
D	24.58	28.29	28.50	28.55	3.97
t	26.04	27.45	27.85	28.55	2.51
T	23.72	26.48	29.17	30.52	6.80

Tableau VII-6 : Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption des ions Cr(VI) par la poudre des FE

Paramètres	Valeurs moyennes des ratios (S/B)			Différence $(S/B)_{m3} - (S/B)_{m1}$
	$(S/B)_{m1}$	$(S/B)_{m2}$	$(S/B)_{m3}$	
pH₀	32.02	28.17	19.84	-12.18
D	21.66	27.58	30.78	9.12
C₀	27.44	27.19	25.40	- 2.04
t	21.91	28.45	29.67	7.76

Tableau VII-7 : Conditions optimales des paramètres pour l'adsorption du chrome (VI) par la poudre des trois adsorbants

Adsorbant	Conditions optimales des paramètres				
	pH ₀	D (g/L)	C ₀ (mg/L)	T (°C)	t (mn)
GFB	1	6.0	30	55	80
EG	1	1.1	30	55	100
FE	1	3.0	50	25	70

Pour les trois adsorbants étudiés, les différences, $(S/B)_{mj} - (S/B)_{mi}$, de la dose de l'adsorbant, du temps de contact et de la température sont positives. Leur influence sur le rendement d'adsorption est par conséquent positive, c'est-à-dire, une augmentation de ces paramètres favoriserait l'élimination du Cr(VI) en solution aqueuse par les adsorbants étudiés. Ces résultats sont en accord avec ceux de Zolfaghari et al. (2011). Tandis que le pH initial de la solution et la concentration initiale en Cr (VI) présentent des différences négatives. Ces deux paramètres ont donc une influence négative sur la réponse. Une augmentation de ces paramètres entrainerait donc une diminution du rendement d'élimination du Cr(VI). Ces

observations sont similaires à celles trouvés par Zolfaghari et al. (2011) et Kundu et al. (2015).

Les effets des paramètres sur le rapport $(S/B)_m$ sont représentés par les Figures VII-1, VII-2 et VII-3.

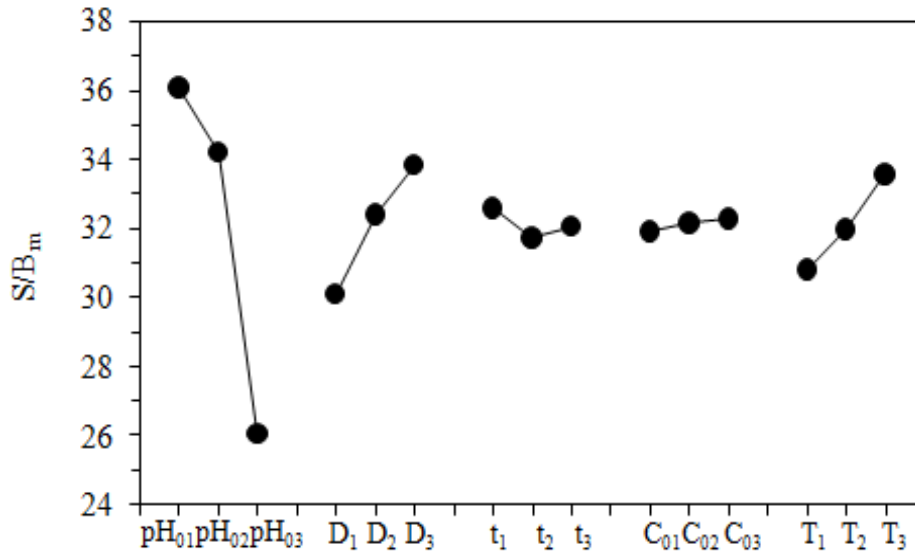


Figure VII-1 : Effet des facteurs sur le rapport $(S/B)_m$ pour l'adsorption du chrome (VI) par les GFB

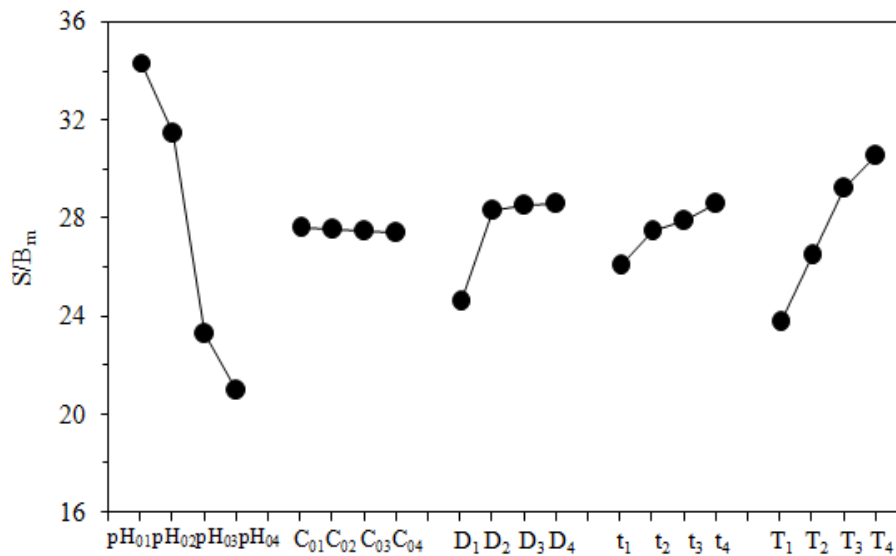


Figure VII-2 : Effet des facteurs sur le rapport $(S/B)_m$ pour l'adsorption du chrome (VI) par les EG

