



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID –
TLEMCCEN**



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN CHIMIE

Spécialité : *Chimie Analytique et Environnement*

Par :

M. LARABI Oussama

Sur le thème

**Extraction de polluants organiques (Bleu de Bémacide, Vert
Brillant et Lanasyne Noir) et inorganiques [Hg(II) et Cr(VI)] en
phase liquide-solide**

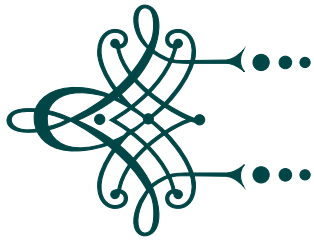
**Soutenue publiquement le 07 / 02 / 2025 à Tlemcen devant un jury
composé de :**

M. OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M. BOURAS Brahim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M. ATTAR Tarik	Professeur	ESSA- Tlemcen	Examineur
M. GUEZZEN Brahim	MCA	Université de Saida	Examineur
M ^{me} . AMARA-REKKAB Afaf	Professeure	ESSA- Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{me} . DIDI Amel	MCA	Université de Tlemcen	Co-Directrice de thèse

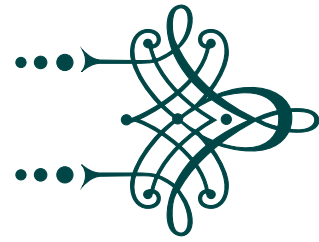
Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)

BP 119, 13000, Tlemcen - Algérie

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicace



Je dédie ce travail

À mes chers parents qui ont toujours été là pour moi par

leurs encouragements et leur amour.

À ma femme qui m'a toujours soutenu et encouragé,

À la prunelle de mes yeux Razane,

À mon frère Hichem et ma sœur Meriem,

À toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé et

dont je n'ai pas cité les noms.

LARABI Oussama



Remerciements

Ce travail a été réalisé au **Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)** de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de recherche **Madame AMARA-REKKAB AFAF**, Professeure à ESSA-Tlemcen, qui a dirigé avec compétence et dévouement les travaux de ma thèse. En outre, je lui suis très reconnaissant pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, ses conseils, son écoute permanente, son encouragement, sa patience et sa franchise. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse toute ma gratitude pour cela. Que **Madame DIDI Amel** trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté de co-encadrer cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à **Monsieur BELKHOUCHE Nasr-eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen et directeur du LTSP, pour m'avoir permis d'achever ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je ne saurais oublier dans ce contexte le regretté feu **professeur DIDI Mohammed Amine**, ancien directeur du laboratoire, qui m'a accueilli et m'a permis de faire mes premiers pas dans le domaine de la recherche. J'ai pour lui une profonde pensée.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude envers l'ensemble des membres du jury.

Je tiens à remercier enfin tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce travail, particulièrement l'équipe de recherche du laboratoire ainsi que les ingénieurs de labo.

Table des matières

Dédicace	1
Remerciements	1
Liste d'abréviations	iv
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
Introduction générale	1
1 Etude bibliographique	3
1.1 Les colorants	3
1.1.1 Classement des colorants	3
1.1.2 Toxicité et dangers environnementaux des colorants	6
1.2 Les métaux lourds	7
1.2.1 Origine	8
1.2.2 Toxicité des métaux lourds	8
1.3 Le mercure	9
1.3.1 Généralités	9
1.3.2 Sources de mercure	10
1.3.3 Caractéristiques physico-chimique et applications du mercure	12
1.3.4 Effets du mercure sur la santé humaine et sur l'environnement	15
1.4 Le chrome	18
1.4.1 Historique	18
1.4.2 Abondance du chrome (VI) dans la nature	19
1.4.3 Domaines d'application du chrome (VI)	19
1.5 Procédés de traitement des eaux usées	21
1.5.1 Les techniques chimiques	21
1.5.2 Les procédés physico-chimiques	22
1.6 Généralités sur les plans d'expériences	33
1.6.1 Définition d'un plan d'expérience	33
1.6.2 Terminologie	33

1.6.3	Principe des plans d'expériences	34
1.6.4	Types de plans d'expérience	35
1.6.5	Plan de Taguchi	36
1.6.6	La conception composite centrale (CCD)	38
2	Méthodes expérimentales	39
2.1	Introduction	39
2.2	Polluants utilisés	39
2.3	Produits utilisés	41
2.4	Matériels utilisés	42
2.5	Préparation des produits	43
2.5.1	Préparation des biosorbants	43
2.6	Préparation des solutions	44
2.6.1	Préparation de la solution mère des colorants	44
2.6.2	Préparation des solutions à différentes concentrations	44
2.6.3	Préparation de la solution mère de mercure	44
2.6.4	Préparation de la solution mère du dichromate de chrome	44
2.6.5	Préparation d'une solution de PAN à 10^{-3} M	44
2.7	Techniques Expérimentales	45
2.7.1	Diffraction des rayons X (DRX)	45
2.7.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	46
2.7.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	46
2.7.4	Spectrométrie de fluorescence X	47
2.7.5	pH au point zéro charge (pHpzc)	48
2.7.6	Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	48
3	Caractérisation des matériaux	50
3.1	pH au point zéro charge (pHpzc)	50
3.2	Caractérisation du biosorbant sans et avec Bleu de Bemacide	52
3.3	Caractérisation du biosorbant sans et avec Lanasyn Noir	53
3.4	Caractérisation du biosorbant sans et avec Vert Brillant	54
3.5	Caractérisation du biosorbant sans et avec le mercure	55
3.6	Analyse de la composition et de la structure des adsorbants	57
3.6.1	Analyse de fluorescence par rayons X	57
3.6.2	Observation au microscope électronique à balayage (MEB)	58
3.6.3	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	58
4	Application à la rétention des colorants	59
4.1	Introduction	59
4.2	Étude paramétrique de la rétention des colorants	59
4.2.1	Effet de temps d'agitation	59

4.2.2	Effet de pH	62
4.2.3	Effet de la concentration initiale du colorant	64
4.2.4	Effet de la force ionique	66
4.2.5	Effet de la vitesse d'agitation	69
4.2.6	Effet de la granulométrie	71
4.2.7	Effet de la température	73
4.3	Modèles cinétiques	76
4.3.1	Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre	76
4.3.2	Modèle d'Elovich	80
4.3.3	Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)	82
4.4	Isothermes d'adsorption	85
4.4.1	Modèle de Langmuir	85
4.4.2	Modèle de Freundlich	86
4.4.3	Isotherme de Temkin	88
4.4.4	Modèle de Dubinin-Radushkevich	90
4.5	Mécanisme d'extraction proposée	92
4.6	Application de la méthodologie Taguchi	93
4.6.1	Analyse des résultats de l'extraction du colorant Vert Brillant	93
4.6.2	Calculs des effets des paramètres	95
4.7	Analyse de la variance des résultats	96
5	Application à la rétention des métaux lourds	102
	Extraction du chrome (VI)	102
5.1	Méthode de dosage du chrome	102
5.2	Etude paramétrique de la rétention du chrome	102
5.2.1	Effet du temps d'agitation	103
5.2.2	Effet du pH	104
5.2.3	Effet de la concentration	105
5.2.4	Effet de la température	106
5.2.5	Effet d'agitation	107
5.2.6	Effet de masse	108
5.2.7	Effet de la force ionique	109
5.3	Étude cinétique	111
5.3.1	Pseudo-premier ordre	111
5.3.2	Pseudo-seconde ordre	112
5.3.3	Modèle d'Elovich	113
5.4	Isotherme d'adsorption	115
5.4.1	Isotherme de Langmuir	115
5.4.2	Isotherme de Freundlich	116
5.4.3	Isotherme de Temkin	117
5.4.4	Modèle de Dubinin-Radushkevich	118

5.5 Mécanisme d'extraction proposée	119
Extraction du mercure	120
5.6 Méthode de dosage du mercure	120
5.7 Étude paramétrique de la rétention du mercure	120
5.7.1 Effet du temps d'agitation	120
5.7.2 Effet de la concentration initiale du Hg(II)	121
5.7.3 Effet de pH	122
5.7.4 Effet de l'ajout des sels	123
5.7.5 Effet de la température	124
5.7.6 Effet d'agitation	125
5.7.7 Effet de masse	126
5.8 Étude cinétique	127
5.8.1 Pseudo-premier ordre	127
5.8.2 Pseudo second ordre	128
5.8.3 Modèle d'Elovich	129
5.8.4 Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)	129
5.9 Isothermes d'adsorption	131
5.9.1 Modèle de Dubinin-Radushkevich	132
5.10 Étude thermodynamique	133
5.11 Conception et optimisation expérimentales	134
5.11.1 Modélisation par Plackett-Burman Design (PBD)	134
5.11.2 Analyse de la variance par Plackett-Burman Design	135
5.11.3 La conception composite centrale (CCD)	137
Conclusion générale	143
Bibliographie	147

Liste d'abréviations

Abréviation	Description
DRX	Diffraction des rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscope électronique à Balayage
XRF	Spectrométrie de fluorescence X
pH	Potentiel d'hydrogène
PZC	Point de charge zéro
SOITEX	Entreprise Nationale des Industries Textiles des Soieries
BB	Bleu de bemacide
LN	Lanasyn noir
VB	Vert brillant
CF	Cupressus sempervirens feuilles
CP	Cupressus sempervirens pins
CFN	Cupressus sempervirens feuilles noires
CPN	Cupressus sempervirens pins noires
UV	Ultraviolet artificiel fourni par la lampe UV
PBD	Plackett-Burman Design
RSM	Méthodologie de surface de réponse
CCD	Conception composite centrale
SSF	La somme des carrés du facteur
SST	La somme totale des carrés
SSE	L'erreur de la somme des carrés
VER	La variance de l'erreur
MC	La moyenne des carrés

Liste des figures

1.1	(a) Un pot de mercure; (b) Cinabre sur dolomite mine Chatian- Hunan, Chine	10
1.2	Le cycle biogéochimique conceptuel du mercure	11
1.3	Le mercure est le seul métal qui se trouve à l'état liquide à température ambiante.	12
1.4	Diagramme E – pH du mercure ([Hg] = 0,1 mol/L)	14
1.5	Les principales voies de transformations biologiques et chimiques du mercure dans l'environnement.	14
1.6	Le ratio de mercure dans la couche arable par rapport au sous-sol en Europe.	16
1.7	Cycle du mercure dans l'environnement	18
1.8	Classes des isothermes d'après Gilles et Coll. (S : Sigmoide; L : Langmuir; H : Haute affinité; C : partition Constante)	28
1.9	Description du système étudié	33
1.10	Domaine d'étude d'un facteur	34
1.11	Plans factoriels complets 2 ² et 2 ³	35
1.12	Description du système étudié : plan d'expérience de Taguchi	36
1.13	Organigramme du plan Taguchi	37
2.1	Structure chimique de BB	40
2.2	Structure chimique de LN	40
2.3	Structure chimique de VB	41
2.4	Les feuilles de Cupressus sempervirens	43
2.5	Les feuilles de Cupressus sempervirens noir	43
2.6	Les pins de Cupressus sempervirens noir	43
3.1	Point de charge zéro de Cyprès	50
3.2	Point de charge zéro des feuilles de Cyprès noir	51
3.3	Point de charge zéro des pins de Cyprès noir	51
3.4	Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l'adsorption du Bleu de Bemacide	52
3.5	Microscopie des feuilles de cyprès avec Bleu de Bemacide	52
3.6	Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès	52

3.7	Analyse de la fluorescence aux rayons X du Bleu de Bemacide avec les feuilles de cyprès	52
3.8	Spectre DRX de CF	52
3.9	Spectre DRX de CF + BB	52
3.10	Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l'adsorption du Lanasyn Noir	53
3.11	Microscopie des feuilles de cyprès avec Lanasyn Noir	53
3.12	Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès	53
3.13	Analyse de la fluorescence aux rayons X du Lanasyn Noir avec les feuilles de cyprès	53
3.14	Spectre DRX de CF	53
3.15	Spectre DRX de CF + Lanasyn Noir	53
3.16	Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l'adsorption du Vert Brillant	54
3.17	Microscopie des feuilles de cyprès avec le Vert Brillant	54
3.18	Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès	54
3.19	Analyse de la fluorescence aux rayons X du Vert Brillant avec les feuilles de cyprès	54
3.20	Spectre DRX de CF	54
3.21	Spectre DRX de CF + Vert Brillant	54
3.22	Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l'adsorption du mercure . .	55
3.23	Microscopie des feuilles de cyprès noir avec le mercure	55
3.24	Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès noir	55
3.25	Analyse de la fluorescence aux rayons X du mercure avec les feuilles de cyprès	55
3.26	Spectre DRX de CF	55
3.27	Spectre DRX de CF + Hg	55
3.28	Spectres IRTF des pins de cyprès avant et après l'adsorption du mercure	56
3.29	Microscopie des pins de cyprès avec le mercure	56
3.30	Analyse de la fluorescence aux rayons X des pins de cyprès noir	56
3.31	Analyse de la fluorescence aux rayons X du mercure avec les pins de cyprès . .	56
3.32	Spectre DRX de CP	56
3.33	Spectre DRX de CP + Hg	56
4.1	Effet du temps sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès	60
4.2	Effet du temps sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès	60
4.3	Effet du temps sur l'extraction de BB par les feuilles de cyprès	61
4.4	Effet de pH sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès	62
4.5	Effet de pH sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès	63
4.6	Effet de pH sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès	63
4.7	Effet de concentration initiale sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès	65
4.8	Effet de concentration initiale sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès	65
4.9	Effet de concentration initiale sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès	66
4.10	Effet de la force ionique sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès	67

4.11	Effet de la force ionique sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès	67
4.12	Effet de la force ionique sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès	68
4.13	Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès .	69
4.14	Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès .	70
4.15	Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès .	70
4.16	Effet de granulométrie sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès	71
4.17	Effet de granulométrie sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès	72
4.18	Effet de granulométrie sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès	72
4.19	Effet de température sur l'extraction du BB, VB et LN par les feuilles de cyprès	73
4.20	Evolution de Ln Kd en fonction de 1/T pour VB et LN	74
4.21	Evolution de Ln Kd en fonction de 1/T pour BB	75
4.22	(a) Pseudo premier ordre, (b) pseudo deuxième ordre de l'adsorption de VB sur les feuilles de cyprès	77
4.23	(a) Pseudo premier ordre, (b) pseudo deuxième ordre de l'adsorption de LN sur les feuilles de cyprès	78
4.24	(a) Pseudo premier ordre, (b) pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BB sur les feuilles de cyprès.	79
4.25	Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Lanasyne Noir par les feuilles de cyprès	81
4.26	Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Vert Brillant par les feuilles de cyprès	81
4.27	Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Bleu de Bemacide par les feuilles de cyprès	82
4.28	Adsorption du LN en fonction de la racine carrée du temps.	83
4.29	Adsorption du VB en fonction de la racine carrée du temps	83
4.30	Adsorption du BB en fonction de la racine carrée du temps.	84
4.31	Isotherme Langmuir pour l'adsorption de VB et LN Sur les feuilles de cyprès .	85
4.32	Isotherme Langmuir pour l'adsorption de BB Sur les feuilles de cyprès	86
4.33	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de VB et LN Sur les feuilles de cyprès.	86
4.34	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BB Sur les feuilles de cyprès. . .	87
4.35	Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de lansyn noir par les feuilles de cyprès	88
4.36	Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de Vert Brillant par les feuilles de cyprès.	89
4.37	Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de Bleu de Bemacide par les feuilles de cyprès.	89
4.38	Modélisation des isothermes de sorption de LN par l'équation de D-R.	90
4.39	Modélisation des isothermes de sorption de VB par l'équation de D-R.	91
4.40	Modélisation des isothermes de sorption de BB par l'équation de D-R.	91

4.41	Graphiques des effets principaux pour les rapports signal/bruit pour l'adsorption du VB par les feuilles de cyprès	96
4.42	Contribution des différents paramètres sur l'adsorption du Vert Brillant sur les feuilles de cyprès	98
4.43	Tracé de contour entre les variables pour Em (%). A) Effet interactif de la granulométrie et du temps sur Em (%). B) Effet interactif de la granulométrie et de la concentration de NaCl sur Em (%). C) Effet interactif du pH et de la concentration de VB sur Em(%). Et (d) effet interactif du pH et du temps.	100
5.1	Effet du temps d'agitation sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI)	103
5.2	Effet du pH de la phase aqueuse sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI)	104
5.3	Diagramme de prédominance des espèces du chrome(VI) en solution aqueuse en fonction du pH, établi pour une concentration totale en chrome de $C_{tot} = 10^{-4}M$	105
5.4	Effet de la concentration en Cr (VI) sur l'évolution du rendement d'extraction	106
5.5	Effet de la température sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI) .	107
5.6	Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Cr (VI)	108
5.7	Effet de la masse sur l'extraction de Cr (VI)	109
5.8	Effet de l'ajout d'un sel (NaCl) sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI)	110
5.9	Effet de l'ajout d'un sel (Na_2SO_4) sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI)	110
5.10	Modélisation cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur l'amberlite IRA 67.	111
5.11	Modélisation cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur le cyprès.	112
5.12	Modélisation cinétique pseudo seconde ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur l'amberlite IRA 67	112
5.13	Modélisation cinétique pseudo seconde ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur le cyprès.	113
5.14	Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Chrome (VI) par l'IRA 67	114
5.15	Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Chrome (VI) par le cyprès	114
5.16	Isotherme de Langmuir de l'extraction du Chrome (VI) par l'IRA 67	115
5.17	Isotherme de Langmuir de l'extraction du Chrome (VI) par le cyprès	115
5.18	Isotherme de Freundlich de l'extraction du Chrome (VI) par l'IRA 67	116
5.19	Isotherme de Freundlich de l'extraction du Chrome (VI) par le cyprès	116
5.20	Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de Cr (VI) par l'IRA 67	117
5.21	Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de Cr (VI) par le cyprès	118

5.22	Modélisation des isothermes d'adsorption de Cr (VI) par l'équation de D-R. .	119
5.23	Effet du temps sur l'extraction de Hg(II) par les feuilles de cyprès et les pins de Cyprès	121
5.24	Effet de la concentration initiale sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles et les pins de cyprès	122
5.25	Effet du pH sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles et les pins de cyprès . . .	123
5.26	Effet de la résistance ionique sur l'extraction de Hg (II) par les pins de cyprès	124
5.27	Effet de la résistance ionique sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles de cyprès	124
5.28	Effet de la température sur l'extraction de Hg(II) par les feuilles et les pins de cyprès	125
5.29	Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Hg par CF et CP	126
5.30	L'effet de la masse sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles et les pins de cyprès	127
5.31	Modélisation cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de Hg (II) sur CF et CP.	128
5.32	Modélisation cinétique pseudo deuxième ordre de l'adsorption de Hg (II) sur CF et CP.	128
5.33	Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du mercure par les feuilles et les pins de cyprès	129
5.34	Adsorption du Hg(II) en fonction de la racine carrée du temps.	130
5.35	Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction du Hg (II)	131
5.36	Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'ion de Mercure II	132
5.37	Modélisation des isothermes de sorption de Hg (II) par l'équation de D-R. . .	133
5.38	Evolution de ln Kd en fonction de 1/T pour CP et CF	134
5.39	Graphique de Pareto indiquant les paramètres significatifs	137
5.40	Capacité de biosorption Hg(II) prévue par rapport à la capacité réelle	140
5.41	Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés du pH initial et du Temps	141
5.42	Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés de la force ionique et de C0	142
5.43	Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés de temps et de C0	142
5.44	Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés de pH et de C0	143

Liste des tableaux

1.1	Concentration globale de mercure dans les sols en mg/kg.	16
1.2	Différences entre chimisorption et physisorption	25
2.1	Les réactifs utilisés	42
3.1	Évolution du pic caractéristique de la cellulose après adsorption	58
4.1	Les paramètres thermodynamiques	75
4.2	Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption	80
4.3	Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur les feuilles de cyprès	82
4.4	Paramètres du modèle de Weber–Morris pour les colorants étudiés	84
4.5	Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.	87
4.6	Paramètres de modèle de Temkin pour une modélisation d'isotherme d'ad- sorption pour les trois colorants LN, VB et BB sur le biosorbant.	90
4.7	Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour l'enlèvement des trois colorants	92
4.8	Paramètres examinés et leurs niveaux pour le colorant Vert Brillant	94
4.9	Résultats expérimentaux de l'adsorption du Vert Brillant par les feuilles de cyprès	94
4.10	Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption du Vert Brillant sur les Feuilles de cyprès	95
4.11	Approche ANOVA pour l'adsorption du Vert Brillant	98
5.1	Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption pour Cr (VI)	113
5.2	Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich	114
5.3	Paramètres des isothermes Langmuir et Freundlich pour Cr (VI)	117
5.4	Paramètres du modèle Temkin pour Cr (VI) sur Cr + IRA67 et Cr + CF	118
5.5	Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre	129
5.6	Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination . .	130
5.7	Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour les adsorbants CP et CF	132

5.8 Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour l'enlèvement du mercure	133
5.9 Valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° à différentes températures	134
5.10 Examen des variables dans une conception de Plackett-Burman.	135
5.11 Conception de Plackett-Burman et réponse à l'extraction de mercure	135
5.12 Analyse de variance (ANOVA)	136
5.13 Conception centrale composite pour quatre paramètres et réponse pour l'extraction de mercure.	138
5.14 Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle carré obtenu selon les résultats expérimentaux de Central composite Design (CCD).	139
5.15 Valeurs optimales pour les conditions d'adsorption	143

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La protection des ressources en eau face à l’empreinte grandissante des activités humaines est devenue une urgence absolue pour la chimie environnementale. L’intensification de la production industrielle notamment dans le textile, la pétrochimie ou la plasturgie a transformé les milieux aquatiques en réceptacles de charges polluantes de plus en plus complexes [1]. Ce qui inquiète particulièrement la communauté scientifique, c’est la nature "hybride" de cette pollution : on y retrouve souvent un mélange de composés organiques persistants et d’agents inorganiques toxiques. Cette co-contamination crée des interactions dangereuses, menaçant directement la biodiversité aquatique et la santé publique. Dans ce spectre de polluants, les colorants synthétiques s’avèrent particulièrement tenaces. Dotés de structures aromatiques robustes, ces molécules résistent aux dégradations naturelles et forment un écran opaque dans l’eau qui bloque la photosynthèse, sans compter leur potentiel mutagène avéré. Parallèlement, la présence de métaux lourds comme le mercure (Hg(II)) et le chrome hexavalent (Cr(VI)) constitue un risque toxicologique critique. Contrairement aux polluants organiques, ces éléments ne se dégradent pas ; ils s’accumulent et se concentrent le long de la chaîne alimentaire. Le Cr(VI) est redouté pour sa mobilité et son caractère cancérogène, alors que le mercure attaque le système nerveux de manière irréversible, même à l’état de traces [2]. Pour répondre aux normes de rejet de plus en plus strictes, il est impératif de développer des procédés d’épuration performants. Certes, les méthodes classiques (osmose inverse, précipitation, échange d’ions) fonctionnent, mais elles butent souvent sur des obstacles économiques ou techniques, comme la gestion des boues résiduelles. C’est pourquoi l’adsorption en phase liquide-solide gagne du terrain. Souple et efficace, cette technique connaît un renouveau grâce à la "biosorption" : l’idée est de remplacer les adsorbants coûteux par des matériaux issus de la biomasse, abondants et écologiques. Notre travail de thèse s’ancre précisément dans cette démarche de valorisation. Nous proposons d’utiliser des ressources locales, notamment les feuilles et les pins de cyprès (*Cupressus*) ainsi que ceux du cyprès noir, en tant que biosorbants non conventionnels, en plus de la résine Amberlite IRA 67. L’ambition est claire : démontrer la capacité de ce matériau à piéger sélectivement une gamme variée de polluants modèles, incluant trois colorants organiques (le Bleu de Bemacide, le vert brillant et Lanasyne noir) ainsi que deux métaux lourds stratégiques (Hg(II) et Cr(VI)). En passant au crible la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d’équilibre, cette étude vise à prouver que cette biomasse offre une alternative crédible et viable pour le traitement des effluents complexes.

Etude bibliographique

1.1 Les colorants

Dès l'aube des temps, l'être humain a utilisé des colorants à partir de la terre colorée et ensuite des extraits de colorants provenant des végétaux comme l'indigo, par exemple, et des animaux tels que le carmin de cochenille, dans le but de les employer pour colorer ses vêtements, ainsi que dans les aliments et le décor. Malgré cela, il a fallu attendre l'année 1858 pour voir W. H. Perkin découvrir par hasard la première matière colorante synthétique. En fait, dans le souci de soigner la maladie de la malaria, il a essayé vainement d'utiliser l'allyltoluidine pour créer de la quinine artificielle, mais a réussi en revanche à produire un colorant basique, en l'occurrence l'aniline [3].

Pour rappel, signalons qu'un colorant, qu'il soit naturel ou synthétique, doit avoir, en dehors de sa couleur propre, le pouvoir de colorer durablement d'autres substances en s'y adsorbant [4]. Rappelons qu'un colorant renferme des groupements appelés chromophores et d'autres nommés auxochromes qui sont à l'origine de sa couleur et lui donnent la capacité de se fixer [5]. En effet, la présence de groupements auxochromes renforce l'absorption de la lumière et, par conséquent, la possibilité de l'apparition de la couleur. Il est ainsi possible d'ajouter un groupement auxochrome à des composés incolores pour leur donner une coloration. De plus, la brillance du teint augmente lorsque le groupe chromophore peut facilement donner un électron [6].

1.1.1 Classement des colorants

Les principaux classements des colorants sont basés sur leur composition chimique ou sur la façon dont ils sont utilisés sur divers substrats, tels que le cuir, le papier, le plastique et le textile [7].

Classement basé sur la nature du chromophore

Cette classification est basée essentiellement sur la nature du chromophore qui constitue le squelette de la molécule indispensable à l'apparition de la couleur [8]. On distingue ainsi :

- **Les colorants azoïques** Les teintures azoïques se distinguent par la présence d'un groupe azo (-N=N-) qui relie deux noyaux de benzène à l'intérieur de la molécule. Ce groupe de colorants est très répandu ; il représente plus de la moitié de la production des matériaux colorants à travers le monde. À leur tour, ces colorants azoïques peuvent être classés en diverses catégories, à savoir les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, ainsi que les azotes dispersés et non ioniques insolubles dans l'eau. Malheureusement, il y a environ 10 à 15% des volumes initiaux qui sont perdus lors des procédés de coloration et sont donc libérés dans les effluents sans subir de traitement préalable [9, 10]. De plus, ces composés organiques, de surcroît cancérigènes, présentent une résistance aux techniques de traitement habituellement employées et possèdent, en outre, un niveau élevé de résistance à la biodégradation.
- **Les colorants triphénylméthanes** Ces teintures sont synthétisées à partir du triphénylméthane, un hydrocarbure composé de trois anneaux phényles attachés à un atome de carbone central. Ce cadre fondamental est présent dans les molécules organiques pigmentées. Les teintures au triphénylméthane et les hétérocycles qui en dérivent forment la plus ancienne catégorie des teintures artificielles. Bien qu'à l'heure actuelle elles soient moins significatives que les teintures azoïques et anthraquinoniques, elles ont acquis une grande valeur en raison de leur capacité à inclure un large spectre de nuances. Les triphénylméthanes sont couramment employés dans les secteurs du papier et du textile pour colorer, par exemple, le coton, le nylon, la laine et la soie. Notons que leur utilité s'étend au-delà de l'industrie, incluant des applications dans les poissons et les volailles, comme marqueurs biologiques et agents antifongiques [11].
- **Les colorants indigoïdes** Ces colorants sont nommés en rapport avec la plante indigo à partir de laquelle ils sont dérivés. Par conséquent, les dérivés du bleu indigo qui ont été traités avec du sélénium, du soufre et de l'oxygène présentent des effets hypochromiques notables, ce qui entraîne un spectre de couleurs allant de l'orange à la turquoise. Les colorants indigoïdes ont de multiples applications, notamment en tant que colorants textiles, additifs dans les produits médicaux, confiserie et diagnostic médical [12].
- **Les colorants xanthenes** Les xanthenes présentent une classe de substances chimiques tricycliques connues pour leur fluorescence vibrante. Ils sont largement reconnus pour leur rôle d'indicateurs dans les accidents maritimes ou de traceurs de rivières souterraines. En outre, ils sont utilisés comme colorants alimentaires [13].
- **Les teintures anthraquinoniques** Les teintures anthraquinoniques sont le deuxième type de colorants commercialement significatifs, après les colorants azoïques. Leur formule générale est tirée de l'anthracène et montre que le chromophore n'est autre qu'un noyau quinonique capable d'accueillir des groupes aminés ou hydroxyles. Ils sont utilisés pour colorer les fibres de triacétate de cellulose, de polyester et d'acétate [14].

- **Les phtalocyanines** Les phtalocyanines possèdent une configuration complexe caractérisée par la présence d'un atome central métallique. Ces colorants sont synthétisés en faisant réagir le dicyanobenzène avec un halogène métallique tel que le cuivre, le platine, etc [15].
- **Les colorants nitrés et nitrosés** Les colorants de nitrate et de nitrosate appartiennent à une petite et ancienne catégorie de colorants. Leur utilité continue découle de leur abordabilité, qui est étroitement liée à la structure chimique directe avec un groupe nitro (-NO₂) positionné ortho à un groupe électro-donateur (tel un hydroxyl ou un groupe amino) [16].

Classification tinctoriale

Si le producteur de colorants s'intéresse à la catégorisation chimique, il choisit, de préférence, la classification en fonction des régions d'application. Par conséquent, il doit posséder des connaissances concernant la solubilité de la teinture dans le bain de peinture, son attraction à différentes fibres, et le processus de fixation. La force exercée varie en fonction du type de liaison entre le colorant et le substrat, qui peut être ionique, hydrogène, Van der Waals, ou covalent. Nous classons différents groupes de colorants en fonction des auxochromes.

- **Les colorants acides ou anioniques** Ces teintures sont capables de se dissoudre dans l'eau en raison de la présence de groupes sulfonate ou carboxylate. Ils sont appelés ainsi parce qu'ils ont la capacité de colorer des fibres animales (telles que la laine et la soie) et certaines fibres acryliques modifiées (comme le nylon et la polyamide) lorsqu'ils sont placés dans une solution légèrement acide. L'affinité des colorants pour les fibres est déterminée par la formation de liaisons ioniques entre le composant acide sulfonique du colorant et les groupes aminés présents dans les fibres textiles [17].
- **Les colorants basiques ou cationiques** Les colorants basiques ou cationiques sont des composés chimiques qui existent sous forme de sels aminés, leur permettant de se dissoudre facilement dans l'eau. Les connexions sont établies entre les emplacements chargés positivement des colorants et ceux chargés négativement dans les fibres [18]. Avec l'introduction des fibres acryliques, les colorants utilisés dans le processus de teinture de la laine et de la soie ont eu une renaissance en popularité. Ces colorants sont capables de produire des tons vibrants et durables sur les fibres acryliques.
- **Les colorants développés ou azoïques insolubles** Les colorants insolubles développés ou azoïques sont formés directement sur la fibre. Au stade initial, le substrat textile est saturé d'une solution de naphthol (coupling agent). Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour pénétrer dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution saline de diazonium, qui, par une réaction d'accouplement, conduit au développement immédiat du teint azo.

- **Les colorants de cuve** Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être convertis en leuco-dérivés par réduction alcaline. Le processus de coloration se termine par la réoxydation in situ de la teinture à sa forme insoluble initiale. Connus pour leur excellente résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, comme l'indigo, pour colorer le denim ou les produits de jeans [19].
- **Les colorants réactifs** Ils contiennent des groupes chromophores dérivés principalement des familles azo, anthraquinone et phtalocyanine. Leur nom est associé à la présence d'une fonction chimique réactive, telle que le triazine ou le vinylsulfon, qui assure la création d'un lien covalent fort avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils sont utilisés dans la coloration du coton et potentiellement dans la teinture de la laine et des polyamides.
- **Les colorants directs** Ces colorants ont la capacité de générer des charges négatives ou positives qui sont attirées par les charges portées par les fibres par l'intermédiaire des forces électrostatiques. Ces organismes peuvent être identifiés par leur forte attraction aux fibres de cellulose, même sans avoir besoin de mordre. Ce comportement est associé à la structure plate de leurs molécules.
- **Les colorants à mordants** Ils sont généralement constitués d'un ligand fonctionnel qui a une réactivité significative envers l'aluminium et les métaux de transition tels que le cobalt, le cuivre, le chrome, le nickel ou les sels de fer. Cette réactivité entraîne la formation de divers complexes colorés lorsqu'ils sont appliqués aux textiles [20].
- **Les colorants dispersés** Les teintures dispersées ont une solubilité extrêmement faible dans l'eau et sont utilisées dans le bain de teinture comme particules finement poudrées qui sont distribuées. Pendant la coloration à haute température, ils ont la capacité de pénétrer les fibres synthétiques et de s'y attacher par la suite [21].

1.1.2 Toxicité et dangers environnementaux des colorants

Cancers

Alors que la majorité des colorants eux-mêmes ne sont pas dangereux, les sous-produits qu'ils produisent peuvent souvent conduire à des maladies en raison de leur potentiel de cancérigène, mutagène et teratogène, semblable aux amines azoïques qui sont connues carcinogènes.

L'eutrophisation

Les micro-organismes provoquent la libération de nitrates et de phosphates des colorants dans l'eau. Des quantités excessives de ces ions minéraux peuvent être dangereuses pour les organismes aquatiques et peuvent également interférer avec la production d'eau potable. [22].

La sous-oxygénation

Lorsque d'importantes quantités de matière organique sont déversées dans l'environnement de manière régulière, les mécanismes naturels chargés de réguler et purifier notre monde ne parviennent plus à répondre à la voracité en oxygène des bactéries. D'après les dires de Stanley E. Manahan, éminent professeur de chimie environnementale à l'Université du Missouri, il suffit que de modestes 7 à 8 milligrammes de matière organique soient décomposés par de minuscules micro-organismes pour épuiser entièrement la réserve d'oxygène dissous dans un simple litre d'eau. [23].

La couleur, turbidité et odeurs

Les rivières, peuplées de micro-organismes, orchestrent un ballet malodorant, propice à la prolifération bactérienne et à des teintes étrangement délavées. Il a été établi que l'œil humain pouvait discerner une teinte à des concentrations allant de 6 à 10 grammes par litre. Outre leur aspect peu flatteur, les composés colorants agissent tels des gardiens de la lumière, bloquant sa transmission dans l'eau et perturbant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. [24].

La bioaccumulation

Certains produits chimiques, résistants à la dégradation par les micro-organismes, persistent dans l'environnement ou sont obstinés. En conséquence, elles peuvent entraîner une dispersion potentiellement préjudiciable pour les habitants des environs [25].

1.2 Les métaux lourds

Bien que le mot "métaux lourds" soit couramment utilisé dans le jargon scientifique, une signification scientifique ou juridique universellement adoptée n'existe toujours pas. Les métaux lourds sont définis par certains critères, comme leur densité minimale, qui varie généralement de 3,5 à 6 g/cm^3 . Toutefois, certains auteurs classent les métaux lourds en fonction de leur masse ou de leur numéro atomiques. Le terme « métal lourd » comprend généralement des éléments tels que le vanadium, le chrome, le cobalt, le cadmium, le mercure et d'autres. L'expression "éléments de trace" est couramment employée pour se référer à ces éléments en raison de leur présence fréquente en quantités minimes à l'intérieur des solides [26].

Les métaux lourds possèdent plusieurs attributs qui leur confèrent une dangerosité universelle vis-à-vis des organismes vivants : - Ils ne présentent pas une biodégradabilité et ne se décomposent pas naturellement au fil du temps. - Ils présentent un degré de toxicité plus ou moins acceptable. - Ils ont une faculté à s'accumuler à l'intérieur des êtres vivants et deviennent plus concentrés lors du transfert de matériaux dans les chaînes alimentaires [25].

1.2.1 Origine

Les éléments métalliques massifs qui errent dans les eaux environnantes sont à la fois d'origine humaine et naturelle. Des processus géologiques et des cycles biologiques redistribuent naturellement les métaux lourds dans l'environnement. Cependant, la durée pendant laquelle les métaux restent dans les roches est réduite par l'activité industrielle et technique. Ils produisent des composés métalliques nouveaux et libèrent dans l'atmosphère des métaux en brûlant des produits fossiles [26].

Source naturelle

L'activité volcanique, le changement continental et les incendies de forêt sont des causes naturelles importantes. Les volcans peuvent impacter l'environnement en produisant des rejets de matériaux rares mais importants provoqués par une activité explosive ou en libérant continuellement des quantités modestes de substances, principalement grâce à l'activité géothermique et à la libération de gaz magmatiques [27]. Par exemple, La libération de vapeur de mercure des surfaces terrestres et océaniques est l'un des principaux facteurs contribuant aux émissions de mercure dans l'atmosphère [28].

Sources anthropiques

L'exploitation des mines, l'industrie métallurgique, l'utilisation massive d'engrais et de pesticides en agriculture, les incinérateurs et les cendres qui en résultent, les déchets médicaux, le stockage des déchets urbains, les émissions provenant d'usines et des moteurs à combustion, les eaux usées et les boues de nettoyage sont tous des exemples de sources humaines contribuant à la présence de métaux lourds [29].

1.2.2 Toxicité des métaux lourds

Les études récentes liées à la compréhension de la contamination des métaux lourds dans les écosystèmes aquatiques montrent une situation écotoxicologique très complexe. Cette complexité découle des nombreuses interconnexions entre les composantes non vivantes de l'environnement, les composants vivants et les différentes formes de dérivés métalliques présents dans différentes parties des écosystèmes [30]. Les contaminants métalliques toxiques peuvent entraîner l'extinction de certaines espèces animales et végétales, entraînant une perturbation de la chaîne trophique et une diminution de la biodiversité. Cela peut engendrer des conséquences graves sur l'équilibre écologique de l'environnement aquatique. L'apparition d'éléments métalliques à l'état de traces (métaux lourds) dans les milieux aquatiques est le résultat de leur dissolution dans l'eau, ce qui entraîne leur biodisponibilité. Les poissons sont les premiers destinataires de ces éléments, les accumulant dans leurs tissus et organes sans décomposition. Un facteur important qui contribue à leur existence continue est leur bioamplification tout au long de la chaîne alimentaire.

Les sédiments contaminés peuvent servir de réservoir au fond de l'océan et devenir des sources secondaires de micro-polluants à l'interface entre le sédiment et l'eau. Cela se produit lorsque les circonstances physico-chimiques sont favorables. Ces sédiments peuvent constituer alors une menace pour l'environnement [31].

Domaines d'application des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent causer une contamination involontaire de l'environnement ou de certains produits car ils sont fréquemment utilisés dans de nombreuses procédures et applications techniques et industrielles [32]. On mentionne particulièrement les faits suivants :

- Le plomb joue un rôle important dans la production de batteries automobiles et est également largement utilisé dans le domaine de la peinture en raison de sa capacité à fournir des couleurs vives et durables. En outre, le plomb est utilisé pour protéger le bois et les opérations forestières, ainsi que dans la construction de structures en acier.
- Le cadmium se trouve couramment dans les batteries et les accumulateurs, les écrans de télévision, les barres de contrôle des réacteurs nucléaires et est également utilisé comme mesure de protection contre la corrosion, en particulier dans les environnements salins.
- Le mercure est couramment utilisé dans les appareils de mesure et les tubes lumineux.
- Le zinc est utilisé dans le processus de galvanisation des aciers, qui trouve des applications dans l'automobile, la construction, les appareils ménagers et l'équipement industriel. En outre, le zinc est utilisé dans l'agriculture à l'état de traces, en particulier dans les régions riches en calcaire.
- Il peut y avoir du cuivre dans les tuyaux d'eau. En outre, les articles tels que les conserves alimentaires qui entrent en contact étroit avec le métal de la boîte peuvent inclure du zinc, du fer ou du plomb.

Dans notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'élimination du mercure des milieux aquatiques.

1.3 Le mercure

1.3.1 Généralités

Les alchimistes anciens et médiévaux considéraient déjà le mercure comme un élément très adaptable à cause de ses diverses propriétés chimiques et physiques. La complexité de sa conduite et de sa manière de se répandre dans l'environnement peut être attribuée en partie à ces qualités [33]. Le mercure a joué un rôle majeur dans le système alchimique. a été utilisé pour la première fois vers 1500 av. J.-C. pour décorer des tombes en Égypte

antique. Il a été aussi employé, examiné et mis en valeur par plusieurs civilisations comme celles des Grecs, des Romains et des Chinois, probablement en raison de ses caractéristiques distinctes. Au cours de l'histoire, les Hommes ont fait confiance aux capacités médicinales du mercure, en l'utilisant comme diurétique et analgésique, et en l'incorporant dans des médicaments pour une gamme de maladies telles que la tristesse et la syphilis. Il a été, en outre, utilisé dans les cosmétiques et l'ornementation. Au Moyen Âge, les alchimistes étaient intéressés à déterminer si le mercure pouvait aider à extraire l'or à partir du minerai. Un pot de mercure (figure 1.1) a été utilisé en Inde pour tirer du mercure à partir de la cannelle (HgS). Ils l'ont cuit avec du jus de citron pendant trois heures, ou avec des feuilles de nimba présentes puis ils l'ont recueilli dans le couvercle refroidi à l'état condensé

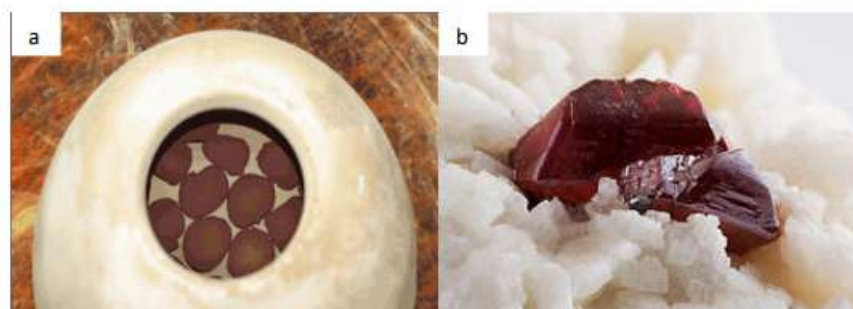


FIGURE 1.1 – (a) Un pot de mercure; (b) Cinabre sur dolomite mine Chatian- Hunan, Chine

Il était connu dès le commencement de son utilisation que le mercure sous forme de métal liquide présentait une toxicité pour les humains à cause de la mort fréquente dans les gisements de ce métal. Cependant, ceci n'a aucunement entravé l'expérience. L'emploi fréquent du nitrate de ce métal par les fabricants de chapeaux et du feutre (les chapeliers) aux 18^{ème} et 19^{ème} siècles a conduit à l'expression « fou comme un chapelier » [34].

1.3.2 Sources de mercure

Sources naturelles

Le mercure, tel un voyageur cosmique, s'est installé en abondance dans chaque recoin de notre système solaire, tel un invité indésirable mais inévitable. Sur notre planète, le mercure se cache principalement dans les entrailles de la terre sous forme de sulfure de mercure (HgS), un minéral capable de piéger jusqu'à 86 % de ce métal liquide et mystérieux. Il arrive parfois que le granite se pare d'une touche de mercure, atteignant fièrement les 0,2 parties par million (ppm), alors que d'autres roches de notre croûte terrestre se contentent de concentrations timides, inférieures à 0,1 ppm. Le mercure se libère parfois de sa prison terrestre, s'échappant dans les eaux des rivières, les profondeurs des sols ou les vastes étendues de l'atmosphère. Ces évasions sont orchestrées par des forces naturelles telles que les colères des volcans, les danses des roches sous l'effet du temps, ou encore les soupirs des

cheminées sous-marines. Le mercure, tel un voyageur intrépide, peut se laisser emporter sur de vastes étendues dans l'atmosphère ou se fondre harmonieusement dans le cycle biogéochimique une fois libéré dans la biosphère. Quand le mercure décide de faire son entrée dans la biosphère, il se fait accompagner de diverses sources d'émissions telles que la végétation qui chuchote, les incendies de forêt qui crépitent, les cours d'eau qui murmurent, les cristaux de sels marins qui scintillent et les sols qui chuchotent à leur tour. Même si les vapeurs de mercure élémentaire $Hg(0)$ sont les émissions naturelles les plus courantes, d'autres formes comme les particules, les vapeurs d'oxydes, de sulfures, d'halogénures et de méthylmercure peuvent aussi se retrouver dans l'atmosphère. En 1989, Nriagu a jeté les bases de la biogéochimie du mercure, dévoilant ainsi les mystères de ce métal dans un schéma captivant 1.2.

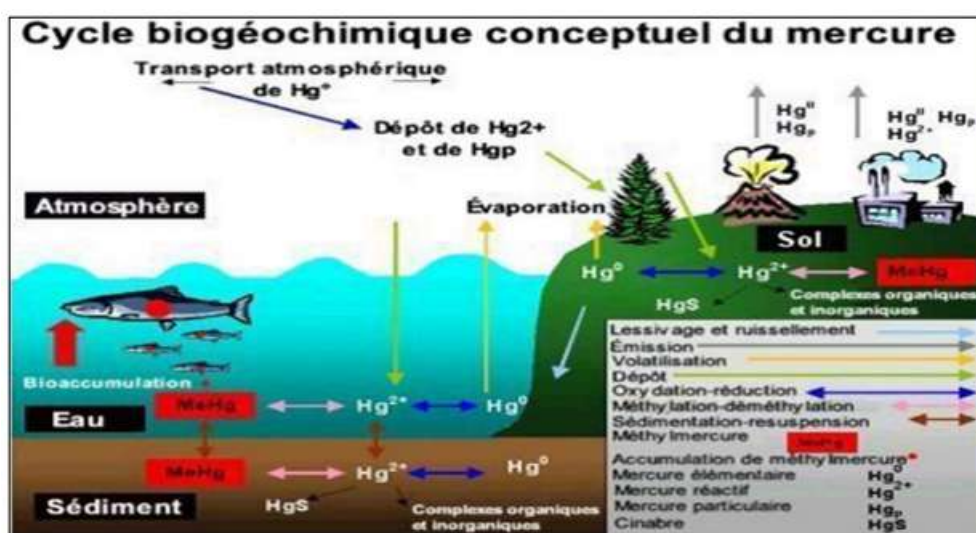


FIGURE 1.2 – Le cycle biogéochimique conceptuel du mercure

D'après certains chercheurs [37], Plus de la moitié des émissions naturelles de mercure dans l'atmosphère à l'échelle mondiale proviennent des océans (52 %), suivis par les feux de biomasse (13 %) et les régions désertiques, métallifères et sans végétation (10 %). En 2001, les surfaces naturelles en Chine ont lâché dans l'air environ 462 tonnes de gaz, selon les calculs basés sur des modèles.