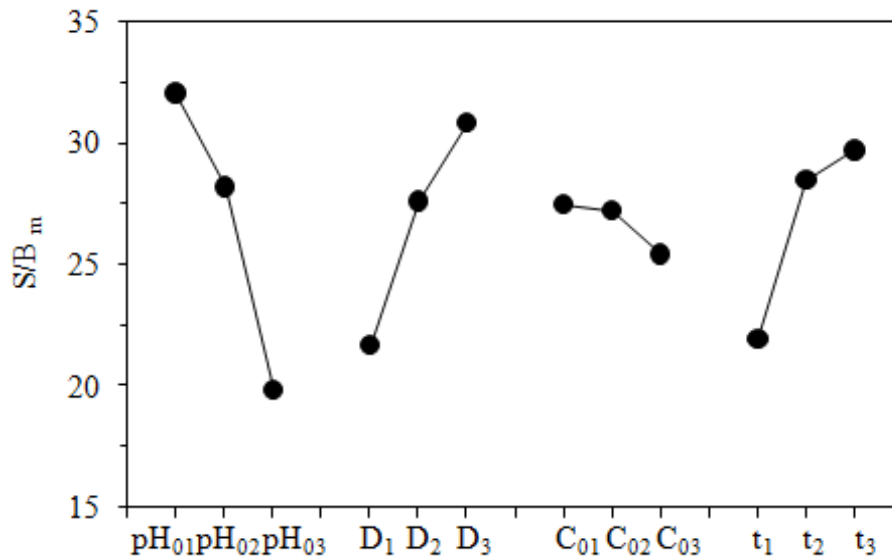


Figure VII-3 : Effet des facteurs sur le rapport $(S/B)_m$ pour l'adsorption du chrome (VI) par les FE

VII.5 ANALYSE DE VARIANCE DES RESULTATS

L'analyse de variance (ANOVA) est une méthode statistique qui permet, à l'aide du test de Fischer (F-ratio), de déterminer l'impact de chaque paramètre sur le processus [Yang et Tarn, 1998] et sa contribution par rapport à la variance totale de l'ensemble des paramètres du design.

Les analyses de variance des résultats expérimentaux de l'adsorption du chrome (VI) par les différents adsorbants sont données par les Tableaux VII-8, VII-9 et VII-10. Ces analyses ont été réalisées avec un niveau de confiance de 95%. Un paramètre est considéré comme significatif sur la réponse si la valeur de son F-ratio est supérieure à la valeur critique donnée par la table de Fisher.

Le calcul de F-ratio se fait suivant la relation donnée dans le Tableau III-2 (*Cf III.3*). Cependant si le degré de liberté de l'erreur est nul, le calcul de F-ratio n'est pas possible. Pour estimer la variance de l'erreur, dans ce cas, la somme des carrés de l'erreur est remplacée par le groupement (pooling, en anglais) de la (ou des) somme(s) des carrés la (ou les) plus faible(s) du (ou des) paramètres [phadke, 1989]. Ce cas est spécifique aux tables orthogonales dont le degré de liberté est égal à la somme des degrés de liberté des paramètres du design.

Selon les résultats obtenus, le pH initial de la solution, avec des valeurs de F-ratio (258.72 pour l'adsorption avec GFB, 5166.27 pour l'adsorption avec EG et 31.191 pour l'adsorption avec FE), très largement supérieurs aux valeurs critiques données par la table de Fisher (4.74 pour les GFB et 9.28 pour les EG et 19 pour les FE) est considéré comme le paramètre le plus

influent sur le rendement d'adsorption du chrome (VI) en solution aqueuse. Ce paramètre est aussi celui qui présente des pourcentages de contribution les plus importants en particulier pour l'adsorption avec les GFB (82.48%) et EG (74.59%). Ces résultats indiquent clairement que l'adsorption du chrome (VI) sur les biosorbants étudiés est considérablement influencée par le pH initial de la solution contrairement aux autres paramètres sélectionnés, car il détermine les espèces ioniques présentes en solution et la charge de surface de l'adsorbant [Srividya et Mohanty, 2009 ; Mahajan et Sud, 2012]. Ces résultats sont en accord avec ceux des études antérieures portant sur l'élimination des métaux lourds en phase aqueuse par différents biosorbants [Ramavandi et al., 2014 ; Yen et Li, 2015].

Par ailleurs, dans les conditions expérimentales examinées, la concentration initiale en métal ne semble pas affecter le processus d'adsorption du Cr(VI) par les biosorbants étudiés. Pour l'adsorption avec les GFB, la valeur du F-ratio (1.69) est très inférieure à la valeur donnée par la table de Fisher (4.74). Dans les cas de l'adsorption avec les EG et les FE, la somme des carrés de la concentration initiale est la plus faible. Pour déterminer les paramètres influents du procédé, l'erreur est remplacée, dans ce cas, par la somme des carrés de ce paramètre.

Pour les autres paramètres, l'influence ou la contribution du paramètre sur le processus d'adsorption est tributaire de la nature de l'adsorbant utilisé et des conditions expérimentales. Ainsi, après le pH initial, la dose de l'adsorbant est le paramètre le plus influent pour l'adsorption du Cr(VI) avec les GFB et les FE. La température, qui ne semble pas avoir d'impact sur l'élimination du Cr(VI) par les GFB (0.1%), affecte de manière significative l'adsorption de ce métal par les EG (16.51%). Enfin, l'influence du temps de contact sur l'adsorption du métal est significative uniquement pour l'élimination du métal avec les graines de figues de barbarie et les écorces de grenades. Il est significatif pour un risque de 10% dans l'adsorption avec les FE étant donné que la valeur calculée du F-ratio (14.006) est supérieure à la valeur critique donnée par la table de Fisher (9.00). Le classement des paramètres par ordre décroissant de leur pourcentage de contribution sur le processus d'adsorption est pour les:

- Graines de figues de barbarie : $pH_0 > D > t > C_0 > T$
- Ecorces de grenades : $pH_0 > T > D > t$
- Feuilles d'eucalyptus : $pH_0 > D > t$

Tableau VII-8: Analyse de la variance pour l'élimination du chrome (VI) par les GFB

Source	ddl	SC	Va	F-ratio	(%) de contribution
pH ₀	2	341.347	170.674	258.72*	82.48
D	2	42.262	21.131	32.03*	10.21
C ₀	2	2.232	1.116	1.69	0.54
T	2	0.393	0.196	0.30	0.10
t	2	22.999	11.500	17.43*	5.56
Erreur	7	4.618	0.660		1.11
total	17	413.851			100

F(0.05,2,7) = 4.74 ; * Significatif à 95%

Tableau VII-9: Analyse de la variance pour l'élimination du chrome (VI) par les EG

Source	ddl	SC	Va	F-ratio	SC _p '	% Contribution
pH ₀	3	492.0409	164.014	5166.27*	491.9457	74.59
C ₀	3	0.0952	0.0318		0	
D	3	44.9879	14.996	472.36*	44.8927	6.81
t	3	13.3920	4.464	140.61*	13.2968	2.02
T	3	109.0073	36.335	1144.54*	108.9120	16.51
Erreur	0					
Pooled Erreur	3	0.0952	0.0318			0.07
Total	15	659.5234				100

F(0.05,3,3)=9.28 ; *Significatif à 95%

Tableau VII-10 : Analyse de la variance pour l'élimination du chrome (VI) par les FE

Source	ddl	SC	Va	F-ratio	SC _p '	% Contribution
pH ₀	2	232.510	116.250	31.191*	225.1056	47.60
D	2	128.406	64.203	17.226*	120.952	25.58
C ₀	2	7.454	3.727			
t	2	104.399	52.199	14.006**	96.945	20.51
Erreur	0					
Pooled Erreur	2	7.454	3.727			6.31
Total	8	472.768				100

F(0.05,2,2) = 19.00 ; * Significatif à 95% , F(0.1,2,2)= 9.00 ; ** Significatif à 90%

VII.6 EQUATION DE PREDICTION-EXPERIENCES DE CONFIRMATION

Les expressions de prédiction du ratio S/B sont données par les relations suivantes [phadke, 1989]:

- Pour les GFB

$$(S/B)_{opt} = \overline{(S/B)}_{pH_{11}} + \overline{(S/B)}_{m_3} + \overline{(S/B)}_{C_{01}} + \overline{(S/B)}_{T_3} + \overline{(S/B)}_{t_3} - 4\overline{(S/B)}_m \quad (VII.4)$$

- Pour les EG

$$(S/B)_{opt} = \overline{(S/B)}_{pH_{il}} + \overline{(S/B)}_{m_3} + \overline{(S/B)}_{T_3} + \overline{(S/B)}_{t_3} - 3\overline{(S/B)}_m \quad (VII.5)$$

- Pour les FE

$$(S/B)_{opt} = \overline{(S/B)}_{pH_{il}} + \overline{(S/B)}_{m_3} + \overline{(S/B)}_{t_3} - 2\overline{(S/B)}_m \quad (VII.6)$$

Pour chaque adsorbant, cinq expériences de confirmation ont été effectuées en utilisant la combinaison optimale des paramètres du processus. Les valeurs prédites et expérimentales du rapport S/B et du rendement d'élimination pour les trois adsorbants sont consignés dans le Tableau VII-11. Les résultats montrent qu'il y a un bon accord entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs déterminées expérimentalement.

Tableau VII-11: Résultats des expériences de confirmation pour l'élimination du Cr (VI) par les trois adsorbants

Combinaison Optimale des paramètres						
	GFB		EG		FE	
	Prédiction	Expérimental	Prédiction	Expérimental	Prédiction	Expérimental
Niveaux	pH ₀₁ D ₃ C ₀₁ T ₃ t ₃	pH ₀₁ D ₃ C ₀₁ T ₃ t ₃	pH ₀₁ D ₄ t ₄ T ₄	pH ₀₁ C ₀₁ D ₄ t ₄ T ₄	pH ₀₁ D ₃ t ₃	pH ₀₁ D ₃ C ₀₁ t ₃
R (%)	98.24	98.68	94.85	99.65	90.27	96.51
S/B	39.85	39.88	39.54	39.97	39.11	39.69

VII.7 MODELES DE REGRESSION LINEAIRE ET EXPONENTIELLE

Les résultats expérimentaux de l'élimination du Cr(VI) par les adsorbants étudiés ont été corrélés par les modèles de régression linéaire et exponentielle.

L'équation du modèle de régression linéaire est donnée par:

$$R(\%) = \alpha_0 + \alpha_1x_1 + \alpha_2x_2 + \alpha_3x_3 + \dots + \alpha_px_p \quad (VII.7)$$

et celle du modèle exponentiel :

$$R = \beta_0 \times e^{(\beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \dots + \beta_px_p)} \quad (VII.8)$$

La forme linéaire de l'équation exponentielle est donnée par l'équation:

$$\ln R = \ln\beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \dots + \beta_px_p \quad (VII.9)$$

avec α_0 et β_0 sont les constantes des modèle, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_p$ et $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_p$ sont les coefficients du modèle de régression linéaire et exponentielle, respectivement et x_1, x_2, x_3 et x_p sont les paramètres contrôlables en valeurs codées.