Sources anthropiques

Voici quelques-unes des principales origines humaines de pollution ponctuelle :

- La combustion des hydrocarbures fossiles, notamment du charbon, et la combustion des déchets ménagers, hospitaliers et industriels (comme dans la production de soude caustique, la métallurgie non ferreuse, etc.) [38]
- Procédés à haute température, extraction de minerais et fabrication de métaux. Il est également utilisé pour extraire l'or.

- Diverses sources de pollution environnementale sont identifiées, telles que les tubes fluorescents, les piles, les thermomètres, les peintures, les émissions des véhicules, les décharges d'ordures, les sites de stockage d'armes, les sols contaminés et certaines activités liées à l'extraction de gaz naturel. [38, 39].
- Les émissions anthropiques mondiales de mercure dans l'atmosphère sont évaluées à environ 2000 tonnes par an [40]. Ces estimations présentent une incertitude d'environ 25 à 30 %. Les combustions représentent plus de la moitié des émissions mondiales. Les différentes formes de mercure, élémentaires et divalentes, peuvent être libérées en fonction des types de combustibles utilisés ou des processus de combustion.

1.3.3 Caractéristiques physico-chimique et applications du mercure

Propriétés physiques

- a- Mercure solide Il est caractérisé par sa nature de solide blanc flexible et possède un point de fusion de $-38,87^{\circ}\text{C}$, correspondant en réalité à son point de congélation, tandis qu'il peut atteindre une température maximale de 357°C . Le mercure présente huit isotopes naturels, parmi lesquels sept sont stables, ayant des nombres de masse respectifs de 202 (29,86 %), 200 (23,10 %), 199 (16,87%), 201 (13,18 %), 198 (9,97 %), 204 (6,87 %), et un isotope radioactif secondaire.
- b- Mercure liquide Le mercure se distingue en tant que seul métal qui demeure à l'état liquide à température ambiante. Il est communément appelé "vif argent" en raison de sa remarquable fluidité et de sa teinte argentée éclatante. Sa consistance subit de légères variations à température ambiante. La figure 1.3 illustre la forme liquide du mercure à température ambiante [?]. Sa densité à cette température est la plus élevée parmi les liquides ($13,54 \text{ g/cm}^3$ à 20°C). Sa conductivité électrique est exceptionnellement élevée, ce qui permet au chlorure de sodium d'être utilisé pour la production de chlore et d'hydroxyde de sodium en raison de son bas point de fusion. De plus, en raison de sa haute conductivité thermique, il peut servir d'agent de transfert de chaleur dans divers procédés industriels.



FIGURE 1.3 – Le mercure est le seul métal qui se trouve à l'état liquide à température ambiante.

Propriétés chimiques

Le mercure métallique Hg (0) possède un numéro atomique de 80 et une masse atomique de 200,59. Il peut se présenter sous forme d'ions mercurieux tels que $Hg^+ - Hg^+$ ou Hg_2^{2+} et d'ions mercuriques tels que Hg^{++} . Ces composés incluent les composés mercurieux tels que Hg_2X_2 (comme Hg_2Cl_2 , $Hg_2SO_4...$) et les composés mercuriques tels que HgX_2 (comme HgS, $HgCl_2$). Le mercure peut former des dérivés organométalliques, tels que les R-Hg-R, qui sont hautement réactifs, ainsi que des dérivés mixtes, appelés R-Hg-X, par le biais du processus de mercuration. À l'air, le mercure subit une oxydation lente. Le mercure métallique est insoluble dans l'eau, les solvants courants et les alcalins, et il ne subit pas d'oxydation à l'air sec. Cependant, en présence d'humidité, le mercure peut s'oxyder, formant l'oxyde Hg_2O à température ambiante. Bien que les acides chlorhydrique et sulfurique dilués soient inertes vis-à-vis du mercure, ce dernier se dissout dans l'acide nitrique dilué et chaud ainsi que dans l'acide sulfurique concentré. D'autre part, il convient de noter que le mercure a la propriété de former des amalgames avec divers autres métaux, notamment l'or et l'argent. Ces amalgames sont obtenus par dissolution de ces métaux dans du mercure, parfois à température ambiante, et sont largement employés dans les procédés industriels de récupération des métaux, en particulier des métaux précieux. Il est à souligner que ces amalgames se décomposent rapidement à haute température, libérant à la fois du mercure et le métal en question. Ainsi, le platine et le fer, du fait de leur non-réactivité avec le mercure, sont couramment utilisés comme récipients pour ces amalgames.

Stabilité des composés du mercure dans l'eau

Le diagramme de Pourbaix du mercure, également appelé diagramme potentiel-pH, offre une représentation visuelle des zones de prédominance ou de présence de chaque espèce dans une solution aqueuse. Selon ce diagramme, une solution avec un pH inférieur à 1,8 est nécessaire pour empêcher la formation du précipité HgO à un degré d'oxydation de +II. De plus, il révèle que le mercure à un degré d'oxydation de +I devient instable au-delà d'un certain pH, se transformant en HgO et Hg.

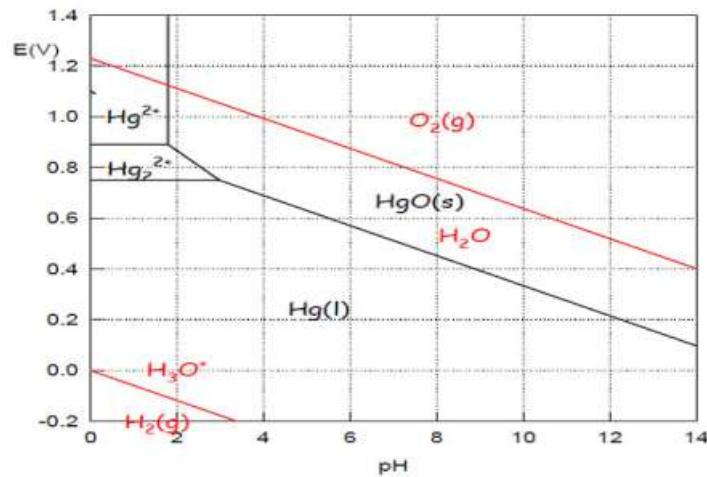


FIGURE 1.4 – Diagramme E – pH du mercure ([Hg] = 0,1 mol/L) .

Spéciation en phase aqueuse

Le mercure possède trois états d'oxydation différents : 0, +1 et +2. Le mercure gazeux élémentaire ($Hg(0)$) est la forme principalement présente dans l'atmosphère. Les composés dérivés du mercure (Hg_2^{2+}) Les ions mercure (Hg^{2+}) ont la capacité de former des complexes, à la fois inorganiques et organiques, avec divers éléments. Ils peuvent être détectés dans différents milieux tels que les sols, les eaux douces, les océans, la neige, etc. Les transformations des espèces inorganiques entre les états d'oxydation 0, 1 et 2 sont induites par des réactions d'oxydoréduction. De plus, il est possible que des composés inorganiques subissent une conversion en dérivés organiques par le biais de processus biologiques. Un exemple caractéristique est donné par le méthylmercure (CH_3Hg^+) et le diméthylmercure ($(CH_3)_2Hg$). Leur distinction réside dans la présence d'une liaison covalente carbone-mercure. La figure illustre le schéma des conversions entre ces différentes espèces figure 1.5 [41, 42].

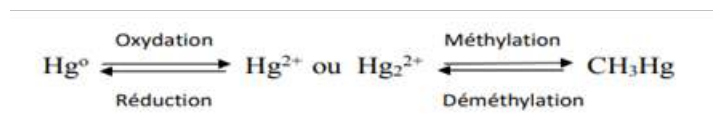


FIGURE 1.5 – Les principales voies de transformations biologiques et chimiques du mercure dans l'environnement.

D'autres propriétés distinctives du mercure comprennent une tension superficielle élevée qui empêche le mercure de se "mouiller" sur le verre, une faible conductivité électrique, un coefficient de dilatation élevé, ainsi que la capacité de former des amalgames avec des métaux nobles tels que l'or, l'argent, le platine et le palladium [41]. Le mercure ne subit pas d'oxydation à température ambiante et dans des conditions sèches, cependant une oxydation peut se produire lentement en présence de faibles quantités de vapeur d'eau,

laquelle peut être accélérée par des radiations ou des impuretés métalliques. À température ambiante, le mercure a une grande affinité pour les halogènes [36].

1.3.4 Effets du mercure sur la santé humaine et sur l'environnement

Il convient de souligner que le mercure est un métal issu de la nature. Quand les minéraux se laissent aller à une décomposition naturelle au sein des roches et du sol, exposés aux caprices du vent et de l'eau, le mercure s'échappe dans le vaste monde qui l'entoure. L'équilibre de la répartition naturelle du mercure a perduré à travers les âges sans trop de remous. Pourtant, l'empreinte de l'homme sur la nature ne cesse de s'intensifier. Une quantité significative de mercure relâchée dans l'air provient des feux de la civilisation : la combustion des énergies fossiles, les mines en activité, les fonderies en action et même les déchets solides brûlés contribuent à cette pollution. Certains agissements, comme la dissémination d'engrais dans les champs et le déversement d'eaux usées des industries, entraînent une libération immédiate de mercure dans les sols ou les cours d'eau. Le mercure rejeté dans l'écosystème trouve finalement refuge dans les entrailles des sols ou les reflets des eaux de surface.

Effets du mercure sur l'environnement

Contamination du sol par le mercure

Le mercure déversé sur le sol se met à danser rapidement, fusionnant avec la matière organique, les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse pour former des alliances d'une stabilité à toute épreuve. Plusieurs éléments exercent une influence majeure sur la formation de nouvelles espèces et le cheminement du mercure dans les sols, comme le pH, le taux de matière organique, le potentiel redox, la capacité d'échange cationique, la présence de chlorures, le niveau d'aération, la composition minérale et la structure du sol [36]. Le mercure présent dans le sol tire ses origines de la roche mère où il a pris naissance. De ce fait, le sol révèle une présence plus dense de mercure que la roche d'origine, et les sols issus de schistes révèlent une concentration en mercure plus élevée que ceux provenant de sables riches en quartz [43]. Voici le diagramme 1.6 qui dévoile les secrets de la répartition du mercure entre la terre nourricière et les profondeurs du sol en Europe.

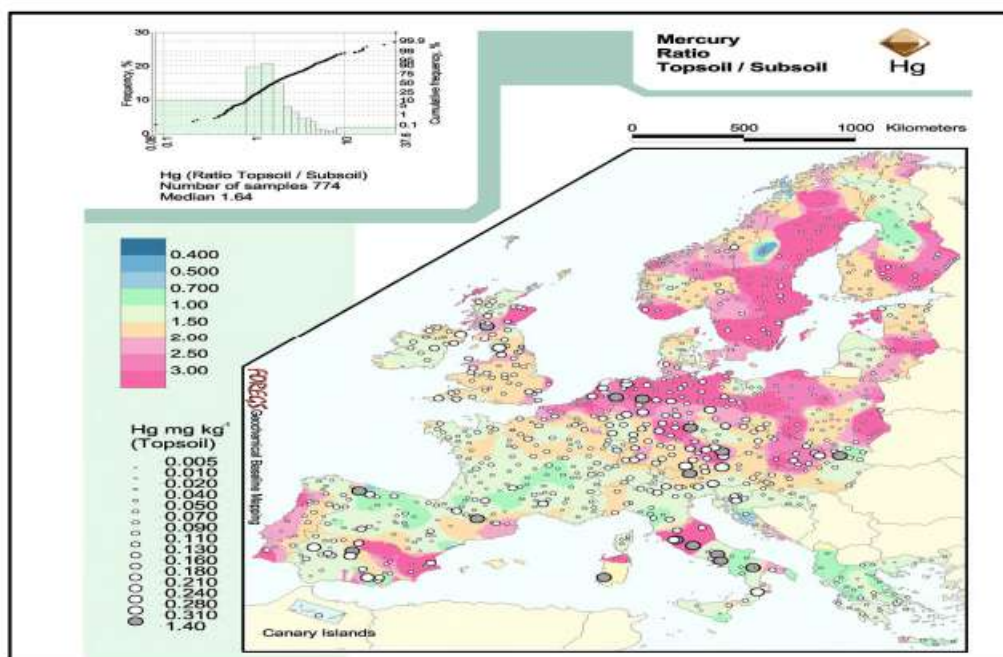


FIGURE 1.6 – Le ratio de mercure dans la couche arable par rapport au sous-sol en Europe.

Les sols des sites industriels abritant des équipements manipulant du mercure affichent leurs taux de mercure dans le tableau 1.1. Il est indéniable que les sites de collecte de mercure sont extrêmement néfastes pour la santé des sols. [36].

TABLE 1.1 – Concentration globale de mercure dans les sols en mg/kg.

Profondeur (cm)	Cl_2 et cathode Hg	Atelier de récupération de Hg	Production de PVC	Incinérateurs
Horizons	Gamme Moyenne	Gamme Moyenne	Gamme Moyenne	Gamme Moyenne
0 - 20	4,09 – 165,5 40	410,1 – 821,0 557,0	21,28 – 830,5 261,6	5,97 – 3663,0 161,5
40 – 60	2,04 – 49,18 9,83	10,57 – 13,36 12,36	0,67 – 44,53 9,13	37,86 – 133,2 37,86
90 – 110	0,40 – 13,15 4,95	1,36 – 47,75 18,55	0,28 – 7,26 2,23	1,94 – 45,57 12,18
140 - 160	0,48 – 7,36 2,60	1,47 – 6,55 3,28	0,25 – 1,32 0,93	0,55 – 13,98 4,90

Contamination de l'eau par le mercure

Diverses formes de mercure peuvent être présentes dans les eaux naturelles, telles que le mercure élémentaire Hg (0), qui est peu commun dans les eaux non polluées, les ions de mercure (Hg^+ et Hg^{2+}) et le mercure méthylé (CH_3Hg^+ et CH_3Hg). Il est de plus en plus reconnu que les composés organiques naturels interagissent avec le mercure à travers des groupes fonctionnels soufrés, ce qui influe sur la concentration, la spéciation et la biodisponibilité du mercure dans l'écosystème aquatique [44]. Par ailleurs, la forme prédominante

dans les eaux est souvent le mercure divalent, complexé ou non avec des composés organiques. La réduction et la méthylation représentent deux réactions chimiques essentielles en compétition dans les environnements aquatiques. La première méthode favorise le recyclage de l'atmosphère, tandis que la seconde favorise la bioaccumulation. La mobilité, la biodisponibilité et la toxicité du Hg^{2+} dans les écosystèmes aquatiques sont altérées par des processus de réduction ou de méthylation du Hg^{2+} . En règle générale, les eaux de surface présentent des concentrations de mercure très faibles.

Impact du mercure sur la santé humaine

Les effets sur la santé dus à une exposition au mercure dépendent de la nature chimique de cet élément (qu'il soit élémentaire, inorganique ou organique), de la manière dont on y est exposé (par inhalation, ingestion ou contact cutané) et de l'intensité de cette exposition. Les vapeurs enchanteresses du mercure liquide et du méthylmercure se faufilent plus facilement que les sels de mercure sans vie, les rendant ainsi plus redoutablement toxiques. Il est primordial de limiter au maximum toute forme d'exposition au mercure [45, 46].

La plupart du mercure sous forme de vapeur entre dans le corps en passant par les voies respiratoires. À 20°C, une fine couche de mercure liquide exhale une pression de vapeur de l'ordre de $2,4 \cdot 10^{-6}$ atm, simplement en s'évaporant. En raison de sa propension à se dissoudre dans les graisses, le mercure exerce une influence néfaste sur le fonctionnement du cerveau. L'hydrargyrisme, tel un sombre ballet chimique, incarne l'ivresse toxique par excellence. Pour éviter de franchir la barrière des 100 g d'Hg par litre de sang, il est établi que la concentration maximale d'exposition ne doit pas dépasser 50 g d' Hg/m^3 d'air. De la même façon, les vapeurs solitaires de mercure s'insinuent dans le sang et l'esprit en empruntant le chemin des poumons. Environ 80 % de la vapeur inhalée trouve refuge dans les méandres de l'organisme. Cela provoque de sérieux dégâts au sein du système nerveux central. [46].

Les sels de mercure, tels de perfides intrus, pénètrent perfidement notre corps principalement par la voie de l'ingestion, semant ainsi leur toxicité redoutable. Une fois avalés, ces sels s'accrochent au corps, ne voulant plus le quitter, tel un amour indissoluble, à hauteur de 10 %. Ingestion massive de sels de mercure : un cocktail corrosif qui embrase la bouche, le pharynx et l'œsophage, entraînant une danse de nausées et de vomissements. Chez les grands, si l'on consomme régulièrement mais avec modération, cela peut provoquer une augmentation de la production d'urine. En revanche, chez les plus jeunes, l'acrodynie se révèle à travers une palette de symptômes incluant irritabilité, troubles du sommeil, sensibilité à la lumière et rougeurs sur la peau. [47].

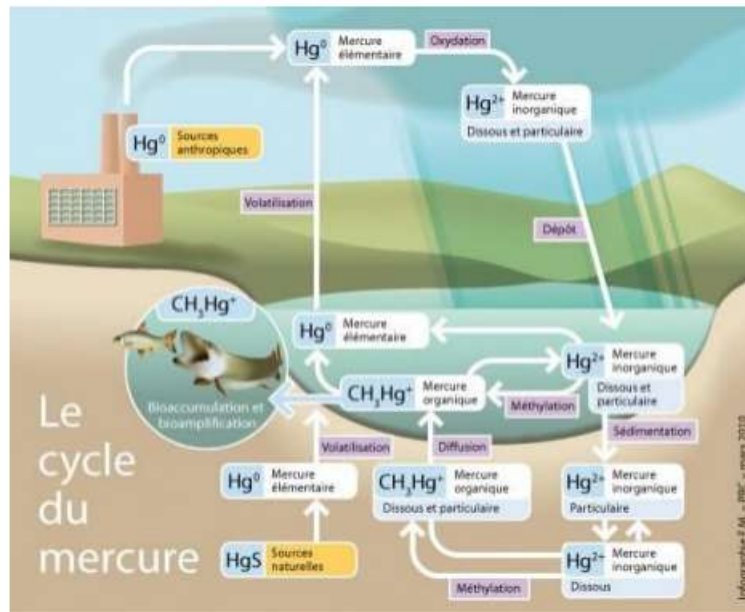


FIGURE 1.7 – Cycle du mercure dans l’environnement

1.4 Le chrome

1.4.1 Historique

C’est dans les majestueuses montagnes de l’Oural, à Beresovsk, que l’on fit la surprenante découverte du chrome pour la toute première fois. C’était à la fin du XVIIe siècle, alors que l’on extrayait ce métal brillant d’un curieux minéral de plomb rouge nommé crocoïte. C’est grâce au brillant esprit du chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829) que cette découverte a vu le jour. Ce métal tire son nom de sa capacité à engendrer des teintes éclatantes dans divers composés (khroma en grec évoque la couleur). C’est grâce à la présence de Cr (III) que les pierres précieuses comme le rubis et l’émeraude revêtent leurs couleurs éclatantes et envoûtantes. Au commencement du XIXe siècle, le chrome s’est invité dans les premières méthodes de teinture au bichromate, concoctées par Alphonse Louis Poitevin, afin de satisfaire les exigences de la photographie. Le chrome, avec ses teintes éclatantes et ses caractéristiques exceptionnelles comme sa robustesse, sa ténacité et sa capacité à défier la corrosion, trouve une place de choix dans de multiples domaines industriels. Du fait de ces qualités recherchées, il n’est guère étonnant que des quantités importantes de chrome soient employées dans diverses activités industrielles, générant ainsi des quantités conséquentes de déchets chromés qui se retrouvent par la suite dans la nature. Même si notre corps a besoin de petites doses de chrome pour fonctionner correctement, une surexposition répétée à des composés de chrome peut s’avérer préjudiciable pour notre bien-être. En outre, les concentrations massives de chrome libérées par certaines activités industrielles ciblées constituent une réelle menace pour les équilibres naturels des

écosystèmes.

1.4.2 Abondance du chrome (VI) dans la nature

Le chrome n'est pas naturellement présent sous sa forme élémentaire [49], mais existe plutôt dans de nombreux composés complexes avec de l'oxygène, du fer ou du plomb. Ces composés comprennent l'oxyde de chrome ($FeCr_2O_4$) et le crocoïte ($PbCrO_4$) [50]. Le chrome hexavalent, largement utilisé dans divers secteurs industriels, se retrouve dans plusieurs composés tels que le dichromate d'ammonium ($(NH_4)Cr_2O_7$), le chromate de calcium ($CaCrO_4$), le trioxyde de chrome (CrO_3), les chromates de plomb ($PbCrO_4$), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium (K_2CrO_7), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium ($SrCrO_4$) et le chromate de zinc ($ZnCrO_4$).

L'extraction de ce métal est réalisée au moyen d'opérations minières qui peuvent être menées soit en exploitation souterraine, soit en exploitation à ciel ouvert [51].

1.4.3 Domaines d'application du chrome (VI)

Le chrome, tel un géniteur des matériaux, se retrouve souvent en vedette dans une multitude de secteurs industriels pour ses super pouvoirs : une résistance hors du commun, une dureté à toute épreuve et une capacité à défier la corrosion. L'Afrique du Sud brille sur la scène mondiale en tant que grand pourvoyeur de chrome, ayant extrait pas moins de 1490 mille tonnes de ce métal précieux en 1995. Jusqu'à l'aube de l'année 1991, la France a puisé quelque 60 103 tonnes de minerai des profondeurs, principalement issues des mines de Tiebaghi et Alice-Couse en Nouvelle-Calédonie. Une bonne part de ce trésor minéral a voyagé vers l'Est, trouvant refuge dans les terres lointaines de la Chine et du Japon. Cependant, la fermeture de ces mines au cours des dix dernières années a conduit à une dépendance croissante envers les importations, estimées à 90 000 tonnes de ce précieux minerai.

Les bichromates, stars incontestées de la chimie industrielle, se retrouvent en tête d'affiche dans de nombreux secteurs d'activité. Les sels hexavalents, se délectant d'une solubilité élevée, se retrouvent souvent en vedette dans une multitude de domaines allant des tanneries à l'industrie papetière, en passant par la peinture, la coloration, les explosifs, la céramique et la transformation du bois. Les sels trivalents jouent le rôle de magiciens catalytiques dans les mystérieux processus de coloration, de céramique, de vitrification et de photographie. Cependant, le manque de capacité de stockage et les infrastructures défaillantes contribuent de manière significative à la pollution industrielle. Les sols sont les premiers à subir les conséquences de cette situation, accueillant ainsi annuellement une quantité colossale de 900 tonnes de chrome. Par la suite, les eaux de surface contribuent avec environ 140 tonnes annuellement, tandis que l'atmosphère y ajoute 30 tonnes chaque année. Le chrome, tel un artiste des métaux, se retrouve souvent sur le devant de la scène dans l'industrie métallurgique. Il participe à la création d'alliages fer-chrome prestigieux tels

que l'acier inoxydable, les aciers à haute vitesse, les alliages de moulage et les alliages non ferreux. Il participe à la création de briques résistantes à la chaleur, d'habillages intérieurs pour les fours, de mélanges pour les joints, de composants moulés et de revêtements pour combler les pores et lier les briques dans les fours. En outre, il est utilisé pour neutraliser le redoutable chrome hexavalent présent dans le bois, et pour créer des pigments à base de chrome trivalent et hexavalent [52].

La présence du chrome sous sa forme hexavalente représente un sérieux problème, étant donné sa toxicité élevée et sa propension à se dissoudre facilement dans l'eau à ce niveau d'oxydation. Sa propension à se dissoudre aisément favorise sa dissémination à travers divers environnements. Le chrome hexavalent est souvent qualifié de véritable fléau environnemental en raison de sa redoutable aptitude à déclencher des cancers et des anomalies génétiques chez les êtres humains. Cette situation est devenue un véritable casse-tête pour les autorités sanitaires [53].

Divers domaines industriels tels que le secteur du traitement des métaux, de la sidérurgie et de la fabrication de composés inorganiques ont la capacité de libérer du chrome dans l'écosystème [54]. La large utilisation du chrome dans divers secteurs a conduit à la libération de quantités significatives d'effluents dans l'environnement, à des concentrations élevées.

Les concentrations élevées requièrent une gestion spécifique des rejets et une révision des normes relatives à la présence de chrome dans les ressources hydriques. Selon l'Environmental Protection Agency des États-Unis (EPA), la limite maximale autorisée de chrome pour la consommation humaine est établie à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. De plus, la réglementation nationale tunisienne a instauré une restriction sur la concentration de Cr (VI) dans l'eau potable, la fixant à $0,05 \text{ mg/L}$, en conformité avec les directives de l'OMS de 1993 et celles de la Communauté européenne de 1998.

La dangerosité du chrome dépend de sa concentration et de son degré d'oxydation, le chrome hexavalent étant considéré comme plus redoutable que ses autres déclinaisons. D'autre part, le chrome (III) revêt une importance capitale pour les organismes vivants du fait de son rôle clé dans la régulation du glucose, agissant tel un catalyseur pour l'insuline. Cependant, une carence en cet élément vital pourrait déclencher des problèmes cardiaques, perturber le métabolisme et favoriser l'apparition du diabète. Abuser du chrome (III) peut entraîner toute une série de soucis de santé, allant des démangeaisons de la peau à l'anémie, en passant par un risque non négligeable de développer un cancer. Le contact avec le chrome présent dans l'eau, la poussière ou le sol peut provoquer des réactions allergiques sur la peau. Les dérivés du chrome ont la fâcheuse tendance d'engendrer des troubles cutanés singuliers, se manifestant sous la forme de lésions rappelant des oiseaux tels que le pigeon ou le rossignol. Ces lésions commencent leur danse par des fissures lancinantes qui se métamorphosent peu à peu en blessures béantes. En sus des blessures habituelles, il arrive parfois d'apercevoir des affections cutanées eczémateuses, et de manière occasionnelle, une réaction allergique de contact et, plus rarement encore, de l'acné. La consommation d'un sel renfermant du chrome (VI) ou du chrome (III) provoque un décès ciblé des cellules

des tubules proximaux.

Les premiers signes de la gastroentérite hémorragique font leur apparition en tête d'affiche, avant d'être rejoints par une insuffisance hépatique, une jaunisse et un syndrome de coagulation intravasculaire disséminé en guest-stars. D'après des recherches effectuées sur diverses créatures, il a été mis en lumière que des doses dépassant les 100 mg de Cr (VI) par kilogramme de masse corporelle peuvent entraîner le décès des sujets [57].

Le chrome hexavalent, tel un fauve affamé, guette sournoisement la santé des travailleurs de l'acier et du textile, prêt à bondir tel un prédateur redoutable. Les fumeurs se lancent dans une aventure risquée avec le chrome, en plus de leur tabagisme. Les méfaits du chrome hexavalent se manifestent par des éruptions cutanées chatoyantes, des tourments gastro-intestinaux, des ulcères en embuscade, des souffles respiratoires capricieux, une dérouté du système immunitaire, sans oublier les atteintes sournoises au foie et aux reins. De plus, il a le pouvoir de manipuler l'ADN et de déclencher la croissance de tumeurs malignes. C'est en Allemagne, dans les années 1930, que les premiers signaux d'alerte concernant les risques associés à l'utilisation des dérivés du chrome ont été détectés, avant que les États-Unis ne prennent conscience de la situation au début des années 1970. Les risques se sont révélés bien réels pour ceux qui ont été confrontés pendant une longue période à l'inhalation de ces substances, provoquant ainsi l'apparition du redoutable cancer broncho-pulmonaire. Les personnes concernées étaient principalement des ouvriers évoluant dans les domaines liés à la fabrication de dichromate et de pigment. En 1978, grâce à une pommade à base d'un dérivé de chrome hexavalent, Adamson et Bowden ont réussi à étendre la vie d'une douzaine de personnes, en la substituant au soufre [58].

1.5 Procédés de traitement des eaux usées

Le choix d'une méthode de traitement est déterminé par les caractéristiques et l'origine spécifique de la pollution ciblée, en particulier les propriétés physico-chimiques des polluants présents dans les eaux usées à traiter ainsi que leur concentration. Il est incontestable qu'une technologie qui s'avère efficace pour traiter un type spécifique de pollution peut se montrer inefficace pour une autre forme de contamination. Il est primordial de tenir compte des concentrations en substances organiques et inorganiques, ainsi que du débit de l'effluent. En outre, l'efficacité des principales méthodes utilisées pour atténuer les effets des effluents d'eau contenant des contaminants organiques et inorganiques reste incertaine [59]. Ces procédés sont classés en deux grandes catégories.

1.5.1 Les techniques chimiques

La méthode d'oxydation chimique est fréquemment employée dans le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques à des concentrations élevées, qui ne peuvent pas être dégradés ou convertis en composés biodégradables ou non

toxiques par des procédés classiques [60]. Les agents oxydants les plus couramment utilisés comprennent :

- - L'ozone (O_3) est largement utilisé en raison de ses puissantes capacités d'oxydation.
- - Le chlore est utilisé exclusivement pour désinfecter l'eau potable avant sa livraison.
- - Le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène atmosphérique.
- - Des agents d'oxydation plus précis, tels que le permanganate et le ferrate, sont parfois employés.

Ces méthodes présentent toutefois plusieurs inconvénients qui entravent leur application dans les entreprises, notamment des coûts élevés, ainsi que, dans certains cas, une minéralisation relativement limitée causée par une faible capacité d'oxydation [61].

Les techniques avancées d'oxydation sont mises en œuvre dans le but de décolorer l'eau, de décomposer les produits phytosanitaires et pharmaceutiques, ainsi que de traiter les effluents industriels, les eaux usées des sépultures et les boues municipales, parmi d'autres applications. Ces approches peuvent être utilisées soit en tant que méthode préliminaire d'oxydation, favorisant la création de composés facilement dégradables, soit en tant qu'approche de traitement tertiaire pour éliminer complètement ou minéraliser les contaminants résiduels [62].

1.5.2 Les procédés physico-chimiques

Les techniques physico-chimiques appliquées dans le domaine du traitement des eaux usées visent à assurer une séparation efficace des particules solides, des huiles, des acides gras, ainsi que des contaminants organiques et inorganiques. Ces techniques comprennent une variété de procédés tels que la filtration, la coagulation-floculation, l'adsorption, la flottation, l'utilisation de résines échangeuses d'ions et l'électrolyse. Il convient de noter que le traitement physico-chimique de l'eau est généralement considéré comme une étape intermédiaire précédant souvent un traitement biologique [63, 64].

Le procédé de coagulation-floculation

Cette approche repose sur l'introduction d'un agent coagulant qui favorise la coagulation des polluants organiques sous forme de flocons. Cette méthode permet de faciliter la séparation des particules en suspension et des colloïdes en favorisant leur agglomération en flocons, qui sont ensuite séparés par décantation.

Le processus de coagulation-floculation a la capacité de diminuer de façon significative les composés organiques, même lorsqu'ils sont présents en solution [65]. Toutefois, cette approche engendre des volumes conséquents de résidus à la phase finale, ce qui demande des investissements additionnels pour leur traitement subséquent. Ce processus de caractère physique a pour objectif d'éliminer les contaminants présents dans les effluents, tels que les particules inertes ou vivantes, la matière organique pouvant former des agrégats,

certains métaux lourds, les micro-polluants liés aux solides en suspension, ainsi que les grandes molécules de nature colloïdale [66, 67].

Les principaux agents coagulants employés afin de provoquer la déstabilisation des particules et la formation de flocons comprennent le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$), l'aluminate de sodium ($NaAlO_2$), le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), le chlorure de fer ($FeCl_3$), le sulfate de fer (III) [$Fe_2(SO_4)_3$], le sulfate de fer (II) ($FeSO_4$) et le sulfate de cuivre ($CuSO_4$).

Le procédé d'échange d'ions

Les résines échangeuses d'ions les plus fréquemment utilisées sont des polymères organiques tridimensionnels insolubles dans l'eau, généralement composés d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène (DVB) ou d'acide méthacrylique. Ces résines contiennent des groupements ioniques ou ionisables qui ont la capacité de réaliser des échanges d'ions avec les ions présents dans une solution externe [68, 69].

Les résines peuvent être catégorisées en deux groupes selon le type de groupes fonctionnels qui sont liés à la structure polymérique :

- - Les résines cationiques faibles ou très acides, également connues sous le nom d'échangeurs de cations, sont utilisées pour lier les cations. Le regroupement fonctionnel dans cette situation est de type anionique.
- - Les résines anioniques de base faibles ou fortes, également connues sous le nom d'échangeurs d'anions, sont utilisées pour lier les anions. Le regroupement fonctionnel dans cette situation est de nature cationique [70].

Étant donné notre focalisation sur les phénomènes de sorption en tant que processus interfacial entraînant des changements de phases (solide-liquide) du soluté ou des modifications de surface induites par le soluté ou son environnement, nous avons décidé d'examiner de plus près les processus d'adsorption.

L'adsorption

L'adsorption est définie comme le phénomène au cours duquel les molécules d'une substance à adsorber, désignées sous le terme d'adsorbats, se fixent à la surface d'un matériau solide spécifique, nommé adsorbant. Ce phénomène peut survenir lors des interactions entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide [71]. Ce phénomène correspond à un processus physique permettant la séparation des mélanges en éliminant un composant d'une phase à l'aide d'une autre substance [72].

En résumé, l'adsorption est le phénomène par lequel des substances chimiques se transfèrent de l'état liquide ou gazeux à l'état adsorbé à la surface d'un matériau solide.

Cette transition est caractérisée par la diversité des forces d'attraction entre la surface solide et la phase adjacente, ce qui se traduit par une variabilité des énergies en fonction de la nature de ces interactions. La désorption correspond au phénomène inverse de l'adsorption [73]. L'adsorption peut être définie de manière quantitative comme la variation

de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, telles que liquide/solide ou gazeux/solide, impliquant la paire adsorbant-adsorbat [74].

De plus, lorsque le liquide est absorbé, l'énergie de surface diminue, ce qui se traduit par une réduction de l'enthalpie libre totale équivalente à l'enthalpie libre d'adsorption.

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \quad (1.1)$$

L'adsorption est caractérisée par un ΔG_{ads} négatif. Puisque ΔS_{ads} est toujours négatif à cause de la perte des degrés de liberté lors de l'adsorption, ΔH_{ads} doit être négative (processus exothermique).

La quantité de chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme :

$$Q_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}} \quad (1.2)$$

Ce critère permet de différencier l'adsorption physique de l'adsorption chimique. Ces grandeurs seront examinées en détail à la fin de ce chapitre.

Types d'adsorption

Il existe deux formes d'adsorption : l'une physique, l'autre chimique. Elles se distinguent par les liaisons qu'elles créent et l'énergie dégagée pendant cette transformation [75, 76].

- a- Adsorption physique ou physisorption L'adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible caractérisé par des interactions intermoléculaires de faible énergie entre les molécules adsorbées à la surface solide et celles de l'adsorbat. À la différence de la chimisorption, ce processus ne nécessite pas d'énergie d'activation et se caractérise par une enthalpie d'adsorption inférieure à 50 kJ/mol. Durant le processus de physisorption, il peut se produire une superposition de plusieurs atomes ou molécules. Cette situation est facilitée par une baisse de la température, car elle dépend principalement de la condensation de molécules à la surface solide [77].
- b- Adsorption chimique ou chimisorption L'adsorption active, appelée aussi chimisorption, implique une interaction chimique directe entre les molécules de l'adsorbant et celles de l'adsorbat, conduisant à la création de liaisons chimiques. Cette observation entraîne une augmentation des énergies d'adsorption à des températures élevées. La valeur de l'enthalpie d'adsorption se situe habituellement dans la plage de 100 à 500 kJ/mol. La chimisorption se caractérise par la formation d'une liaison chimique forte entre l'adsorbant et des sites spécifiques de la surface, en opposition à la physisorption qui permet l'adsorption de plusieurs couches d'atomes ou de molécules. Pour terminer cette section, étudions les principales différences entre la physisorption et la chimisorption telles qu'elles sont répertoriées dans le tableau 1.2.

TABLE 1.2 – Différences entre chimisorption et physisorption [77, 79]

Adsorption chimique	Adsorption physique
Liaisons chimiques	Liaisons type Van der Waals
L'établissement d'un équilibre à long terme entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant peut prendre du temps.	Un équilibre rapide s'établit entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant au sein de l'établissement.
Température du processus plus élevée	Température du processus relativement faible
La chaleur d'adsorption est similaire à celle des réactions chimiques, dépassant 10 kcal/mol.	Chaleur d'adsorption faible (inférieure à 10 kcal/mol)
Désorption assez difficile	Désorption facile
Irréversible	Réversibilité relativement facile

Facteurs influençant l'adsorption

- a- Variables associées à l'adsorbant (solide)
 - La masse;
 - la structure, la taille et la surface particulière;
 - la charge et la stabilité .
- b- Variables associées à l'adsorbat en solution - La force ionique;
 - la température et le pH;
 - la vitesse d'agitation;
 - La concentration.

Cependant, nous pouvons également mentionner :

- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat;
- le rapport entre l'adsorbant et l'adsorbat;
- l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [81, 82].

Cinétique d'adsorption

L'estimation de la capacité de fixation (q) en fonction du temps (t) peut être réalisée en analysant la cinétique de l'adsorption, aboutissant à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption une fois que la durée de contact spécifique entre l'adsorbant et l'adsorbée est écoulée.

La détermination de la capacité de fixation est une tâche relativement aisée et peut être généralement exprimée par la relation suivante [83] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1.3)$$

où :

q_t : représente la quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de l'adsorbant (exprimée en mg/g),

C_0 : désigne La concentration initiale de l'adsorbat est exprimée en mg/L,

C_t : représente la concentration de l'adsorbat à l'instant t , également en mg/L,

V : représente le volume de la solution contenant l'adsorbat en litres,

m : correspond à la masse de l'adsorbant en grammes.

Les modèles mathématiques de Lagergren et Elovich ont été sélectionnés en raison de leur simplicité et de leur pertinence pour étudier l'adsorption de molécules organiques sur différentes surfaces adsorbantes.

Le modèle du premier ordre de Lagergren permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption (k_1) à l'aide de l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1.4)$$

Selon le modèle du pseudo-second ordre de Lagergren, la constante de vitesse d'adsorption (k_2) est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.5)$$

L'équation d'Elovich représente l'un des modèles les plus fréquemment employés afin de décrire la chimisorption. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (1.6)$$

Afin de simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Cleyton (1980) [79,98] ont appliqué les conditions ($q_t = 0$ à $t = 0$) et ($q_t = q_t$ à $t = t$), et ont supposé que $\alpha\beta t \gg 1$, ce qui a donné l'équation linéaire suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1.7)$$

où :

q_t : Quantité d'adsorbat à un temps t (mg/g),

t : Temps de contact (min),

α : Vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min),

β : Constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption (g/mg).

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $q_t = f(\ln t)$.

Il est à noter qu'un autre modèle, appelé modèle de diffusion intra-particulaire, décrit le processus d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux en plusieurs étapes.

Le déplacement se déroule à l'intérieur de la solution, puis se poursuit par une danse à travers le film liquide qui enrobe la particule solide, également appelée la danse extérieure ou la diffusion de la frontière. Puis vient le moment où la diffusion se faufile à travers le liquide niché dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou intra-particulaire, avant de s'attacher ou de se détacher aux sites de la surface intérieure.

La tentative initiale de freiner la vitesse s'avère être un échec, confrontée aux tests effectués dans un contexte frénétique et agité. Il a été révélé par des études que la dernière étape de l'absorption de composés organiques par des matériaux poreux se déroule à une

vitesse fulgurante. Cela peut entraîner une configuration où les phénomènes de propagation externe ou interne peuvent agir comme des variables influençant la vitesse. Lorsque la magie de l'adsorption opère, la migration des substances se heurte à un ballet de résistances. D'un côté, les résistances externes se manifestent lorsque les molécules du soluté entreprennent leur voyage vers la surface extérieure des particules adsorbantes à travers un voile de soluté. De l'autre, les résistances internes se révèlent lorsque les molécules du soluté cheminent vers les sites d'adsorption à travers le liquide qui s'écoule dans les pores.

Lorsque l'adsorption est affectée par la diffusion intra-particulaire, la quantité d'adsorbat retenue (q_t) évolue de manière linéaire avec $t^{1/2}$, comme décrit par l'équation :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (1.8)$$

La constante de vitesse de diffusion intra-particulaire, notée k_{id} , représente la vitesse à laquelle la diffusion se produit à travers les particules ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

L'ordonnée à l'origine, notée l , fournit des informations sur l'épaisseur de la couche limite : une valeur élevée de l indique une couche limite épaisse.

Les isothermes d'adsorption

Lorsqu'on observe la quantité captée à une température spécifique par rapport à la concentration restante du soluté en solution, on peut visualiser cette relation à travers une courbe nommée "équilibre d'adsorption" ou "isotherme d'adsorption".

La capacité maximale se révèle lorsqu'on atteint la saturation, avec une concentration constante de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre. On se plaît souvent à observer le comportement immuable des phénomènes d'adsorption.

Classifications des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption se métamorphosent en fonction du mariage singulier entre l'adsorbant et l'adsorbat sous observation. Gill et son équipe [80] ont imaginé une classification en quatre grandes familles pour décrire les isothermes d'adsorption de solvants à solubilité limitée, comme illustré dans le schéma. 1.8.

Ces isothermes ont été rigoureusement associées à divers mécanismes de fixation [87]. Cette typologie prend en considération certaines hypothèses, parmi d'autres paramètres [88].

- Le solvant est adsorbé sur des sites identiques au soluté. Cela suggère qu'il existe une concurrence pour l'adsorption entre le solvant et le soluté.
- L'accessibilité des sites de fixation des molécules solubles sur la surface solide diminue proportionnellement à l'accroissement de la quantité de matériau adsorbé.
- L'alignement des molécules par rapport à la surface. Ce phénomène peut être appelé le scénario dans lequel les molécules adhèrent à la surface soit dans une orientation verticale ou horizontale.

- L'adsorption se définit comme le phénomène mettant en jeu des interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées.

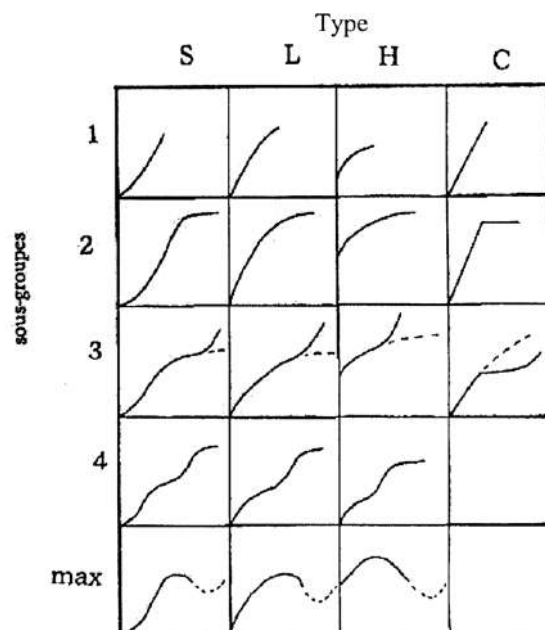


FIGURE 1.8 – Classes des isothermes d'après Gilles et Coll . (S : Sigmoide; L : Langmuir; H : Haute affinité; C : partition Constante) [80]

Classes des isothermes d'adsorption On distingue différentes classes d'isothermes d'adsorption :

- **Classe L** : Les isothermes de type L exhibent une courbure concave à faible concentration dans la solution, ce qui témoigne d'une diminution progressive des sites actifs lors du processus d'adsorption.
- **Classe S** : Les isothermes de cette catégorie présentent une forme concave vers le haut à faibles concentrations.
- **Classe H** : Le segment initial de l'isotherme présente une pente presque verticale, indiquant une quantité substantielle d'adsorption même à des concentrations extrêmement faibles de soluté dans la solution.
- **Classe C** : Les isothermes de classe C font référence à une catégorie ou un groupe spécifique. Ces isothermes ont une distribution cohérente entre la solution et le substrat, s'étendant à une couche spécifique.

Modèles d'isothermes

Un grand nombre de lois ont été élaborées pour l'étude de l'adsorption, en association avec de multiples modèles visant à décrire les processus impliqués. La méthode principale utilisée est l'analyse des isothermes d'adsorption, qui permettent de caractériser la répartition à l'équilibre d'une substance entre le solvant et la phase adsorbante.

Parmi les modèles qui ont suscité le plus d'intérêt, on peut distinguer les modèles suivants :

Isotherme de Langmuir Le modèle proposé par Langmuir [89] est l'un des plus fréquemment utilisés. Les hypothèses de départ sont les suivantes :

- Le matériau adsorbant solide a une capacité d'adsorption restreinte.
- Tous les sites en fonctionnement se ressemblent.
- Chaque site actif a la capacité de se lier à une seule molécule soluble, formant ainsi un complexe unique (adsorption monomoléculaire).
- Aucune interaction n'existe entre les molécules adsorbées.

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.9)$$

Les formes linéaires de l'isotherme de Langmuir sont créées par des développements de l'équation (6). Deux des cinq formes mentionnées dans la littérature [79] sont très utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad (1.10)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.11)$$

où :

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g) par unité de masse d'adsorbant (m) à l'état d'équilibre.

C_e : La concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L).

q_m : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir.

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (1.12)$$

Si $R_L > 1$, les conditions de l'adsorption sont défavorables ;

Si $R_L < 1$, les conditions de l'adsorption sont favorables ;

Si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.

Isotherme de Freundlich Le modèle le plus courant est celui de Freundlich [91, 92]. Il est admis qu'il s'applique à diverses situations, en particulier dans le contexte de l'adsorption multicouche impliquant des interactions potentielles entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_f C_e^n \quad (1.13)$$

Où K_f est la constante d'équilibre de Freundlich.