Les équations pour les trois adsorbants sont données par le Tableau VII-12.

Tableau VII-12 : Equations de régression linéaires et exponentielles pour les trois adsorbants

Equation du modèle de régression		R ²
GFB	Linéaire $R(\%) = 51.539 - 22.537\text{pH}_0 + 10.677\text{D} - 0.576\text{C}_0 + 0.723\text{T} + 9.119\text{t}$	0.9166
	Exponentielle $R(\%) = 61.819 \times e^{(-0.575 \text{pH}_0 + 0.213 \text{D} - 0.030 \text{C}_0 + 0.019 \text{T} + 0.160 \text{t})}$	0.8874
EG	Linéaire $R(\%) = 19.683 - 16.841 \text{pH}_0 + 5.264 \text{D} + 9.685 \text{T} + 6.556 \text{t}$	0.9125
	Exponentielle $R(\%) = 27.376 \times e^{(-0.554 \text{pH}_0 + 0.138 \text{D} + 0.092 \text{T} + 0.267 \text{t})}$	0.9342
FE	Linéaire $R(\%) = 9.632 - 19.556 \text{pH}_0 + 16.867 \text{D} + 13.033 \text{t}$	0.9245
	Exponentielle $R(\%) = 12.558 \times e^{(-0.700 \text{pH}_0 + 0.526 \text{D} + 0.445 \text{t})}$	0.9253

D'après les valeurs des coefficients de détermination R², le modèle de régression linéaire s'est révélé être le plus adéquat pour prédire l'efficacité d'adsorption du Cr(VI) par les GFB. Dans le cas des EG et des FE, c'est le modèle exponentiel qui prédit mieux le rendement d'adsorption.

- Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 249-262.
- Agarwal, G. S., Bhuptawat, H. K., & Chaudhari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource technology*, 97(7), 949-956.
- Albadarin, A. B., Ala'a, H., Al-Laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3), 20-30.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Celikcapa, S., & Doğan, M. (2004). Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116(1-2), 135-145.
- ALothman, Z. A., Naushad, M., & Ali, R. (2013). Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr (VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 3351-3365.
- Babu, D. J., Sumalatha, B., Venkateswarulu, T. C., Das, K. M., & Kodali, V. P. (2014). Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Biosorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions using *Azolla Filiculoidus*. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 8(4), 3107-3116.
- Baek, M. H., Ijagbemi, C. O., Se-Jin, O., & Kim, D. S. (2010). Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 820-828.
- Bankar, A. V., Kumar, A. R., & Zinjarde, S. S. (2009). Removal of chromium (VI) ions from aqueous solution by adsorption onto two marine isolates of *Yarrowia lipolytica*. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 487-494.
- Bansal, M., Garg, U., Singh, D., & Garg, V. K. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of hazardous materials*, 162(1), 312-320.
- Barka, N., Abdennouri, M., El Makhfouk, M., & Qourzal, S. (2013). Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 144-149.
- Bhatti, H. N., Nasir, A. W., & Hanif, M. A. (2010). Efficacy of *Daucus carota* L. waste biomass for the removal of chromium from aqueous solutions. *Desalination*, 253(1-3), 78-87.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A. (2010). Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 615-622.
- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., & Aït-Amar, H. (2009). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of environmental management*, 90(10), 3031-3039.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., & Myers Jr, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836-2848.
- Cantu, Y., Remes, A., Reyna, A., Martinez, D., Villarreal, J., Ramos, H., Trevino, S., Tamez, C., Martinez, A., Eubanks, T. & Parsons, J. G. (2014). Thermodynamics, kinetics, and activation energy studies of the sorption of chromium (III) and chromium (VI) to a Mn₃O₄ nanomaterial. *Chemical Engineering Journal*, 254, 374-383.
- Chen, S., Yue, Q., Gao, B., & Xu, X. (2010). Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1), 256-264.

- Choudhary, S., Goyal, V., & Singh, S. (2015). Removal of copper (II) and chromium (VI) from aqueous solution using sorghum roots (*S. bicolor*): a kinetic and thermodynamic study. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(4), 1039-1051.
- Choy, K. K., Ko, D. C., Cheung, C. W., Porter, J. F., & McKay, G. (2004). Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 284-295.
- Cobas, M., Sanromán, M. A., & Pazos, M. (2014). Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*. *Bioresource technology*, 160, 166-174.
- Cui, H., Fu, M., Yu, S., & Wang, M. K. (2011). Reduction and removal of Cr (VI) from aqueous solutions using modified byproducts of beer production. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1625-1631.
- Das, D., Basak, G., Lakshmi, V., & Das, N. (2012). Kinetics and equilibrium studies on removal of zinc (II) by untreated and anionic surfactant treated dead biomass of yeast: Batch and column mode. *Biochemical engineering journal*, 64, 30-47.
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., & Karabacakoglu, B. (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 188-196.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., & Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water Sa*, 30(4), 533-539.
- Doke, K. M., & Khan, E. M. (2017). Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S252-S260.
- El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O., & El-Sikaily, A. (2008). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 263-275.
- Ertugay, N., & Bayhan, Y. K. (2008). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 432-439.
- Fawzy, M., Nasr, M., Abdel-Gaber, A., & Fadly, S. (2016). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution using agricultural wastes, with artificial intelligence approach. *Separation Science and Technology*, 51(3), 416-426.
- Fernández-López, J. A., Angosto, J. M., & Avilés, M. D. (2014). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous medium with opuntia biomass. *The Scientific World Journal*, 2014.
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous materials*, 140(1-2), 60-68.
- Gebrehawaria, G., Hussen, A., & Rao, V. M. (2015). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using barks of *Acacia albida* and leaves of *Euclea schimperi*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(5), 1569-1580.
- Gokhale, S. V., Jyoti, K. K., & Lele, S. S. (2008). Kinetic and equilibrium modeling of chromium (VI) biosorption on fresh and spent *Spirulina platensis/Chlorella vulgaris* biomass. *Bioresource Technology*, 99(9), 3600-3608.
- Gottipati, R., & Mishra, S. (2016). Preparation of microporous activated carbon from Aegle marmelos fruit shell and its application in removal of chromium (VI) from aqueous phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 355-363.
- Gupta, A., & Balomajumder, C. (2015). Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *Journal of environmental chemical engineering*, 3(2), 785-796.

- Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 352-365.
- Gupta, V. K., Rastogi, A., & Nayak, A. (2010). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 135-141.
- Hadjmohammadi, M. R., Salary, M., & Biparva, P. (2011). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using pine needles powder as a biosorbent. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6(1).
- Hasan, S. H., Singh, K. K., Prakash, O., Talat, M., & Ho, Y. S. (2008). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using agricultural waste 'maize bran'. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 356-365.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, 76(4), 332-340.
- Hu, X. J., Wang, J. S., Liu, Y. G., Li, X., Zeng, G. M., Bao, Z. L., Zeng, X.X., Chen, A.W., & Long, F. (2011). Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 306-314.
- Idowu, A. A., Abidemi, I. M., Akinyeye, A. S., Edwin, O. A., & Kareem, S. O. (2012). Biosorption of Cr (VI) ion from aqueous solution by maize husk: isothermal, kinetics and thermodynamic study. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 34(6), 1388-1396.
- Jain, M., Garg, V. K., & Kadirvelu, K. (2009). Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr (VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 328-334.
- Jayakumar, R., Rajasimman, M., & Karthikeyan, C. (2014). Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *Halimeda gracilis*: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1261-1274.
- Jayakumar, R., Rajasimman, M., & Karthikeyan, C. (2015). Sorption and desorption of hexavalent chromium using a novel brown marine algae *Sargassum myriocystum*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(10), 2031-2046.
- Jia, C. G., Zhang, Y. P., Wang, H., Ou, G. N., Liu, Q. M., & Lin, J. M. (2014). Rapid biosorption and reduction removal of Cr (VI) from aqueous solution by dried seaweeds. *Journal of Central South University*, 21(7), 2801-2809.
- Khelaifia, F. Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., & Ziati, M. (2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 114, 76-86.
- Koutahzadeh, N., Daneshvar, E., Kousha, M., Sohrabi, M. S., & Bhatnagar, A. (2013). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by six brown macroalgae. *Desalination and Water Treatment*, 51(31-33), 6021-6030.
- Kumar, M. S., & Phanikumar, B. R. (2013). Response surface modelling of Cr⁶⁺ adsorption from aqueous solution by neem bark powder: Box-Behnken experimental approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3), 1327-1343.
- Kundu, A., SenGupta, B., Hashim, M. A., & Redzwan, G. (2015). Taguchi optimisation approach for chromium removal in a rotating packed bed contractor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57, 91-97.

- Lakshmanraj, L., Gurusamy, A., Gobinath, M. B., & Chandramohan, R. (2009). Studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 1141-1145.
- Li, Y., Du, Q., Wang, X., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z., & Xia, Y. (2010). Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 583-589.
- Lin, Q., Wang, Q., Duan, Y., Wei, X., Wu, G., Luo, Y., & Xie, Q. (2013). Removal of Cu (II), Cr (III), and Cr (VI) from aqueous solution using a novel agricultural waste adsorbent. *Separation Science and Technology*, 48(18), 2843-2851.
- López-García, M., Lodeiro, P., Herrero, R., & de Vicente, M. E. S. (2012). Cr (VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1370-1376.
- López-González, H., Serrano-Gómez, J., & Olguín, M. T. (2012). Ectodermis of paddle cactus (*Opuntia* spp.) as biosorbent of chromium (VI) from aqueous solutions. *Chemistry and Ecology*, 28(5), 457-467.
- Lv, J. L., Zheng, W., Fan, Y., Lei, Z. M., & Zhai, S. R. (2016). Multifunctional hierarchical cabbage-like nZVI-Fe₃O₄/C composites for efficient chromium (VI) removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 312-322.
- Mahajan, G., & Sud, D. (2012). Modified agricultural waste biomass with enhanced responsive properties for metal-ion remediation: a green approach. *Applied water science*, 2(4), 299-308.
- Mahmoud, M. E., & Mohamed, R. H. A. (2014). Biosorption and removal of Cr (VI)–Cr (III) from water by eco-friendly gelatin biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 715-722.
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2007). Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 291-298.
- Mckay, G. B. H. S., Blair, H. S., & Gardner, J. R. (1982). Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of applied polymer science*, 27(8), 3043-3057.
- Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 122(1-2), 161-170.
- Memon, J. R., Memon, S. Q., Bhangar, M. I., El-Turki, A., Hallam, K. R., & Allen, G. C. (2009). Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 70(2), 232-237.
- Michelsen, D. L., Gideon, J. A., Griffith, G. P., Pace, J. E., & Kutat, H. L. (1975). Removal of soluble mercury from waste water by complexing techniques. *Bull Water Resour Res Cent Va Polytech Inst State Univ*.
- Mishra, A., Tripathi, B. D., & Rai, A. K. (2014). Biosorption of Cr (VI) and Ni (II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass. *Ecological engineering*, 73, 713-723.
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., & Biswas, M. N. (2006). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. *Chemical Engineering Journal*, 117(1), 71-77.
- Moussavi, G., & Barikbin, B. (2010). Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 893-900.
- Nag, S., Mondal, A., Bar, N., & Das, S. K. (2017). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions and ANN modelling. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(23), 18817-18835.

- Nagy, B., Măicăneanu, A., Indolean, C., Mânzatu, C., Silaghi-Dumitrescu, L., & Majdik, C. (2014). Comparative study of Cd (II) biosorption on cultivated *Agaricus bisporus* and wild *Lactarius piperatus* based biocomposites. Linear and nonlinear equilibrium modelling and kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 921-929.
- Nakkeeran, E., Rangabhashiyam, S., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2016). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using *Strychnos nux-vomica* shell as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23951-23964.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. B. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 231-242.
- Ngah, W. W., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1168-1176.
- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N., & Toma, O. (2015). Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 18-28.
- Pakade, V. E., Ntuli, T. D., & Ofomaja, A. E. (2017). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Macadamia* nutshell powder. *Applied Water Science*, 7(6), 3015-3030.
- Pehlivan, E., & Kahraman, H. T. (2012). Hexavalent chromium removal by Osage Orange. *Food chemistry*, 133(4), 1478-1484.
- Phadke, M. S. (1989). Quality engineering using design of experiments. In *Quality control, robust design, and the Taguchi method* (pp. 31-50). Springer, Boston, MA.
- Pillai, S. S., Mullassery, M. D., Fernandez, N. B., Giriya, N., Geetha, P., & Koshy, M. (2013). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 92, 199-205.
- Prasanthi, M. R., Jayasravanthi, M., & Nadh, R. V. (2016). Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies on removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using agro-waste biomaterials, *casuarina equisetifolia* L. and *sorghum bicolor*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(8), 2374-2383.
- Ramavandi, B., Asgari, G., Faradmal, J., Sahebi, S., & Roshani, B. (2014). Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: taguchi L₁₆ orthogonal array optimization. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(12), 2207-2214.
- Rangabhashiyam, S., & Selvaraju, N. (2015). Efficacy of unmodified and chemically modified *Swietenia mahagoni* shells for the removal of hexavalent chromium from simulated wastewater. *Journal of Molecular liquids*, 209, 487-497.
- Rangabhashiyam, S., & Selvaraju, N. (2015). Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 47, 59-70.
- Rangabhashiyam, S., Nakkeeran, E., Anu, N., & Selvaraju, N. (2015). Biosorption potential of a novel powder, prepared from *Ficus auriculata* leaves, for sequestration of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11), 8405-8424.
- Rangabhashiyam, S., Suganya, E., Lity, A. V., & Selvaraju, N. (2016). Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha* sp. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 1275-1294.
- Rao, R. A., & Rehman, F. (2010). Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 405-412.

- Sangi, M. R., Shahmoradi, A., Zolgharnein, J., Azimi, G. H., & Ghorbandoost, M. (2008). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using *Ulmus carpinifolia* and *Fraxinus excelsior* tree leaves. *Journal of hazardous materials*, 155(3), 513-522.
- Saranya, N., Nakkeeran, E., Shrihari, S., & Selvaraju, N. (2017). Equilibrium and kinetic studies of hexavalent chromium removal using a novel biosorbent: *Ruellia patula* Jacq. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(4), 1545-1557.
- Sari, A., & Tuzen, M. (2008). Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 160(2-3), 349-355.
- Sarin, V., & Pant, K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource technology*, 97(1), 15-20.
- Sarkar, M., Acharya, P. K., & Bhattacharya, B. (2003). Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Journal of colloid and interface science*, 266(1), 28-32.
- Sathish, T., Vinithkumar, N. V., Dharani, G., & Kirubakaran, R. (2015). Efficacy of mangrove leaf powder for bioremediation of chromium (VI) from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic evaluation. *Applied Water Science*, 5(2), 153-160.
- Savari, M., Esfahani, S. H. Z., Edalati, M., & Biria, D. (2015). Optimizing conditions for production of high levels of soluble recombinant human growth hormone using Taguchi method. *Protein expression and purification*, 114, 128-135.
- Sharma, A., & Bhattacharyya, K. G. (2005). Adsorption of chromium (VI) on *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Adsorption*, 10(4), 327-338.
- Šillerová, H., Komárek, M., Chrástný, V., Novák, M., Vaněk, A., & Drábek, O. (2013). Brewers draff as a new low-cost sorbent for chromium (VI): comparison with other biosorbents. *Journal of colloid and interface science*, 396, 227-233.
- Sreenivas, K. M., Inarkar, M. B., Gokhale, S. V., & Lele, S. S. (2014). Re-utilization of ash gourd (*Benincasa hispida*) peel waste for chromium (VI) biosorption: Equilibrium and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 455-462.
- Srivastava, S., Agrawal, S. B., & Mondal, M. K. (2015). Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr (VI) using native and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark. *Ecological Engineering*, 85, 56-66.
- Srividya, K., & Mohanty, K. (2009). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 666-673.
- Suganya, E., Rangabhashiyam, S., Lity, A. V., & Selvaraju, N. (2016). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by a novel biosorbent *Caryota urens* seeds: equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23940-23950.
- Suksabye, P., & Thiravetyan, P. (2012). Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. *Journal of environmental management*, 102, 1-8.
- Ucun, H., Bayhan, Y. K., & Kaya, Y. (2008). Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) by *Pinus sylvestris* Linn. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 52-59.
- Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100.
- Venugopal, V., & Mohanty, K. (2011). Biosorptive uptake of Cr (VI) from aqueous solutions by *Parthenium hysterophorus* weed: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Chemical engineering journal*, 174(1), 151-158.