La représentation graphique des variations de q_e en fonction de C_e en utilisant une échelle logarithmique est la méthode la plus utilisée :

$$\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (1.14)$$

Une méthode alternative pour exploiter les résultats de l'isotherme de Freundlich consiste à tracer les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e en échelle logarithmique :

$$\ln K_d = \frac{1}{n} \ln K_f + \frac{(n-1)}{n} \ln q_e \quad (1.15)$$

K_f est la constante de Freundlich. Comme C_e est souvent exprimé en mg/L et q_e en mg/g, l'unité de K_f est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

En accord avec Hasley [94], la relation entre K_f et la capacité maximale d'adsorption q_m est :

$$K_f = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (1.16)$$

La variable n fournit une mesure de la force de l'adsorption. En règle générale, de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont considérées comme indiquant une adsorption efficace [95], tandis que des valeurs plus élevées indiquent soit une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) soit une adsorption faible ($n > 1$). La constante " n " est parfois remplacée par " $1/n$ " ou le facteur d'hétérogénéité.

Il est important de noter que lorsque n (ou $1/n$) approche 1, l'isotherme prend une forme linéaire connue sous le nom de type C.

Isotherme de Temkin D'après le modèle de Temkin [96], la chaleur d'adsorption, résultant des interactions avec l'adsorbat, diminue de manière linéaire en relation avec le taux de recouvrement Θ pendant la phase d'adsorption gazeuse. Cette méthode est utilisée pour appliquer la relation de Gibbs aux adsorbants dont la surface est considérée comme homogène du point de vue énergétique [97]. Plusieurs auteurs [98] suggèrent d'utiliser ce modèle dans une phase liquide, en traçant q_e ou Θ en fonction de $\ln C_e$.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (1.17)$$

où :

T : température absolue (en K)

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J/mol)

K_T : constante de Temkin (en L/mg)

L'analyse du graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet d'identifier :

$$B_T = \frac{q_m R T}{\Delta Q} \quad (1.18)$$

Ensuite, il est nécessaire d'introduire une valeur de q_m (par exemple obtenue à l'aide de l'application de Langmuir), afin de déterminer la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ .

Isotherme de Dubinin-Radushkevich Le modèle Dubinin-Radushkevich [99] diffère du modèle Langmuir par le fait qu'il n'assume pas une surface uniforme ou un potentiel d'adsorption cohérent. La base de sa théorie sur le volume de remplissage des micropores réside dans la variabilité du potentiel d'adsorption et la connexion entre l'enthalpie libre de l'adsorption et l'étendue du remplissage des pores. L'équation qui représente l'isotherme de Dubinin-Radushkevich est la suivante :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (1.19)$$

où :

q_{mDR} : capacité maximale d'adsorption dans les micropores

β : constante liée à l'énergie d'adsorption par $E = \frac{1}{\sqrt{\beta}}$

ϵ : potentiel de Polanyi = $RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)$

C_s : solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)^2 \quad (1.20)$$

Le tracé de $\ln q_e$ vs $\left(\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)^2$ permet d'atteindre q_{mDR} et E .

Les constantes isothermes de Langmuir sont insuffisantes pour éclaircir les caractéristiques du processus d'adsorption physique ou chimique. Néanmoins, l'énergie d'adsorption moyenne E dérivée de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) offre des informations significatives sur ces caractéristiques [100].

- Lorsque l'énergie est inférieure à 8 kJ/mol, la physisorption est le mode de sorption dominant.
- Lorsque la valeur énergétique de E se situe entre 8 et 16 kJ/mol, l'échange d'ions est le principal facteur déterminant.
- Le processus de sorption est principalement contrôlé par la diffusion intra-particulaire lorsque l'énergie est supérieure à 16 kJ/mol [101].

Il est important de souligner que l'adsorption n'est pas toujours un phénomène simple, car différentes interactions peuvent conduire à la liaison d'une substance chimique (ad-

sorbat) à un matériau solide (adsorbant). Ces interactions peuvent se manifester sous différentes formes telles que l'interaction électrostatique, les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, les interactions chimiques, les interactions polaires, ou encore les échanges ioniques. Par conséquent, la complexité du phénomène observé dans ce type de système est extrême. Les modèles à deux paramètres à calibrer, tels que ceux avancés par Langmuir et Freundlich, pourraient se révéler insuffisants pour rendre compte des interactions d'équilibre. Ainsi, il est envisageable d'utiliser les modèles de Langmuir-Freundlich [102] et de Redlich-Peterson [103], pour caractériser les systèmes, qu'ils soient homogènes ou hétérogènes.

Grandeurs thermodynamiques

Caractérisation thermique de l'adsorption

En général, lorsqu'un système subit un changement ou une transformation, il y a une altération correspondante dans l'énergie libre de Gibbs (ΔG). La variance est dépendante à la fois de l'état initial et de l'état final. La différence entre l'enthalpie libre de l'état final et celle de l'état initial est calculée comme ΔG .

Dans le contexte d'une réaction moléculaire se produisant sur une surface, l'énergie de Gibbs se compose, comme on l'a déjà souligné, de deux composantes : un terme enthalpique (ΔH) qui représente l'énergie de contact entre la molécule et la surface adsorbante, et un terme d'entropie (ΔS) qui quantifie la manipulation et l'organisation des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La variation d'entropie (ΔS) est donc une mesure de désordre.

La signification des deux concepts varie en fonction du système spécifique d'adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est déterminée par la valeur de ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui représente le changement de l'enthalpie, ou la variation d'énergie à pression constante. Un système progresse naturellement vers un état d'énergie réduite. Pour qu'une réaction se produise indépendamment, il est nécessaire que l'énergie libre de Gibbs (ΔG) ait une valeur négative.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.21)$$

En général, les phénomènes d'adsorption s'accompagnent toujours d'une activité thermique qui peut soit libérer de la chaleur (exothermique, $\Delta H < 0$) soit l'absorber (endothermique, $\Delta H > 0$).

Le principal critère de distinction entre la chimisorption et la physisorption est la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH . Le changement d'énergie libre pour la physisorption varie généralement de -20 à 0 kJ/mol, tandis que pour la chimisorption, il est compris dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol.

Les paramètres thermodynamiques qui quantifient l'impact de la température sont calculés à l'aide de l'équation suivante. La relation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, qui est liée à l'équation de Van't Hoff, $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$ [41], nous permet de déduire l'équation

d'Eyring [30] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.22)$$

où :

- K_d : constante de distribution de sorption
- R : constante des gaz parfaits ($8,31447 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- T : température Kelvin

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution ($K_d = Q_e / C_e$).

1.6 Généralités sur les plans d'expériences

1.6.1 Définition d'un plan d'expérience

La méthodologie des plans d'expériences (MPE) est une approche utilisée pour la planification des expériences scientifiques et industrielles afin d'extraire les informations nécessaires pour atteindre un objectif prédéfini. L'exploitation des données collectées nécessite l'utilisation de techniques statistiques[104]. Les plans d'expériences permettent d'obtenir un volume optimal d'informations en réalisant un nombre minimal d'expériences. Afin d'y parvenir, il est nécessaire de respecter les principes mathématiques et d'adopter une approche méthodique[105]. Les plans expérimentaux trouvent leur application dans divers domaines et secteurs industriels lorsqu'il s'agit d'analyser la relation entre une variable d'intérêt, Y , également appelée réponse, et des variables x_i (également désignées comme facteurs ou paramètres) (Figure 1.9). Il est nécessaire de prendre en considération les plans d'expériences lorsqu'on étudie une fonction de type :

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$$

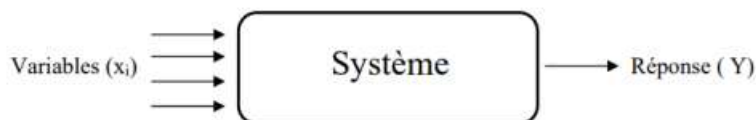


FIGURE 1.9 – Description du système étudié

1.6.2 Terminologie

La détermination de la fonction f qui relie la réponse Y aux divers facteurs (x_1, x_2, \dots, x_i) est l'objet de l'étude du phénomène [109]. Afin d'approfondir cette méthode, il est néces-

saire d'introduire quelques concepts spécifiques et une terminologie propre aux plans d'expériences, que nous proposons de présenter :

- **Les facteurs** : Il s'agit d'un paramètre ou d'un état du système (phénomène ou processus) mis en évidence, dont les modifications peuvent avoir un impact sur le fonctionnement en question [105].
- **La réponse** : La grandeur mesurée ou observée pour évaluer l'influence des variables étudiées sur le système (tel que le rendement d'une réaction...) est désignée comme la réponse du système [105].
- **L'interaction** : Il fait référence à l'hétérogénéité des réponses observées à différents niveaux d'une variable, laquelle peut varier d'un niveau à un autre des autres variables.
- **Objet d'étude** : Il s'agit de l'ensemble des valeurs que le facteur peut revêtir, allant du niveau inférieur au niveau supérieur [106].
- **Espace expérimental** : L'espace dans lequel chaque élément est représenté par un axe. Le point expérimental est caractérisé par les niveaux des facteurs. [107].

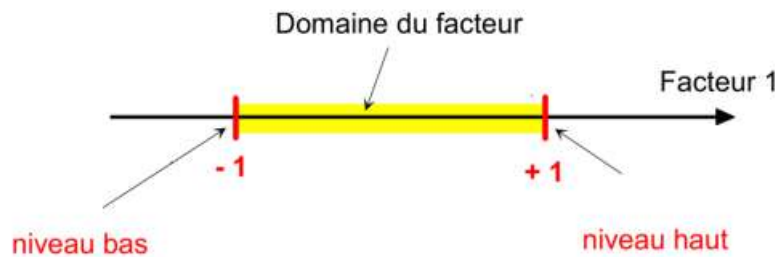


FIGURE 1.10 – Domaine d'étude d'un facteur

1.6.3 Principe des plans d'expériences

Les techniques des plans d'expériences impliquent la manipulation concomitante des niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qu'ils soient discrets ou continus) à chaque étape de l'expérience. Ceci conduira à une réduction significative du nombre d'expériences nécessaires, tout en augmentant le nombre de variables étudiées pour identifier les interactions entre ces variables et leurs valeurs optimales liées à la réponse, qui est une mesure utilisée comme critère, et en facilitant la modélisation des résultats. Il est essentiel, lors de la mise en œuvre des plans d'expériences, de minimiser le nombre d'expériences nécessaires tout en garantissant la précision des résultats.

1.6.4 Types de plans d'expérience

Plan factoriels

Un plan factoriel est une méthode expérimentale utilisée pour étudier l'influence conjointe de plusieurs facteurs sur une réponse donnée. Lors de la réalisation d'une expérience, il est recommandé de manipuler simultanément les niveaux de tous les facteurs plutôt que de les faire varier un par un, afin d'analyser les interactions entre ces facteurs [108].

Plans factoriels complets à deux niveaux

En règle générale, ces plans comportent deux niveaux pour chaque facteur, à savoir un niveau minimum et un niveau maximum. Chaque configuration de niveaux est mise en œuvre durant l'expérimentation. Il est envisageable d'appliquer ces schémas de façon différenciée selon qu'il s'agisse de variables continues ou de variables discrètes.

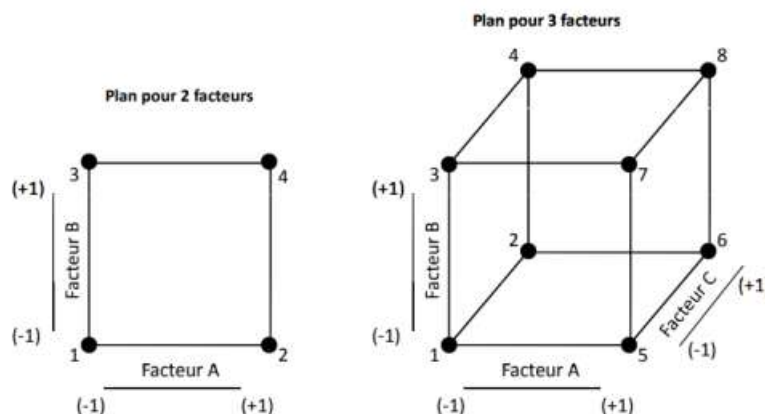


FIGURE 1.11 – Plans factoriels complets 2^2 et 2^3

Plans factoriels fractionnaires

Les plans factoriels fractionnaires permettent d'analyser tous les facteurs, mais avec un nombre d'essais inférieur à celui des plans factoriels complets. Un plan factoriel fractionnaire avec un nombre d'essais réduit de moitié, de quatre fois ou de deux fois par rapport au plan factoriel complet correspondant. À la clôture d'un plan factoriel fractionnaire, on se retrouve avec un système d'équations contenant p coefficients inconnus, où p dépasse le nombre n . La résolution d'un tel système est impossible. Étant donné que le nombre d'équations est fixe, il est impératif de diminuer le nombre d'incertitudes. On parvient à ce résultat en regroupant les coefficients de manière à ce qu'il y ait un nombre n d'inconnues, grâce à un artifice. Ainsi, on résout un système composé de n équations et de n groupes de coefficients. Ces ensembles de coefficients sont communément appelés contrastes ou aliases, et il est établi que les coefficients sont aliassés dans de telles circonstances.

Plans de Plackett-Burman

Il s'agit d'une catégorie spécifique de plans factoriels fractionnaires à deux niveaux, dans laquelle seuls quelques essais spécifiquement choisis sont effectués pour examiner exclusivement les effets principaux. Les plans de Plackett-Burman sont employés afin d'identifier les facteurs significatifs en amont de la phase expérimentale [109]. Les plans d'expériences de Plackett-Burman sont souvent dépassés. Le modèle mathématique non interactif est représenté par une équation, analogue à celui des plans de Ko-shal.

1.6.5 Plan de Taguchi

Genichi Taguchi a contribué au domaine de la qualité en développant une approche reconnue sous le nom de "méthode Taguchi" [110], aussi nommée méthode de conception robuste. Il s'agit d'une approche statistique utilisée pour concevoir des plans d'expérience. L'objectif de cette démarche est d'évaluer la qualité des produits destinés aux marchés, des processus de fabrication, des installations, etc., et de mettre en place des améliorations en conséquence. L'objectif de ces évaluations est d'améliorer les caractéristiques désirées en réduisant le nombre d'essais tout en optimisant les procédures ou la conception afin d'obtenir les meilleurs résultats [111].

Les plans de Taguchi sont basés sur l'hypothèse que tous les facteurs contribuant à la variabilité ne sont pas entièrement contrôlables. Ces variables non maîtrisables sont désignées sous le terme de facteurs de bruit. Les plans de Taguchi visent à déterminer les variables contrôlables (facteurs de contrôle) qui permettent de réduire au minimum l'impact des variables de perturbation. Au cours de l'expérimentation, les facteurs de perturbation sont manipulés afin d'introduire de la variabilité, puis les paramètres des facteurs de contrôle optimaux sont identifiés pour renforcer la robustesse ou la résistance du procédé ou du produit face aux variations induites par les facteurs de perturbation. Un procédé conçu dans cette perspective permettra d'obtenir des résultats et des performances plus homogènes, indépendamment de l'environnement dans lequel il est mis en œuvre [112].

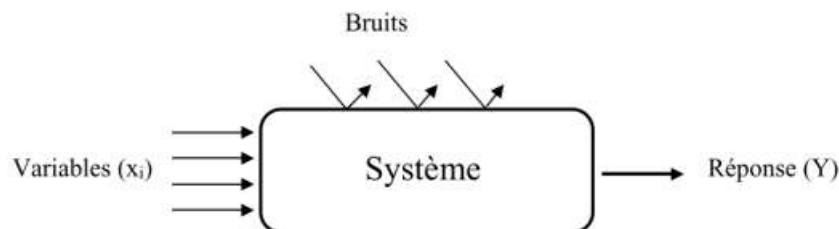


FIGURE 1.12 – Description du système étudié : plan d'expérience de Taguchi

Les étapes de la méthode Taguchi

L'organigramme ci-dessous présente les principales étapes pour la réalisation de la conception expérimentale de Taguchi :

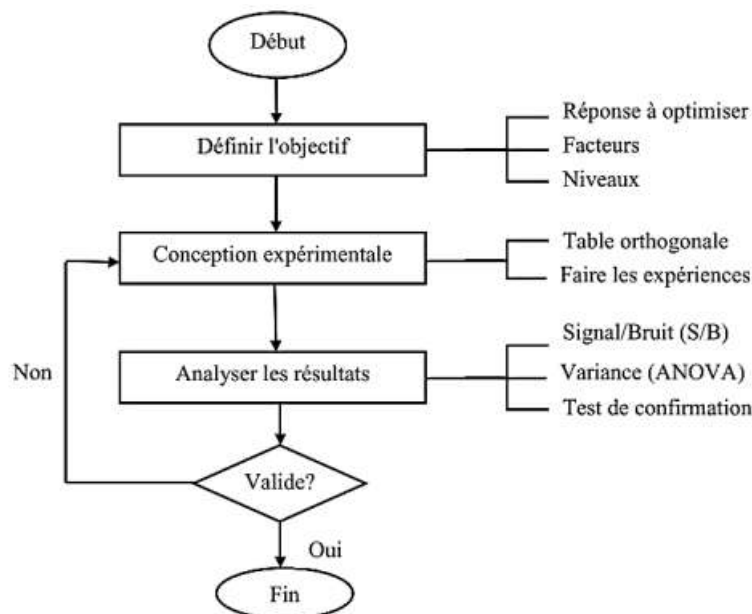


FIGURE 1.13 – Organigramme du plan Taguchi

Tables orthogonales de Taguchi

Les tables orthogonales de Taguchi sont des outils représentant le plan d'expériences de type « nk », où « n » correspond au nombre de niveaux de contrôle et « k » au nombre de facteurs à analyser. Il est envisageable de représenter la table orthogonale sélectionnée à l'aide d'un ou de plusieurs graphes linéaires et d'un triangle des interactions.

Prenons par exemple la table orthogonale L8, laquelle spécifie qu'elle comprend 8 expériences à réaliser, soit $(2^1 \times 2^2)$. Un exemple supplémentaire de 3^3 illustre que cette table provient d'un plan expérimental complet comprenant 3 facteurs avec 3 niveaux de contrôle.

Rapport Signal/Bruit (S/B)

Il est possible de manipuler les variables de bruit dans un plan d'expériences de Taguchi pour réduire la variabilité. En analysant les résultats, il est alors envisageable d'identifier les paramètres et les facteurs de contrôle les plus efficaces afin d'accroître la robustesse du procédé ou du produit face aux variations induites par ces variables de bruit. Un rapport signal/bruit élevé suggère que les paramètres de contrôle limitent l'impact des facteurs de bruit.

Les expériences de Taguchi sont fréquemment basées sur un processus d'optimisation en deux phases. Au cours de la phase initiale, il convient d'utiliser le rapport signal/bruit

pour identifier les facteurs de régulation contribuant à la réduction de la variabilité. Au cours de la deuxième phase, identifiez les éléments de contrôle qui se situent à proximité de la moyenne cible et qui ont un impact négligeable ou nul sur le rapport signal/bruit .

L'évaluation de la relation entre le signal et le bruit consiste à mesurer l'écart de réponse par rapport à la valeur nominale ou cible dans différentes situations de bruit. Le rapport signal/bruit choisi peut être adapté en fonction de l'objectif expérimental.

1.6.6 La conception composite centrale (CCD)

La conception composite centrale (CCD) est souvent privilégiée dans l'application de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) pour construire un modèle de second ordre.

Dans le cas de quatre variables indépendantes ($k = 4$), le nombre total d'expériences est de 28, correspondant à la combinaison du plan factoriel complet (2^k), des points étoile ($2k$) et des points centraux.

Afin d'évaluer l'erreur expérimentale, quatre expériences supplémentaires au niveau central (niveau zéro) ont été réalisées, portant ainsi le nombre total d'essais à 28.

Le comportement du système peut ensuite être décrit à l'aide d'un modèle polynomial empirique du second ordre, tel qu'il a été indiqué par l'équation 1.23.

$$\hat{y}_n = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (1.23)$$

où, \hat{y}_n est la réponse, β_0 est le coefficient constant, x_i ($i = 1 - 4$) sont des variables non-codées, β_i est le linéaire, β_{ii} est le carré, et β_{ij} est le deuxième coefficient d'interaction . Les données ont été traitées pour l'équation (11), qui a impliqué la réalisation d'une analyse de la variance (ANOVA) pour déterminer les interactions entre les variables de processus et de réponse. L'adéquation du modèle polynomial a été évaluée à l'aide du coefficient de détermination (R^2), tandis que la signification statistique a été mesurée en utilisant le test F dans le même logiciel.

Méthodes expérimentales

2.1 Introduction

Ce chapitre rassemble les divers matériaux et méthodes employés dans cette enquête, y compris les composés utilisés, les protocoles expérimentaux, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse expérimentale.

Cette section se concentre sur l'illustration des nombreux tests effectués. Le but de notre recherche tourne autour de l'extraction du mercure (II), du chrome (VI) et de trois colorants, à savoir le *Bleu de Bemacide*, *lanasyn noir* et le *vert brillant*, en utilisant les biosorbants naturels : *Cupressus sempervirens* (les feuilles et les pins) et une résine de référence Amberlite IRA-67. La méthode utilisée est l'extraction liquide-solide. La technique analytique employée est la spectroscopie UV-visible.

L'expérience a examiné plusieurs paramètres pour déterminer leur impact sur l'extraction, en particulier :

- Effet du temps d'agitation.
- Effet de la concentration initiale des polluants.
- Effet du pH.
- Effet de la masse.
- Effet de la force ionique.
- Effet de la température.
- Effet de la granulométrie.
- Effet de la vitesse d'agitation.

2.2 Polluants utilisés

Dans le cadre de cette étude, cinq polluants ont été choisis en raison de leur importance environnementale et de leur toxicité reconnue. Il s'agit de trois colorants synthétiques (le Bleu de Bemacide, le Lanasyn Noir et le Vert Brillant) et de deux métaux lourds (le mercure et le chrome hexavalent).

Bleu de Bemacide

Le Bleu de Bemacide est un colorant anthraquinonique largement utilisé dans l'industrie textile. Il se distingue par sa haute solubilité dans l'eau, sa stabilité chimique et sa résistance à la lumière. Comme la majorité des colorants anthraquinoniques, il présente une structure complexe difficile à dégrader biologiquement et peut libérer des amines aromatiques toxiques lors de sa dégradation.

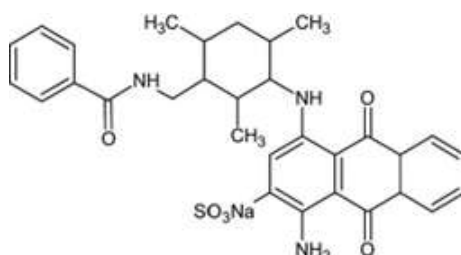


FIGURE 2.1 – Structure chimique de BB

Lanasyn Noir

Le Lanasyn Noir est un colorant de type acide, couramment employé pour la teinture de fibres protéiques comme la laine et la soie. Il contient des groupements sulfonés qui facilitent sa solubilité dans l'eau. Toutefois, ces mêmes groupes rendent son élimination par les procédés conventionnels de traitement des eaux relativement difficile.

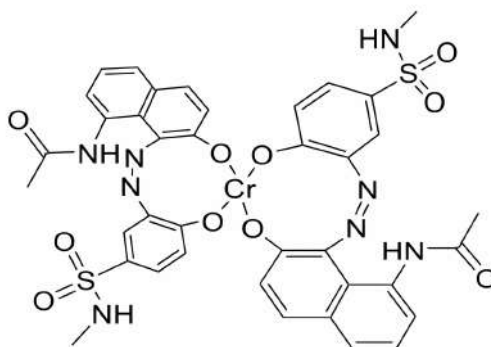


FIGURE 2.2 – Structure chimique de LN

Vert Brillant

Le Vert Brillant, aussi connu sous le nom de Green S ou E142, est un colorant de type triphénylméthane. Utilisé dans diverses industries (alimentaire, pharmaceutique, cosmétique), il est reconnu pour sa forte stabilité chimique et sa faible biodégradabilité. Certaines études ont mis en évidence une toxicité potentielle, ce qui soulève des préoccupations environnementales croissantes.

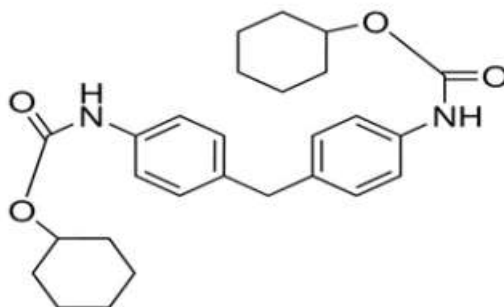


FIGURE 2.3 – Structure chimique de VB

Mercure (Hg)

Le mercure est un métal lourd très toxique, pouvant exister sous différentes formes (élémentaire, inorganique, organique). Il est particulièrement dangereux en raison de sa capacité à se bioaccumuler dans les organismes vivants, notamment sous forme de méthylmercure. Ce composé affecte principalement le système nerveux, les reins et le système immunitaire, même à très faibles concentrations.

Chrome hexavalent (Cr(VI))

Le chrome hexavalent, noté Cr(VI), est une forme oxydée du chrome très toxique et mobile dans l'environnement. Il est couramment utilisé dans les industries du cuir, de la galvanoplastie et des pigments. Cr(VI) est classé comme substance cancérigène et mutagène, et représente une menace sérieuse pour la santé humaine ainsi que pour les écosystèmes aquatiques.

2.3 Produits utilisés

Tous les produits qui ont été utilisés pendant notre étude expérimentale sont résumés dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Les réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Masse molaire (g/-mol)	Provenance
Bleu de Bemacide	$C_{30}H_{29}NaN_3O_6S$	582,6	SOITEX TLEMCEN
Vert brillant	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	482,63	SIGMA ALDRICH
Lanasyn noir	$C_{38}H_{32}CrN_8O_{10}S_2$	876,83	SOITEX TLEMCEN
Chlorure de mercure	$HgCl_2$	271,52	SIGMA ALDRICH
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	294,18	BIOCHEM
Chlorure de sodium	$NaCl$	58,44	PROLABO
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142,04	SIGMA ALDRICH
Bromure de potassium	KBr	119,00	SIGMA ALDRICH
Nitrate de potasse	KNO_3	101,10	SIGMA ALDRICH
Acide chlorhydrique 37%	HCl	36,46	PROLABO
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	39,997	SIGMA ALDRICH
1-(2pyridylazo)-2-naphthol	$C_{15}H_{11}N_3O$	249,27	SIGMA ALDRICH
Solution tampon	pH= 13	-	Riedel-de-Haen
Amberlite IRA-67	$C_{10}H_{10}$, $C_{12}H_{14}O_3$, $C_8H_{16}N_2O$	492,66	SIGMA ALDRICH

2.4 Matériels utilisés

- Balance analytique de la marque **Pionner TM**.
- Étuve de la marque **RedLINE by BINDER**.
- Verrerie : béchers, erlenmeyers, fioles jaugées de différents volumes, cristalliseur, pissette, tubes à essais en verre, pipettes, spatule.
- Agitateur mécanique avec un contrôleur de vitesse de la marque **HAIER**.
- Centrifugeuse de la marque **SIGMA**.
- Spectrophotomètre UV-visible à double faisceau (**Specord 210 plus**).
- Plaque chauffante et agitatrice de la marque **YELLOW LINE**.
- Thermomètre.

- Tamis de la marque **ORTO ALRESA**.
- pH-mètre de la marque **ADWA** muni d'une électrode en verre combinée.

2.5 Préparation des produits

2.5.1 Préparation des biosorbants

Après avoir recueilli le *Cupressus sempervirens*, nous les avons bien lavés avec de l'eau distillée et laissés sécher au soleil, puis au four pendant 24 heures à 60°C. Après le lavage et le séchage, notre biosorbant a été broyé et tamisé jusqu'à un diamètre inférieur à 1 mm, et il est prêt à l'emploi. Les biosorbants testés dans cette étude sont les feuilles de cyprès, les feuilles de cyprès noir et les pins de cyprès noir



FIGURE 2.4 – Les feuilles de *Cupressus sempervirens*



FIGURE 2.5 – Les feuilles de *Cupressus sempervirens* noir



FIGURE 2.6 – Les pins de *Cupressus sempervirens* noir

2.6 Préparation des solutions

2.6.1 Préparation de la solution mère des colorants

Pour préparer une solution mère (100 ppm) des colorants Bleu de Bemacidee, Vert Brillant et Lanasyn Noir :

- 0,1 g de colorant est introduit dans une fiole jaugée de 1000 mL.
- Une petite quantité d'eau distillée est ajoutée pour dissoudre le colorant.
- Le volume est complété jusqu'au trait de jauge.

2.6.2 Préparation des solutions à différentes concentrations

Des solutions à différentes concentrations (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 mg/L) ont été préparées à partir de la solution mère en utilisant la loi de dilution :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (2.1)$$

2.6.3 Préparation de la solution mère de mercure

Pour obtenir une solution mère (150 ppm) de mercure :

- 0,203 g de chlorure de mercure est introduit dans une fiole jaugée de 1000 mL.
- Une petite quantité d'eau distillée est ajoutée pour dissoudre.
- Le volume est complété jusqu'au trait de jauge.

2.6.4 Préparation de la solution mère du dichromate de chrome

Pour une solution mère (100 ppm) de chrome (VI) :

- 0,283 g de dichromate de chrome est introduit dans une fiole jaugée de 1000 mL.
- Une petite quantité d'eau distillée est ajoutée pour dissoudre.
- Le volume est complété par l'eau jusqu'au trait de jauge.

2.6.5 Préparation d'une solution de PAN à 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 50 mL; 124,6 mg de Pyridyl-azo-naphtol (PAN) ($C_{15}H_{11}N_3O$) ($M = 249,27$ g/mol) sont dissous dans un minimum d'éthanol, puis complétés jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

2.7 Techniques Expérimentales

2.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Définition

La diffraction des rayons X est un phénomène physique qui se produit lorsque les rayons X, qui sont des photons de haute énergie, rencontrent des objets ou des structures cristallines. Lorsque les rayons X rencontrent un objet ou une structure cristalline, ils sont déviés de leur trajectoire originale et forment une image de la distribution de densité électronique de l'objet ou de la structure cristalline [114].

Principe

Le principe de la diffraction des rayons X est établi sur la théorie de la mécanique quantique et la théorie de la relativité. Les rayons X sont des photons de haute énergie qui interagissent avec les électrons de l'objet ou de la structure cristalline. Lorsqu'un photon de rayons X rencontre un électron, il peut être réfléchi, absorbé ou diffusé [115]

La diffusion de Fourier

La diffraction des rayons X est souvent interprétée comme la transformation de Fourier inverse de la distribution de densité électronique de l'objet.

La diffraction par un cristal

Lorsque les rayons X rencontrent un cristal, ils sont diffusés par les électrons du cristal, formant ainsi un schéma de diffraction. Ce phénomène est régi par l'**équation de Bragg** [116] :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.2)$$

où :

- n est un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction,
- λ est la longueur d'onde des rayons X,
- d est l'espacement réticulaire,
- θ est l'angle de diffraction.

Analyse

Les échantillons à analyser sont broyés en poudre fine avant d'être déposés sur des lames en aluminium sous la forme d'un film d'épaisseur homogène, lequel est ensuite inséré dans

l'instrument. Les spectres ont été acquis en utilisant un diffractomètre Rigaku Miniflex 600, un équipement de l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, opérant à température ambiante.

2.7.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Définition

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique qui utilise un faisceau d'électrons pour observer les échantillons sous forme d'image. Cette technique permet de visualiser les structures et les détails très fins sur les échantillons, souvent à une échelle de quelques nanomètres [117].

Principe

Le principe de la MEB est établi sur l'interaction entre les électrons et les échantillons. Lorsqu'un faisceau d'électrons est dirigé vers un échantillon, ceux-ci sont diffusés par les atomes et les molécules de celui-ci. Les électrons qui sont diffusés par l'échantillon forment une image de celui-ci, qui est ensuite détectée par un système de détection. La MEB utilise un faisceau d'électrons qui est balayé sur l'échantillon à une vitesse très rapide, généralement plusieurs milliers de fois par seconde. Les électrons qui sont diffusés par l'échantillon sont détectés par un détecteur, qui crée une image de ce dernier [118].

Analyse

L'analyse de la MEB consiste à interpréter les images obtenues pour identifier les structures et les détails de l'échantillon. L'échantillon est préparé en fonction des besoins de l'analyse. Cela peut inclure des étapes telles que la fixation, la déshydratation, le sectionnement et le traitement de surface. Dans notre cas, la morphologie des feuilles de cyprès mélangées avec les polluants a été obtenue en introduisant les différents échantillons dans un dispositif modèle HITACHI TM-1000 à CRAPC Laghouat.

2.7.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique de spectroscopie qui utilise la transformée de Fourier pour analyser les propriétés des matériaux dans le domaine infrarouge. L'infrarouge est une région du spectre électromagnétique qui se situe entre le spectre visible et les micro-ondes, avec des longueurs d'onde comprises entre 700 nm et 1 mm.

Principe

Le principe de l'IRTF est établi sur l'interaction entre les matériaux et les photons de longueurs d'onde infrarouge. Lorsqu'un photon d'infrarouge est absorbé par un matériau, il excite les molécules ou les atomes de celui-ci, qui retournent à leur état fondamental en émettant un photon d'infrarouge. Cette interaction est appelée absorption [119]. L'IRTF utilise un détecteur qui enregistre les photons d'infrarouge émis par le matériau en fonction de leur longueur d'onde. Le détecteur est ensuite couplé à un ordinateur qui applique la transformée de Fourier aux données enregistrées pour obtenir le spectre de transmission ou d'absorption du matériau.

Analyse

Les échantillons sont obtenus en combinant 0,002g du produit à examiner avec 0,2g de KBr en poudre pour former une pastille. En raison de l'absence de bandes d'adsorption, toutes les bandes observées dans le bromure de potassium sont spécifiques à la molécule analysée. Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide du spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two de l'Université d'Aboubekr Belkaid-Tlemcen. Les spectres ont été recueillis dans une gamme de longueurs d'onde de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

2.7.4 Spectrométrie de fluorescence X

II.6.4.1. Définition

La spectrométrie de fluorescence X (SFX) est une technique de spectroscopie qui utilise les rayons X pour exciter les atomes ou les molécules d'un échantillon, ce qui les fait émettre des photons de fluorescence à des longueurs d'onde spécifiques. Cette technique est utilisée pour analyser la composition chimique et la structure des échantillons.

Principe

Le principe de la SFX est basé sur l'interaction entre les rayons X et les atomes ou les molécules de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est exposé à des rayons X, les atomes ou les molécules de l'échantillon sont excités et retournent à leur état fondamental en émettant des photons de fluorescence. Les photons de fluorescence sont caractérisés par une longueur d'onde spécifique qui dépend de la nature de l'atome ou de la molécule qui les émet. La SFX utilise un détecteur qui enregistre les photons de fluorescence émis par l'échantillon en fonction de leur longueur d'onde. Le détecteur est ensuite couplé à un ordinateur qui analyse les données enregistrées pour identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Analyse

L'analyse de la SFX consiste à interpréter les spectres de fluorescence obtenus à l'aide du Spectromètre à fluorescence X-Supreme8000 pour identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Les données sont enregistrées en fonction de la longueur d'onde des photons de fluorescence émis par l'échantillon.

2.7.5 pH au point zéro charge (pHpzc)

Définition

Le pH au point zéro charge (pHPZC) est la valeur de pH à laquelle la charge surfacique d'un matériau est nulle [120]. Cela signifie que la surface du matériau est neutre, sans charge positive ni négative.

Principe

Le pH au point zéro charge est déterminé en mesurant la charge surfacique d'un matériau en fonction de la valeur du pH du milieu. Lorsque le pH du milieu est inférieur au pH point zéro charge, la surface du matériau est chargée positivement, ce qui signifie que les groupes fonctionnels sur la surface du matériau ont une charge positive. Au contraire, lorsque le pH du milieu est supérieur au pH point zéro charge, la surface du matériau est chargée négativement, ce qui signifie que les groupes fonctionnels qui s'y trouvent ont une charge négative.

Analyse

50 ml de chlorure de sodium (0,1 M) sont ajoutés à une série de bouteilles en polypropylène où le pH a été ajusté à des valeurs de 1 à 12 en ajoutant du NaOH ou du HCl à une concentration de 1 M. 0,1 g d'adsorbant ont ensuite été ajoutés à chaque flacon. Pour déterminer le pH final, les suspensions ont été maintenues pendant 24 heures sous un mélange constant à température ambiante. Le point de charge zéro (pzc) correspond à l'intersection de la courbe $\Delta pH = pH_f - pH_i$ en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses.

2.7.6 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Principe

L'analyse spectrophotométrique UV-visible repose sur l'examen de l'altération dans l'absorption lumineuse d'une substance due à des changements dans la concentration de cet élément. Cette technique utilise l'équation de la loi de Beer-Lambert 2.3, qui affirme que

l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de l'élément administré.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2.3)$$

La procédure consiste à placer la solution à examiner (dont la longueur d'onde maximale a été calculée en utilisant la même méthode) dans un réservoir, qui est ensuite introduit dans le photomètre spectroscopique. Un échantillon est intersecté par une onde électromagnétique avec des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nanomètres. Les photons émis par le rayonnement sont absorbés par la substance, ce qui fait que les molécules, les atomes ou les ions deviennent énergisés. Une partie de la radiation incidente est absorbée. L'étude de ce rayonnement nous permet de déterminer l'absorption du matériau et, par conséquent, sa concentration.

Analyse

Au sein du laboratoire des technologies de séparation et de purification, la longueur d'onde maximale de chaque colorant et métal ont été déterminée après dilution de la solution mère à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type Specord 210 Plus. Les échantillons étudiés ont ensuite été quantifiés par spectrométrie UV-visible; les absorbances des différents échantillons ont été mesurées et les concentrations correspondantes ont été déterminées à partir des courbes d'étalonnage, selon la relation : $A = f(C)$.

Caractérisation des matériaux

3.1 pH au point zéro charge (pHpzc)

Le pH du point isoélectrique est tel que la surface de l'adsorbant se retrouve dans un état de neutralité électrique parfaite, où les charges engendrées par les ions H_3O^+ et OH^- s'annulent mutuellement.

Le point zéro charge est déterminé en portant $pH_f - pH_i = f(pH_i)$.

La figure 3.1 représente le pHpzc des feuilles de cyprès.

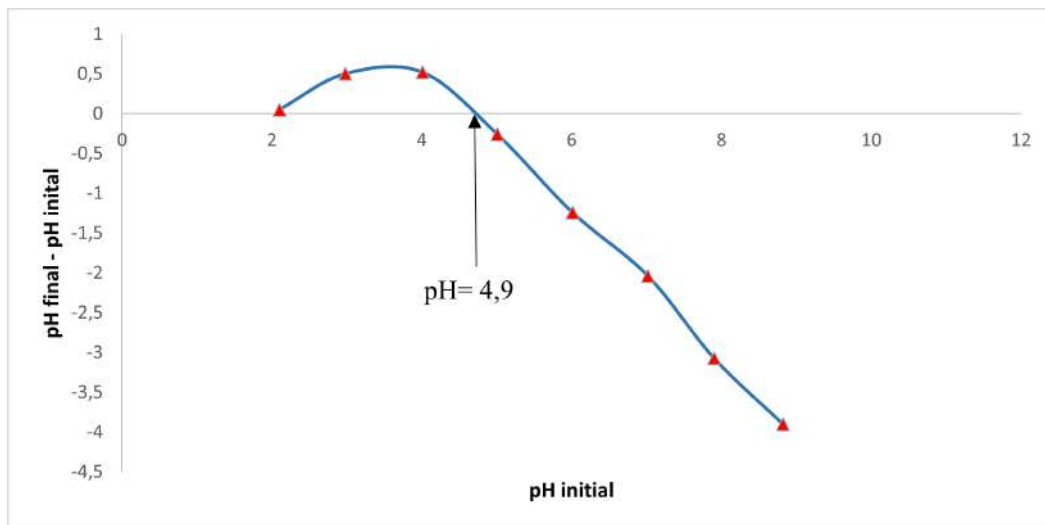


FIGURE 3.1 – Point de charge zéro de Cyprès

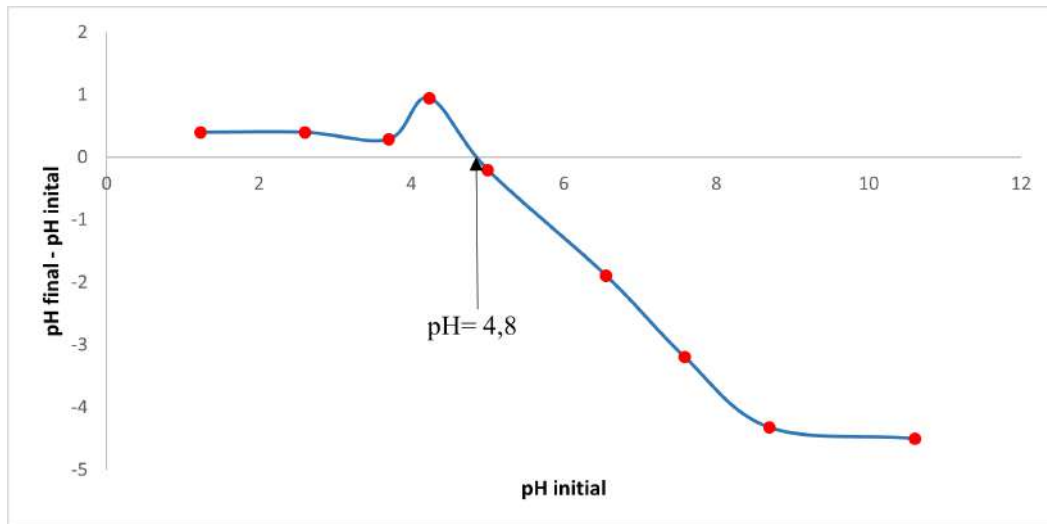


FIGURE 3.2 – Point de charge zéro des feuilles de Cyprès noir

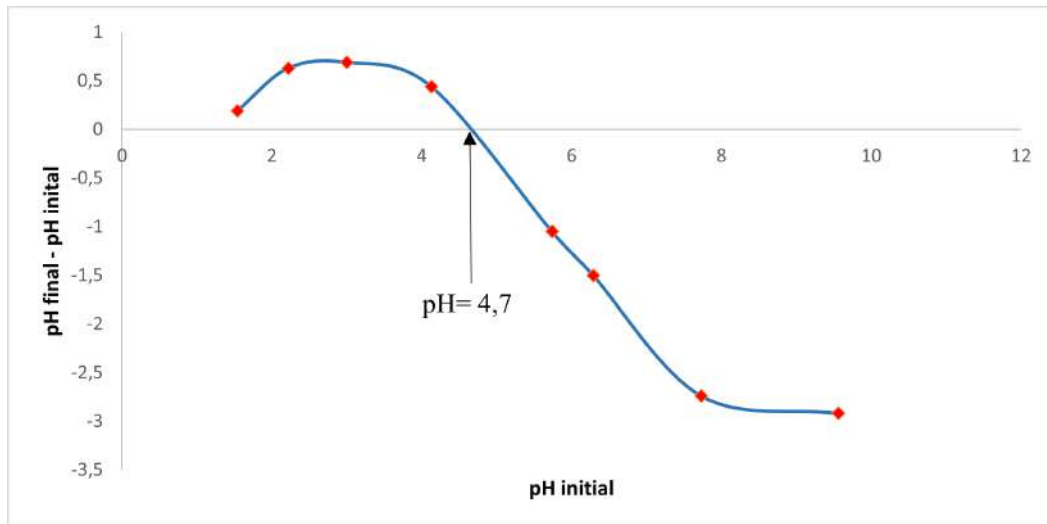


FIGURE 3.3 – Point de charge zéro des pins de Cyprès noir

Généralement, une molécule ou un ion chargé négativement sera attiré vers une surface chargée positivement, et une surface chargée négativement attirera une molécule ou des ions chargés positivement via une interaction électrostatique.

Le changement de pH ($pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}}$) par rapport au pH initial a été tracé, et le point d'interception de l'axe des abscisses correspond au pH_{pzc} .

Comme le montrent les figures 3.1,3.2,3.3, le pH_{pzc} des feuilles de cyprès, des feuilles de cyprès noir et de pins sont déterminés respectivement à 4,90, 4,80 et 4.70.