- Verma, A., Kumar, S., & Kumar, S. (2016). Biosorption of lead ions from the aqueous solution by *Sargassum filipendula*: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4587-4599.
- Vinodhini, V., & Das, N. (2010). Relevant approach to assess the performance of sawdust as adsorbent of chromium (VI) ions from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(1), 85-92.
- Wang, X. S., Li, Z. Z., & Tao, S. R. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 721-729.
- Wang, X. S., Tang, Y. P., & Tao, S. R. (2009). Kinetics, equilibrium and thermodynamic study on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using low-cost adsorbent Alligator weed. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 217-225.
- Wen, Y., Tang, Z., Chen, Y., & Gu, Y. (2011). Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent. *Chemical engineering journal*, 175, 110-116.
- Wu, Y., Mi, X., Jiang, L., Li, B., & Feng, S. (2011). Equilibrium, kinetics and thermodynamics study on biosorption of Cr (VI) by fresh biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(3), 895-901.
- Yang, J., Yu, M., & Chen, W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 21, 414-422.
- Yang, W. P., & Tarnag, Y. S. (1998). Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. *Journal of materials processing technology*, 84(13), 122-129.
- Yen, H. Y., & Li, J. Y. (2015). Process optimization for Ni (II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method. *Journal of environmental management*, 161, 344-349.
- Zhang, Y. J., Ou, J. L., Duan, Z. K., Xing, Z. J., & Wang, Y. (2015). Adsorption of Cr (VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481, 108-116.
- Zheng, S., Huang, H., Zhang, R., & Cao, L. (2014). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by fruiting bodies of the jelly fungus (*Auricularia polytricha*). *Applied microbiology and biotechnology*, 98(20), 8729-8736.
- Zhou, M., Liu, Y., Zeng, G., Li, X., Xu, W., & Fan, T. (2007). Kinetic and equilibrium studies of Cr (VI) biosorption by dead *Bacillus licheniformis* biomass. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(1), 43-48.
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A., Anbia, M., Younesi, H., Amirmahmoodi, S., & Ghafari-Nazari, A. (2011). Taguchi optimization approach for Pb (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of hazardous materials*, 192(3), 1046-1055.

CONCLUSION GENERALE

Le résidu solide issu de l'extraction de l'huile à partir des graines de figues de barbarie, les écorces de grenades et les feuilles d'eucalyptus ont été utilisés comme biosorbants pour l'élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses synthétiques.

Les poudres des trois adsorbants ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses physico-chimiques telles que le pH de charge nulle, l'indice d'iode, l'IR, le MEB, la BET et l'ATG.

Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que la rétention des ions métalliques du Cr(VI) dépend fortement du pH initial de la solution. Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH, la valeur maximale est obtenue à pH 1.0 pour les trois adsorbants étudiés. Le rendement augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, du temps de contact mais diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en métal. Une élévation de la température a un effet favorable sur le processus d'adsorption. Les résultats de l'étude cinétique indiquent que l'adsorption des ions Cr(VI) sur la poudre des trois adsorbants suit une loi cinétique d'ordre 2. Le modèle de diffusion intraparticulaire a révélé que la diffusion externe est l'étape limitante dans la cinétique d'adsorption des ions Cr(VI). La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du chrome hexavalent sur la poudre des trois adsorbants. La capacité maximale d'adsorption déterminée à pH 1.0 et à 25°C est égale à 19.61 mg/g pour les graines de figues de barbarie, 166.67 mg/g pour les écorces de grenades et 66.67 mg/g pour les feuilles d'eucalyptus. Les valeurs du coefficient R_L de l'isotherme de Langmuir et celles du paramètre $1/n_F$ de l'équation de Freundlich sont comprises entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption du chrome hexavalent sur les trois adsorbants est favorable. Le processus d'adsorption du Cr(VI) sur les différents adsorbants est de nature endothermique. Les valeurs positives de (ΔS°) indiquent la bonne affinité des biosorbants vis-à-vis des ions de Cr(VI) et montrent aussi que le désordre est élevé au niveau de l'interface adsorbant/adsorbat lors de la fixation des ions Cr (VI) sur les sites actifs. Le processus d'adsorption du Cr(VI) sur les différents biosorbants dans le domaine des températures étudiées est spontané et favorable. Les valeurs de l'énergie d'activation sont supérieures à 40 kJ/mol, confirmant ainsi la nature chimique du processus d'adsorption du Cr(VI) sur les adsorbants étudiés.

Trois différentes tables orthogonales de Taguchi (L_{18} , L_{16} et L_9) ont été appliquées pour déterminer les conditions optimales de l'adsorption du chrome hexavalent sur la poudre des trois adsorbants. Les conditions optimales des niveaux des paramètres pour une élimination maximale du Cr (VI) en solution sont obtenues avec le niveau bas du pH initial de la solution et de la concentration initiale en métal, et avec le niveau haut de la dose de l'adsorbant, du

temps de contact et de la température. Pour les trois biosorbants, les effets de la dose de l'adsorbant, du temps de contact et de la température sur le rendement d'adsorption du chrome (VI) sont positifs. Par conséquent, une augmentation de ces paramètres favoriserait l'élimination du Cr(VI). Tandis que le pH initial de la solution et la concentration initiale en Cr(VI) présentent des effets négatifs sur la réponse. Une augmentation de ces paramètres entraînerait donc une diminution du rendement d'élimination du Cr(VI). L'analyse de variance des résultats expérimentaux pour un risque de 5%, indique clairement que le pH initial de la solution est le paramètre le plus influent sur le rendement d'adsorption du chrome (VI) en solution aqueuse par les trois biosorbants étudiés. Le pourcentage de contribution de ce paramètre dans le processus d'élimination du métal est le plus important en particulier pour l'adsorption avec les GFB (82.48%) et les EG (74.59%). Le classement des paramètres par ordre décroissant de leur pourcentage de contribution sur le processus d'adsorption est pour les :

- Graines de figues de barbarie : $pH_0 > D > t > C_0 > T$
- Ecorces de grenades : $pH_0 > T > D > t$
- Feuilles d'eucalyptus : $pH_0 > D > t$

Le modèle de régression linéaire s'est révélé être le plus adéquat pour prédire l'efficacité d'adsorption du Cr(VI) par les graines de figues de barbarie, alors que le modèle exponentiel est le plus approprié pour décrire le rendement d'adsorption du chrome (VI) par les écorces de grenades et les feuilles d'eucalyptus.

Résumé

Dans cette étude, le résidu solide issu de l'extraction de l'huile à partir des graines de figes de barbarie, les écorces de grenades et les feuilles d'eucalyptus ont été utilisés en tant qu'adsorbants pour l'élimination du Cr(VI) par adsorption en mode batch à partir de solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le taux d'élimination du métal augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, du temps de contact et la température mais diminue avec l'augmentation du pH initial et de la concentration initiale en métal. Le processus d'adsorption du Cr(VI) par les biosorbants étudiés est fortement influencé par le pH initial de la solution. Les valeurs maximales du rendement d'adsorption sont obtenues à pH 1.0. La cinétique d'adsorption suit bien le modèle cinétique du pseudo-second ordre, et la diffusion externe semble être l'étape déterminante dans le processus d'adsorption des ions Cr(VI) par les adsorbants étudiés. La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Freundlich paraît le plus conforme aux données expérimentales de l'adsorption du Cr(VI) par les différents adsorbants. La capacité maximale d'adsorption, déterminée à partir du modèle de Langmuir à pH 1.0 et à 25°C, est de 19.61 mg/g pour les graines de figes de barbarie, 166.67 mg/g pour les écorces de grenades et 66.67 mg/g pour les feuilles d'eucalyptus. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) sur les biomasses indiquent que le processus est spontané, favorable et endothermique. Les valeurs de l'énergie d'activation (>40 kJ/mol) indiquent que l'adsorption des ions Cr(VI) est de nature chimique. Les plans fractionnaires orthogonaux de Taguchi L₁₈, L₁₆ et L₉ ont été utilisés pour l'optimisation des conditions de l'adsorption du Cr(VI) sur la poudre des adsorbants. L'analyse des résultats du rapport S/B a montré que les rendements maximums sont obtenus avec le niveau bas du pH initial de la solution et de la concentration initiale en métal, et avec le niveau haut de la dose de l'adsorbant, du temps de contact et de la température. Les résultats de l'analyse de variance ont indiqué que le pH initial de la solution est le paramètre le plus influent sur le rendement d'adsorption. Le classement des paramètres par ordre décroissant de leur pourcentage de contribution sur le processus d'adsorption est pH₀>D> t>C₀>T pour les graines de figes de barbarie, pH₀>T>D>t pour les écorces de grenades et pH₀>D>t pour les feuilles d'eucalyptus.

Mots clés : chrome hexavalent, adsorption, déchets agro-industriels, étude cinétique et thermodynamique, optimisation, méthode de Taguchi.

Abstract

In this study, the solid residue from oil extraction from prickly pear seeds, pomegranate peels and eucalyptus leaves were used as adsorbents for Cr(VI) removal by adsorption in batch mode from aqueous solutions. The experimental results obtained showed that the percentage of metal elimination increases with the increase of adsorbent dose, contact time and temperature but decreases with increase of initial pH and metal initial concentration. The process of Cr (VI) adsorption by studied biosorbents is strongly influenced by initial pH of the solution. The maximum values of the adsorption yield are obtained at pH 1.0. The adsorption kinetics follow well the pseudo-second order model, and the external diffusion seems to be the decisive step in the process of adsorption of Cr (VI) ions by the adsorbents studied. The modeling of the isotherms showed that the Freundlich model appears to be the most consistent with the experimental data of Cr (VI) adsorption by the different adsorbents. The maximum adsorption capacity, determined from the Langmuir model at pH 1.0 and 25 °C, is 19.61 mg/g for prickly pear seeds, 166.67 mg/g for pomegranate peel and 66.67 mg/g for eucalyptus leaves. The thermodynamic parameters of the Cr (VI) adsorption on the biomasses indicate that the process is spontaneous, favorable and endothermic. The values of the activation energy (> 40 kJ / mol) indicate that the adsorption is chemical in nature. The orthogonal fractional designs of Taguchi L_{18} , L_{16} and L_9 were used for the optimization of the Cr (VI) adsorption conditions on the powder of the adsorbents. Analysis of the S/B results showed that the maximum yields are obtained with the low initial pH of the solution and the initial metal concentration, and with the high level of the adsorbent, contact time and temperature. The results of the analysis of variance indicated that the initial pH of the solution is the most influential parameter on the adsorption efficiency. The ranking of parameters in descending order of their percentage of contribution to the adsorption process is $pH_0 > D > t > C_0 > T$ for prickly pear seeds, $pH_0 > T > D > t$ for pomegranate peels and $pH_0 > D > t$ for eucalyptus leaves.

Keywords: hexavalent chromium, adsorption, agro-industrial waste, kinetic and thermodynamic study, optimization, Taguchi method.