3.2 Caractérisation du biosorbant sans et avec Bleu de Bemacide

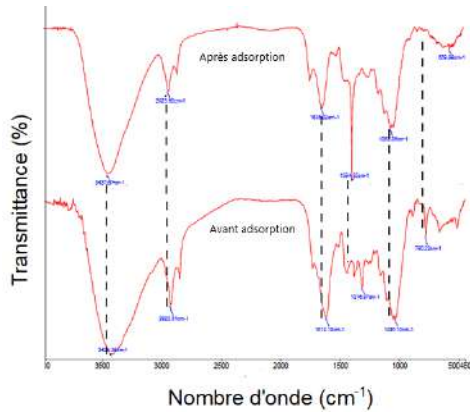


FIGURE 3.4 – Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l'adsorption du Bleu de Bemacide

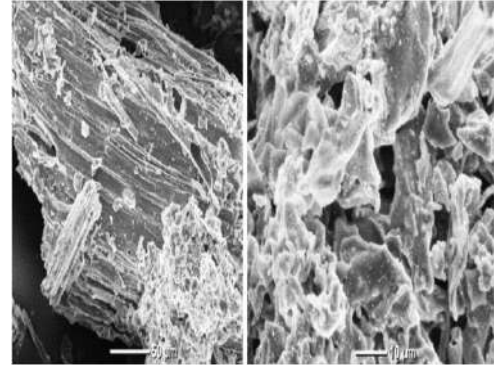


FIGURE 3.5 – Microscopie des feuilles de cyprès avec Bleu de Bemacide

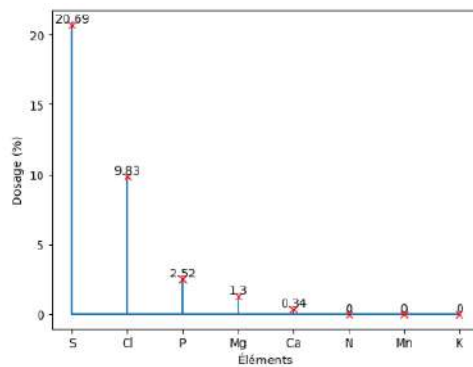


FIGURE 3.6 – Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès

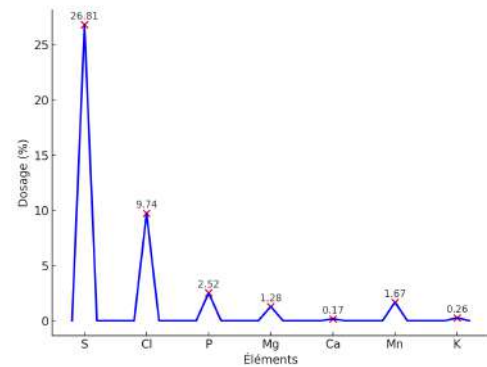


FIGURE 3.7 – Analyse de la fluorescence aux rayons X du Bleu de Bemacide avec les feuilles de cyprès

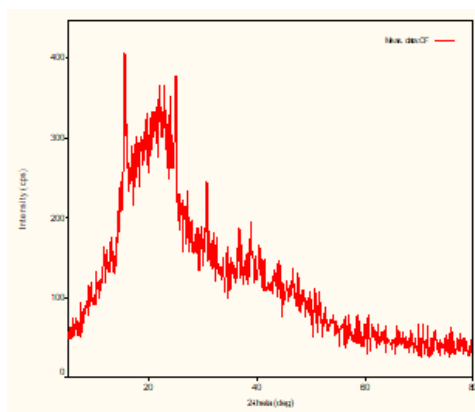


FIGURE 3.8 – Spectre DRX de CF

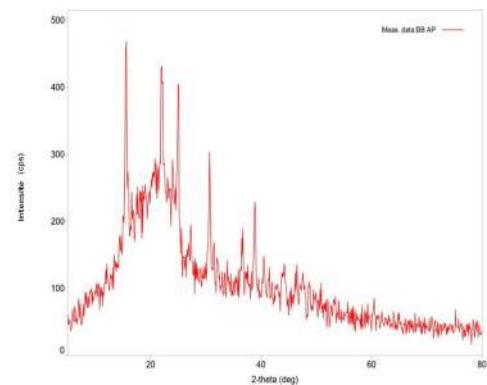


FIGURE 3.9 – Spectre DRX de CF + BB

3.3 Caractérisation du biosorbant sans et avec Lanasyne Noir

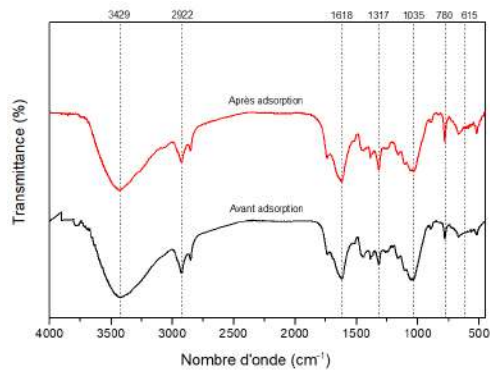


FIGURE 3.10 – Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l’adsorption du Lanasyne Noir

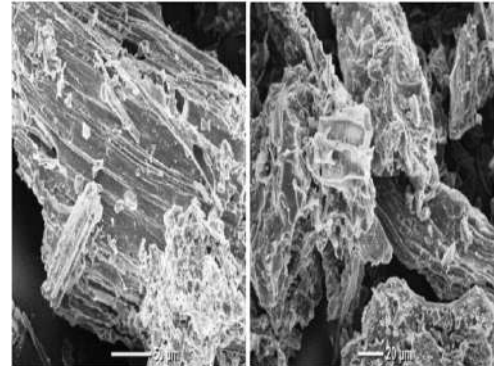


FIGURE 3.11 – Microscopie des feuilles de cyprès avec Lanasyne Noir

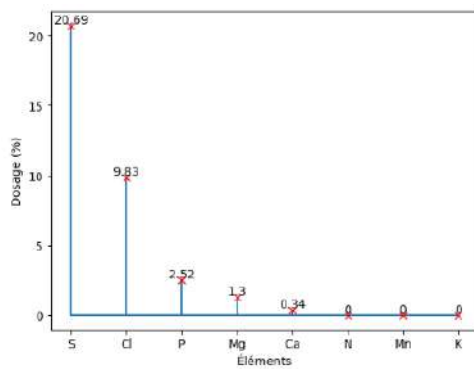


FIGURE 3.12 – Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès

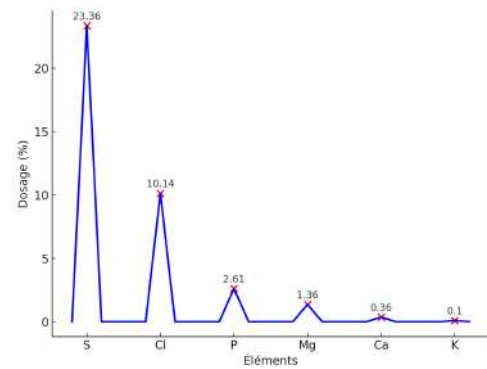


FIGURE 3.13 – Analyse de la fluorescence aux rayons X du Lanasyne Noir avec les feuilles de cyprès

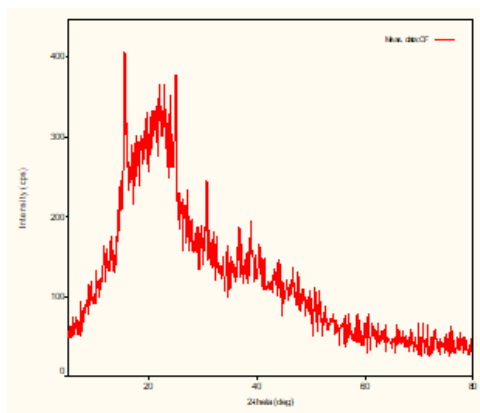


FIGURE 3.14 – Spectre DRX de CF

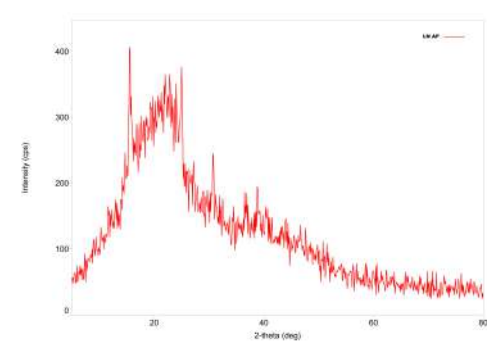


FIGURE 3.15 – Spectre DRX de CF + Lanasyne Noir

3.4 Caractérisation du biosorbant sans et avec Vert Brillant

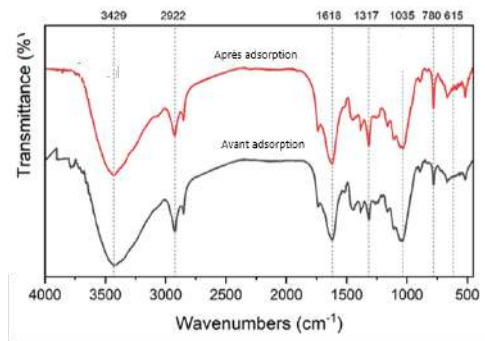


FIGURE 3.16 – Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l’adsorption du Vert Brillant

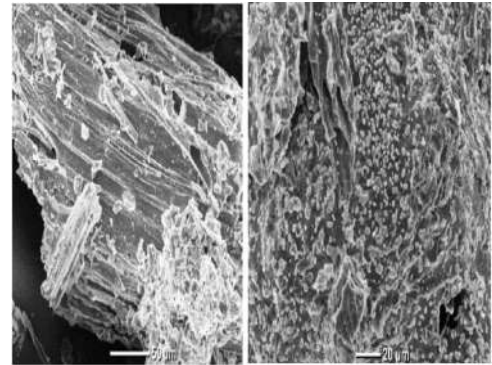


FIGURE 3.17 – Microscopie des feuilles de cyprès avec le Vert Brillant

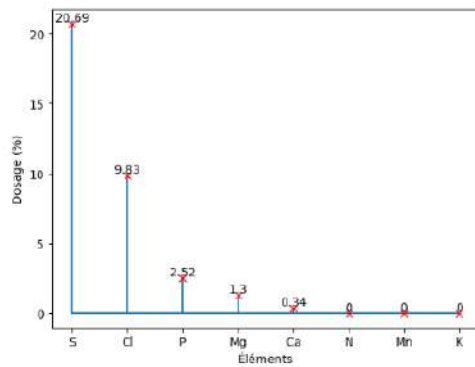


FIGURE 3.18 – Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès

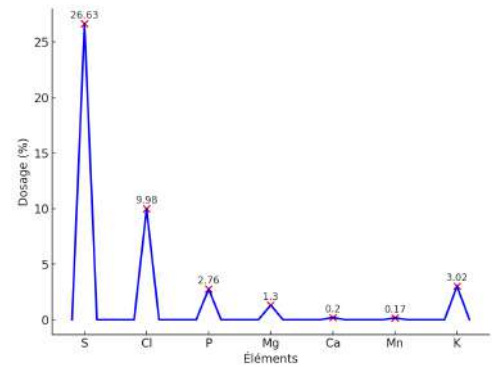


FIGURE 3.19 – Analyse de la fluorescence aux rayons X du Vert Brillant avec les feuilles de cyprès

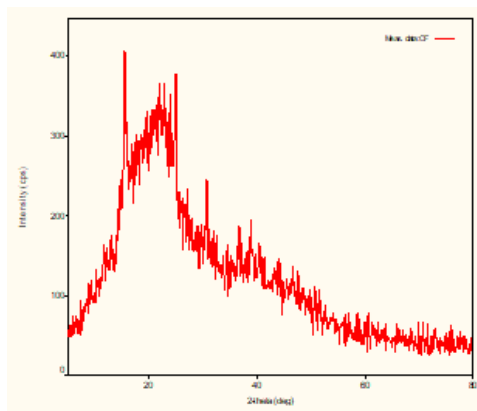


FIGURE 3.20 – Spectre DRX de CF

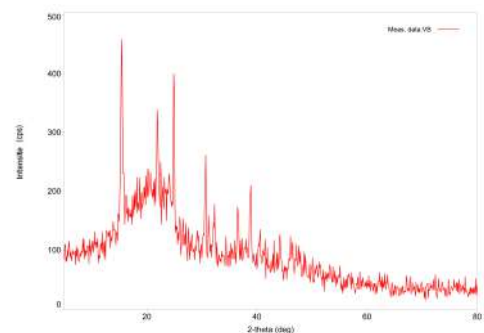


FIGURE 3.21 – Spectre DRX de CF + Vert Brillant

3.5 Caractérisation du biosorbant sans et avec le mercure

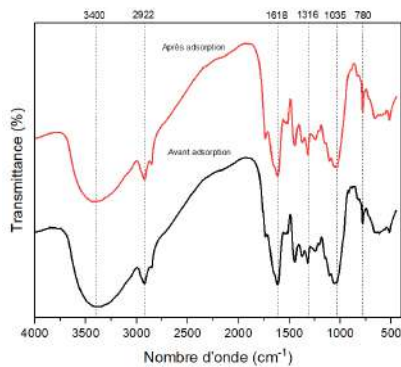


FIGURE 3.22 – Spectres IRTF des feuilles de cyprès avant et après l’adsorption du mercure

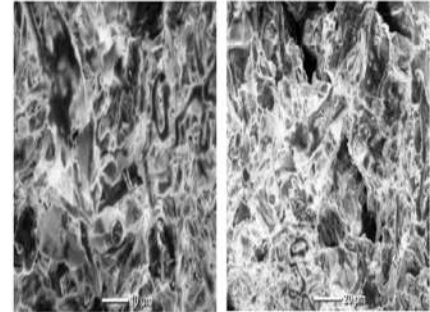


FIGURE 3.23 – Microscopie des feuilles de cyprès noir avec le mercure

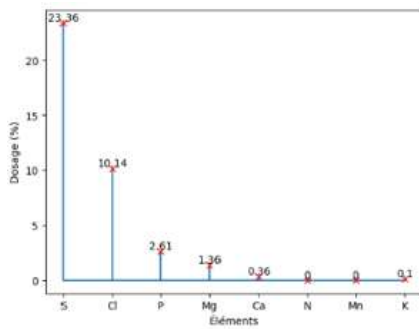


FIGURE 3.24 – Analyse de la fluorescence aux rayons X des feuilles de cyprès noir

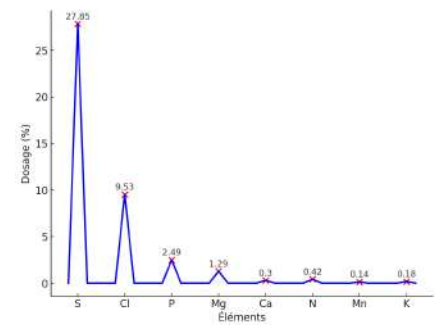


FIGURE 3.25 – Analyse de la fluorescence aux rayons X du mercure avec les feuilles de cyprès

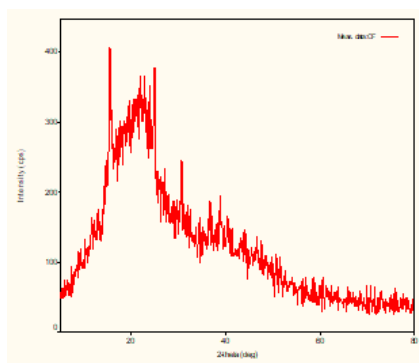


FIGURE 3.26 – Spectre DRX de CF

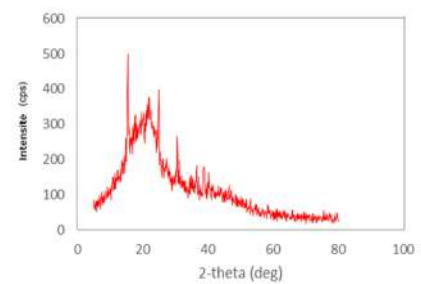


FIGURE 3.27 – Spectre DRX de CF + Hg

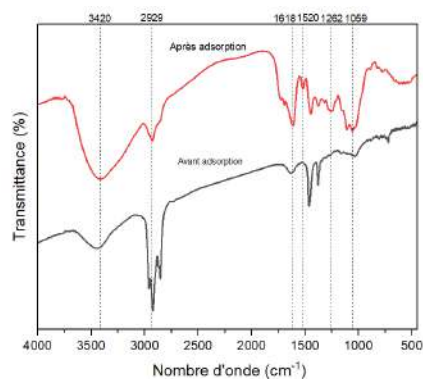


FIGURE 3.28 – Spectres IRTF des pins de cyprès avant et après l’adsorption du mercure

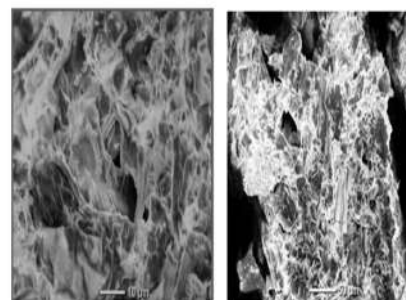


FIGURE 3.29 – Microscopie des pins de cyprès avec le mercure

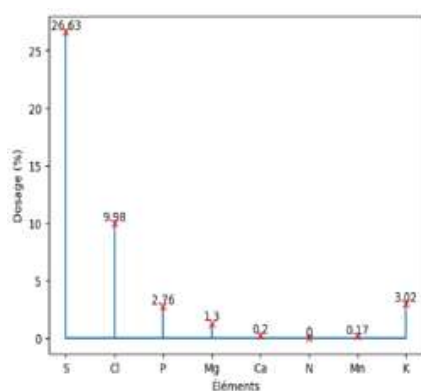


FIGURE 3.30 – Analyse de la fluorescence aux rayons X des pins de cyprès noir

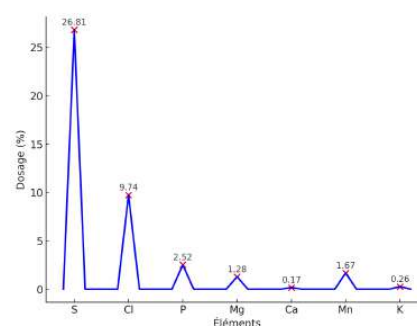


FIGURE 3.31 – Analyse de la fluorescence aux rayons X du mercure avec les pins de cyprès

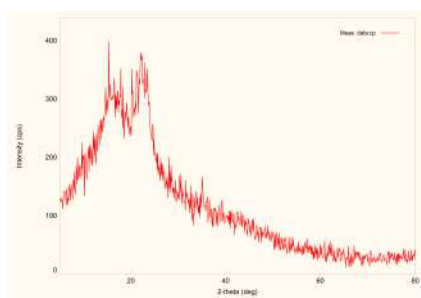


FIGURE 3.32 – Spectre DRX de CP

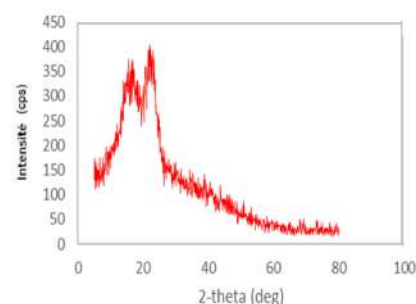


FIGURE 3.33 – Spectre DRX de CP + Hg

Comme on peut le constater à la figure 3.4, la bande forte et large d’un maximum de 3400 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations du groupe hydroxyle liées dans les molécules de cellulose et de lignine ou par l’eau adsorbée [44]. Les vibrations d’étirement des liaisons C–H et C–O ont été attribuées aux bandes à 2922 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} , respectivement. La bande autour de 1316 cm^{-1} a été affectée à l’étirement de C–O. La bande à 1035 cm^{-1} a été

affectée à l'étirement de C–O de la cellulose présente dans les feuilles de Cyprès. La bande autour de 780 cm^{-1} a été affectée à la flexion C–H.

En outre, la figure 3.4, la figure 3.10, la figure 3.16 et la figure 3.22 montrent le spectre des feuilles de Cyprès chargées de BB, de LN, de VB et du Hg. On peut observer un changement de l'intensité du signal de certaines bandes, et le déplacement ou l'apparition d'autres bandes. Ces différences pourraient être liées à une éventuelle implication de groupes fonctionnels spécifiques sur la surface des feuilles de Cyprès pendant le processus d'adsorption.

La figure 3.28 montre le spectre IRTF pour le CP avant et après adsorption. Différents pics ont été détectés, qui sont attribuables à divers groupes et bandes fonctionnels.

La bande à 3437 cm^{-1} est assignée aux vibrations du groupe hydroxyle liées dans les molécules de cellulose et de lignine ou par l'eau adsorbée. La bande à 2927 cm^{-1} correspond aux bandes asymétriques de vibration d'élongation associées à C–H présent dans $=\text{C–H}$ et $=\text{CH}_2$, respectivement. Le pic à 1635 cm^{-1} est lié au mode vibration d'élongation de l'amide C=O. Le pic à 1462 cm^{-1} est dû au mode de vibration de déformation de CH_2 et le pic à 1360 cm^{-1} correspond à l'étirement de C–N.

Après adsorption, on a remarqué une diminution de l'intensité et un déplacement de la position des pics identifiés précédemment. Par ailleurs, le pic d'adsorption apparaissant à environ 1262 , 1059 et 615 cm^{-1} est attribué à C–O de la lignine et du xylène, à C–OH d'hémicellulose et de cellulose, et à la vibration des composés aromatiques de la lignine, respectivement.

3.6 Analyse de la composition et de la structure des adsorbants

3.6.1 Analyse de fluorescence par rayons X

L'analyse de fluorescence par rayons X peut quantitativement déterminer la composition minéralogique du matériau. Les résultats de l'analyse de l'échantillon montrent que :

- Les feuilles de cyprès testées sont principalement composées de soufre (20,69%) et de chlore (9,83%), avec de faibles quantités de phosphore, de magnésium, de calcium et de potassium évaluées respectivement à (2,51%), (1,3%), (0,34%) et (0,1%).
- Les pins de cyprès testés sont principalement composés de soufre (26,63%) et de chlore (9,98%), ainsi que de faibles quantités de phosphore, de magnésium, de calcium, de manganèse et de potassium évaluées respectivement à (2,76%), (1,3%), (0,2%), (0,17%) et (3,2%).
- Après adsorption des colorants (Bleu de Bemacide, Lanasyne Noir et Vert Brillant), les spectres XRF montrent une augmentation relative des teneurs en soufre et en chlore, éléments caractéristiques de la structure chimique de ces colorants. Cette évolution

confirme la fixation effective des molécules colorantes à la surface du biosorbant, suggérant l'implication de mécanismes d'interaction entre les groupements fonctionnels du biosorbant et les ions ou groupements porteurs de soufre et de chlore.

3.6.2 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues avec le microscope électronique à balayage (Figure 3.5,3.11,3.17,3.23, et 3.29) montrent des microcavités sur la surface de l'adsorbant (CP et CF), indiquant une structure irrégulière très poreuse favorable à une bonne diffusion.

Les images agrandies révèlent que les feuilles de cyprès avec le Bleu de Bemacide et le vert brillant (Figure 3.5 et 3.17) possèdent des pores élargis comparés à celles traitées avec le Lanasyn Noir (Figure 3.11).

3.6.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Selon les graphiques obtenus, il est possible de constater que les adsorbants affichent des profils similaires, mettant ainsi en évidence la nature amorphe des matériaux.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sont synthétisés dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Évolution du pic caractéristique de la cellulose après adsorption

Paramètre	CF	CF + BB	CF + LN	CF + VB
2θ (°)	21.93	21.93	24.00	24.91
I (cps)	156	142	58	205

Nous remarquons une diminution de l'intensité des feuilles de cyprès après l'ajout de Bleu de Bemacide pour les trois pics, de Lanasyn Noir pour le premier et le deuxième pic, et de Vert Brillant pour le premier pic, ainsi qu'une augmentation de cette intensité après l'ajout de Lanasyn Noir pour le troisième pic et de Vert Brillant pour le deuxième pic. Nous remarquons aussi l'apparition de pics supplémentaires pouvant correspondre à des impuretés sur les spectres.

Application à la rétention des colorants

4.1 Introduction

Il existe diverses méthodes permettant d'éliminer les colorants textiles présents dans les solutions aqueuses. Dans cette étude, la méthode de dépollution utilisée repose sur l'adsorption à l'aide de biosorbants naturels tels que les feuilles de cyprès.

4.2 Étude paramétrique de la rétention des colorants

4.2.1 Effet de temps d'agitation

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et le biosorbant cyprès. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées d'adsorbat (colorant) depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre.

Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption par le cyprès du Vert Brillant (VB), Lanasyne Noir (LN) et du Bleu de Bemacide (BB) de concentration initiale de 20 mg/L et 50 mg/L en contact avec une masse de cyprès dans un rapport de 0,1 g pour 20 ml de solution. Le mélange est agité à température ambiante pendant une durée variable allant de 1 à 150 min pour le VB et le LN et de 2 à 300 min pour le BB.

Les courbes de rendements des colorants adsorbés en fonction du temps ($R(\%) = f(t)$) sont présentées sur les figures 4.1, 4.2 et 4.3.

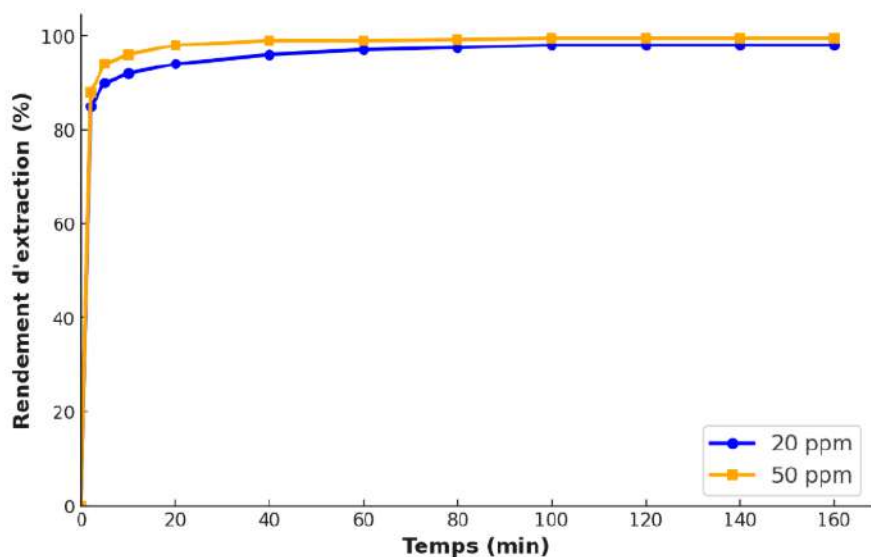


FIGURE 4.1 – Effet du temps sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès, $pH=6,3$, masse de biosorbant= 0.05g, $V_{solution}=10$ mL, Température ambiante.

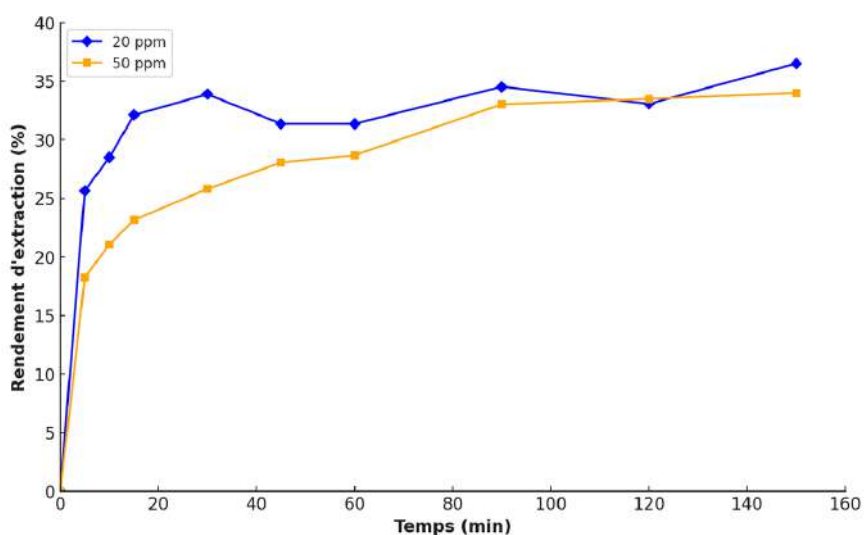


FIGURE 4.2 – Effet du temps sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès, $pH_i=3,3$, masse de biosorbant= 0.05g, $V_{solution}=10$ mL, Température ambiante.

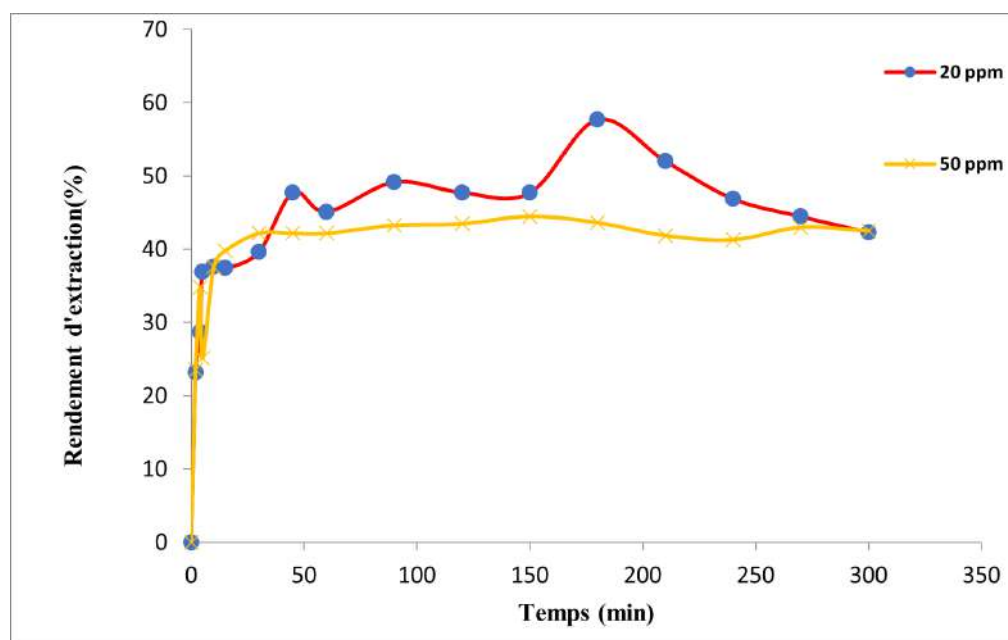


FIGURE 4.3 – Effet du temps sur l'extraction de BB par les feuilles de cyprès, $pH_i = 6.18$, masse de biosorbant = 0.05g, $V_{\text{solution}} = 10$ mL, Température ambiante .

L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale, présentée sur les figures 4.1 et 4.2, montre que le rendement est meilleur pour une forte concentration (50 ppm). On observe que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une intensification de l'adsorption des colorants [121].

La figure 4.3 montre la relation entre le rendement d'extraction et la concentration initiale de Bleu de Bemacide. On a observé que le rendement était meilleur à des concentrations plus faibles, à savoir 20 ppm. À mesure que la concentration initiale de BB augmente, l'adsorption du colorant diminue. Ceci est probablement dû à la saturation des sites actifs des feuilles de cyprès avec des molécules de colorant, comme l'indiquent d'autres recherches [122, 126].

- **Pour VB :** Le graphique montre que l'adsorption pour une concentration initiale de vert brillant de 50 ppm est rapide au début du processus et devient lente au cours du temps d'agitation avec $R = 95,97$ % et $q = 9,60$ mg/g, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 30 min.
- **Pour LN :** Le rendement du colorant LN augmente avec le temps d'agitation et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 150 min avec $R = 34$ % et $q = 3,40$ mg/g pour une concentration initiale de 50 ppm .
- **Pour BB :** La figure 4.3 indique que l'adsorption pour une concentration initiale de bleu de bemacide de 20 ppm se produit rapidement au début du processus et devient progressivement plus lente au cours du temps de mélange. À l'équilibre, qui a été atteint après 45 min de temps de contact, l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption des feuilles de cyprès étaient respectivement de 47,72 % et de 4,04 mg/g.

Les temps de contact ont été établis pour les différents colorants dans les expériences restantes. Le taux élevé d'adsorption pendant les premières minutes de la réaction peut s'expliquer par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs sur la surface adsorbante. Cependant, avec des temps de contact prolongés, les molécules ont besoin de plus de temps pour diffuser à travers les pores de l'adsorbant. La quantité non absorbée restante peut être attribuée à la saturation de la surface adsorbante [127].

4.2.2 Effet de pH

Le pH initial des solutions colorées est un facteur critique pour contrôler le processus d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques. Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'adsorption des colorants étudiés, des solutions colorées d'une concentration de 20 ppm, avec des niveaux de pH allant de 1 à 9 ont été sélectionnées. L'acidification a été obtenue en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique 1 M (HNO_3), tandis qu'une solution de NaOH 1 M a été utilisée pour avoir un milieu basique.

Les variations du rendement (%) de l'élimination de colorant en fonction du pH du milieu sont présentées sur les figures 4.4, 4.5 et 4.6.

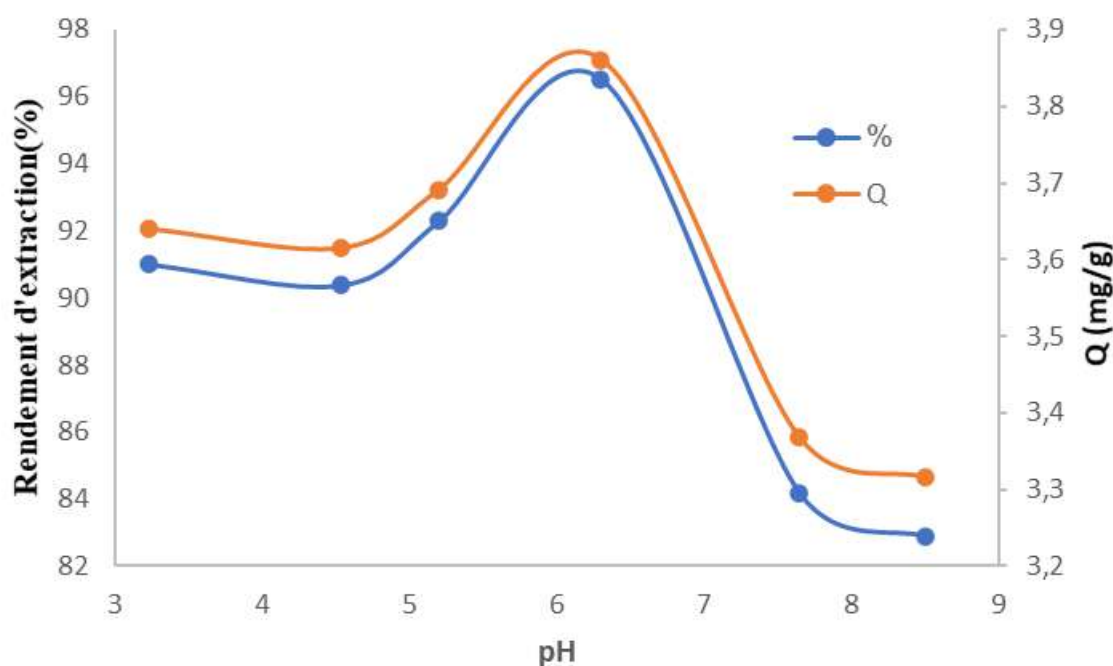


FIGURE 4.4 – Effet de pH sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès, $t= 30$ min, $C= 20$ ppm, masse de biosorbant= 0.05g, $V_{\text{solution}} = 10$ mL, Température ambiante .

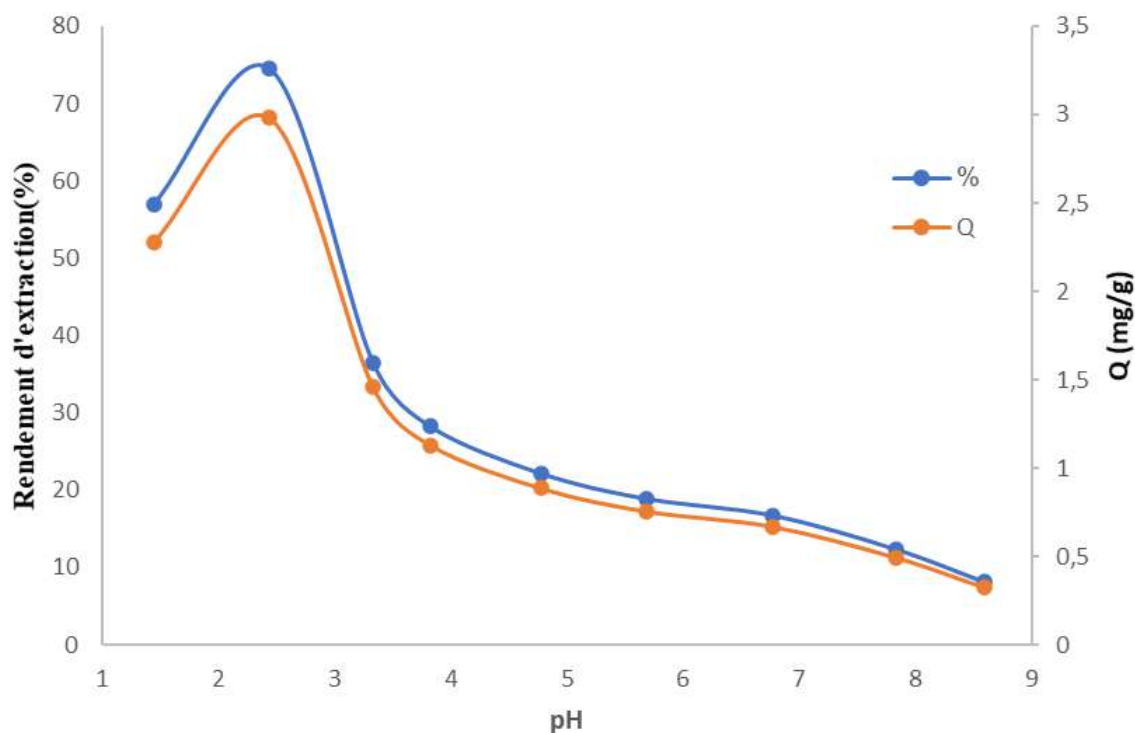


FIGURE 4.5 – Effet de pH sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès, $t= 150$ min, $C= 20$ ppm, masse de biosorbant= 0.05g, $V_{\text{solution}}= 10$ mL, Température ambiante .

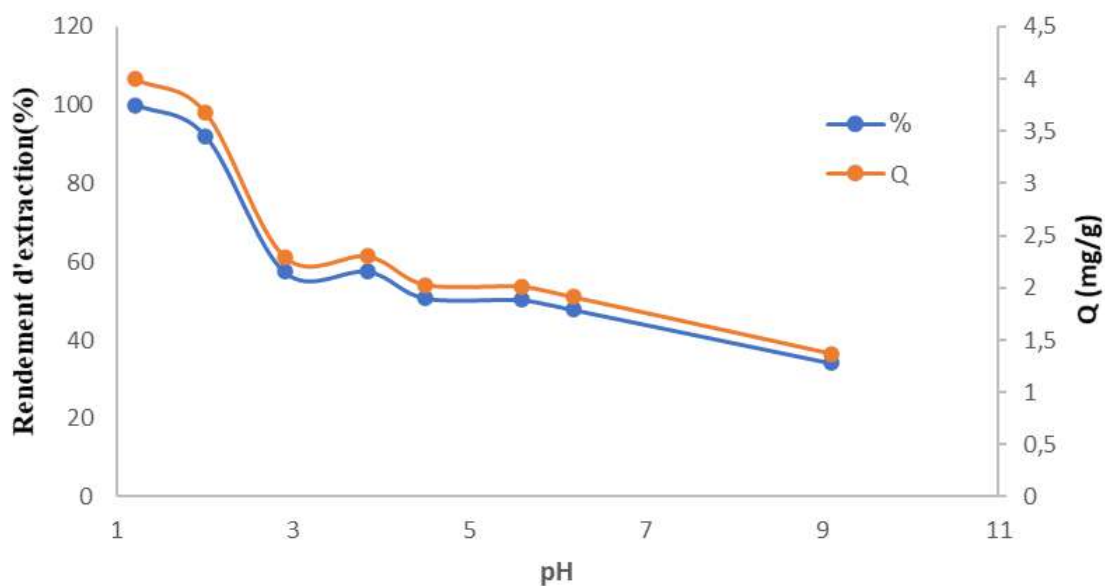


FIGURE 4.6 – Effet de pH sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès, $t= 45$ min, $C = 20$ ppm, masse de biosorbant= 0.05g, $V_{\text{solution}}= 10$ mL, Température ambiante .

- **Pour le VB :** D'après la figure 4.4, on observe une augmentation du rendement légère lorsque le pH est acide. À $pH = 6$, le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de $R = 96,52$ %. Puis on remarque une forte diminution lorsque le pH est

fortement basique et supérieur à pH_{pzc} à cause de la répulsion entre la surface du support chargée négativement et les molécules du colorant qui le sont aussi [128, 126]. On peut dire que la surface de biosorbant est légèrement acide et chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} [129, 127].

- **Pour le LN :** Le rendement d'extraction augmente de 39,45 % à 78,45 % lorsque le pH initial passe de 1,44 à 2,44. Cependant, on note que le taux d'adsorption diminue fortement si le pH continue d'augmenter, par exemple de 2,44 à 3,33. La courbe permet donc de conclure que le meilleur rendement d'élimination du colorant acide est obtenu à un $pH = 2,44$ (78,45 %).
- **Pour le BB :** On observe sur la figure 4.2 que Le rendement d'extraction diminue de manière significative lorsque le pH initial de la solution passe de 2 à 3. Selon la courbe représentée à la figure 4.6, l'efficacité d'élimination la plus élevée, soit 100 %, est atteinte à un $pH = 1$.

La variation des valeurs du pH reflète l'effet de la structure chimique des groupements du colorant acide sur le processus d'adsorption et sur leur affinité pour l'adsorption. La haute affinité du colorant acide pour le biosorbant est le résultat d'interactions ioniques entre les centres anioniques sur le colorant et les sites basiques [130].

4.2.3 Effet de la concentration initiale du colorant

L'analyse de l'influence de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption des divers colorants sur le biosorbant "cyprès" a été entreprise en raison de l'impact significatif de ce paramètre.

Les concentrations des valeurs à température ambiante se situent dans une plage allant de 10 ppm à 150 ppm.

Les données extraites de cette recherche se matérialisent visuellement dans les graphiques ci-dessus 4.7, 4.8 et 4.9.

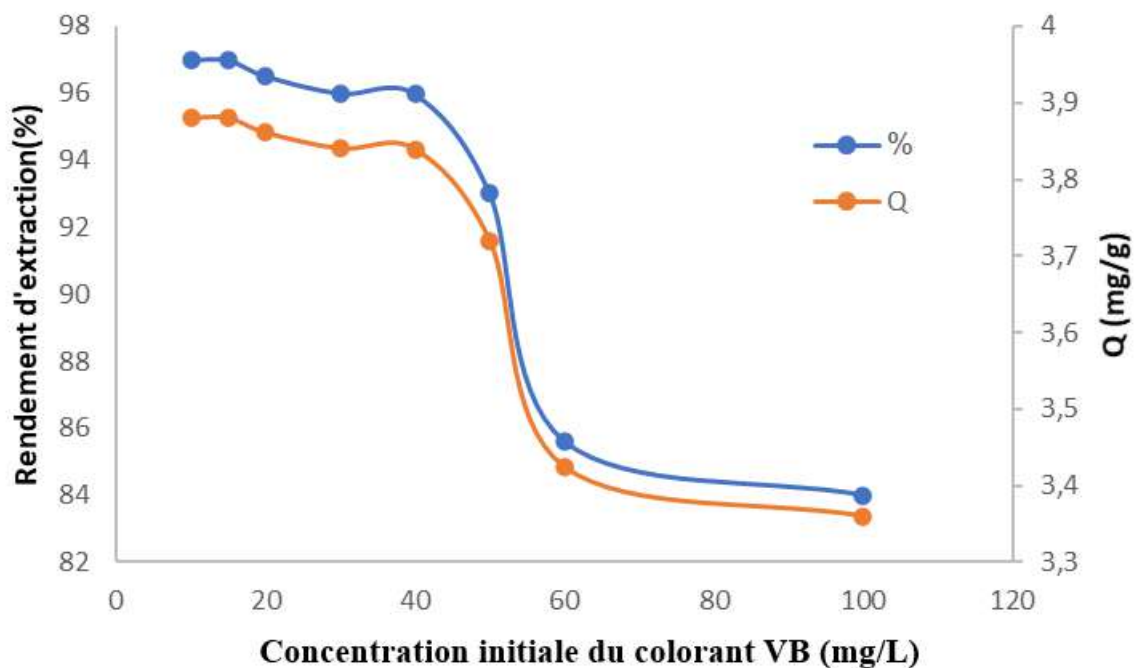


FIGURE 4.7 – Effet de concentration initiale sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès, pH= 6,3 , t=30 min masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante .

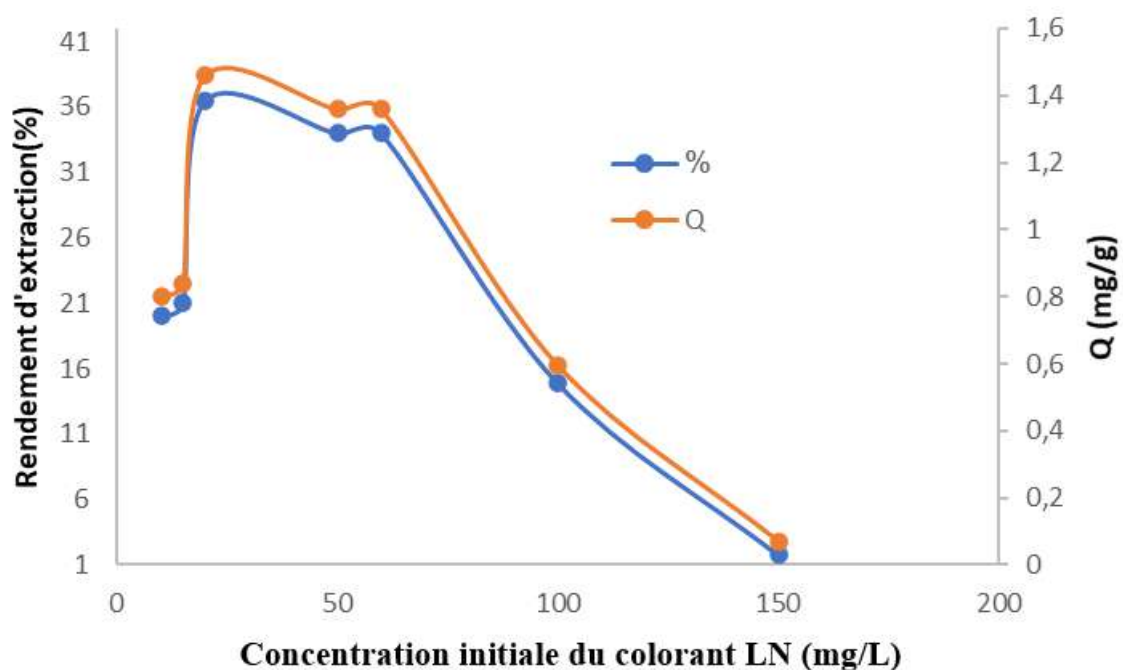


FIGURE 4.8 – Effet de concentration initiale sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès, pH= 3,3 , t= 150 min, masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante .

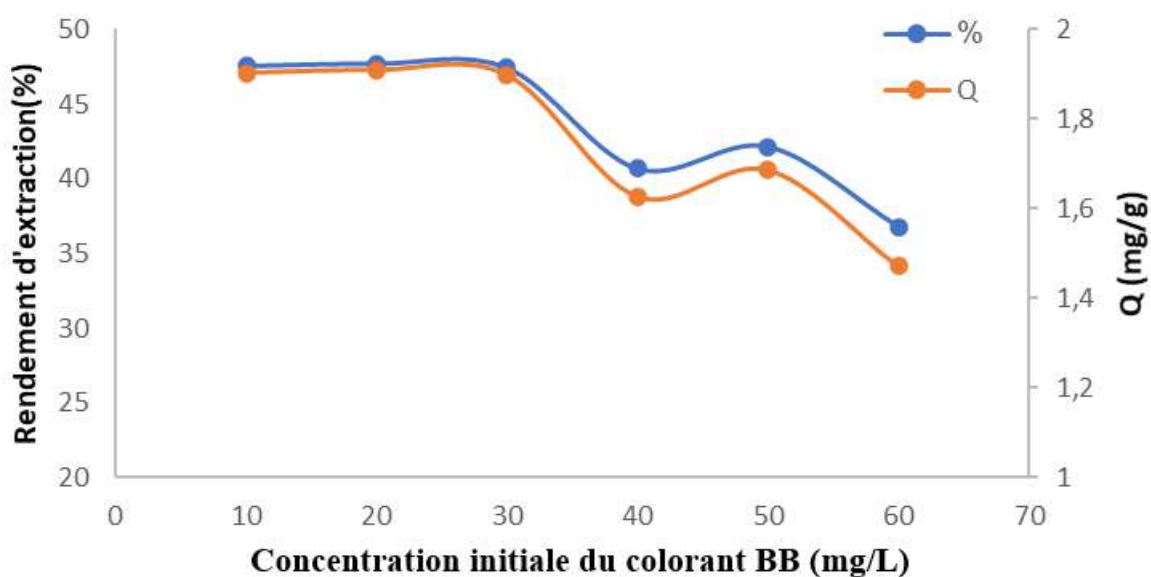


FIGURE 4.9 – Effet de concentration initiale sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès, pH= 6.18, t= 45 min, masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante .

Les figures 4.7 et 4.8 montrent que la capacité d'adsorption subit une augmentation aux faibles concentrations et atteint le pourcentage maximal pour une concentration de 20 mg/L correspondant aux rendements 96,52% et 36,50% pour respectivement le Vert Brillant et Lanasyne Noir. Toutefois, cette capacité diminue rapidement lorsque la concentration augmente.

En effet, la figure 4.9 montre que la capacité d'adsorption du BB diminue continuellement à mesure que la concentration du colorant augmente.

Ces résultats suggèrent que l'adsorption des colorants est significativement affectée par la concentration initiale de la solution (Aga, S et Omri, A) [131, 132].

4.2.4 Effet de la force ionique

La force ionique d'une solution joue un rôle crucial dans la régulation des interactions, qu'elles soient électrostatiques ou non, entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. [129].

L'effet de la force ionique est étudié en utilisant des solutions de sels suivants : NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ et KBr à différentes concentrations. Les résultats sont mentionnés dans les figures 4.10, 4.11 et 4.12.

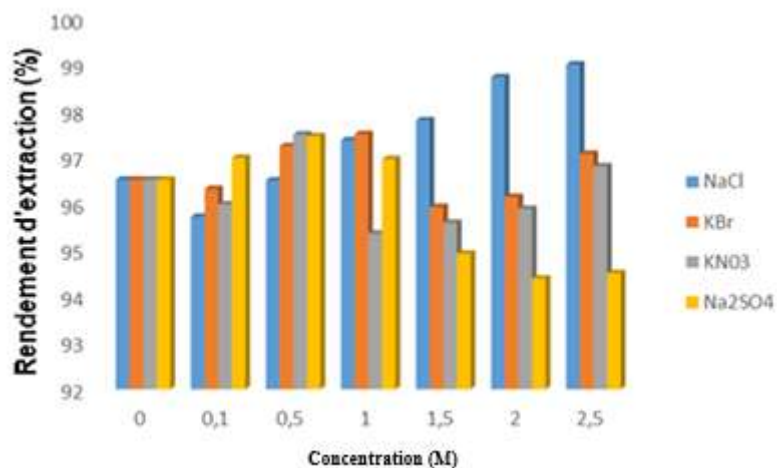


FIGURE 4.10 – Effet de la force ionique sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès, pH= 6,3 , t= 30 min, masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante .

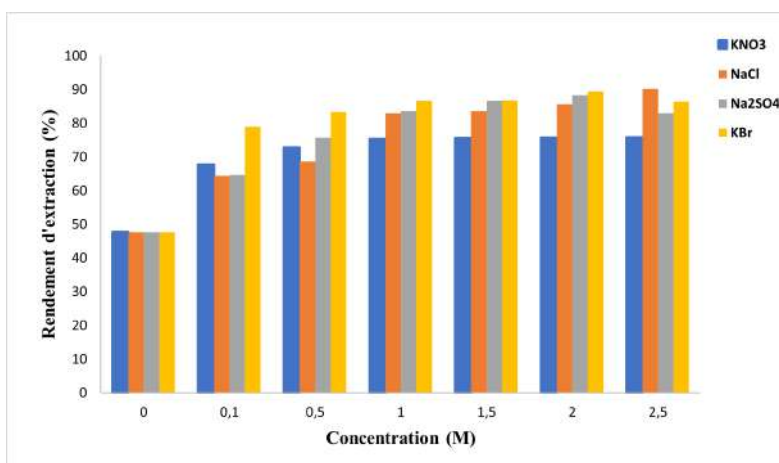


FIGURE 4.11 – Effet de la force ionique sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès, pH= 3,3 , t= 150 min, masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante .

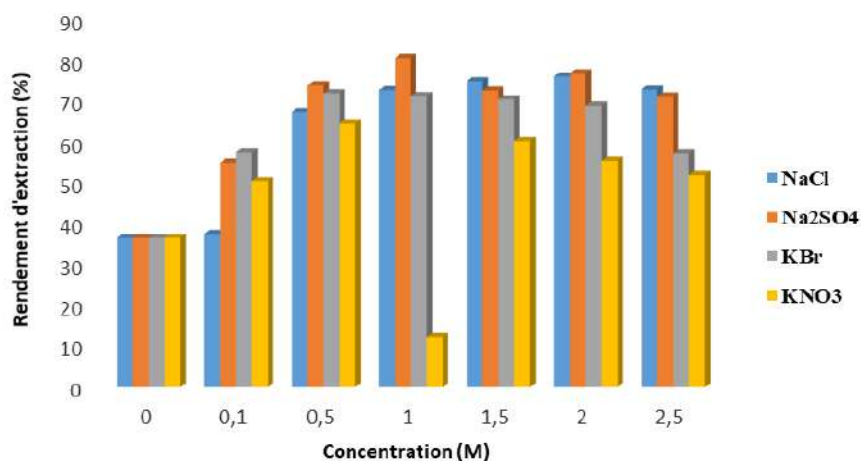


FIGURE 4.12 – Effet de la force ionique sur l’extraction du BB par les feuilles de cyprès, pH= 6.18, t= 45 min, masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante .

- **Pour le VB :** Selon la figure 4.10, il est observé que la quantité de colorant adsorbé diminue avec l’ajout de KBr et de KNO₃, tandis que la quantité de NaCl et de Na₂SO₄ augmente. Ainsi, Na₂SO₄ et NaCl favorisent l’adsorption de VB. Avec l’ajout de NaCl et Na₂SO₄, l’adsorption du colorant sur les biosorbants peut être attribuée à un écrantage des forces répulsives par la force ionique. Ce résultat est en accord avec les résultats de la littérature qui soutiennent que lorsque les forces électrostatiques sont répulsives, une augmentation de la force ionique augmente l’adsorption [133]. Il est possible d’interpréter ces résultats en utilisant la théorie de Gouy-Chapman sur la double couche électrique, qui stipule que l’épaisseur de la couche est faible en raison de la force ionique, ce qui facilite le rapprochement des molécules d’adsorbat et des particules d’adsorbant. De plus, lorsque du chlorure de sodium est présent dans l’eau, il se dissout facilement, ce qui affaiblit les liaisons et augmente son hydrophobie [122].
- **Pour le LN :** La figure 4.12 montre que l’ajout des sels Na₂SO₄ et NaCl dans la phase aqueuse entraîne une augmentation du pourcentage d’élimination de Lanasyne Noir. Lorsque la concentration, en phase aqueuse, de Na₂SO₄ et de NaCl varie de 0 à 2,5 M, le rendement d’extraction augmente respectivement de 36,50 à 80,39% et de 36,50 à 75,87%. Donc la présence de Na⁺ augmente le rendement d’extraction selon le principe du Chatelier. Par contre, lors de l’ajout de KBr et KNO₃, on constate une diminution du taux d’adsorption. Ce résultat peut être expliqué par une compétition ionique entre le cation K⁺ et le colorant anionique LN. On peut conclure de tout cela que le sel qui favorise l’adsorption est bien Na₂SO₄.
- **Pour le BB :** La figure 4.11 montre que l’ajout de KNO₃, NaCl, Na₂SO₄ et de KBr augmente la quantité du colorant adsorbée. On constate qu’à grande concentration, NaCl donne la plus grande augmentation, ce qui est interprété en faisant appel à la théorie Gouy-Chapman sur la double couche diffuse. En outre, le NaCl se dissout facilement

dans l'eau, ce qui entraîne une augmentation des interactions entre l'eau et le NaCl, affaiblissant ainsi les liaisons entre le BB et les molécules d'eau. Cette hydrophobie accrue favorise l'adsorption du NaCl [135].

4.2.5 Effet de la vitesse d'agitation

Nous avons testé différentes vitesses d'agitation $w = 0, 100, 150, 200, 250$ et 300 tr/min pour vérifier la vitesse de transfert de matière à la surface du biosorbant.

Il est connu que la vitesse d'agitation est cruciale dans les systèmes d'adsorption pour garantir une répartition optimale de l'adsorbant dans le volume total d'adsorbat [133].

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 4.13, 4.14 et 4.15.

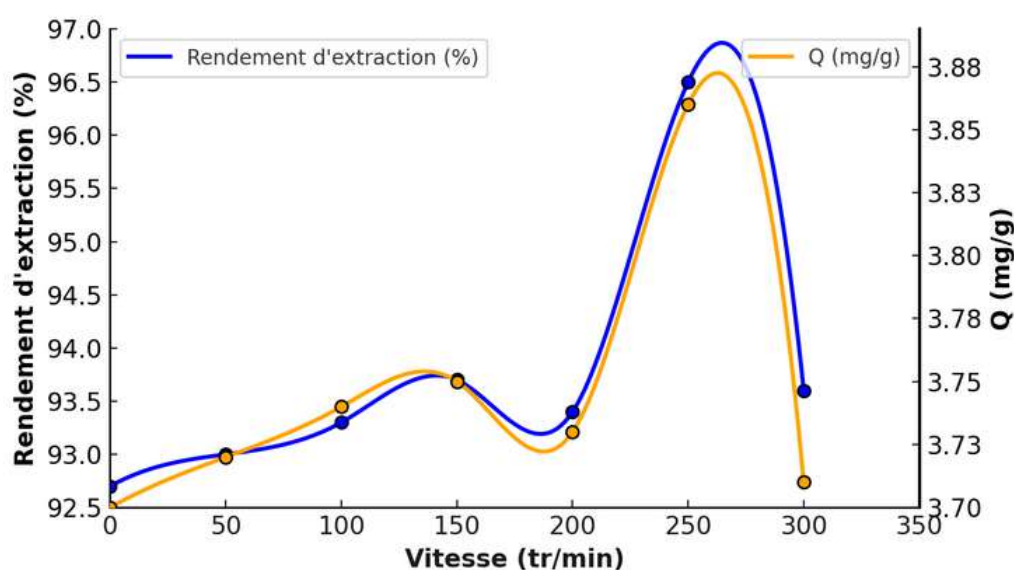


FIGURE 4.13 – Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès, pH= 6,3, C= 20 ppm, t= 30 min masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution = 10 mL, Température ambiante .

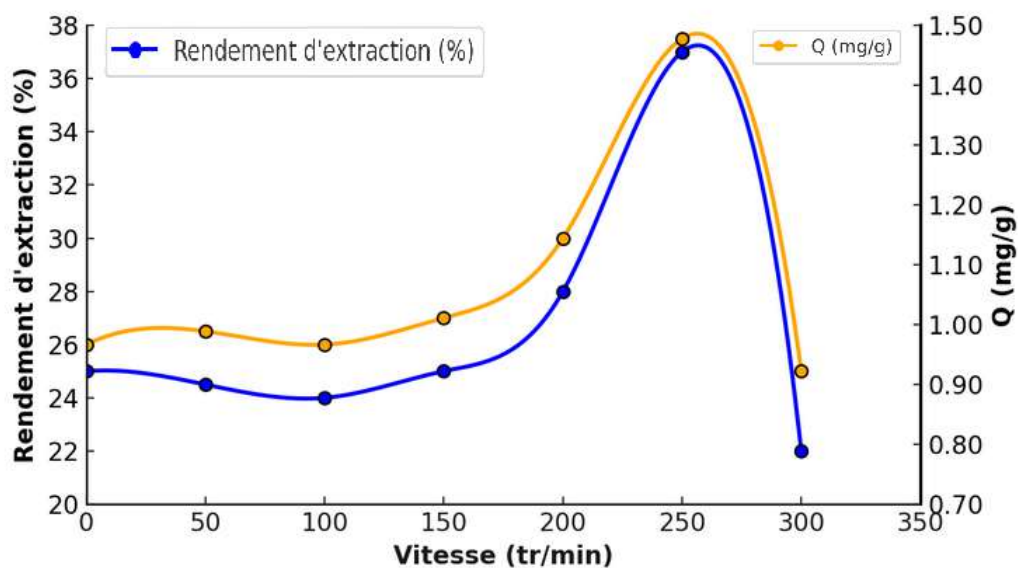


FIGURE 4.14 – Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès, pH = 3,3, C = 20 ppm, t= 150 min, masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution = 10 mL, Température ambiante .

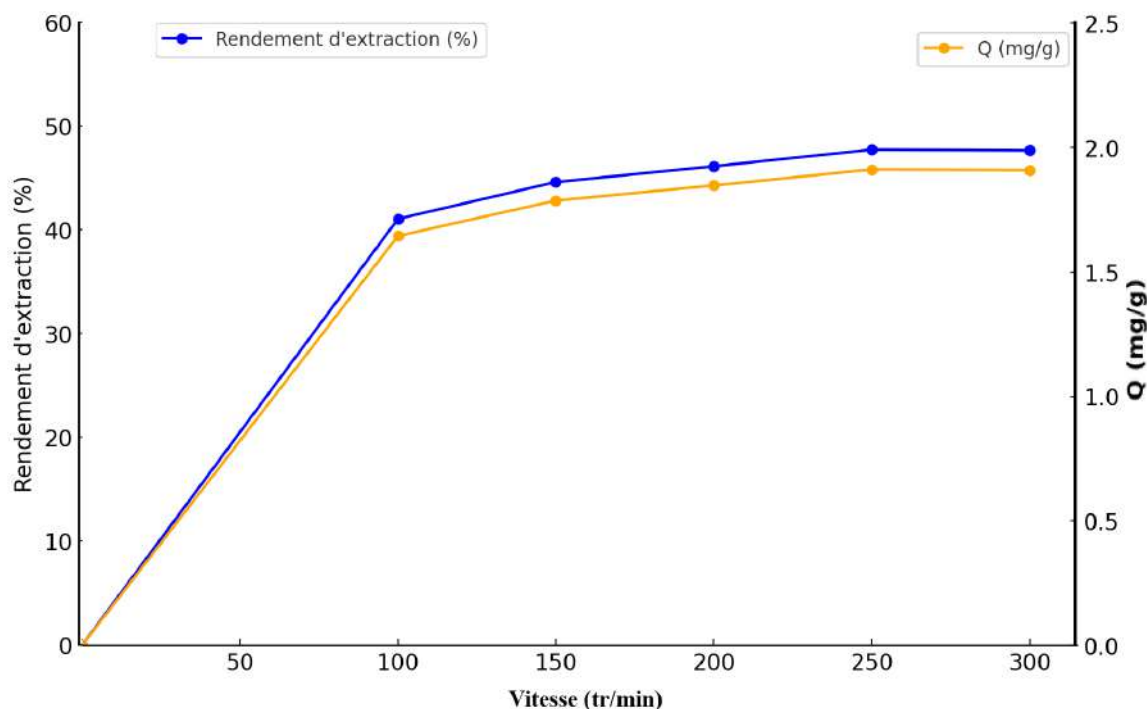


FIGURE 4.15 – Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès, pH= 6,18, C= 20 ppm, t= 45 min , masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution = 10 mL, Température ambiante .

L'étude de l'impact de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des colorants LN, VB et BB sur le cyprès montre que la capacité de rétention maximale est atteinte à 250 tr/min.

Effectivement, cette vitesse assure une dispersion optimale des solutés vers le biosorbant, optimisant ainsi le transfert de matière externe.

À de faibles vitesses, l'efficacité est limitée par la diffusion, mais elle culmine à 250 tr/min avant de diminuer significativement à 300 tr/min, suggérant un début de désorption. Bien qu'en conditions statiques le contact soit possible par diffusion moléculaire, une agitation excessive s'avère contre-productive. Un régime trop turbulent peut en effet entraver la liaison du colorant au support, diminuant ainsi la performance globale du processus d'adsorption [134].

4.2.6 Effet de la granulométrie

Cet effet est important sur la capacité de l'adsorption. Dans notre étude, on a utilisé cinq types de granulométrie de cyprès pour étudier leur effet sur l'adsorption de différents colorants.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 4.16, 4.17 et 4.18.

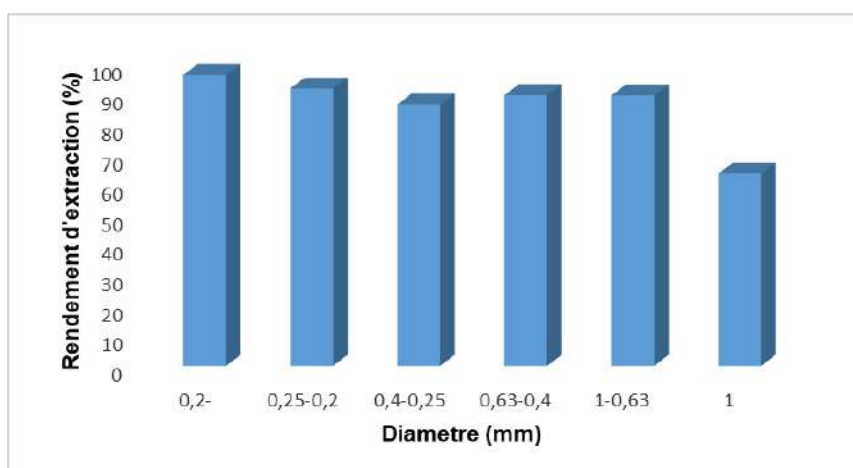


FIGURE 4.16 – Effet de granulométrie sur l'extraction du VB par les feuilles de cyprès, pH= 6,3, C= 20 ppm, t= 30 min , masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution = 10 mL, Température ambiante .

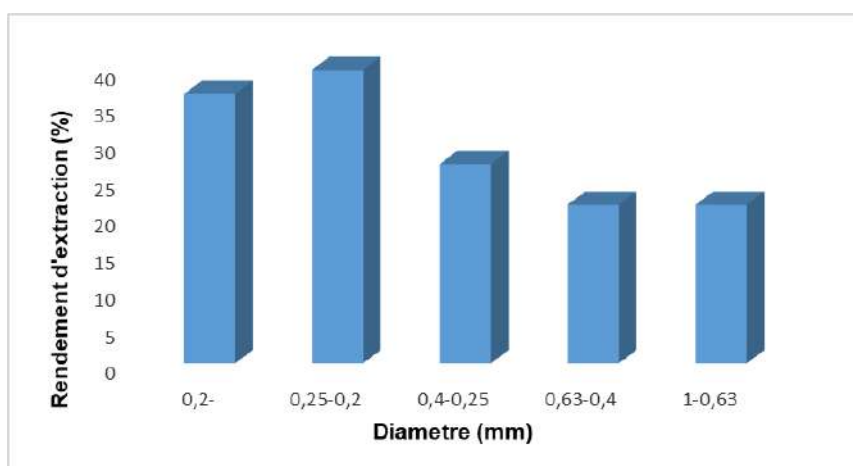


FIGURE 4.17 – Effet de granulométrie sur l'extraction du LN par les feuilles de cyprès, pH= 3,3, C= 20 ppm, t= 150 min , masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution = 10 mL, Température ambiante .

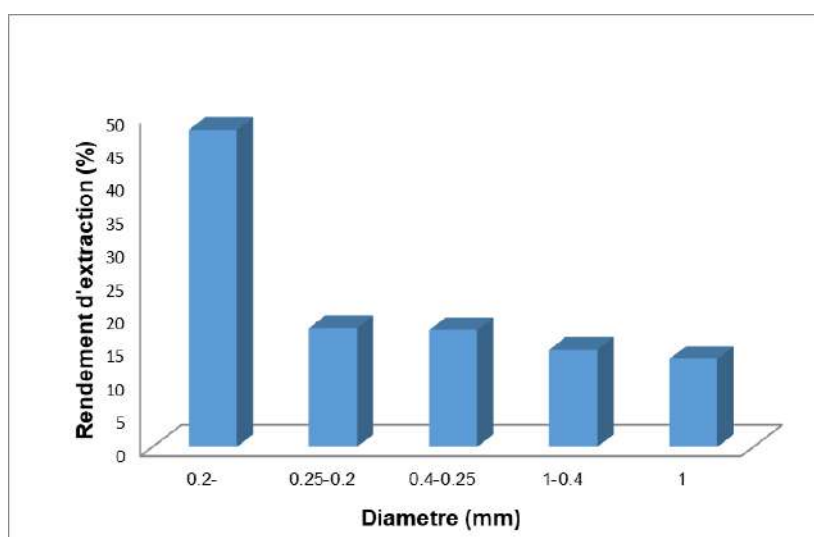


FIGURE 4.18 – Effet de granulométrie sur l'extraction du BB par les feuilles de cyprès, pH= 6.18, C= 20 ppm, t= 45 min, masse de biosorbant= 0.05g, Vsolution = 10 mL, Température ambiante .

Les trois figures précédentes montrent que plus la taille du biosorbant est grande, plus le rendement est faible; pour ceux de petites tailles de moins de 0,2 mm, l'adsorption est importante et rapide. Pour cette raison, l'adsorption dépend de la surface externe des particules; plus leur taille est petite, plus celles d'échange sont grandes, ce qui favorise une grande vitesse de transfert du colorant vers l'adsorbant. Ainsi, le rendement d'extraction s'est avéré meilleur pour une granulométrie ($d < 0,2$ mm) ce qui est en bon accord avec

[136].

4.2.7 Effet de la température

La température exerce une influence notable sur le phénomène d'adsorption en facilitant la migration des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules adsorbantes, ce qui a une incidence directe sur leur capacité d'adsorption [137].

Pour étudier l'impact de la température sur l'adsorption du Lanasyne Noir, du Vert Brillant et du Bleu de Bemacidesur le biosorbant, les expériences ont été menées à des températures allant de 20°C à 55°C.

Les résultats sont représentés dans les figures ci-dessous :

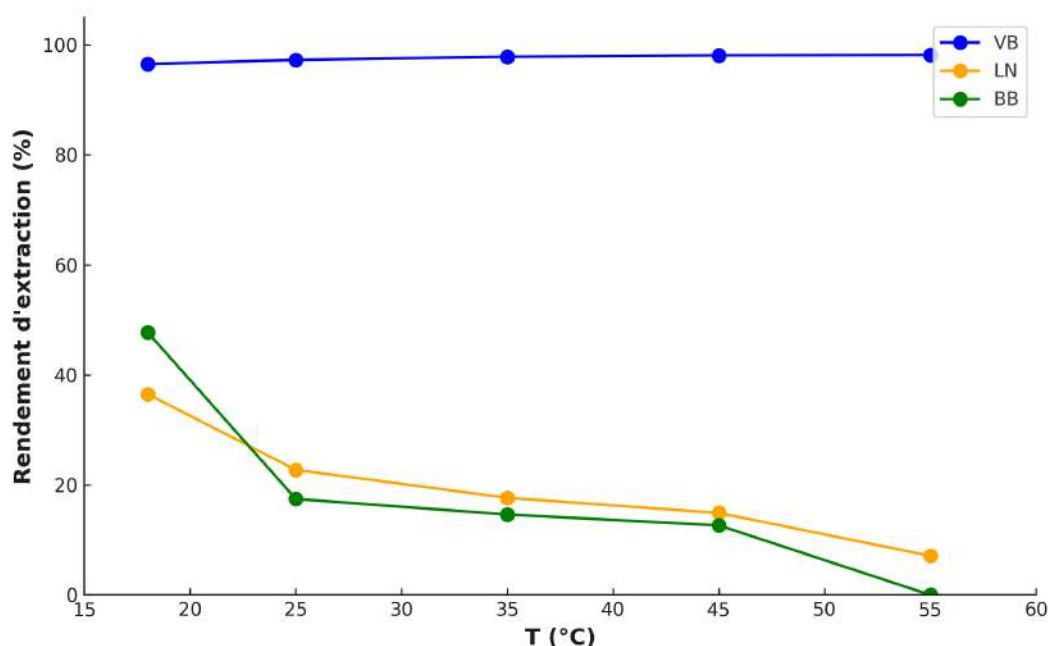


FIGURE 4.19 – Effet de température sur l'extraction du BB, VB et LN par les feuilles de cyprès

- Pour VB : Selon la figure 4.19, il est évident que l'augmentation de la température entraîne une augmentation du rendement, c'est-à-dire de la capacité d'adsorption. Dans cette situation, on considère un événement endothermique où la valeur de ΔH est supérieure à 0. La solubilité du colorant augmente avec la température, augmentant ainsi l'adsorption [122].
- Pour LN : Comme le montre la courbe de la figure 4.19, une augmentation de la température d'extraction dans la zone [20°C – 50°C] réduit le rendement de celle-ci.
- Pour BB : D'après la figure 4.19, on observe une diminution nette du rendement d'extraction avec l'augmentation de la température. Cette tendance suggère que le processus d'adsorption du colorant BB est exothermique, caractérisé par une valeur de $\Delta H < 0$. En effet, l'élévation de la température réduit l'affinité du colorant pour le support adsorbant, entraînant une désorption partielle et une baisse du rendement global. Ce comportement indique que les interactions entre le colorant BB et le

matériau adsorbant sont favorisées à basse température .

On trace $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ afin de calculer les différents paramètres thermodynamiques (enthalpie : ΔH , entropie : ΔS et énergie libre : ΔG).

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite dont $-\frac{\Delta H}{R}$ est la pente et $\frac{\Delta S}{R}$ est l'ordonnée à l'origine, ce qui nous a permis de déterminer ΔH et ΔS .

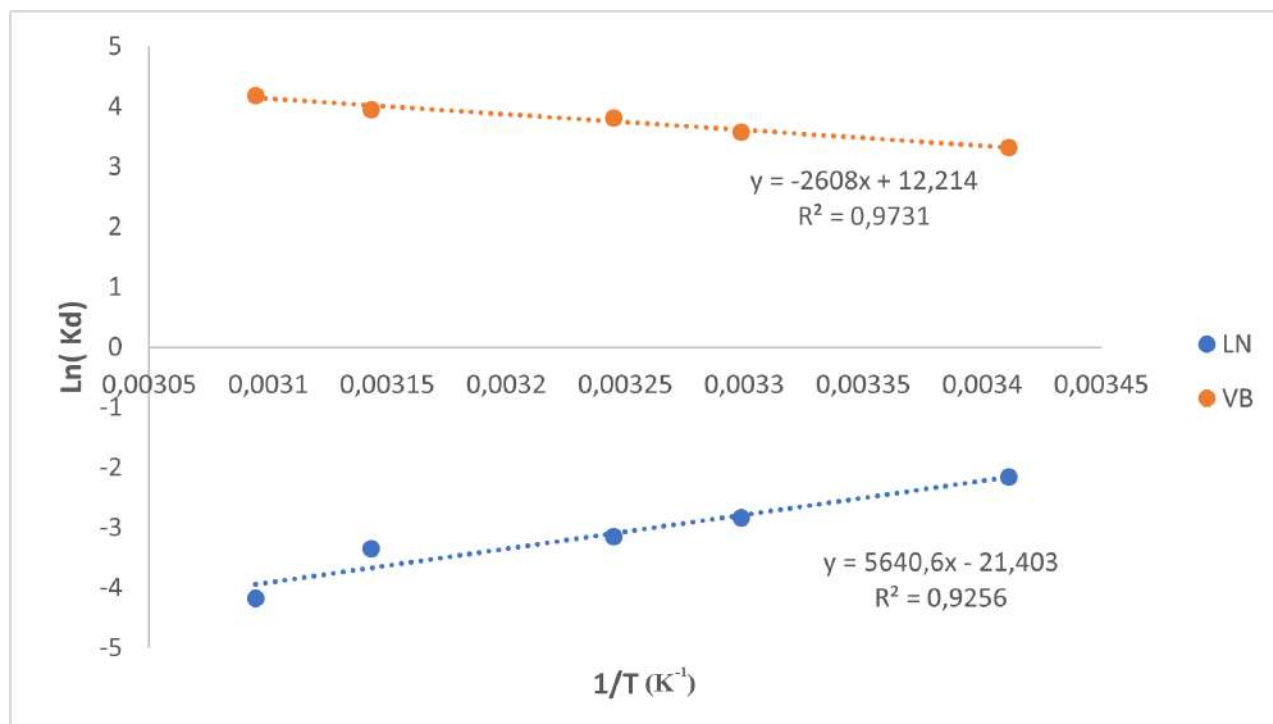


FIGURE 4.20 – Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour VB et LN

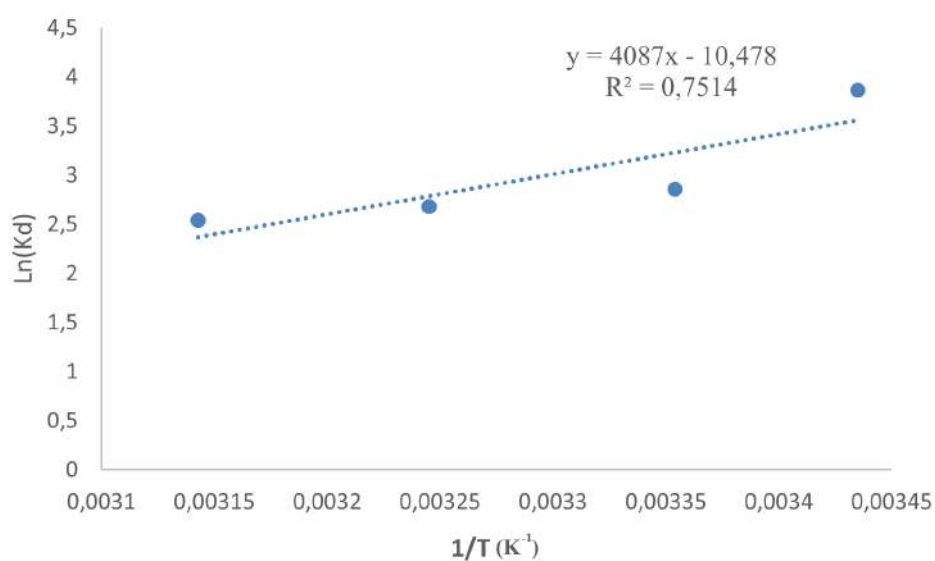


FIGURE 4.21 – Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour BB

TABLE 4.1 – Les paramètres thermodynamiques

Colorants	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)				
			293.15 K	303.15 K	308.15 K	318.15 K	323.15 K
Vert Brillant	21.68	999.45	-8.096	-9.010	-9.763	-10.432	-11.242
Lanasyn Noir	-46.89	-177.94	1.349	3.083	3.945	4.607	6.907
Bleu de Bemacide	-33.96	-87.10	-8.43	-7.56	-7.11	-6.24	-5.79

- Pour le **VB** :
 - Le signe positif de l'enthalpie d'extraction ($\Delta H^\circ > 0$) reflète la nature endothermique de l'extraction de VB.
 - La valeur positive de ΔS° indique une augmentation du désordre moléculaire.
 - La valeur négative de ΔG° montre que l'extraction est un processus spontané. [124]
- Pour le **LN** :
 - Le signe négatif de l'enthalpie d'extraction ($\Delta H^\circ < 0$) reflète la nature exothermique de l'extraction de LN.
 - La valeur négative de ΔS° indique une augmentation de l'ordre pendant l'adsorption, avec une diminution de la randomisation à l'interface solide-solution.
 - Ce phénomène peut s'expliquer par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat.
 - La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° évolue de valeurs légèrement positives à des valeurs de plus en plus élevées avec l'augmentation de la température, ce qui indique que le processus d'adsorption du Lanasyn Noir n'est pas spontané dans les conditions étudiées. Cette augmentation de ΔG° avec la température suggère que l'élévation de la température défavorise l'adsorption, confirmant ainsi la nature exothermique du processus [125].
- Pour le **BB** :
 - Le signe négatif de l'enthalpie d'extraction ($\Delta H^\circ < 0$) indique que l'extraction de BB est un processus exothermique.
 - La valeur négative de ΔS° reflète une diminution du désordre moléculaire pendant l'extraction.
 - La valeur négative de ΔG° montre que l'extraction est spontanée à toutes les températures étudiées.

4.3 Modèles cinétiques

4.3.1 Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles quant à l'utilisation des biosorbants dans le

domaine d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont ceux de pseudo-premier ordre, et de pseudo-second ordre.

Les figures suivantes illustrent les résultats obtenus.

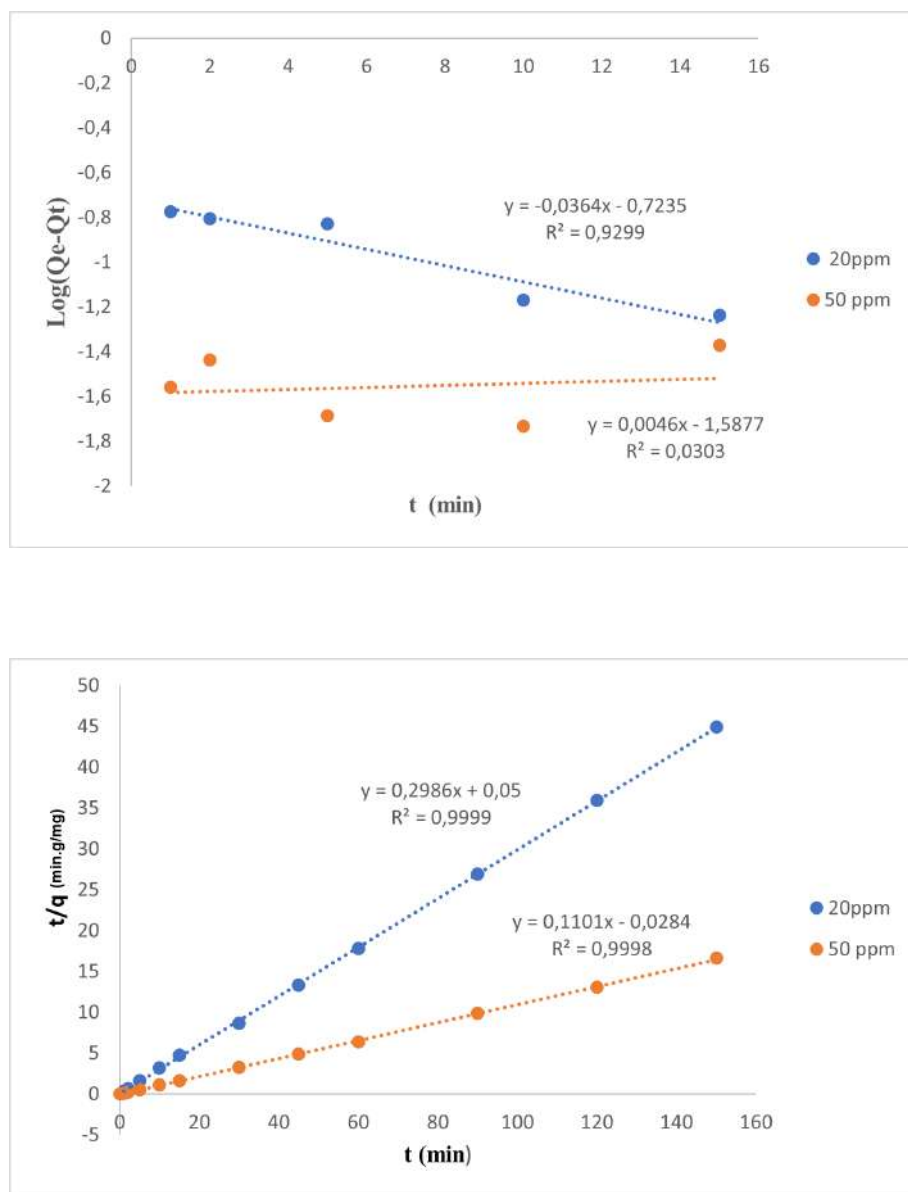


FIGURE 4.22 – (a) Pseudo premier ordre, (b) pseudo deuxième ordre de l'adsorption de VB sur les feuilles de cyprès

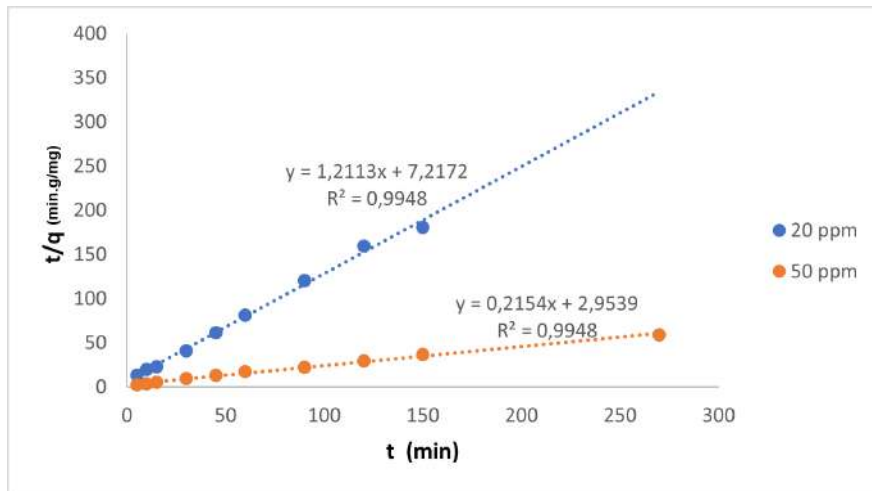
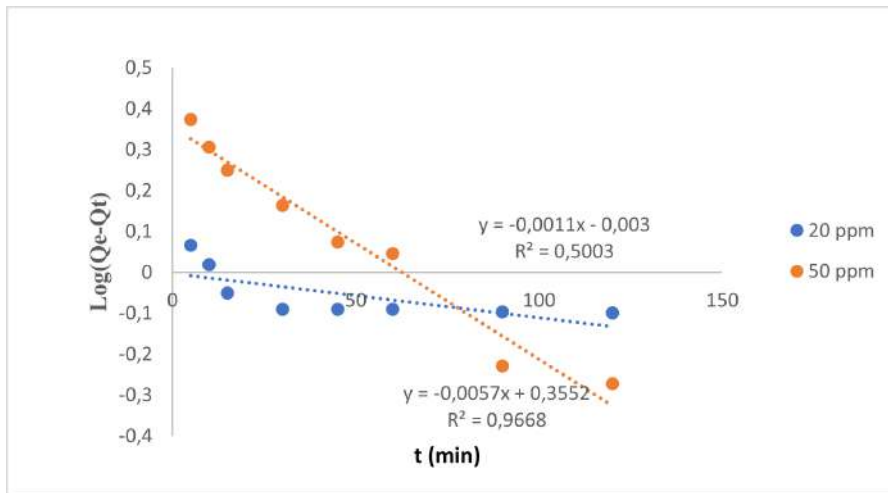


FIGURE 4.23 – (a) Pseudo premier ordre, (b) pseudo deuxième ordre de l'adsorption de LN sur les feuilles de cyprès

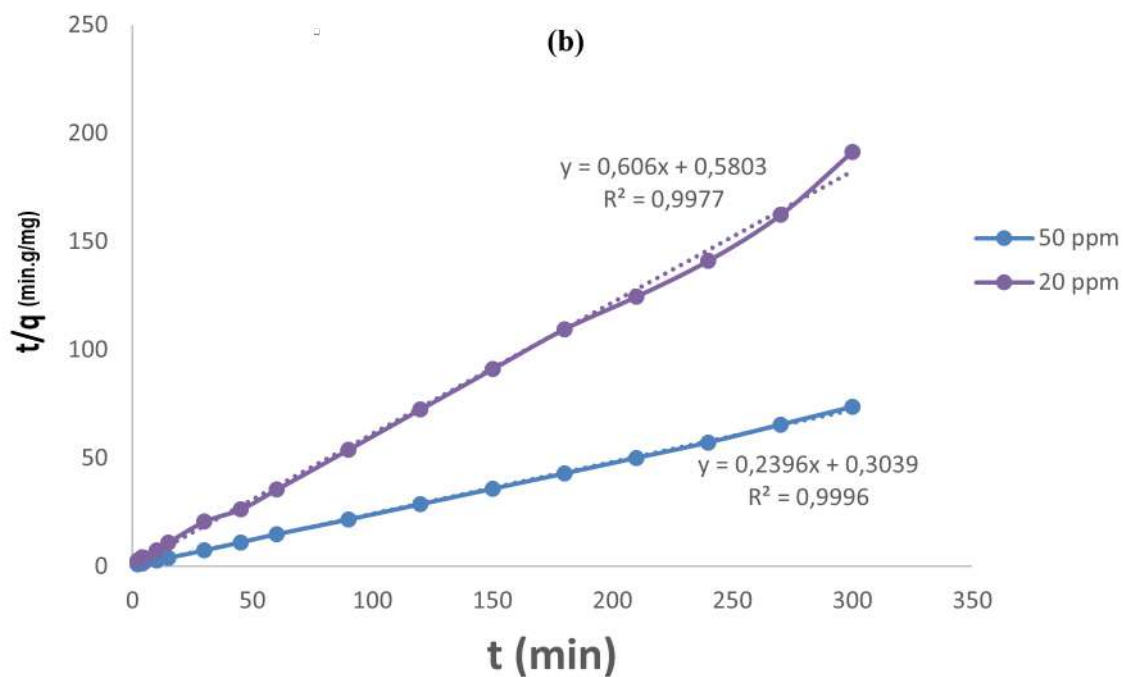
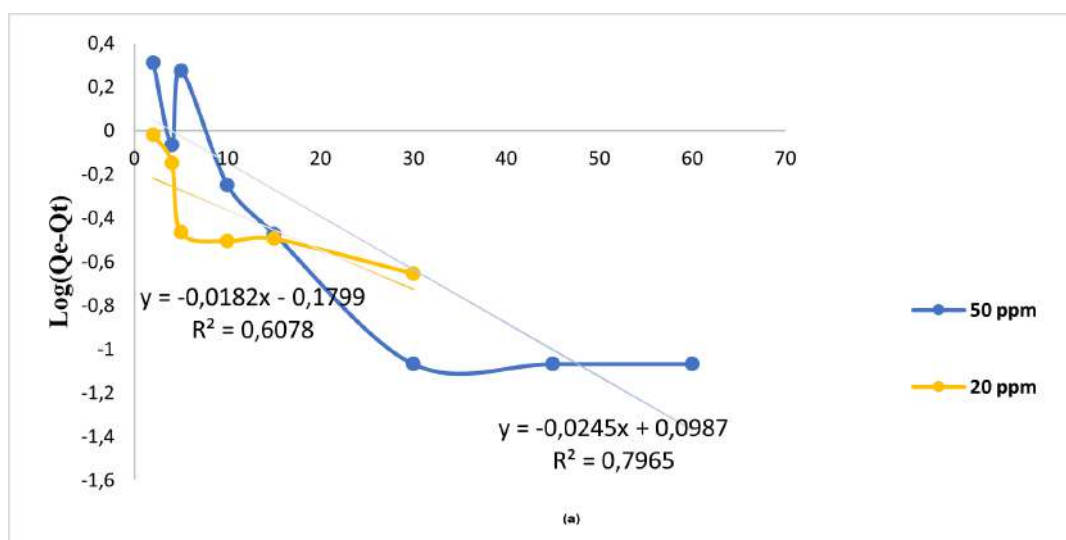


FIGURE 4.24 – (a) Pseudo premier ordre, (b) pseudo deuxième ordre de l'adsorption du BB sur les feuilles de cyprès.

Les paramètres déduits sont résumés dans le tableau 4.2

TABLE 4.2 – Résultats de la modélisation de la cinétique d’adsorption

Colorant	20 ppm		50 ppm	
	Pseudo-1er ordre (q_e, k_1, R^2)	Pseudo-2 ^e ordre (q_e, k_2, R^2)	Pseudo-1er ordre (q_e, k_1, R^2)	Pseudo-2 ^e ordre (q_e, k_2, R^2)
Vert Brillant	0.48; 0.03; 0.92	3.34; 1.78; 0.99	0.20; -0.004; 0.03	9.07; -0.36; 0.99
Lansayn Noir	0.99; 0.002; 0.50	0.82; 0.203; 0.99	2.26; 0.013; 0.96	4.64; 0.015; 0.99
Bleu de Bemacide	0.95; 0.04; 0.60	1.65; 0.63; 0.99	0.94; 0.05; 0.79	4.17; 0.18; 0.99

Les résultats de la modélisation de la cinétique d’adsorption du colorant VB mentionnée dans le tableau 4.2 montrent que celle-ci est de l’ordre 2 et que la quantité adsorbée du colorant est meilleure pour la concentration de 50 ppm. Nous observons également dans la figure 4.22 que pour 20 ppm les premiers et les deuxièmes ordres sont parallèles l’un à l’autre et stables au fil du temps, alors que pour 50 ppm le premier et le deuxième ordre diffèrent légèrement. En outre, nous constatons que les valeurs de K diminuent avec l’augmentation de la concentration.

Pour LN, et selon les valeurs de corrélation mentionnées dans le tableau 4.24 et également la figure 4.23, nous pouvons conclure que le modèle de deuxième ordre est le plus fiable et le meilleur pour la concentration de 20 ppm. Il est également observé que la valeur de K diminue avec l’augmentation de la concentration.

Les résultats obtenus pour les concentrations du BB de 20, et 50 ppm sont présentés sur la figure 4.24.

On constate que le modèle qui décrit le mieux la cinétique de l’adsorption du Bleu de Bemacide est celui dont le coefficient R^2 est le plus élevé. Selon les résultats obtenus, les données cinétiques expérimentales sont décrites par le pseudo-deuxième ordre avec $R^2 > 0,99$, ce qui suggère que l’adsorption d’un adsorbé à partir d’une solution aqueuse est basée sur l’hypothèse de chimisorption.

4.3.2 Modèle d’Elovich

La corrélation des données expérimentales a été réalisée en utilisant l’équation d’Elovich, qui consiste à représenter graphiquement q_t en fonction de $\ln(t)$. Les paramètres α et β ont été obtenus à partir de l’ordonnée à l’origine et de la pente, respectivement.

Les résultats du modèle d’Elovich sont représentés par les figures 4.25, 4.26 et 4.27.

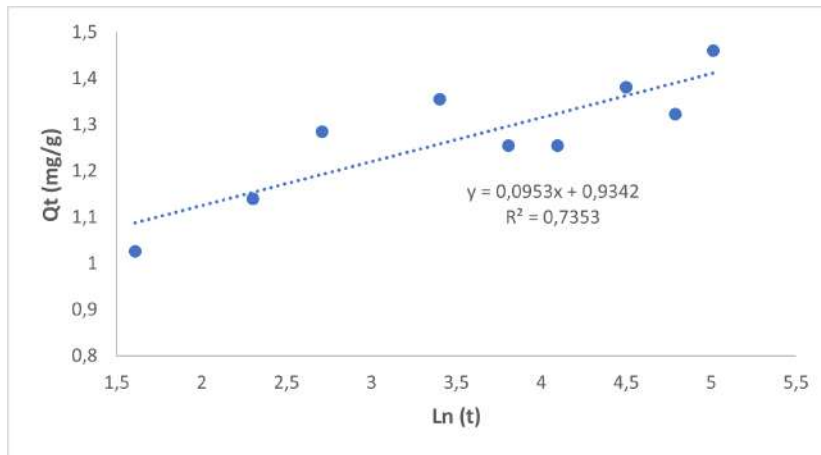


FIGURE 4.25 – Modèle cinétique d’Elovich d’adsorption du Lanasin Noir par les feuilles de cyprès

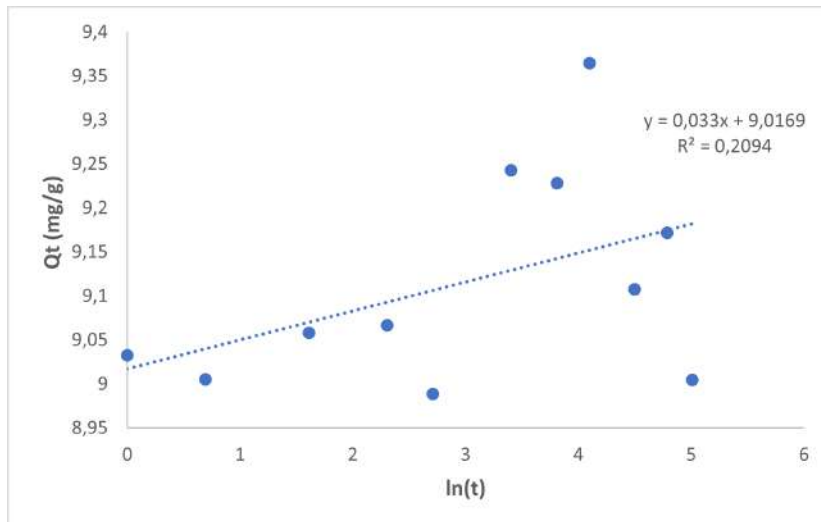


FIGURE 4.26 – Modèle cinétique d’Elovich d’adsorption du Vert Brillant par les feuilles de cyprès

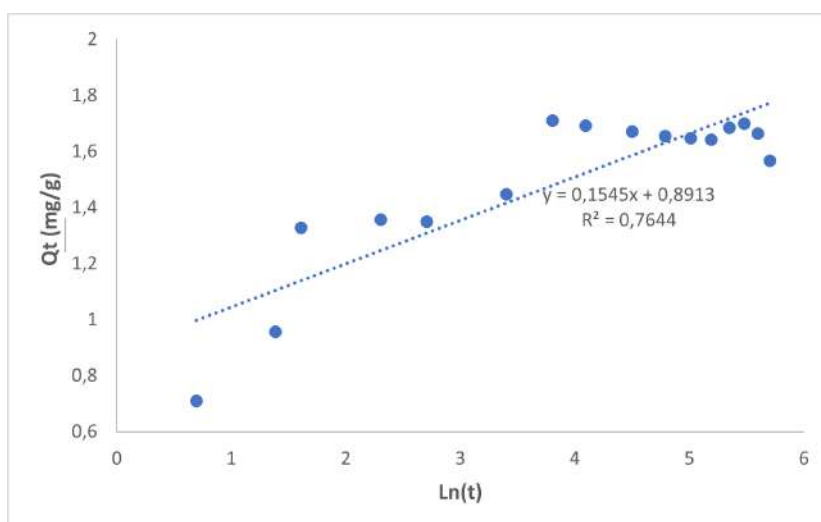


FIGURE 4.27 – Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Bleu de Bemacidepar les feuilles de cyprès

Les paramètres obtenus à partir des graphes sont rassemblés dans le tableau 4.3.

TABLE 4.3 – Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich d'adsorption des colorants sur les feuilles de cyprès

Colorant	Lanasyn Noir	Vert Brillant	Bleu de bemcide
R^2	0,735	0,209	0,764
α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,08	0,28	0,11
β (g.mg ⁻¹)	10,49	30,30	6,47

L'absence de linéarité entre q_t et $\ln t$, associée à des valeurs du coefficient de détermination R^2 éloignées de l'unité, met en évidence que le modèle d'Elovich n'est pas adéquat.

4.3.3 Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

Les résultats expérimentaux sont représentés sur les Figures 4.28, 4.29 et 4.30 en appliquant le modèle de Weber et Morris. Le Tableau 4.4 regroupe les paramètres du modèle.

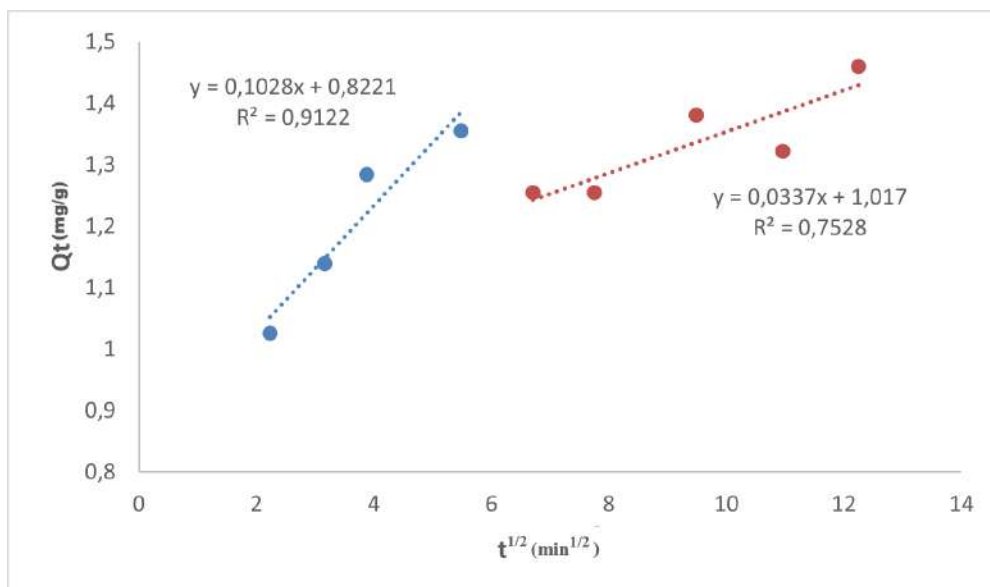


FIGURE 4.28 – Adsorption du LN en fonction de la racine carrée du temps.

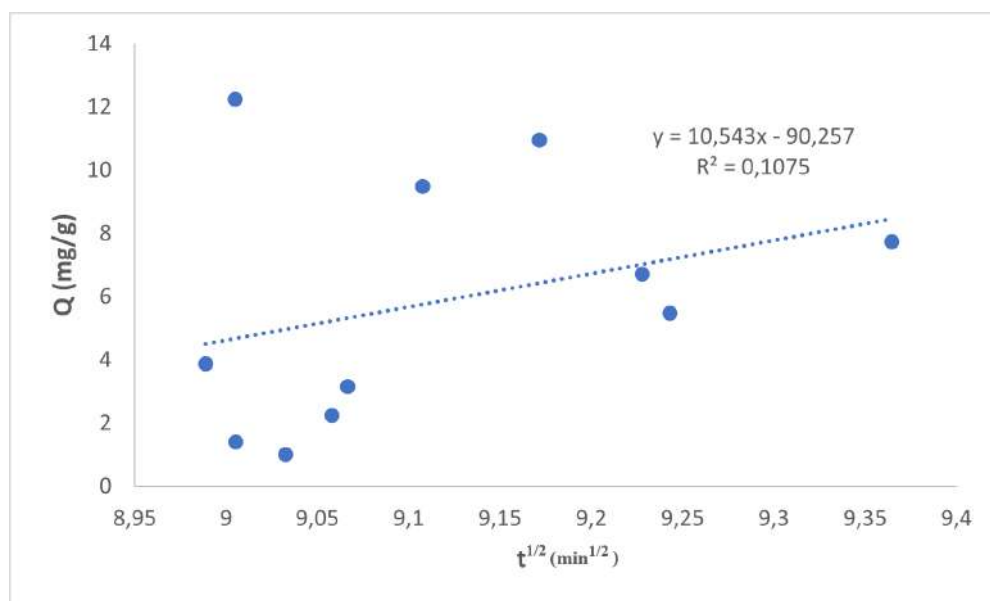


FIGURE 4.29 – Adsorption du VB en fonction de la racine carrée du temps

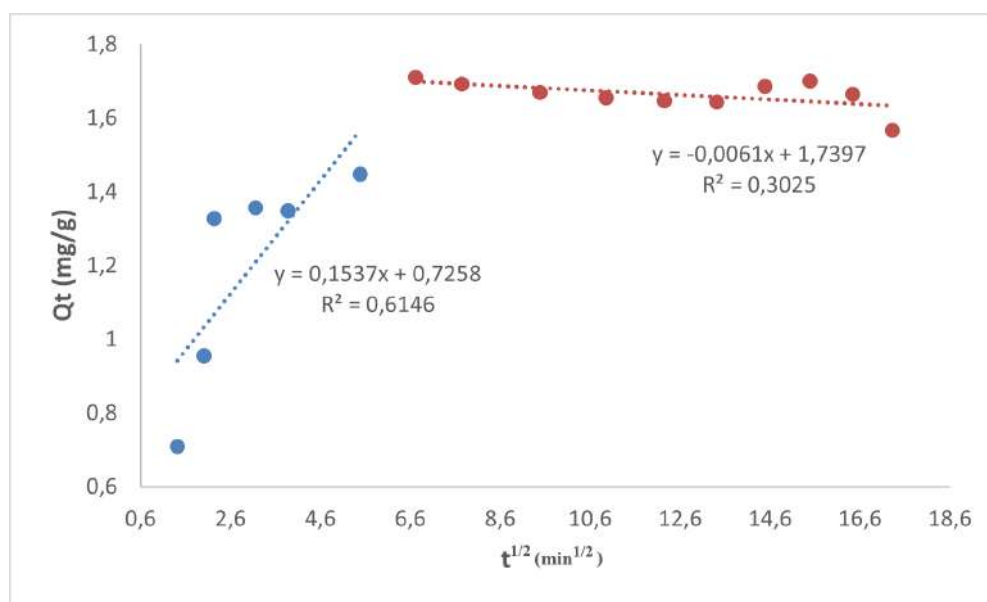


FIGURE 4.30 – Adsorption du BB en fonction de la racine carrée du temps.

TABLE 4.4 – Paramètres du modèle de Weber–Morris pour les colorants étudiés

Colorant	Phase	R^2	K_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	C_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Lanasyn Noir	I	0,9122	0,1028	0,8221
Lanasyn Noir	II	0,7528	0,0337	1,017
Vert Brillant	Globale	0,1075	10,543	-90,257
Bleu de Bemacide	I	0,6146	0,1537	0,7258
Bleu de Bemacide	II	0,3025	-0,0061	1,7397

L'analyse du modèle cinétique de Weber et Morris met en évidence des comportements distincts selon le colorant étudié.

Pour le **Lanasyn Noir**, deux régions linéaires sont clairement observées. La première phase présente un coefficient de détermination élevé ($R^2 = 0,9122$), indiquant que la diffusion externe ou le transfert de masse à travers la couche limite constitue le mécanisme prédominant aux temps courts. La diminution de la pente lors de la seconde phase ($K_d = 0,0337 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$), associée à un coefficient de détermination satisfaisant ($R^2 = 0,7528$), suggère l'intervention progressive de la diffusion intra-particulaire au sein de la matrice poreuse du biosorbant. Toutefois, les intercepts non nuls ($C_i \neq 0$) indiquent que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique étape limitante du processus.

Concernant le **Bleu de Bemacide**, la première phase présente une corrélation modérée ($R^2 = 0,6146$), traduisant une contribution partielle du transfert de masse externe. En revanche, la seconde phase affiche une pente quasi nulle ($K_d = -0,0061 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$) et un faible coefficient de détermination ($R^2 = 0,3025$), indiquant que la diffusion intra-particulaire ne constitue pas un mécanisme cinétique dominant dans cette étape.

Pour le **Vert Brillant**, le très faible coefficient de détermination obtenu ($R^2 = 0,1075$), ainsi que l'ordonnée à l'origine négative ($C_i = -90,257 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), traduisent une absence de validité du modèle de Weber–Morris dans les conditions expérimentales étudiées. Ce comportement suggère que la cinétique d'adsorption de ce colorant est probablement contrôlée par d'autres mécanismes, tels que des interactions de surface rapides ou un processus de chimisorption.

Globalement, ces résultats indiquent que le mécanisme d'adsorption sur le matériau étudié est complexe et ne peut être décrit par un modèle de diffusion intra-particulaire unique. L'adsorption semble impliquer une combinaison de transfert de masse externe et d'interactions de surface, dont l'importance relative dépend de la nature du colorant. [139]

4.4 Isothermes d'adsorption

Plusieurs isothermes d'adsorption sont proposées dans la littérature pour exprimer les équilibres d'un soluté à la surface d'un solide. Parmi ces modèles, ceux de Langmuir et Freundlich sont les plus utilisés [140]. Les isothermes d'adsorption présentent un aspect important dans l'évaluation de la capacité d'adsorption du biosorbant et montrent l'efficacité d'un biosorbant [141]. Les concentrations de VB et LN à l'équilibre (C_e) ont été quantifiées et les mécanismes d'adsorption ont été élucidés à l'aide des isothermes non linéaires d'adsorption établis.

4.4.1 Modèle de Langmuir

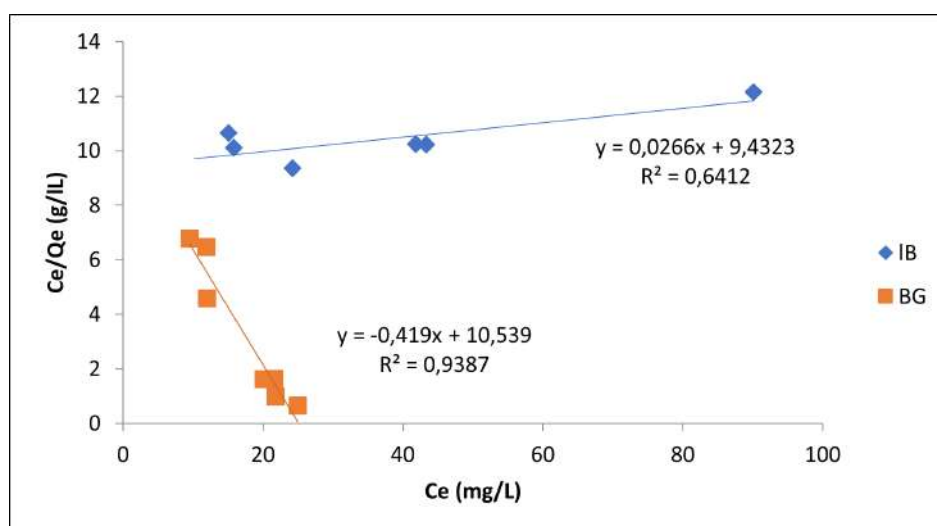


FIGURE 4.31 – Isotherme Langmuir pour l'adsorption de VB et LN Sur les feuilles de cyprès

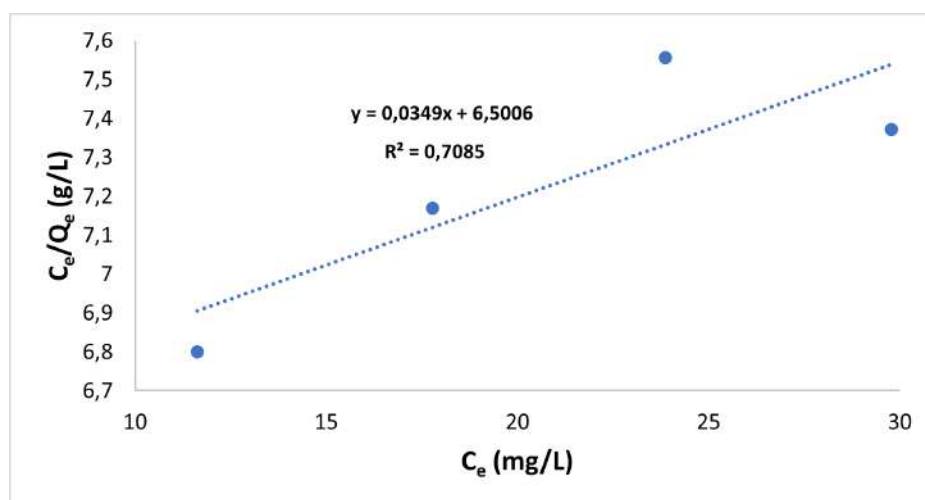


FIGURE 4.32 – Isotherme Langmuir pour l'adsorption de BB Sur les feuilles de cyprès

4.4.2 Modèle de Freundlich

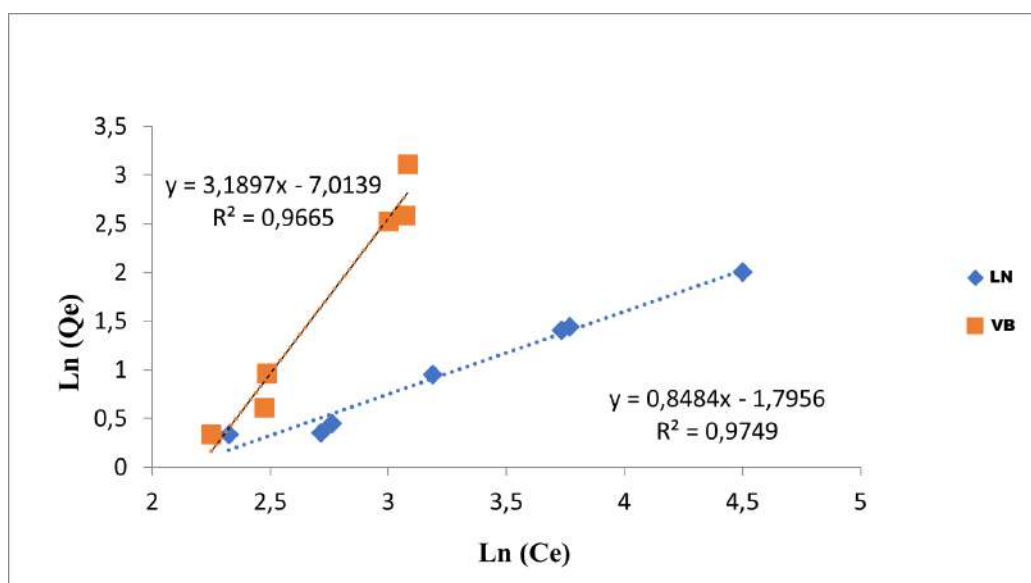


FIGURE 4.33 – Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de VB et LN Sur les feuilles de cyprès.

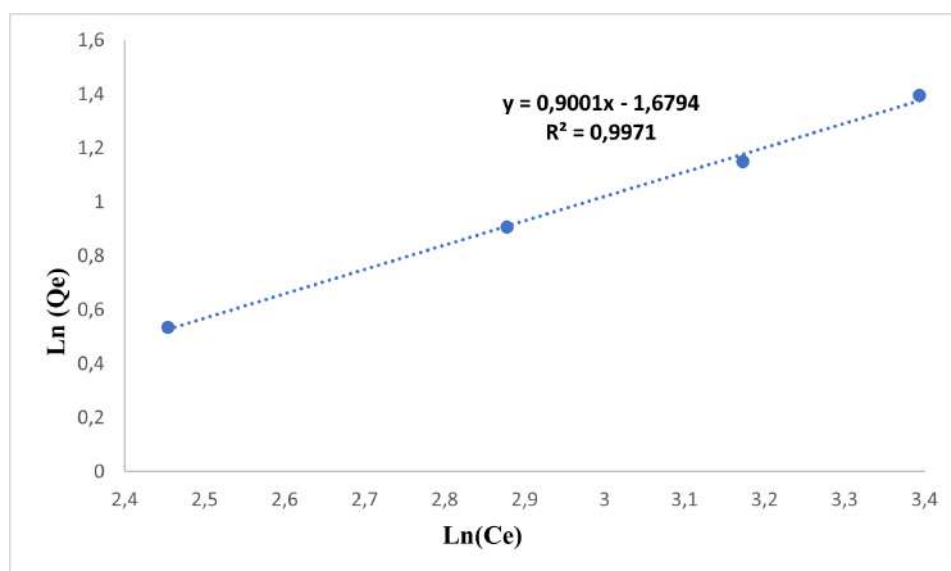


FIGURE 4.34 – Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BB Sur les feuilles de cyprès.

Les paramètres correspondants sont regroupés dans le tableau 5.7.

TABLE 4.5 – Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Colorant	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_f	R^2
Vert Brillant	2,38	0,039	0,9387	3,1897	$8,99 \times 10^{-4}$	0,9665
Lanasyne Noir	37,593	$2,82 \times 10^{-3}$	0,6412	0,8484	0,166	0,9749
Bleu de Bemacide	28,65	0,0053	0,7085	0,9001	0,1864	0,9971

Les résultats mentionnés dans le tableau 5.7 montrent que les données expérimentales de l'adsorption de VB à différentes concentrations sont bien décrites par le modèle de Freundlich.

Pour LN, les valeurs expérimentales ont été ajustées pour différents isothermes tels que Langmuir et Freundlich et sont données dans la Figure 4.32 et 4.34. Les différentes constantes isothermes sont évaluées, et les valeurs de R^2 sont proches de 1.0 dans le cas du modèle Freundlich, cela signifie que la meilleure correspondance des données expérimentales est fournie par l'isotherme de Freundlich. La valeur n de l'isotherme de Freundlich a été trouvée supérieure à l'unité ($n = 1,17$) ce qui montre l'hétérogénéité du LN et sa plus grande affinité vis-à-vis du colorant. [143].

Les résultats présentés dans le tableau 5.7 montrent l'efficacité du modèle de Freundlich dans la description des données expérimentales de l'adsorption du BB sur le cyprès.

En effet, les valeurs expérimentales pour BB ont été ajustées à différents isothermes, y compris ceux de Langmuir et Freundlich. Les résultats sont donnés dans les figures 4.33 et 4.35. Différentes constantes des isothermes sont évaluées, et les valeurs R^2 sont proches de 1.0 dans le cas du modèle de Freundlich. Ainsi, l'isotherme de Freundlich a fourni la meilleure

correspondance des données expérimentales. La valeur n de l'isotherme de Freundlich a été trouvée supérieure à l'unité ($n = 1,11$) confirmant alors l'hétérogénéité du BB et sa plus grande affinité pour le colorant [143].

4.4.3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin repose sur l'hypothèse selon laquelle la diminution de la chaleur d'adsorption est de nature linéaire, contrairement à l'approche logarithmique utilisée dans l'équation de Freundlich.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption sont représentés sur les figures 4.35, 4.36 et 4.37, et les paramètres de Temkin sont regroupés dans le tableau 4.6.

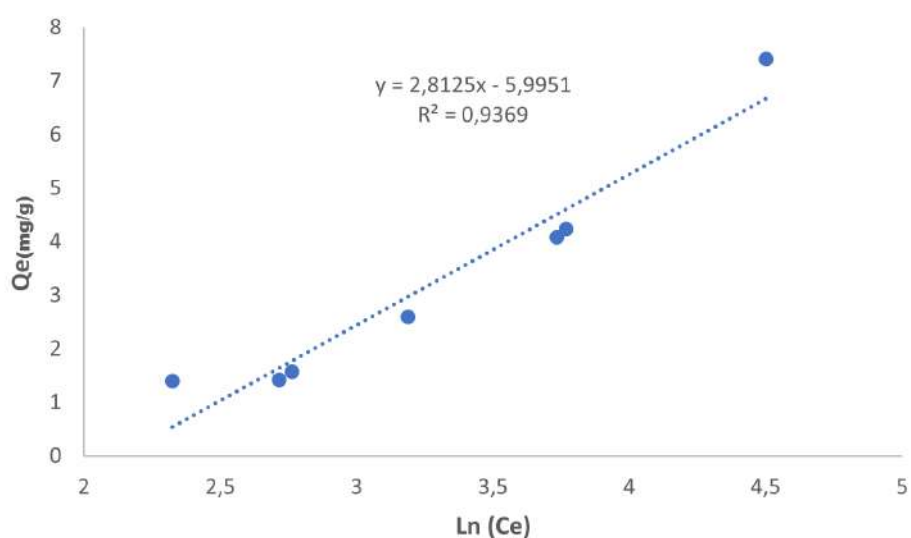


FIGURE 4.35 – Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de l'ansyn noir par les feuilles de cyprès

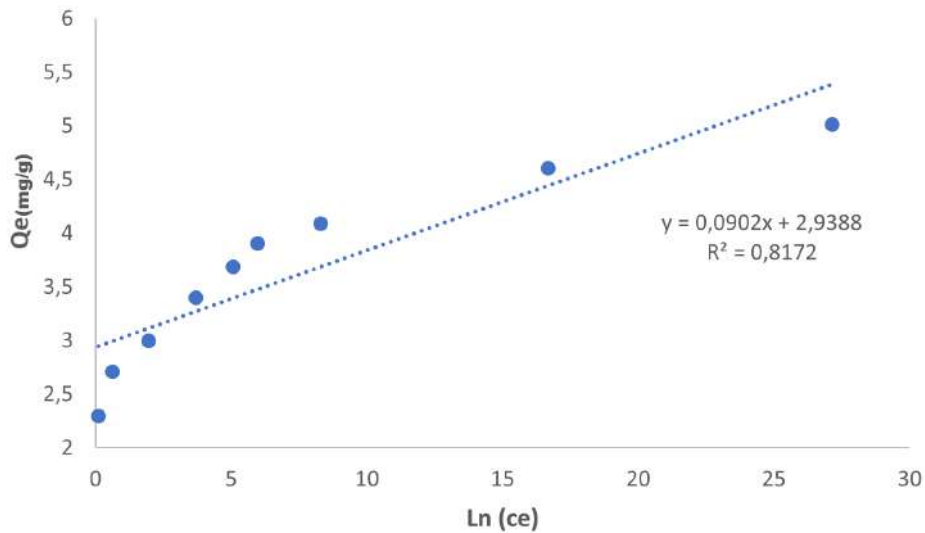


FIGURE 4.36 – Représentation linéaire du modèle de temkin pour l’adsorption de Vert Brillant par les feuilles de cyprès.

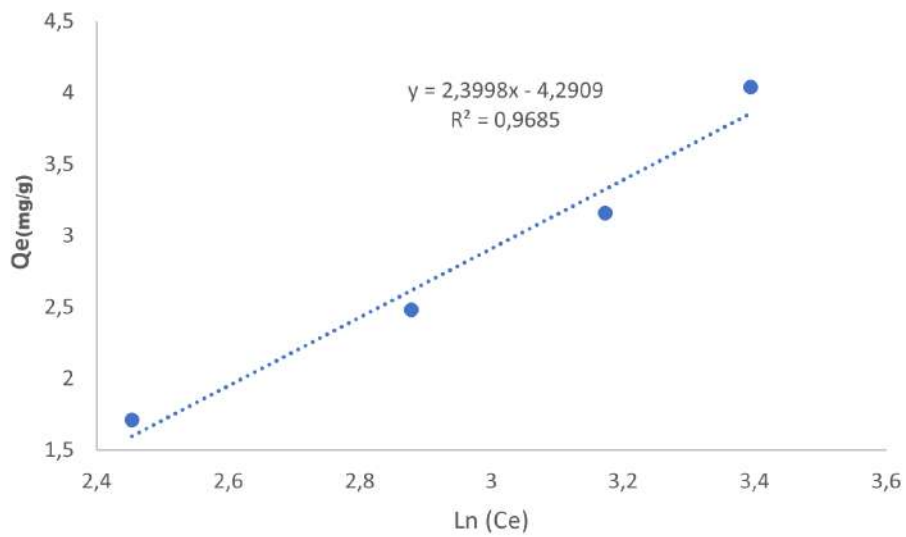


FIGURE 4.37 – Représentation linéaire du modèle de temkin pour l’adsorption de Bleu de Bemacide par les feuilles de cyprès.

TABLE 4.6 – Paramètres de modèle de Temkin pour une modélisation d’isotherme d’adsorption pour les trois colorants LN, VB et BB sur le biosorbant.

Colorants	Lanasyn Noir	Vert Brillant	Bleu de Bemacide
R^2	0,936	0,817	0,968
A_T (L/mol)	0,118	$1,50419 \times 10^{14}$	0,16
B (J/mol)	866,73	27080,55	1015,94

4.4.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich

La méthode de modélisation de Dubinin-Radushkevich a été utilisée pour analyser les données expérimentales des isothermes de sorption, en utilisant une approche de régression linéaire. Les résultats de cette analyse sont illustrés dans les figures 4.38, 4.39 et 4.40, tandis que les valeurs des paramètres de Dubinin-Radushkevich et les coefficients de corrélation correspondants sont répertoriés dans le tableau 4.7.

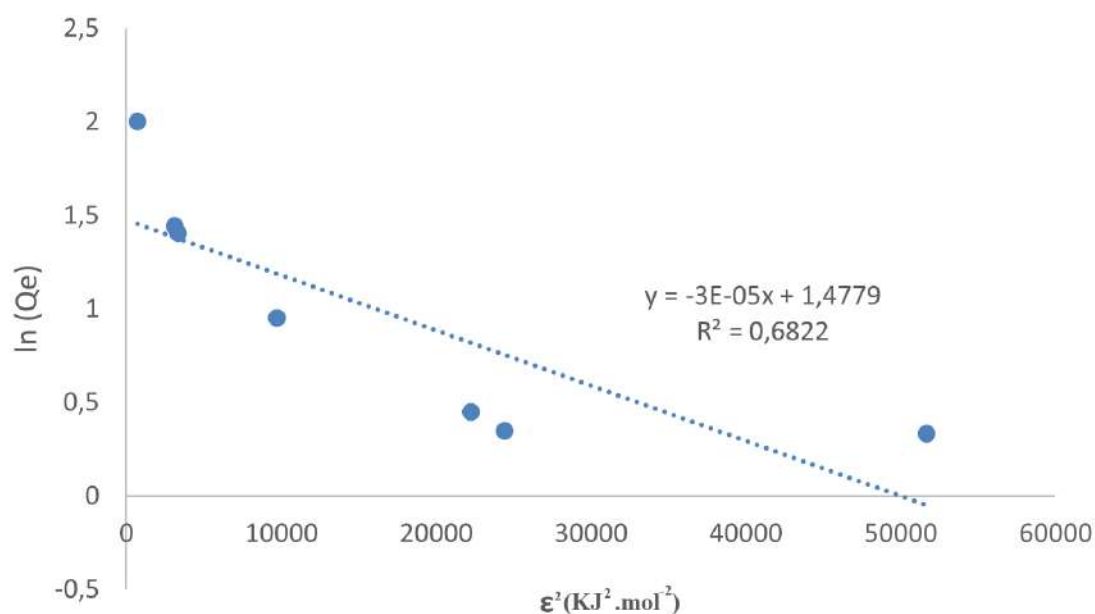


FIGURE 4.38 – Modélisation des isothermes de sorption de LN par l’équation de D-R.

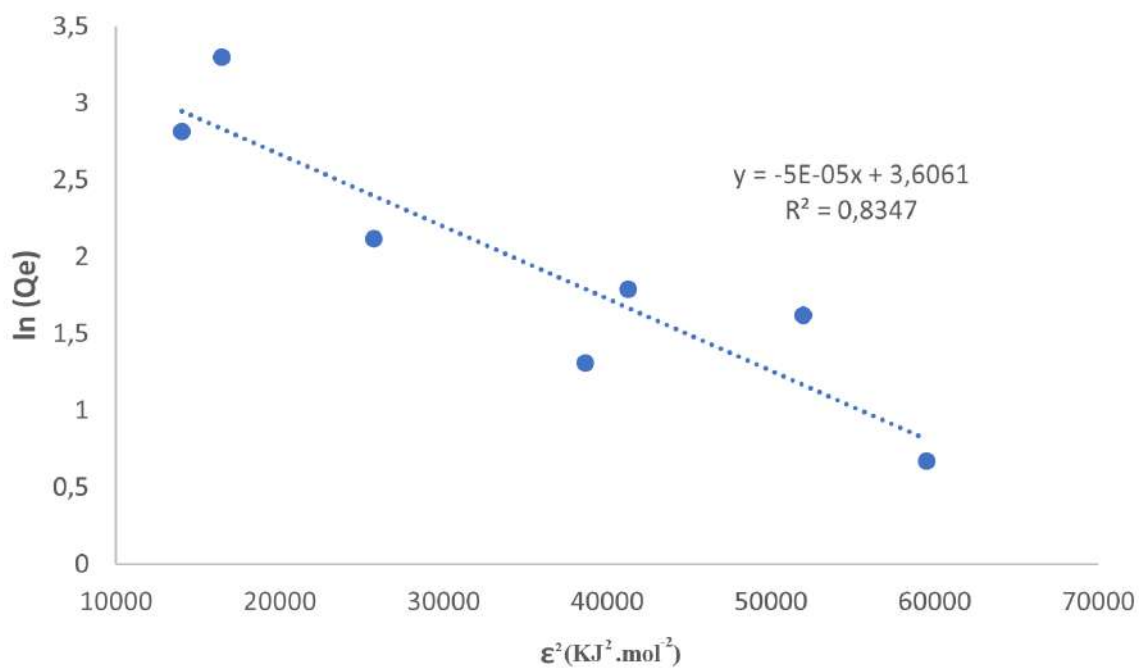


FIGURE 4.39 – Modélisation des isothermes de sorption de VB par l'équation de D-R.

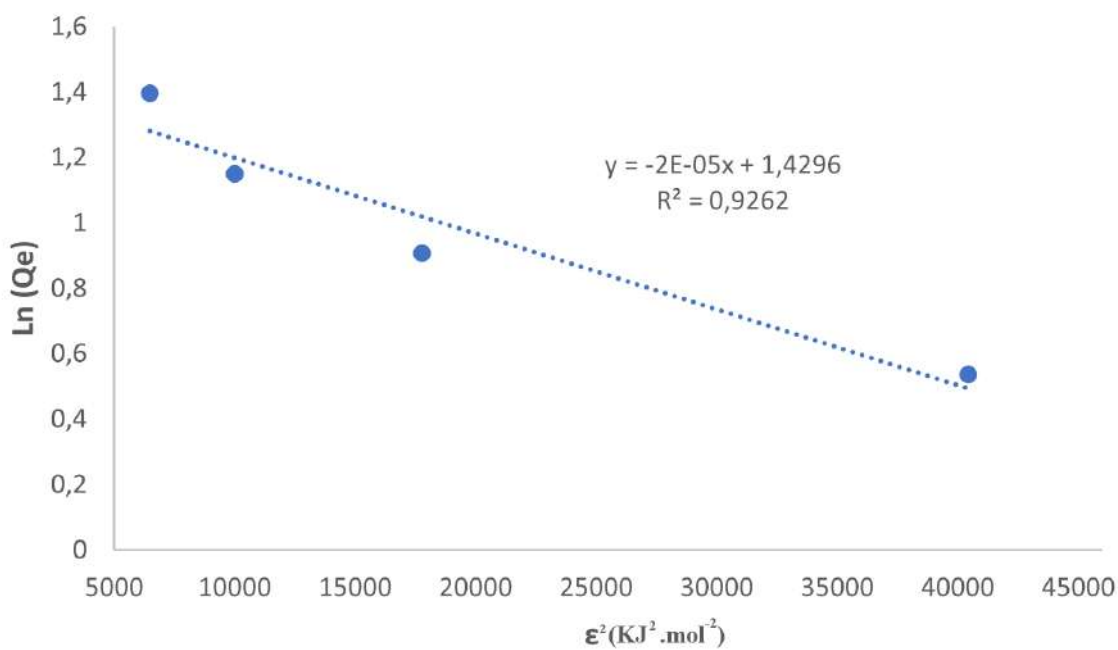


FIGURE 4.40 – Modélisation des isothermes de sorption de BB par l'équation de D-R.

TABLE 4.7 – Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour l'enlèvement des trois colorants

Colorants	Lanasyn Noir	Vert Brillant	Bleu de Bemacide
R^2	0,682	0,834	0,926
β	3×10^{-5}	5×10^{-5}	2×10^{-5}
E (kJ/mole)	129,09	129	158,11
q_s (mg/g)	4,38	3,6	1,42

Selon les données recueillies dans le tableau, il est possible de constater que les coefficients de corrélation issus de l'équation de D-R sont faibles, ce qui indique que l'équation de D-R n'est pas adéquate pour décrire de manière satisfaisante les isothermes de sorption de trois colorants.

4.5 Mécanisme d'extraction proposée

Le mécanisme d'adsorption des colorants *Bleu de Bemacide*, *Vert Brillant* et *Lanasyn Noir* sur les feuilles de cyprès peut être interprété à travers une combinaison d'interactions physico-chimiques impliquant les groupements fonctionnels du biosorbant et les structures moléculaires des colorants. Les feuilles de cyprès, composées principalement de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de tanins, présentent une surface hétérogène riche en groupements hydroxyles (–OH), carboxyles (–COOH), carbonyles (–C=O) et phénoliques capables de se protoner ou se déprotoner en fonction du pH du milieu. Cette propriété confère au biosorbant une charge variable (pH_{PZC} -dépendante) influençant directement les interactions électrostatiques avec les colorants. [148, 144, 147]

Pour le *Bleu de Bemacide* et le *Lanasyn Noir*, tous deux de nature anionique, l'adsorption est favorisée à pH acide, lorsque la surface du biosorbant est protonée, permettant une attraction électrostatique avec les groupements sulfonates (–SO₃[–]) des colorants. Des liaisons hydrogène entre les fonctions polaires des colorants et les groupes hydroxyles de la feuille, ainsi que des interactions π – π entre les cycles aromatiques de la lignine et ceux des colorants, contribuent également à la stabilité de l'adsorption [148, 144, 146, 147]. À l'inverse, le *Vert Brillant*, colorant cationique, interagit préférentiellement à pH neutre ou basique, lorsque la surface devient négative (présence de –COO[–] et –O[–]), favorisant ainsi les attractions électrostatiques inversées et l'échange ionique [148, 144, 147].

Par ailleurs, la complexation entre certains groupements oxygénés du biosorbant et les éventuels centres métalliques du *Lanasyn Noir* peut renforcer la rétention [145]. L'ensemble de ces interactions — électrostatiques, hydrogène, π – π et complexantes — agit de manière synergique pour assurer une adsorption efficace et sélective selon la charge et la structure des colorants [148, 144, 146, 147]. Ce modèle démontre la polyvalence des feuilles de cyprès comme biosorbant naturel, durable et peu coûteux pour le traitement des effluents colorés.

4.6 Application de la méthodologie Taguchi

L'usage des plans d'expériences a connu un essor significatif tant dans le milieu industriel que dans le milieu universitaire. Les plans factoriels complets permettent de déterminer, en plus des effets principaux de chaque facteur, l'ensemble des interactions potentielles entre 2 ou plusieurs facteurs, ce qui implique un nombre conséquent d'expériences [149, 150].

Les plans de Taguchi enrichissent les méthodes de planification des expériences en offrant une amélioration significative par rapport aux plans factoriels complets et fractionnaires. Ils simplifient le protocole expérimental afin de mettre en lumière les effets des facteurs sur la réponse [151].

La méthodologie Taguchi de mise en œuvre des plans d'expériences comprend les principales étapes suivantes :

- 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 [138].

4.6.1 Analyse des résultats de l'extraction du colorant Vert Brillant

Plusieurs variables peuvent influencer le processus d'adsorption, notamment le pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, la durée de contact, la température, la vitesse de mélange, ainsi que les paramètres relatifs à l'état de l'adsorbat et de l'adsorbant identifiés.

Ainsi, afin d'assurer une élimination maximale des contaminants, il est essentiel de tenir compte la conception expérimentale et de perfectionner les paramètres du processus. Cette section vise à mettre en œuvre l'approche statistique de Taguchi afin de perfectionner la configuration des paramètres du processus d'adsorption du Vert Brillant par les feuilles de cyprès. L'analyse et le traitement des résultats expérimentaux ont été réalisés à l'aide des logiciels statistiques Minitab et Design-Expert (version 13), permettant l'exploitation des plans expérimentaux, le calcul des rapports signal/bruit, l'analyse de variance et l'optimisation des paramètres du procédé.

Dans la méthode Taguchi, le terme "optimisation" fait référence à l'identification des niveaux optimaux des facteurs contrôlables. Les niveaux optimaux des facteurs contrôlables sont ceux qui permettent de maximiser les rapports signal-bruit (S/B) [151].

La table orthogonale $L_{16}(4^5)$ a été choisie pour l'extraction du Vert Brillant par les feuilles de Cyprès. Il s'agit d'une matrice d'expériences avec 5 colonnes (5 facteurs à 4 niveaux chacun) et 16 lignes, c'est-à-dire 16 expériences à effectuer.

TABLE 4.8 – Paramètres examinés et leurs niveaux pour le colorant Vert Brillant

Niveau	pH	Concentration initiale (mg/L)	NaCl (M)	Granulométrie (mm)	Temps (min)
1	3.3	20	0	< 0.2	1
2	4.8	40	0.5	0.25–0.4	15
3	6.3	60	1.5	0.4–0.63	30
4	7.8	80	2.5	> 0.63	60

Dans cette étude, nous suivrons l'évolution des rendements d'extraction du colorant Vert Brillant par le biosorbant "feuilles de cyprès".

Le rapport signal/bruit (S/B) est un indicateur de performance utilisé par Taguchi pour la détermination de la combinaison des principaux effets qui sont importants et l'évaluation de leur influence sur les réponses (rendement d'extraction). Ce ratio prend simultanément en compte d'une part, l'objectif souhaité (le signal) et, d'autre part, la dispersion de cette valeur (bruit). Il est déterminé différemment en fonction de la nature du critère étudié.

Dans notre étude, nous cherchons à maximiser le rapport signal/bruit (S/B). Ceci est calculé comme suit :

$$S/B = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i^2} \right) \quad (4.1)$$

où n désigne le nombre de dupliqués dans chaque expérience (3 fois) et E_i désigne le rendement d'extraction dans chaque expérimentation.

Nous avons calculé le ratio S/B afin d'identifier les paramètres de contrôle et de bruit.

TABLE 4.9 – Résultats expérimentaux de l'adsorption du Vert Brillant par les feuilles de cyprès

N°	pH	[VB] (ppm)	NaCl (M)	Granulométrie (mm)	Temps (min)	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	Rm (%)	S/B
1	1	1	1	1	1	79,91	84,26	79,99	81,39	38,21
2	1	2	2	2	2	60,99	75,42	71,72	69,38	36,82
3	1	3	3	3	3	76,30	69,42	72,60	72,77	37,24
4	1	4	4	4	4	32,07	36,20	34,13	34,13	30,66
5	2	1	2	3	4	38,02	42,15	42,15	40,77	32,21
6	2	2	1	4	3	86,48	90,06	87,67	88,07	38,90
7	2	3	4	1	2	86,64	85,71	75,75	82,70	38,35
8	2	4	3	2	1	94,20	92,02	92,73	92,99	39,37
9	3	1	3	4	2	70,79	67,92	67,97	68,89	36,76
10	3	2	4	3	1	40,10	44,44	40,10	42,85	32,64
11	3	3	1	2	4	65,95	67,74	67,03	66,91	36,51
12	3	4	2	1	3	95,90	98,33	93,78	96,00	39,65
13	4	1	4	2	3	92,52	89,22	92,72	91,48	39,23
14	4	2	3	1	4	89,69	89,69	93,75	91,04	39,18
15	4	3	2	4	1	62,65	62,69	64,66	63,33	36,03
16	4	4	1	3	2	55,77	48,71	54,87	53,11	34,50

Nous remarquons que la meilleure interaction à l'expérience 12 quand le pH est au niveau 3, la concentration de VB au niveau 4, la concentration de NaCl au niveau 2, la taille des particules au niveau 1 et le temps au niveau 3.

4.6.2 Calculs des effets des paramètres

L'effet d'un paramètre est défini comme étant la valeur absolue de la différence entre la moyenne des rapports (S/B) des deux niveaux i et j dudit paramètre. Ceci s'exprime mathématiquement par la relation ci-après :

$$\Delta(S/B)_m = \left| \left[\left(\frac{S}{B} \right)_m \right]_j - \left[\left(\frac{S}{B} \right)_m \right]_i \right| \quad (4.2)$$

Pour un paramètre comportant plusieurs modalités, l'effet du paramètre est déterminé par la variation de la valeur absolue de $\Delta(S/B)_m$ lors du passage du paramètre du niveau bas au niveau haut. Le niveau bas est constant et équivaut toujours à $i = 1$ [149].

C'est le paramètre dont la différence est la plus marquée en valeur absolue qui exerce l'influence la plus marquante sur la réponse.

TABLE 4.10 – Rapports $(S/B)_m$ et effets principaux des paramètres pour l'adsorption du Vert Brillant sur les Feuilles de cyprès

Paramètres	$(S/B)_{m_1}$	$(S/B)_{m_2}$	$(S/B)_{m_3}$	$(S/B)_{m_4}$	$(S/B)_{m_j} - (S/B)_{m_i}$
pH	35,7345	37,2058	36,3892	37,2371	1,5027
[VB] (ppm)	36,6021	36,8861	37,0329	36,0455	0,9874
NaCl (M)	37,0303	36,1775	38,1390	35,2196	2,9194
Granulométrie (mm)	38,8479	37,9822	35,8991	34,6411	4,7000
Temps (min)	36,5626	36,6105	38,7522	34,6411	4,1111

Le classement par ordre décroissant des différences absolues est : **Granulométrie (mm)** > **Temps (min)** > **NaCl (M)** > **pH** > **[VB] (ppm)**.

Les effets des paramètres sur le rapport $(S/B)_m$ sont représentés sur la **Figure 4.41**.

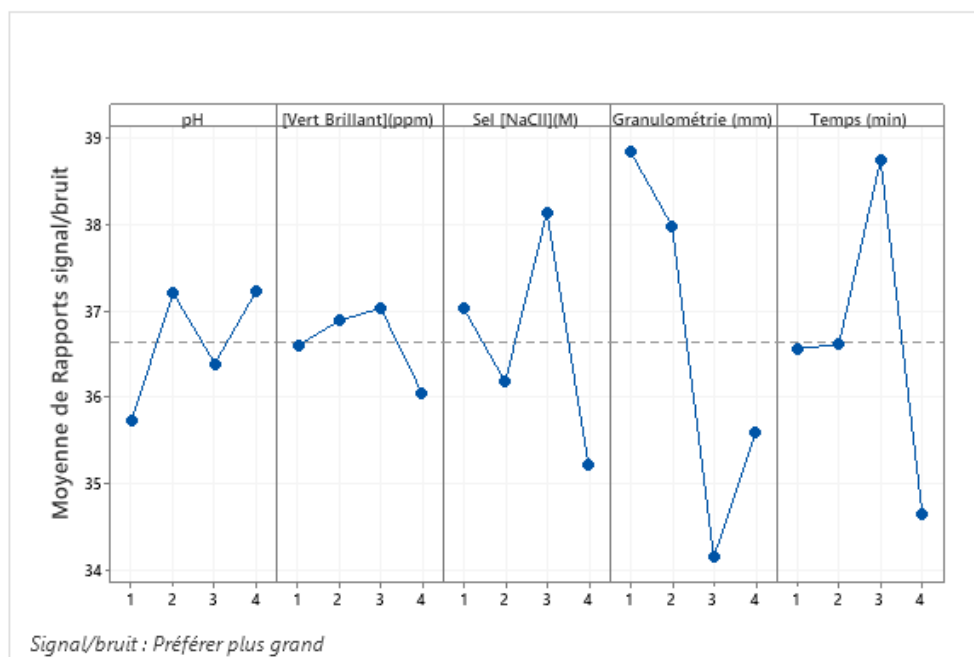


FIGURE 4.41 – Graphiques des effets principaux pour les rapports signal/bruit pour l’adsorption du VB par les feuilles de cyprès

Les segments des rapports S/B et les rendements moyens d’extraction du VB définis par les différents facteurs étudiés présentent un aspect lorsqu’on passe du niveau 1 au niveau 4. Les facteurs **granulométrie** et **temps** sont les facteurs les plus significatifs.

4.7 Analyse de la variance des résultats

L’analyse de la variance (ANOVA) est l’outil statistique utilisé pour tenter d’interpréter le sens et la signification des données expérimentales et des résultats. L’analyse de la variance donne accès à la performance optimale des paramètres de processus en fonction de la détermination des différences significatives entre eux.

Dans le modèle L16 Taguchi, nous avons utilisé ANOVA pour identifier les principaux facteurs qui pourraient influencer sur l’adsorption du Vert Brillant. ANOVA peut nous indiquer le changement statistiquement significatif dans la performance du processus causé par un changement dans le niveau d’un facteur. Le changement significatif a été estimé en déterminant la valeur F (ratio de variance) et le taux de contribution de chaque facteur a été calculé en fonction des paramètres de conception et de l’erreur [152].

ANOVA est utilisée pour déterminer la somme des carrés du facteur (SSF), la somme totale des carrés (SST), la variance d’erreur (V_{Er}), la moyenne des carrés (MS), le test F de signification associé (5 % du risque) et le pourcentage de contribution de chaque facteur. Ces quantités sont calculées en utilisant les équations (4.3) à (4.8). Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau 4.11.

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{K=1}^L (\bar{E}_K^F - \bar{E}_T)^2 \quad (4.3)$$

\bar{E}_T : est la moyenne cumulative de l'extraction obtenue par la conception L_{16} Taguchi, donnée par l'équation 4.8.

$$\bar{E}_T = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n E_{i,j}}{mn} \quad (4.4)$$

où L est le nombre de niveaux de chaque facteur et m est le numéro d'expérience porté de la conception L_{16} Taguchi.

$$SS_T = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n E_{i,j}^2 - mn(\bar{E}_T)^2 \quad (4.5)$$

$$V_{Er} = \frac{SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F}{DF_{Er}} \quad (4.6)$$

$$MS = \frac{SS_F}{DF} \quad (4.7)$$

$$F\text{-value} = \frac{MS}{V_{Er}} \quad (4.8)$$

L'analyse statistique présentée dans le tableau IV.9 démontre que tous les paramètres étudiés ont un effet statistiquement significatif sur le rendement de décoloration. En effet, pour chaque facteur, le F-ratio calculé est supérieur à la valeur critique de la F-table, ce qui mène au rejet de l'hypothèse nulle [158, 159, 160, 161]

En comparant les valeurs de F-table $F(0,05; 3, 3) = 9,28$ aux valeurs de F obtenues avec un niveau de signification $\alpha = 5\%$, il apparaît que tous les rapports F sont supérieurs à la valeur critique de 9,28. Cela conduit donc au rejet de l'hypothèse nulle, indiquant que tous les facteurs étudiés ont une influence significative sur les réponses [158, 159, 160, 161].

Par ailleurs, l'analyse de la contribution de chaque facteur montre que la taille des particules présente l'effet le plus important sur l'extraction des colorants, suivie par le temps de contact. En revanche, la concentration en NaCl et le pH présentent des effets moins prononcés. Ces résultats confirment que la granulométrie et la durée d'extraction jouent un rôle déterminant dans le rendement global du processus, et qu'une variation de ces paramètres entraîne une variation significative de la réponse [158, 159, 160, 161].

TABLE 4.11 – Approche ANOVA pour l’adsorption du Vert Brillant

Source	DI	Somme des carrés	Carré moyen	F-Value	P-Value	Contribution (%)
pH	3	356,56	118,85	11,97	0,036	6,01
[NaCl] (M)	3	764,34	254,78	25,65	0,012	12,87
Granulométrie (mm)	3	3070,28	1023,43	103,04	0,002	51,71
Temps (min)	3	1716,29	572,10	57,60	0,004	28,91
Erreur	3	29,80	9,93	-	-	0,50
Total	15	5937,28	-	-	-	100,00

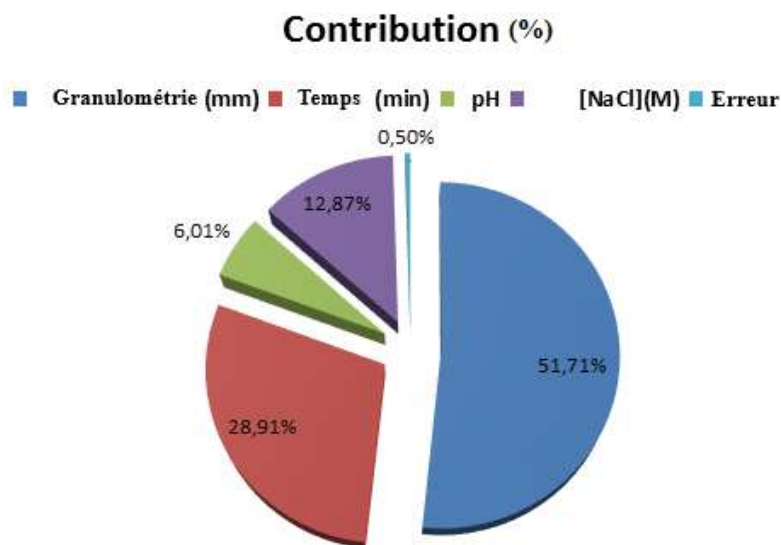
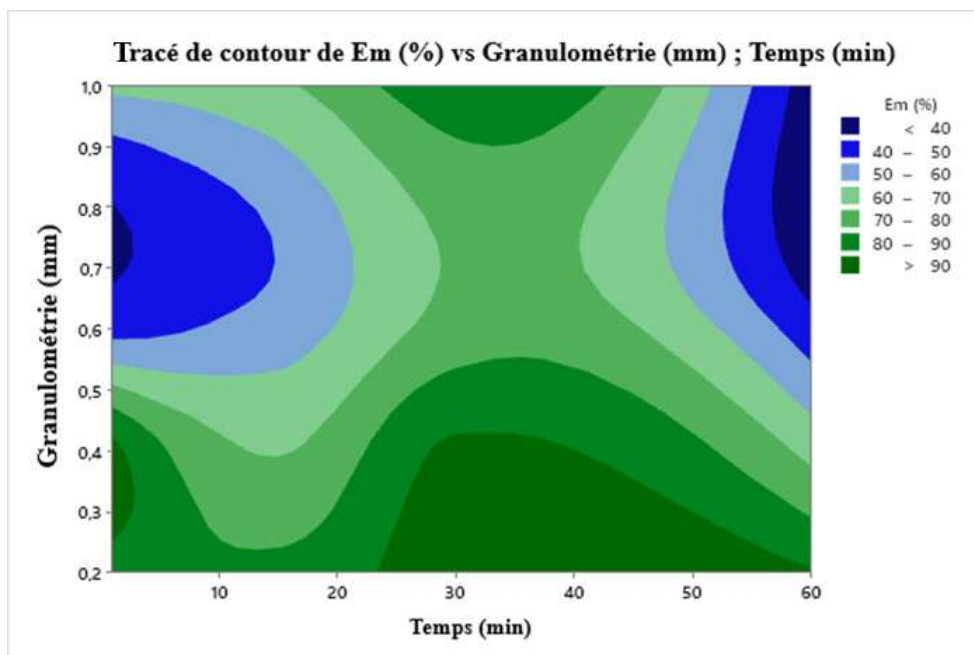


FIGURE 4.42 – Contribution des différents paramètres sur l’adsorption du Vert Brillant sur les feuilles de cyprès

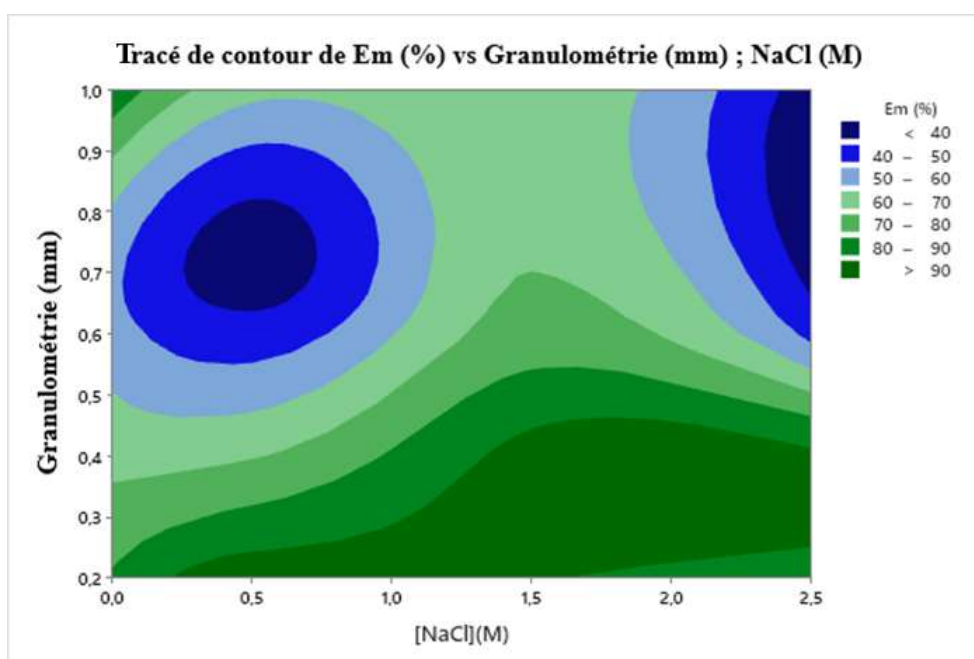
Selon les résultats obtenus, la taille des particules présente les plus grands pourcentages de contribution. Ces résultats indiquent clairement que l’adsorption sur les feuilles de cyprès étudiées est considérablement influencée par la taille des particules suivie par le temps de contact puis la force ionique puis le pH.

Plan de contour du rendement d’extraction

Ce contour montre la relation entre les variables pour E_m (%) utilisées pour l’extraction de VB par les feuilles de cyprès.



(a)



(b)

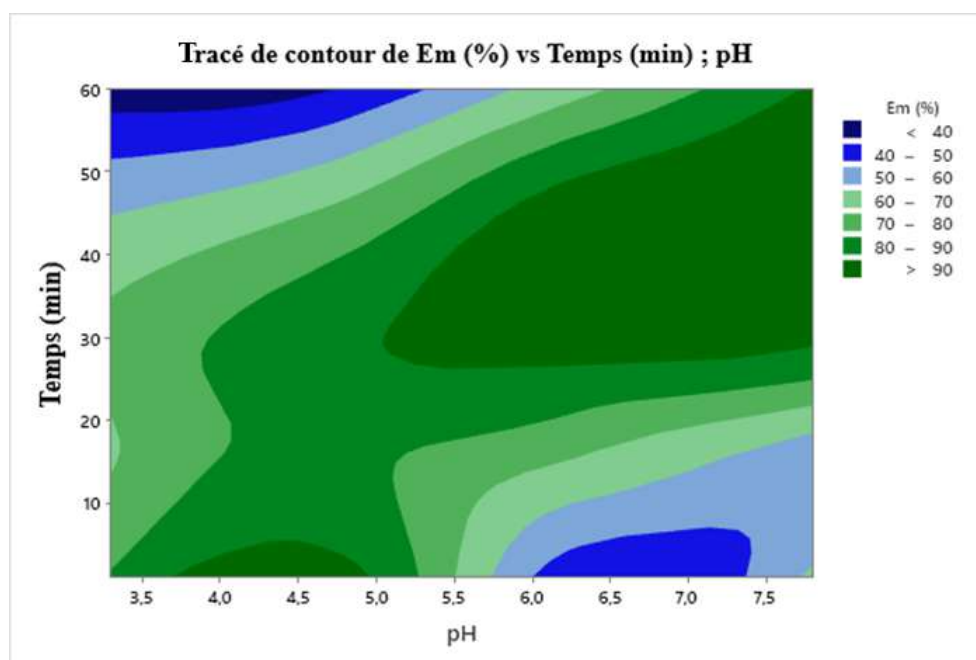
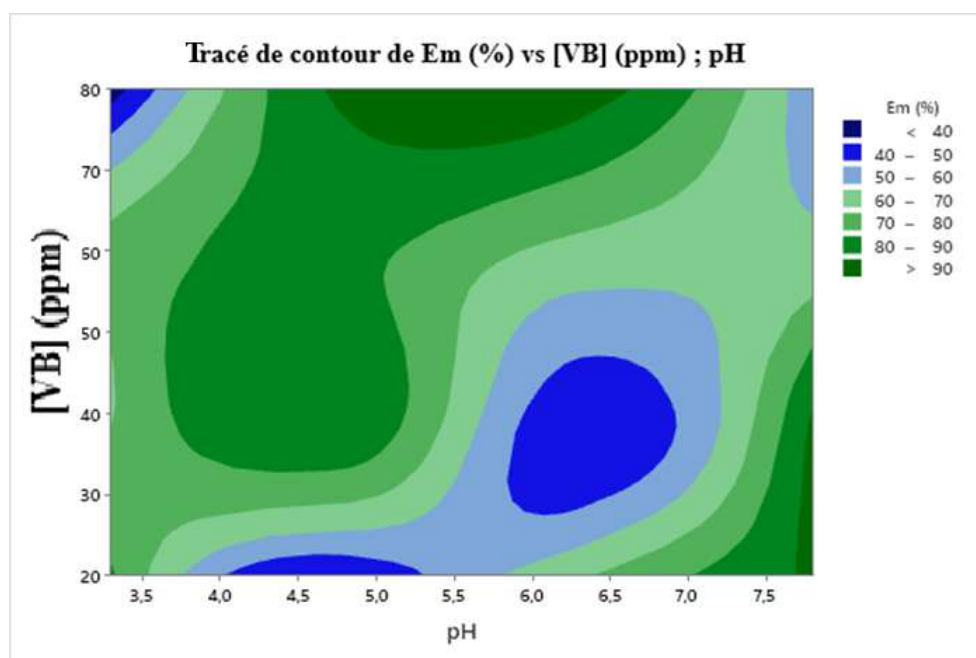


FIGURE 4.43 – Tracé de contour entre les variables pour E_m (%). A) Effet interactif de la granulométrie et du temps sur E_m (%). B) Effet interactif de la granulométrie et de la concentration de NaCl sur E_m (%). C) Effet interactif du pH et de la concentration de VB sur E_m (%). Et (d) effet interactif du pH et du temps.

Les lignes de contour illustrent la relation ainsi que l'effet d'interaction entre deux variables indépendantes sur E_m %, représentant le pourcentage maximal de colorant éliminé

de la solution par l'adsorbant dans des conditions expérimentales données, tandis que la troisième variable est maintenue à une valeur intermédiaire constante. Ces représentations graphiques, issues de l'analyse de la surface de réponse, permettent d'évaluer les variations de la réponse en fonction des paramètres étudiés. Elles constituent également un outil prédictif précieux pour estimer l'efficacité d'extraction du colorant en fonction des différentes combinaisons de variables [42]. En outre, les diagrammes de contour offrent une visualisation claire du type et de l'intensité des interactions entre les facteurs expérimentaux, contribuant ainsi à une meilleure compréhension du comportement global du système.

La figure 4.43 montre une extraction allant jusqu'à 90 % dans les conditions suivantes :

- Dans une large gamme de pH (5,2 à 8,0) avec le temps (25 à 60 min),
- Le pH (4,7 à 6,5) avec la concentration de Vert Brillant (73 à 80 ppm),
- Le NaCl (0,25 à 2,5 M) avec la granulométrie (0,2 à 0,45 mm),
- Le temps (23 à 50 min) avec les granulométries (0,2 à 0,4 mm).

Application à la rétention des métaux lourds

Extraction du chrome (VI)

5.1 Méthode de dosage du chrome

La méthode employée pour quantifier l'ion Cr (VI) est la spectrophotométrie UV-visible, une technique connue pour sa sensibilité élevée. En effet, cette méthode permet de doser des solutions avec des concentrations proches de $1,0 \times 10^{-4}$ M.

Pour quantifier les solutions de Cr (VI), on a préparé un mélange dans un tube à essai équipé d'un bouchon. 1 mL de la solution contenant le Cr (VI) à analyser, 1 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) à une concentration de 16 M [153].

Après avoir été homogénéisé, le mélange est transféré dans une cuve en quartz. Dans la cuve de référence, une solution contenant 1 mL d'acide sulfurique 16 M et 1 mL d'eau distillée est ajoutée. L'absorbance est mesurée à une longueur d'onde maximale de 444 nm.

5.2 Etude paramétrique de la rétention du chrome

Avant d'entreprendre l'étude paramétrique de la rétention du chrome (VI), il convient de préciser le choix de la résine Amberlite IRA 67 comme adsorbant. En effet, les essais préliminaires réalisés avec le biosorbant naturel n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants en termes d'efficacité d'élimination du chrome (VI). Cette observation a soulevé la question de savoir si les faibles performances étaient liées aux caractéristiques du biosorbant ou à la méthode expérimentale elle-même. Afin de clarifier ce point, la résine Amberlite IRA 67, connue pour ses bonnes capacités d'échange ionique, a été utilisée à titre de référence.

La résine Amberlite IRA 67 est une résine macroporeuse de type base faible, constituée d'un polymère de styrène-divinylbenzène fonctionnalisé par des groupements amine tertiaire. Elle présente une grande surface spécifique et une bonne stabilité chimique et mécanique, ce qui la rend particulièrement efficace pour la rétention des ions métalliques, notamment sous forme d'anions comme le chromate (CrO_4^{2-}) ou le dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$).

[154, 155, 156]. Son mécanisme de rétention repose principalement sur des interactions électrostatiques et des échanges ioniques entre les groupements fonctionnels basiques de la résine et les espèces anioniques présentes en solution. Plusieurs études ont montré que les résines échangeuses d'ions de type Amberlite, y compris IRA 67 et IRA 96, sont efficaces pour l'adsorption du chrome (VI), avec des rendements d'élimination dépassant 90 % dans des conditions optimisées, et que le processus est gouverné par des interactions électrostatiques et des échanges ioniques [154, 155, 156].

5.2.1 Effet du temps d'agitation

Afin de calculer la durée requise pour atteindre l'équilibre de sorption du chrome (VI) sur la résine IRA 67 et le cyprès, nous avons observé, dans le temps et à température ambiante, l'évolution du taux d'élimination du chrome (VI).

Une masse de 0,05 g de résine IRA 67 et de cyprès a été mise en contact avec 10 mL d'une solution de chrome (VI) ayant une concentration initiale de 100 mg/L.

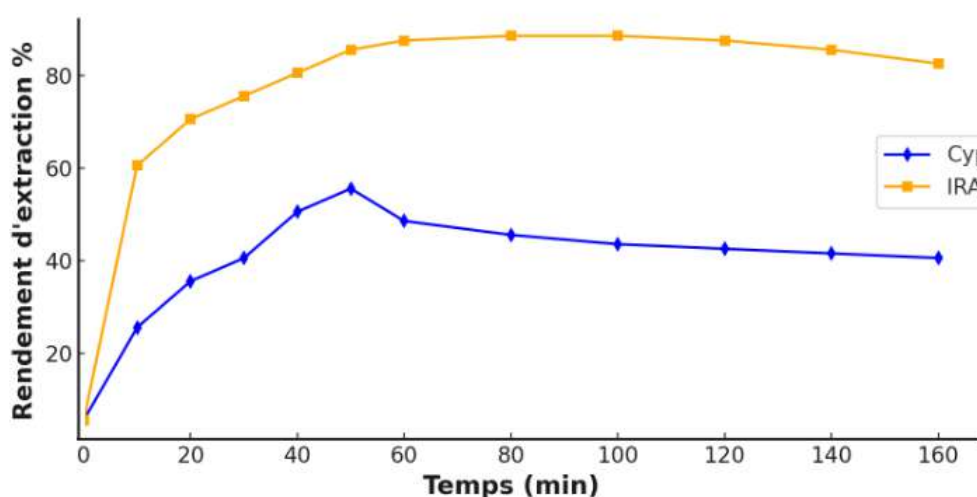


FIGURE 5.1 – Effet du temps d'agitation sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI), pH= 5, C= 100 ppm, masse d'adsorbant = 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante

La dynamique d'extraction du chrome (VI) présente les caractéristiques suivantes :

- La vitesse d'extraction du Cr (VI) est considérée comme élevée,
- L'équilibre de sorption sur la résine IRA 67 et le cyprès ont été établis respectivement après 30 minutes et 45 minutes,
- Le pourcentage d'élimination de la résine Amberlite IRA 67 dépasse les 64 % après seulement 2 minutes d'agitation,
- Les délais requis pour atteindre l'équilibre et le taux d'élimination sont jugés très satisfaisants.

5.2.2 Effet du pH

La capacité de sorption d'un matériau extractant est influencée par divers facteurs, notamment le pH, qui peut affecter l'équilibre acido-basique de l'extractant et les espèces prédominantes du métal à extraire en fonction du pH de la phase aqueuse.

Ainsi, nous avons examiné l'impact du pH sur la sorption du chrome (VI) par la résine IRA 67 et le cyprès.

L'analyse de cette variable est effectuée en extrayant le Cr (VI) de diverses solutions aqueuses à des valeurs de pH variées (de 2 à 8), tout en maintenant les autres paramètres constants.

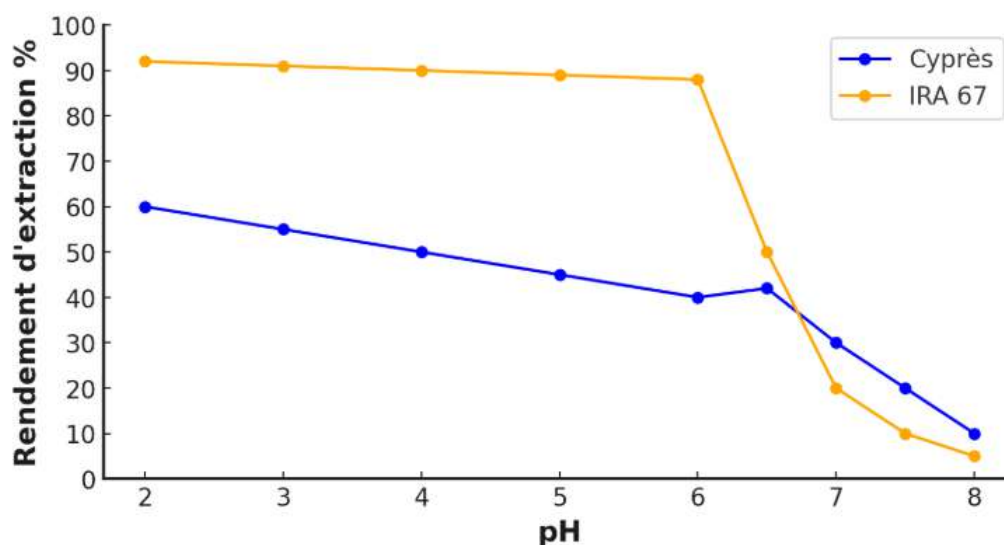


FIGURE 5.2 – Effet du pH de la phase aqueuse sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI), C= 100 ppm, t=teq, masse d'adsorbant = 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante

À une concentration de chrome (VI) de 100 mg/L, l'efficacité de l'extraction est relativement indépendante de l'acidité du milieu dans une plage de pH allant de 2 à 5, et l'extraction est supérieure à 87% pour la résine. Cependant, en augmentant le pH initial de 5 à 8, on observe une diminution de l'efficacité de l'extraction, passant de 87.5% à 2.29%.

À des concentrations de Cr (VI) de 100 mg/L, l'adsorption à partir d'un milieu acide est plus efficace que celle obtenue en milieu basique. En effet, à faible pH, l'espèce prédominante est le HCrO_4^- (figure 5), ce qui favorise la rétention de chrome par site complexant de résine par rapport au CrO_4^{2-} qui prédomine à des pH basiques ($\text{pH} \geq 6$).

Pour des pH supérieurs à 6, l'espèce prédominante est le CrO_4^{2-} , ce qui nécessite que la résine présente deux sites actifs pour retenir un seul ion chromate.

En sus de l'influence de l'espèce prédominante de Cr (VI), en milieu basique, la présence abondante d'ions OH^- libres constitue un facteur défavorable à la rétention du CrO_4^{2-} pour deux raisons principales :

- D'une part, il y a une compétition entre les chromates et les hydroxydes pour l'adsorption sur la résine. Étant donné que les ions hydroxydes sont de taille plus réduite (et donc plus mobiles), leur sorption est plus susceptible de se produire.
- La rétention des ions hydroxydes libres en solution par adsorption induit l'acquisition d'une charge négative à la surface de la résine, ce qui entraîne une répulsion électrostatique empêchant l'approche des ions chromates négatifs [157].

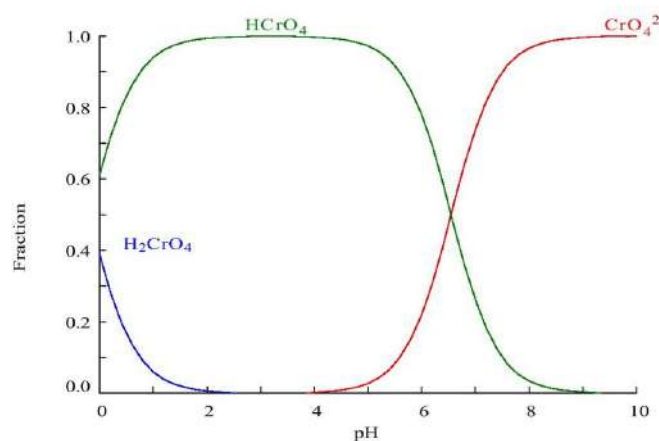


FIGURE 5.3 – Diagramme de prédominance des espèces du chrome(VI) en solution aqueuse en fonction du pH, établi pour une concentration totale en chrome de $C_{tot} = 10^{-4}M$.

5.2.3 Effet de la concentration

L'étude a porté sur l'influence de la concentration initiale d'ions Cr (VI) dans la solution aqueuse pour définir la gamme de concentration de chrome pouvant être adsorbée par une quantité fixe de résine et de biosorbant. En utilisant une masse d'environ 0,05 g, les concentrations en Cr (VI) ont été modifiées de 50 à 150 ppm.

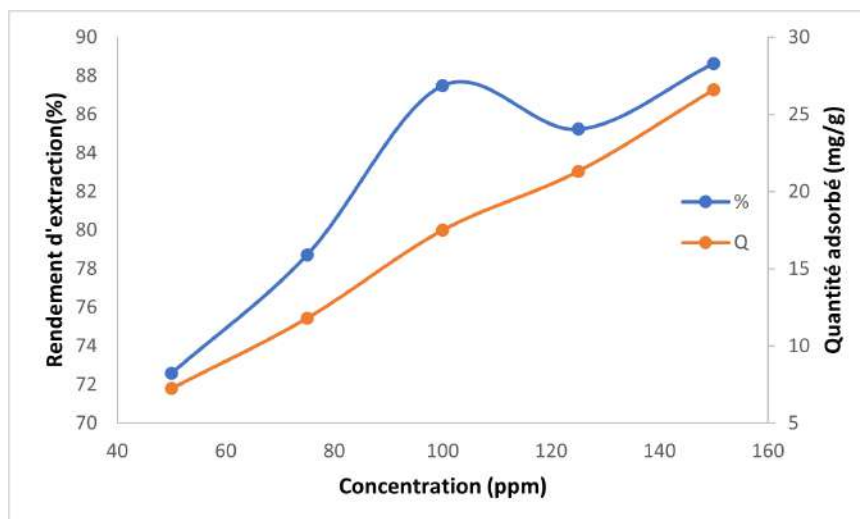


FIGURE 5.4 – Effet de la concentration en Cr (VI) sur l'évolution du rendement d'extraction, pH= 5, t=teq, masse = 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante

La figure 5.4 montre que la capacité d'adsorption subit une augmentation aux débuts et atteint le pourcentage maximal pour une concentration de 100 mg/L correspondant aux rendements 87.5 % puis il reste presque stable lorsque la concentration augmente.

5.2.4 Effet de la température

La température représente un paramètre significatif capable d'influencer considérablement l'adsorption en impactant la mobilité des analytes ainsi que la morphologie de la résine. Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption, des expériences ont été menées à des températures de 18, 25, 35, 45 et 55 °C en utilisant une solution de Cr (VI) à une concentration de 100 ppm. Cette analyse de l'impact de la température a été effectuée en agitant la solution dans un bain-marie, à l'aide d'un agitateur magnétique équipé d'un régulateur de température.

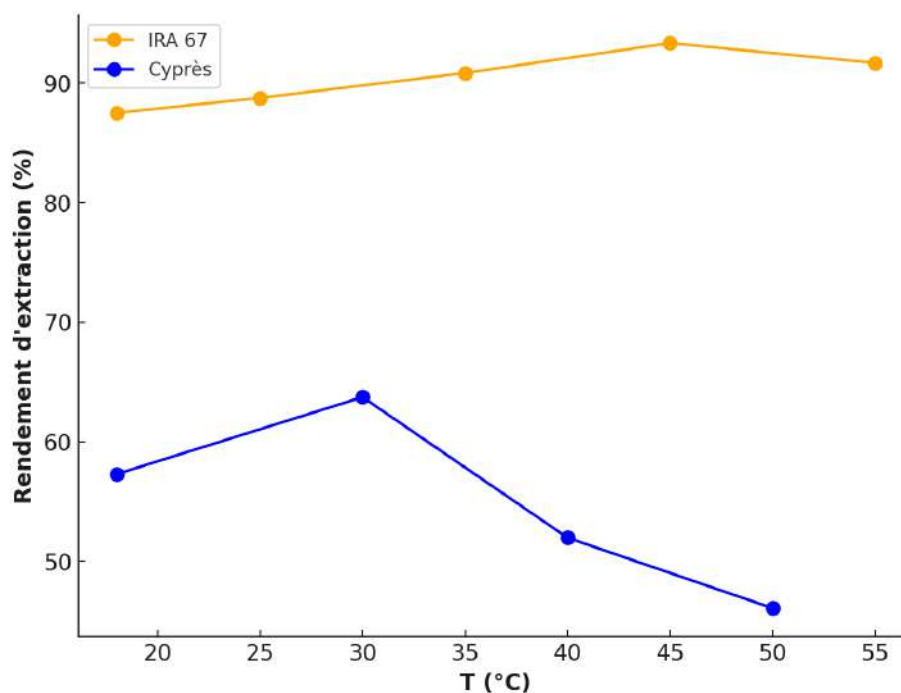


FIGURE 5.5 – Effet de la température sur l'évolution du rendement d'extraction du Cr (VI), pH= 5, C= 100 ppm, t=teq , masse d'adsorbant = 0.05g, Vsolution = 10 mL

La figure 5.5 illustre l'impact du chauffage du mélange réactionnel sur l'efficacité de la résine dans l'adsorption du Cr (VI), ce qui se traduit par une augmentation du rendement d'extraction et de la capacité d'adsorption de 87,5% à 93,33% lorsque la température augmente de 18 à 45 °C. Cette observation peut être expliquée par :

- La nature endothermique du processus d'absorption du Cr (VI) sur l'IRA 67.
- Une mobilité accrue du Cr (VI) dans la phase aqueuse et la résine.
- Un potentiel gonflement de la résine susceptible d'accroître la taille ainsi que le nombre des pores et des cavités.

5.2.5 Effet d'agitation

Afin d'évaluer le taux de transfert de matériau à la surface du biosorbant, des essais ont été réalisés à différentes vitesses d'agitation, à savoir $w = 0, 100, 150, 200, 250$ et 300 tr/min. Il est établi que la vitesse de mélange joue un rôle crucial dans les phénomènes d'adsorption en vue d'assurer une répartition optimale de l'adsorbant dans l'ensemble du volume disponible. Les résultats obtenus sont exposés dans la figure 5.6.

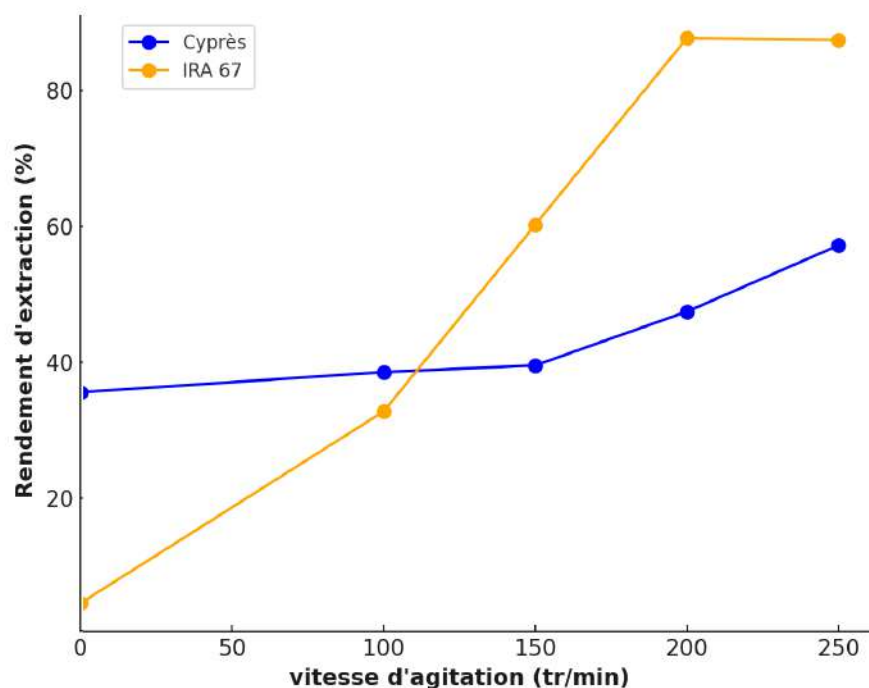


FIGURE 5.6 – Effet de la vitesse d’agitation sur l’extraction de Cr (VI), pH = 5, C= 100 ppm, t=teq ,masse d’adsorbant = 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante

Les résultats de l’étude sur l’impact de la vitesse d’agitation sur l’adsorption du chrome sur la résine et le biosorbant indiquent que la capacité maximale de celle-ci est atteinte à une vitesse de 250 tr/min. En effet, une vitesse d’agitation moyenne de 250 tr/min favorise une diffusion efficace du chrome dans les adsorbants employés.

5.2.6 Effet de masse

Afin de déterminer la quantité optimale de résine et de cyprès à incorporer dans la solution de chrome, des expériences ont été conduites en utilisant 10 mL d’une solution de chrome de concentration 100 ppm, auxquelles ont été ajoutées diverses quantités de résine et de cyprès.

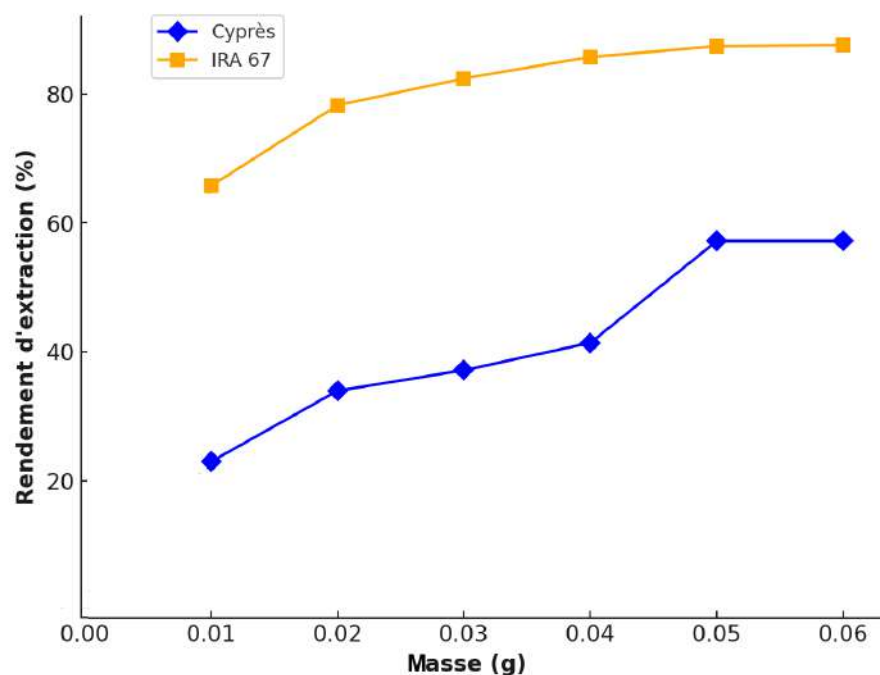


FIGURE 5.7 – Effet de la masse sur l'extraction de Cr (VI), pH= 5, C= 100 ppm, t=teq , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

La figure 5.7 montre que le rendement augmente avec l'ajout de résine et de cyprès jusqu'à la masse de 0,5 g. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant.

5.2.7 Effet de la force ionique

L'équilibre des extractions en phase aqueuse est fortement influencé par la force ionique de la solution. Une augmentation de cette dernière se traduit généralement par une baisse de l'adsorption. Dans ce contexte, une étude préliminaire a été entreprise pour choisir, parmi deux sels, le plus propice au processus d'extraction.

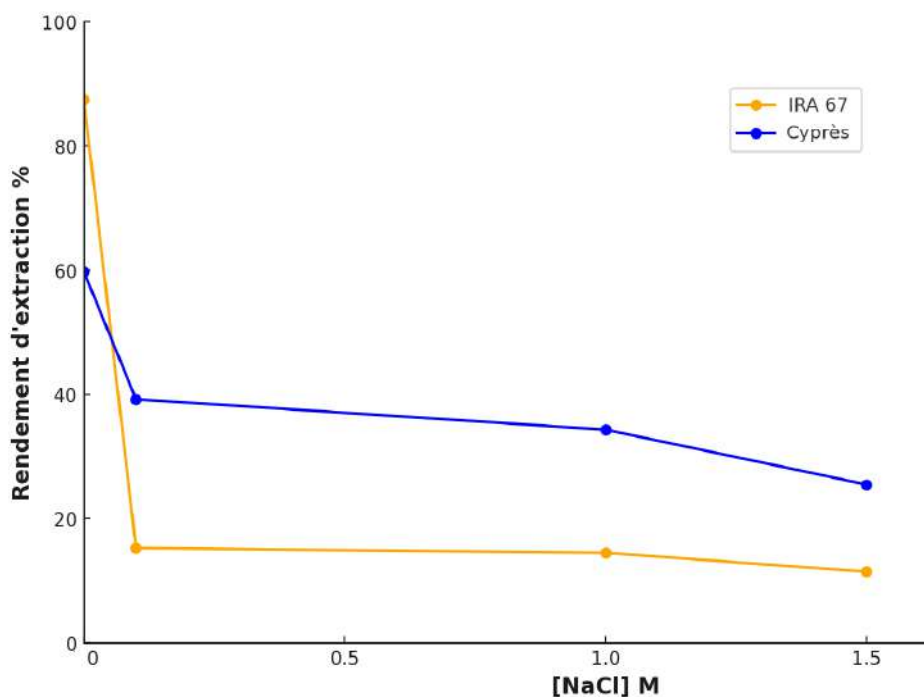


FIGURE 5.8 – Effet de l’ajout d’un sel (NaCl) sur l’évolution du rendement d’extraction du Cr (VI), pH= 5, C= 100 ppm, t=teq , masse d’adsorbant = 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante

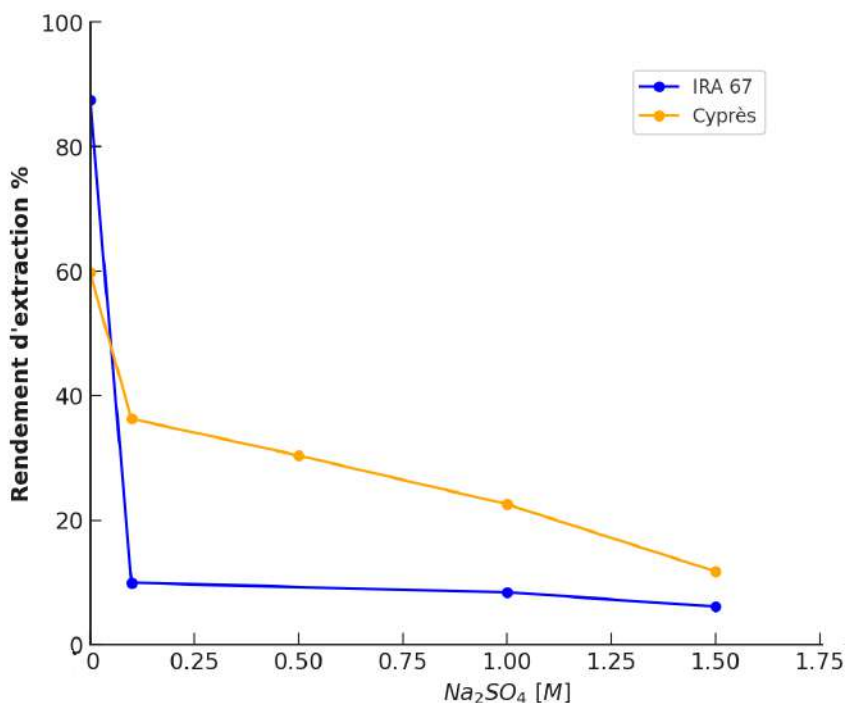


FIGURE 5.9 – Effet de l’ajout d’un sel (Na_2SO_4) sur l’évolution du rendement d’extraction du Cr (VI), pH= 5, C= 100 ppm, t=teq , masse d’adsorbant = 0.05g, Vsolution= 10 mL, Température ambiante

En observant les figures V.29 et V.30, il est possible de noter que les sels NaCl et Na₂SO₄ ont un effet négatif sur l'extraction du Cr(VI). Pour la résine, le taux d'extraction diminue de 87,5% (sans sel) à respectivement 11,45% et 6,1% en présence de NaCl et Na₂SO₄. Pour le cyprès, le taux d'extraction diminue de 59,78% en absence des sels à 19,6% et 11,76% en leur présence.

Cette observation peut être attribuée à une compétition probable entre l'anion HCrO₄⁻ et les anions Cl⁻ et SO₄²⁻ lors du processus d'extraction.

5.3 Étude cinétique

5.3.1 Pseudo-premier ordre

Les figures 5.10 et 5.11 représente la variation du logarithme décimal de la différence de quantité du chrome (VI) adsorbée à l'équilibre et à l'instant t en fonction du temps t .

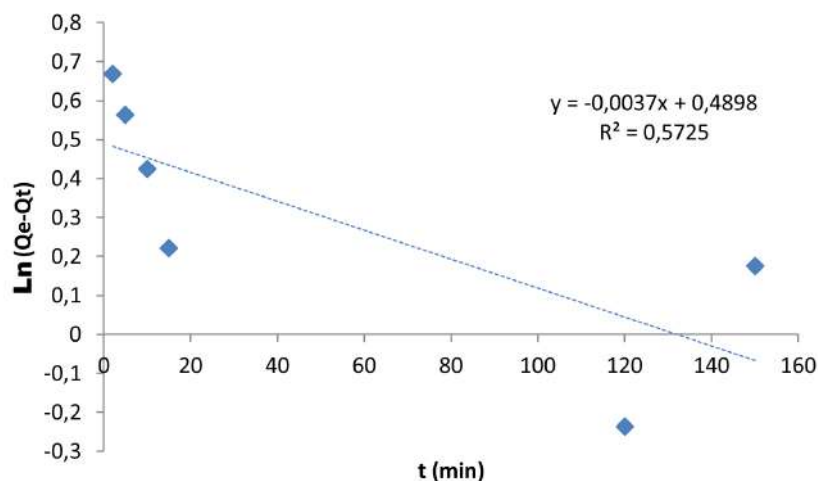


FIGURE 5.10 – Modélisation cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur l'amberlite IRA 67.

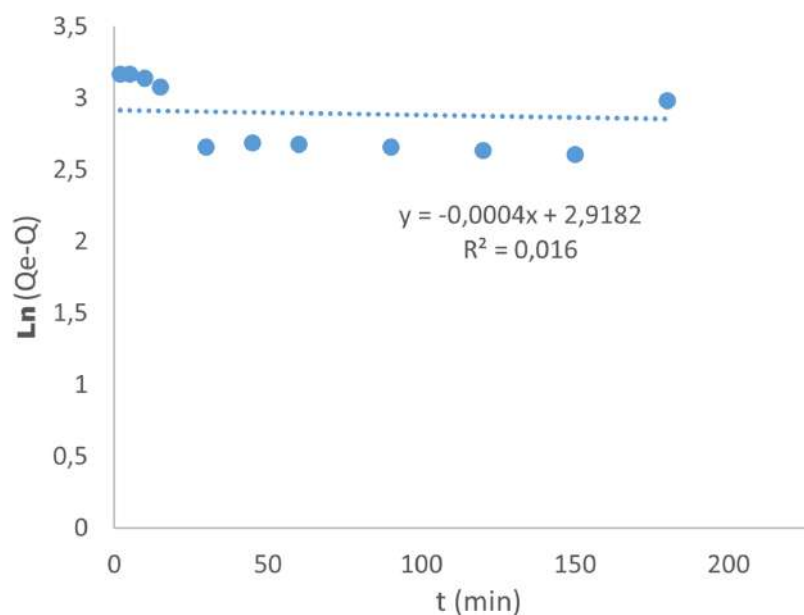


FIGURE 5.11 – Modélisation cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur le cyprès.

La représentation graphique de cette évolution nous donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation de $R = 0,993$ pour l'extraction des ions de Chrome (VI) avec la résine IRA 67.

5.3.2 Pseudo-seconde ordre

Les résultats de l'extraction du Chrome (VI) sont illustrés ci-dessous 5.12 .

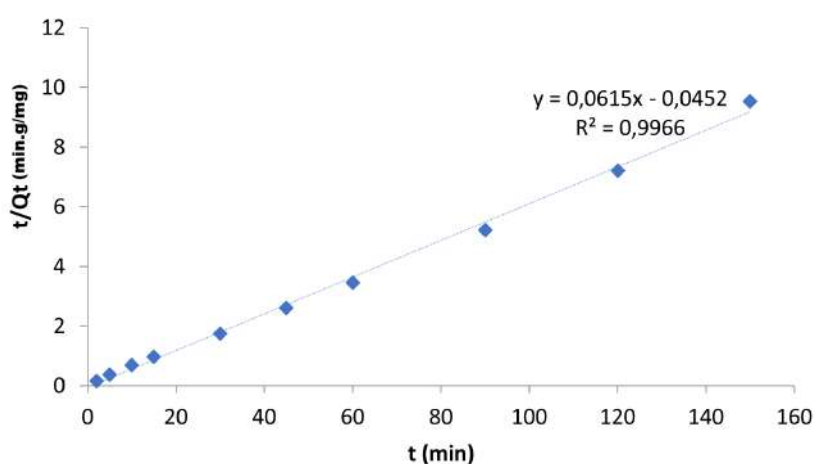


FIGURE 5.12 – Modélisation cinétique pseudo seconde ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur l'amberlite IRA 67 .

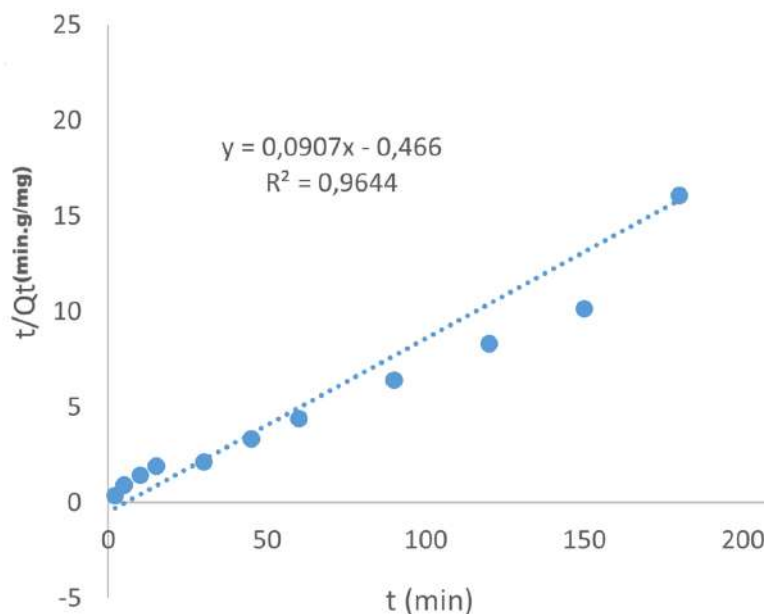


FIGURE 5.13 – Modélisation cinétique pseudo seconde ordre de l'adsorption de Cr (VI) sur le cyprès.

Tous les paramètres déduits sont résumés dans le tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption pour Cr (VI)

Système	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
	qe	k1	R ²	qe	k2	R ²
Cr +IRA67	3,09	0,0085	0,57	16,26	0,08	0,99
Cr + CF	18,50	0,0004	0,016	11,03	0,017	0,96

Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du Chrome (VI) mentionnée dans le tableau 5.1 montrent que l'adsorption cinétique du Cr (VI) est de l'ordre 2.

5.3.3 Modèle d'Elovich

Les résultats du modèle d'Elovich sont représentés par les figures 5.14 et 5.15.

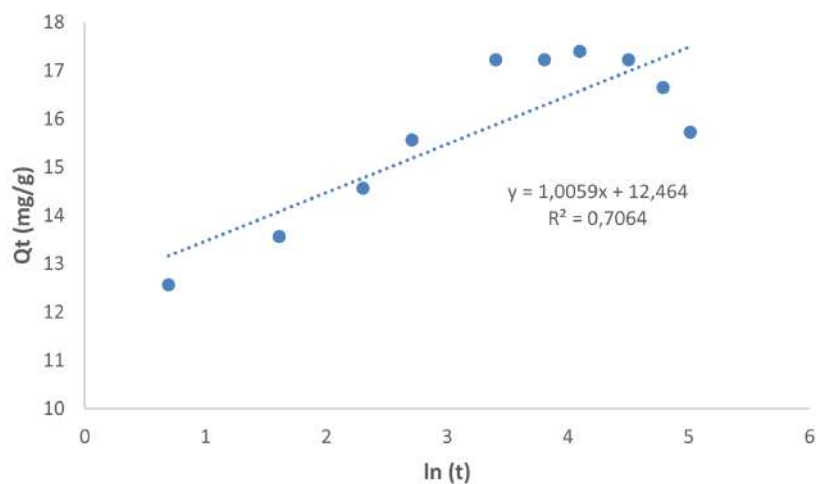


FIGURE 5.14 – Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Chrome (VI) par l'IRA 67 .

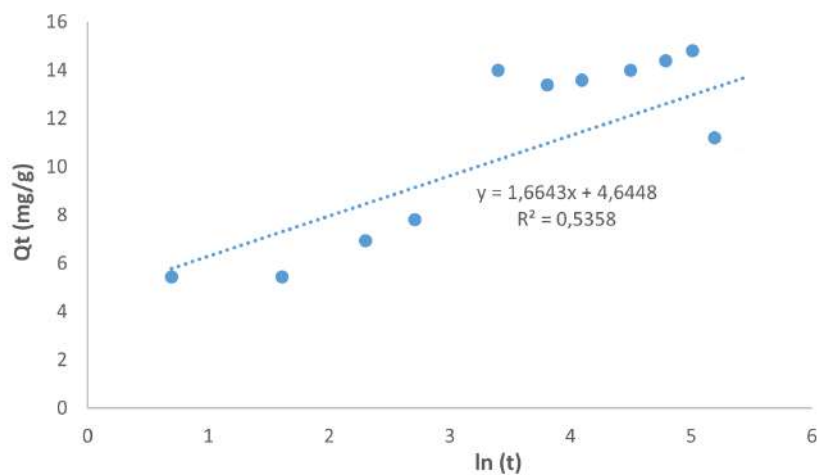


FIGURE 5.15 – Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du Chrome (VI) par le cyprès .

Les paramètres obtenus à partir des graphes sont rassemblés dans le tableau 5.2.

TABLE 5.2 – Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich

	R^2	α ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)
Cr (VI) + IRA67	0,70	2,43	0,99
Cr (VI) + CF	0,53	27,1	0,601

L'absence de linéarité entre q_t et $\ln t$, associée à des valeurs du coefficient de détermination R^2 éloignées de l'unité, met en évidence que le modèle d'Elovich n'est pas adéquat.

5.4 Isotherme d'adsorption

5.4.1 Isotherme de Langmuir

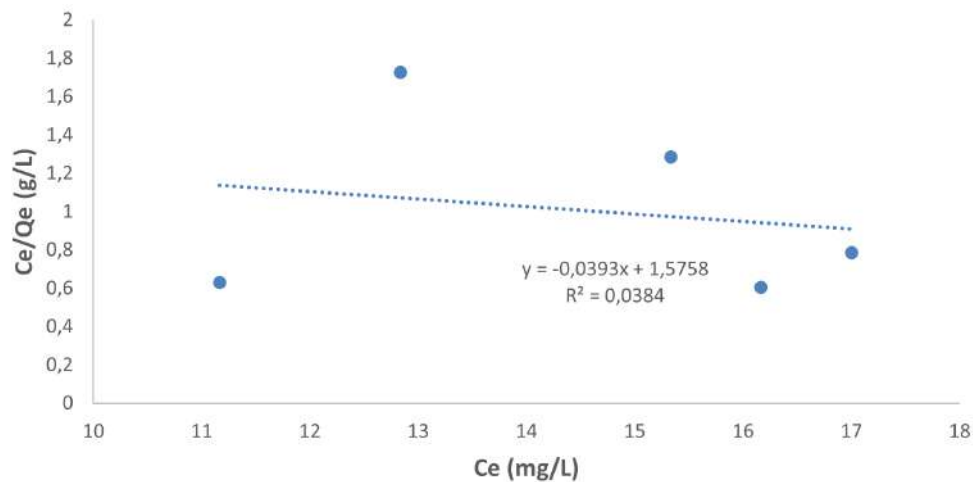


FIGURE 5.16 – Isotherme de Langmuir de l'extraction du Chrome (VI) par l'IRA 67 .

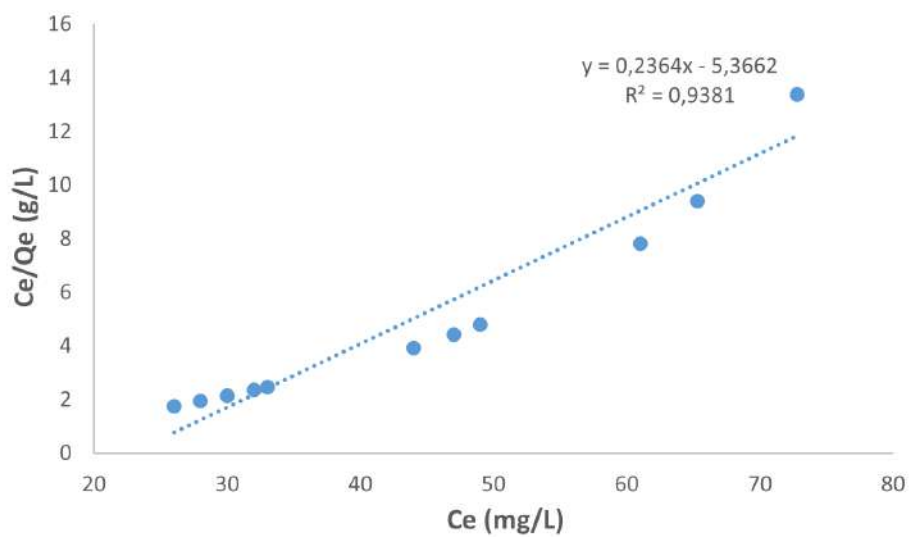


FIGURE 5.17 – Isotherme de Langmuir de l'extraction du Chrome (VI) par le cyprès .

5.4.2 Isotherme de Freundlich

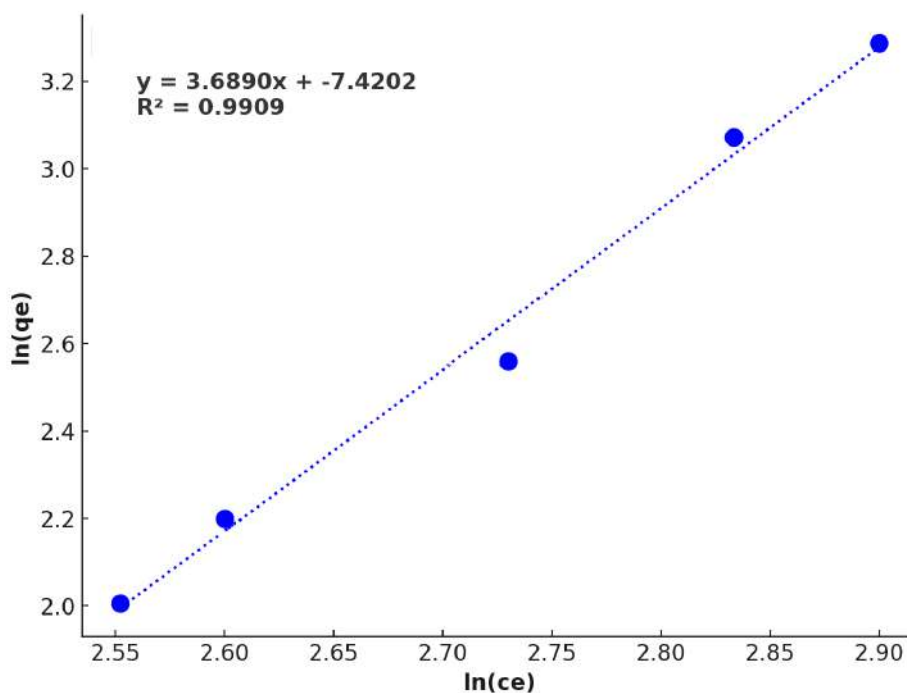


FIGURE 5.18 – Isotherme de Freundlich de l'extraction du Chrome (VI) par l'IRA 67 .

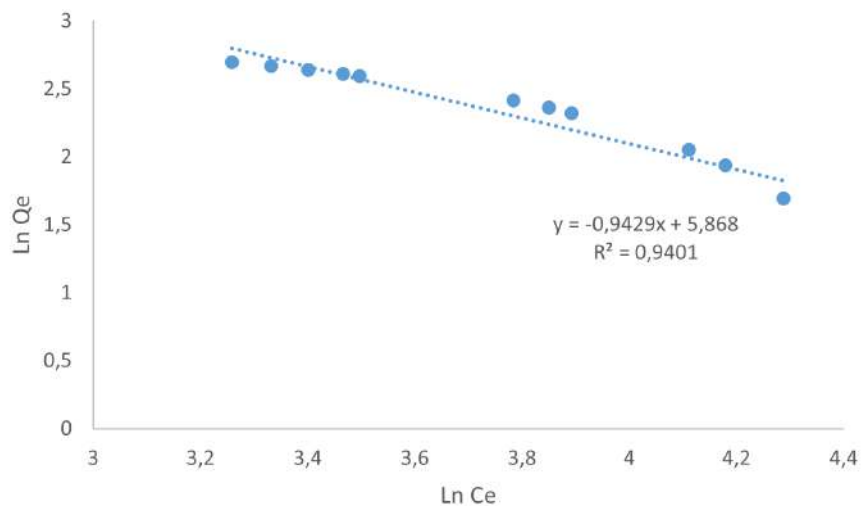


FIGURE 5.19 – Isotherme de Freundlich de l'extraction du Chrome (VI) par le cyprès .

Tous les paramètres déduits sont résumés dans le tableau 5.3.

TABLE 5.3 – Paramètres des isothermes Langmuir et Freundlich pour Cr (VI)

Système	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (ppm)	k_L (L/mg)	R^2	$1/n$	K_F (ppm)	R^2
Cr + IRA67	0,24	0,089	0,038	3,689	5.9×10^{-4}	0,99
Cr + CF	4,23	0,044	0,9381	1,06	$7,38 \times 10^5$	0,9401

Les valeurs expérimentales ont été ajustées pour différents isothermes telles que l'isotherme de Langmuir et de Freundlich . Les différentes constantes des isothermes sont évaluées, et les valeurs de R^2 sont proches de 1.0 dans le cas du modèle de Freundlich. Cela signifie que la meilleure correspondance des données expérimentales est donnée par l'isotherme de Freundlich.

5.4.3 Isotherme de Temkin

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption sont représentés sur les Figures 5.20 et 5.21 .

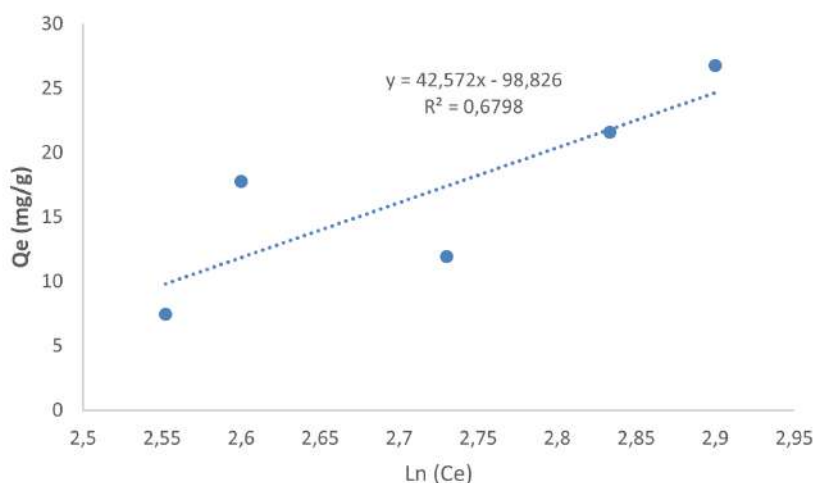


FIGURE 5.20 – Représentation linéaire du modèle de temkin pour l'adsorption de Cr (VI) par l'IRA 67 .

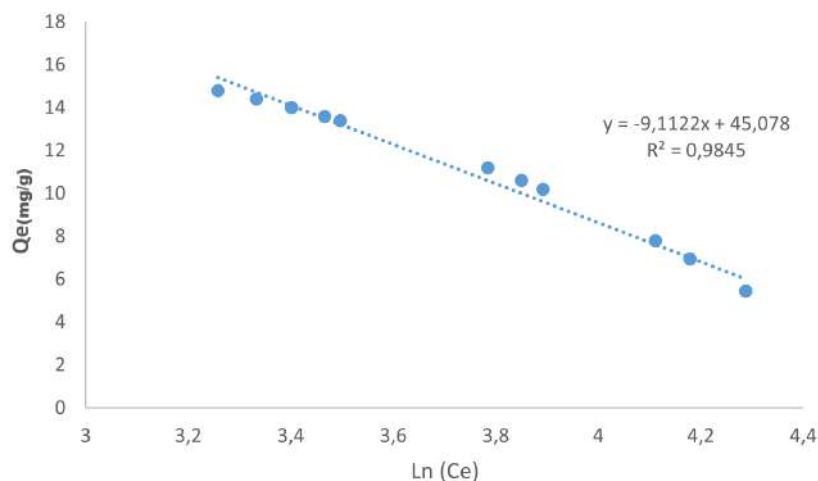


FIGURE 5.21 – Représentation linéaire du modèle de temkin pour l’adsorption de Cr (VI) par le cyprès .

Tous les paramètres déduits sont résumés dans le tableau 5.4.

TABLE 5.4 – Paramètres du modèle Temkin pour Cr (VI) sur Cr + IRA67 et Cr + CF

	<i>B</i> (ppm)	<i>A</i> (L/g)	<i>R</i> ²
Cr + IRA67	98,95	1,54	0,68
Cr + CF	9,1122	140,5	0,9845

Le modèle Temkin montre un meilleur ajustement pour le système Cr + CF ($R^2 = 0,9845$) que pour Cr + IRA67 ($R^2 = 0,68$), indiquant que l’énergie d’adsorption est relativement constante sur CF. La valeur élevée de *B* pour IRA67 suggère une forte variation de l’énergie d’adsorption sur sa surface hétérogène, tandis que la valeur élevée de *A* pour CF traduit une affinité initiale plus importante du Cr(VI) pour cet adsorbant.

5.4.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Les résultats de cette analyse sont illustrés dans la figure 5.22.

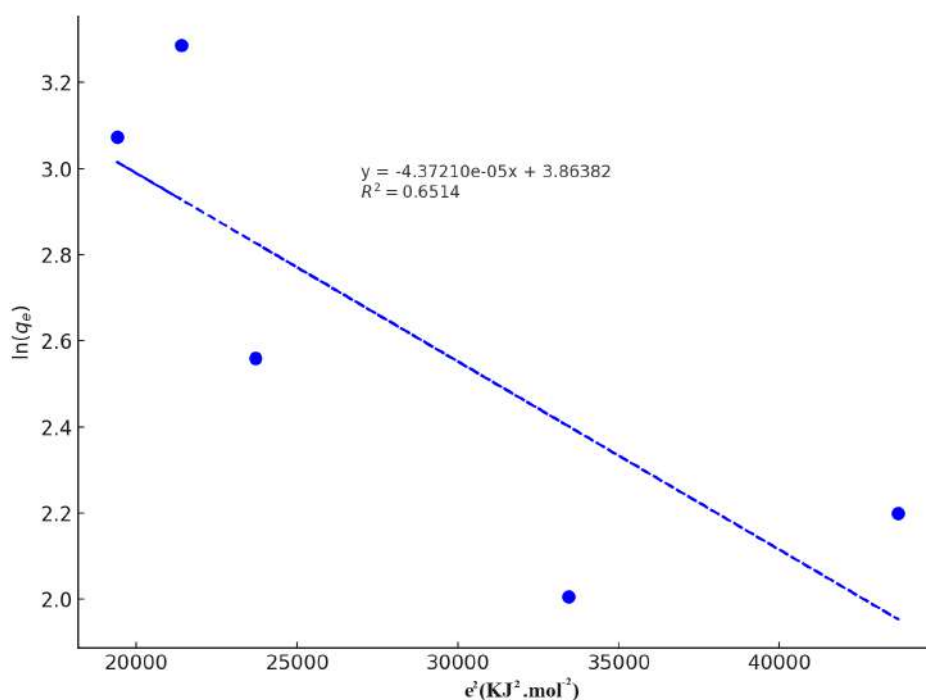


FIGURE 5.22 – Modélisation des isothermes d’adsorption de Cr (VI) par l’équation de D-R.

Selon le graph, il est possible de constater que les coefficients de corrélation issus de l’équation de D-R sont faibles, ce qui indique que l’équation de D-R n’est pas adéquate pour décrire de manière satisfaisante les isothermes de sorption du chrome.

5.5 Mécanisme d’extraction proposée

Le mécanisme d’extraction du chrome hexavalent (Cr(VI)) à l’aide des feuilles de cyprès et de la résine IRA-67 repose sur des interactions physico-chimiques spécifiques entre les espèces ioniques du chrome et les groupements fonctionnels présents à la surface des deux adsorbants. Pour les feuilles de cyprès, le processus est principalement gouverné par des mécanismes d’adsorption et de réduction. À pH acide, la surface du biosorbant est fortement protonée, ce qui favorise l’attraction électrostatique entre les sites positifs ($-\text{OH}_2^+$, $-\text{NH}^+$) et les anions chromates (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [182, 184, 185, 188]. Cette première étape est suivie d’une réduction partielle du Cr(VI) en Cr(III) par les composés phénoliques et tanniques naturellement présents dans la biomasse [184, 189]. Le Cr(III) formé peut ensuite être retenu par complexation ou précipitation avec les groupements oxygénés ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), aboutissant à une fixation stable sur la surface du biosorbant [182, 184, 185, 188]. En revanche, le mécanisme d’extraction sur la résine IRA-67 repose essentiellement sur un échange d’anions. Les groupes fonctionnels amines libres ($-\text{NH}_2$) de la résine, partiellement protonés à pH modéré, interagissent sélectivement avec les anions chromates par substitution des ions initiaux (Cl^- ou OH^-) fixés sur la matrice polymérique. Ce processus d’échange ionique est renforcé par la structure macroporeuse de la résine, qui facilite la diffusion des

espèces ioniques et multiplie les sites actifs disponibles [182, 183, 184]. Ainsi, l'extraction du Cr(VI) par les feuilles de cyprès implique un mécanisme couplé d'adsorption-réduction, tandis que celle réalisée par la résine IRA-67 repose sur un échange ionique sélectif, les deux procédés assurant une élimination efficace et complémentaire du chrome en solution aqueuse [182, 183, 184, 186, 188].

Extraction du mercure

5.6 Méthode de dosage du mercure

Dans ce travail, la concentration du Hg (II) a été déterminée dans les échantillons filtrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, avec une longueur d'onde d'absorption de 590 nm. Cette analyse a impliqué l'ajout de 100 μL de pyridylazonaphtol (PAN) à une concentration de 10^{-3} mol/L, ainsi que de 700 μL de solution tampon à pH 13.

5.7 Étude paramétrique de la rétention du mercure

5.7.1 Effet du temps d'agitation

Nous avons étudié la cinétique d'adsorption du mercure en présence d'une concentration initiale de 150 ppm, en contact avec une masse de 0,1 g de feuilles de cyprès ou de pins. Le mélange a été soumis à une agitation à une température de 20°C pendant une période variant de 1 à 300 minutes.

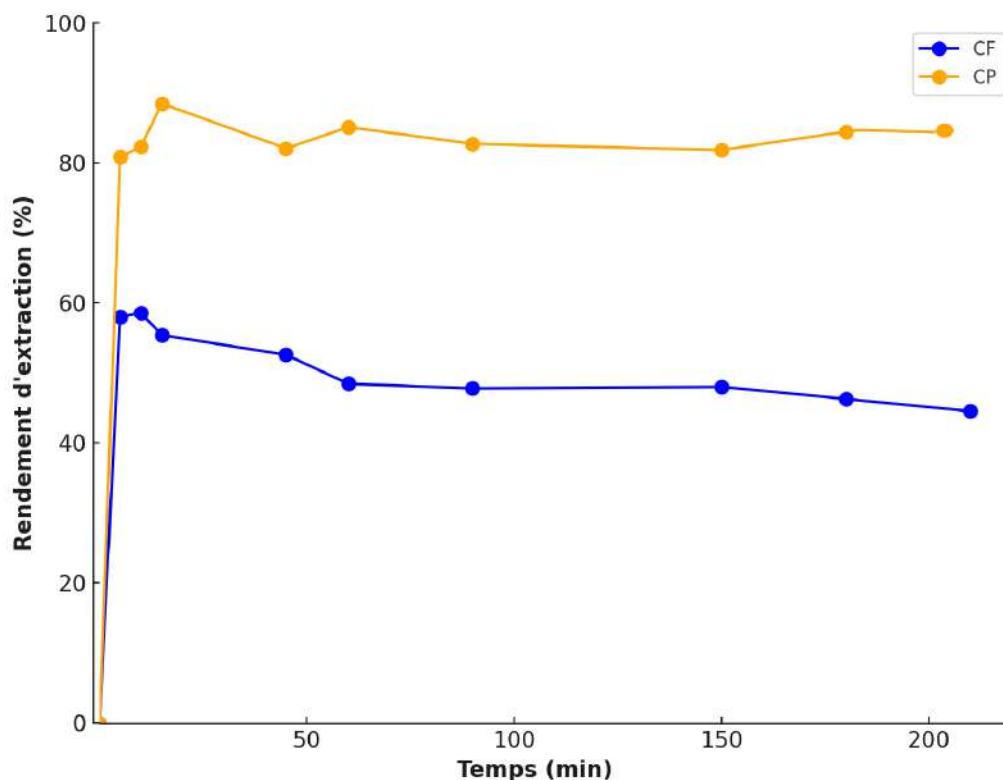


FIGURE 5.23 – Effet du temps sur l'extraction de Hg(II) par les feuilles de cyprès et les pins de Cyprès, pH= 6,52 , C= 150 ppm, masse de biosorbant= 0,05g , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

La figure V.1 montre que le rendement augmente au début, puis diminue et reste stable au fil du temps pour les feuilles de cyprès. La même observation est faite pour les pins de cyprès. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour CP et CF est respectivement de 15 min et 10 min.

Le taux élevé d'adsorption dans les premières minutes de la réaction s'explique par le fait qu'il y a beaucoup plus de sites actifs disponibles sur la surface adsorbante dans les premiers stades de l'adsorption que dans les stades ultérieurs. Les molécules ont besoin de temps pour diffuser à travers les pores de l'adsorbant avec des durées de contact prolongées. La quantité qui n'a pas été adsorbée est due au fait que la surface adsorbante est saturée [191].

5.7.2 Effet de la concentration initiale du Hg(II)

La capacité de biosorption de la biomasse pour les ions Hg(II) a été évaluée en variant la concentration initiale d'ions Hg (II) dans le milieu de biosorption de 25 à 250 ppm Figure 5.24 . La biomasse d'équilibre a une capacité d'absorption accrue lorsque la concentration initiale d'ions Hg(II) augmente. Un modèle comparable a été observé dans le contexte de l'élimination de Hg(II) d'une solution contenant de l'eau par le processus d'adsorption sur du charbon actif dérivé de sous-produits agricoles ou de déchets, tel que documenté dans la

référence [192]. Les résultats observés peuvent être rationalisés par la présence accrue d'ions en concurrence pour les sites de liaison limités et la rareté des sites actifs sur la biomasse à des concentrations élevées.

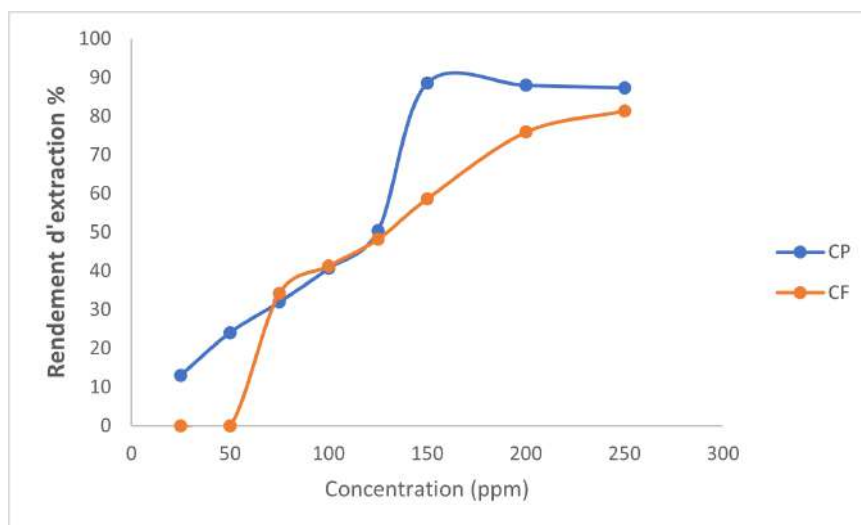


FIGURE 5.24 – Effet de la concentration initiale sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles et les pins de cyprès, pH= 6,52 , t=10;15 min , masse de biosorbant= 0,05g , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

5.7.3 Effet de pH

Le facteur principal qui régule les processus de sorption des métaux s'est avéré être le pH des solutions d'ions métalliques. Ce phénomène peut être attribué à la nature concurrentielle des protons en tant que sorbats, ainsi qu'à l'influence du pH de la solution sur l'ionisation des groupes fonctionnels dans les biosorbants et à la spéciation chimique des ions métalliques dans la solution [195].

Afin d'évaluer l'influence du pH sur la biosorption des ions Hg(II) sur le CP et le CF, une série d'expériences en lots ont été menées à différentes valeurs de pH allant de 1,0 à 8,0.

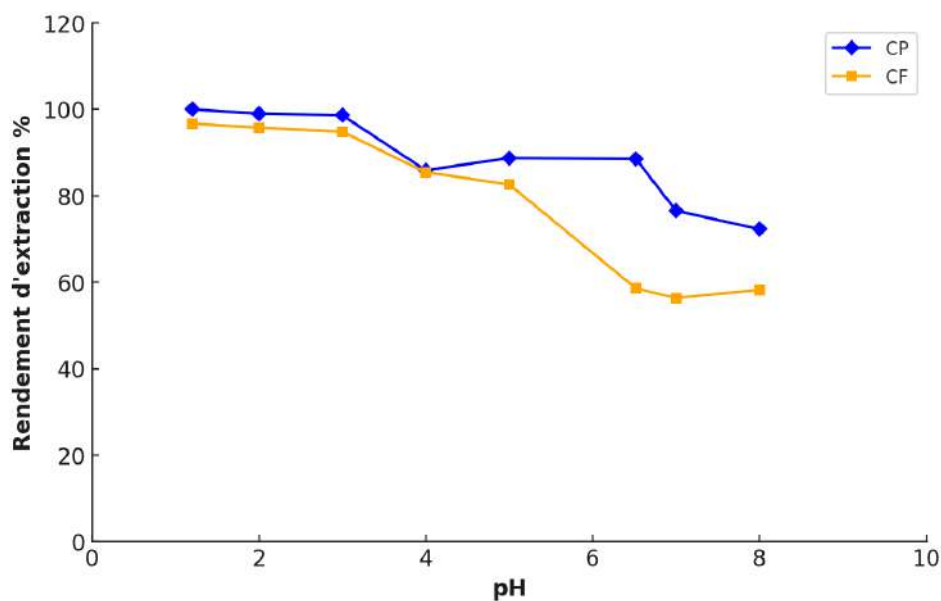


FIGURE 5.25 – Effet du pH sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles et les pins de cyprès, C= 150 ppm, masse de biosorbant= 0,05g , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

La figure 5.25 montre que dans la gamme de pH de 1 à 4 : Bien que la compétition avec les protons H^+ soit forte, le mercure est quasi exclusivement présent sous sa forme cationique adsorbable (Hg^{2+}), ce qui permet d'atteindre des rendements d'extraction élevés. Au-delà d'un pH de 6 : La spéciation du mercure devient le facteur limitant. Bien que la surface de l'adsorbant devienne négative et donc plus favorable, la concentration en ions Hg^{2+} dissous chute drastiquement au profit de la formation du précipité $Hg(OH)_2$. Le mécanisme prépondérant de l'élimination du mercure de la phase aqueuse n'est plus la biosorption par le cyprès, mais la précipitation chimique. mesure que le pH initial de la solution augmente [193].

5.7.4 Effet de l'ajout des sels

Afin d'optimiser tous les paramètres influants sur le rendement d'élimination des métaux lourds, l'effet de l'ajout des sels tels que NaCl et KNO_3 en solution avec l'élément polluant, qui a un rôle très important dans l'étude paramétrique, a été étudié.

La dissolution de ces sels en solution engendre des cations capables de s'adsorber sur les matériaux. Nous avons étudié ce phénomène pour pouvoir savoir s'il y a une concurrence entre les cations, K^+ et Na^+ , et les métaux lourds étudiés : Hg^{2+} .

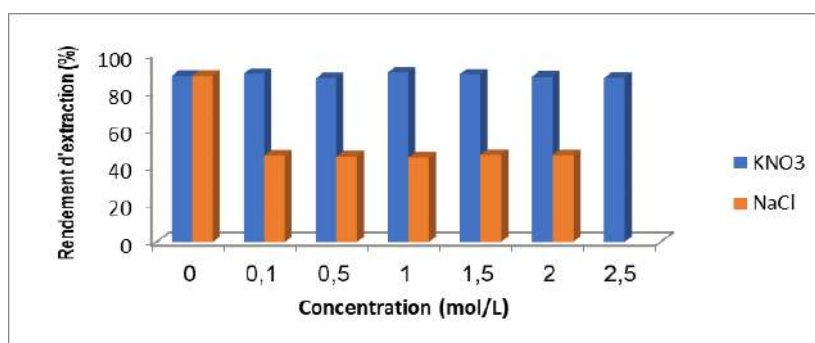


FIGURE 5.26 – Effet de la résistance ionique sur l'extraction de Hg (II) par les pins de cyprès, pH= 6,52 , C= 150 ppm , t=15 min , masse de biosorbant= 0,05g , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

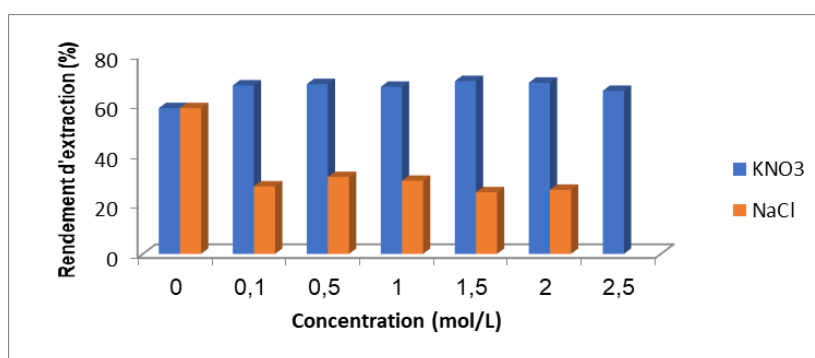


FIGURE 5.27 – Effet de la résistance ionique sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles de cyprès, pH= 6,52 , C= 150 ppm , t=10 min , masse de biosorbant= 0,05g , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

La figure 5.26 montre que l'ajout de KNO₃ augmente légèrement le rendement de 88,57 % à 90,35 % tandis que le NaCl le fait considérablement diminuer de 88,57 % à 45,05 %.

La figure 5.27 montre que l'ajout du sel de KNO₃ aux milieux aqueux entraîne une augmentation du taux d'élimination de Hg (II). Lorsque la concentration de KNO₃ dans la phase aqueuse est comprise entre 0 et 2,5 M, le rendement d'extraction augmente de 58,65 % à 65,62 %. Par conséquent, la présence de K⁺ augmente le rendement d'extraction selon le principe de Chatelier. À l'inverse, le taux d'adsorption diminue lorsque NaCl est ajouté. Cela suggère que le sel qui favorise le mieux l'adsorption est bien KNO₃ [194].

5.7.5 Effet de la température

La température a des effets significatifs sur les propriétés diélectriques d'un matériau. En règle générale, la constante diélectrique du vide ϵ_0 augmente avec l'augmentation de la température. Si l'adsorption étudiée est une physisorption selon les liaisons de Van Der Waals, nous allons sûrement observer une diminution du rendement d'extraction avec une augmentation de la température.

Pour cela, l'effet de la température sur l'extraction de l'ion mercure II a été étudié aux températures de 20, 30, 40 et 50 °C. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.28.

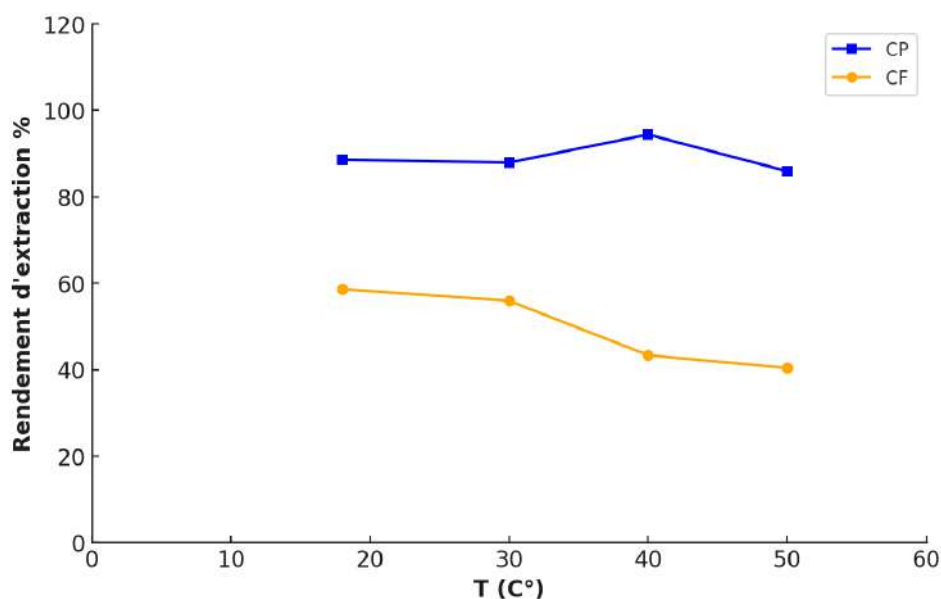


FIGURE 5.28 – Effet de la température sur l'extraction de Hg(II) par les feuilles et les pins de cyprès, pH= 6,52 , C= 150 ppm , t=10;15 min , masse de biosorbant= 0,05g , Vsolution= 10 mL

L'étude de la température révèle deux mécanismes distincts. Pour les feuilles de cyprès (CF), la baisse continue de l'adsorption avec la chaleur montre un processus exothermique, typique de la physisorption (liaisons physiques). Inversement, pour les pins de cyprès (CP), l'augmentation du rendement jusqu'à 40 °C prouve que le processus est endothermique, ce qui suggère une chimisorption (liaisons chimiques) qui devient instable à plus haute température.

5.7.6 Effet d'agitation

Pour tester le taux de transfert du matériau sur la surface du biosorbant, nous avons procédé à différentes vitesses d'agitation, à savoir $w = 0, 100, 150, 200, 250$ et 300 tr/min. Il est connu que la vitesse de mélange joue un rôle très important dans les processus d'adsorption pour assurer une bonne répartition de l'adsorbant dans le volume total [196]. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.29.

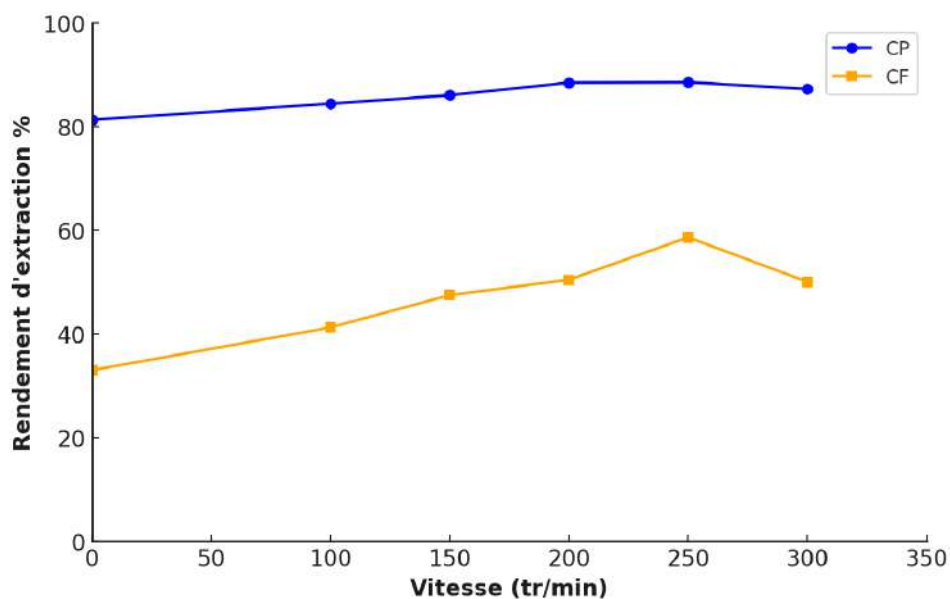


FIGURE 5.29 – Effet de la vitesse d’agitation sur l’extraction de Hg par CF et CP, pH= 6,52 , C= 150 ppm , t=10;15 min , masse de biosorbant= 0,05g , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

Les résultats d’étude de l’influence de la vitesse d’agitation sur l’adsorption du mercure sur le CF et le CP montrent que la capacité maximale de rétention se produit à une vitesse d’agitation de 250 tr/min. En fait, la vitesse moyenne d’agitation de 250 tr/min assure une bonne diffusion du mercure dans les biosorbants utilisés.

5.7.7 Effet de masse

Pour estimer la quantité optimale de CF et CP à ajouter à la solution de mercure, les expériences ont été menées à l’aide de 200 mL de 150 mg.L⁻¹ de solution de mercure, auxquelles des quantités différentes de CF et de CP ont été ajoutées.

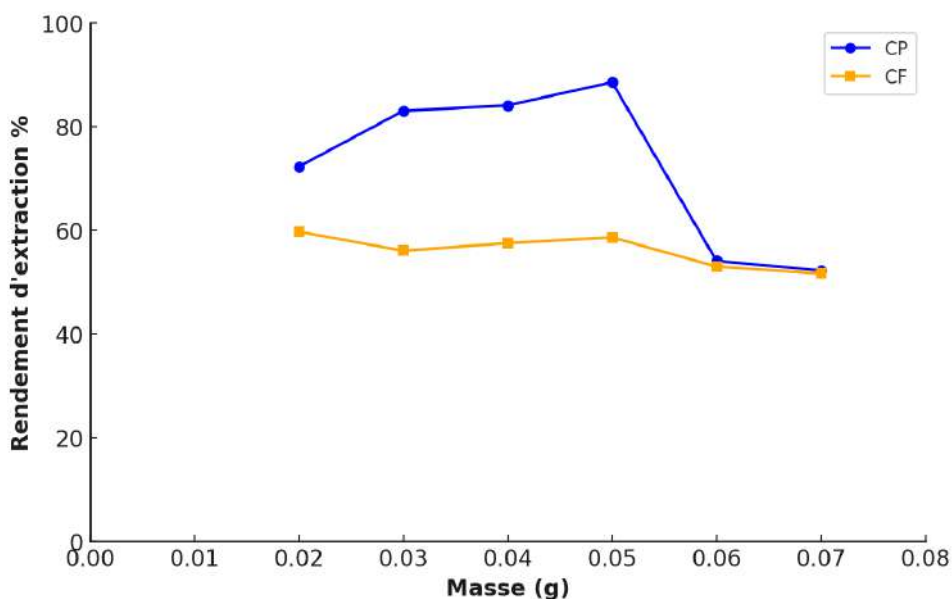


FIGURE 5.30 – L'effet de la masse sur l'extraction de Hg (II) par les feuilles et les pins de cyprès, pH= 6,52 , C= 150 ppm , t=10;15 min , Vsolution= 10 mL, Température ambiante

La figure 5.30 montre que le rendement augmente avec l'ajout de CP jusqu'à la masse de 0,5 g, à partir de laquelle la récolte diminue. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant. Concernant l'ajout du CF, le rendement reste presque stable jusqu'à 0,5 g puis il commence à diminuer.

5.8 Étude cinétique

5.8.1 Pseudo-premier ordre

La figure 5.31 représente la différence de quantité du Mercure II adsorbée à l'équilibre et à l'instant t en fonction du temps t .

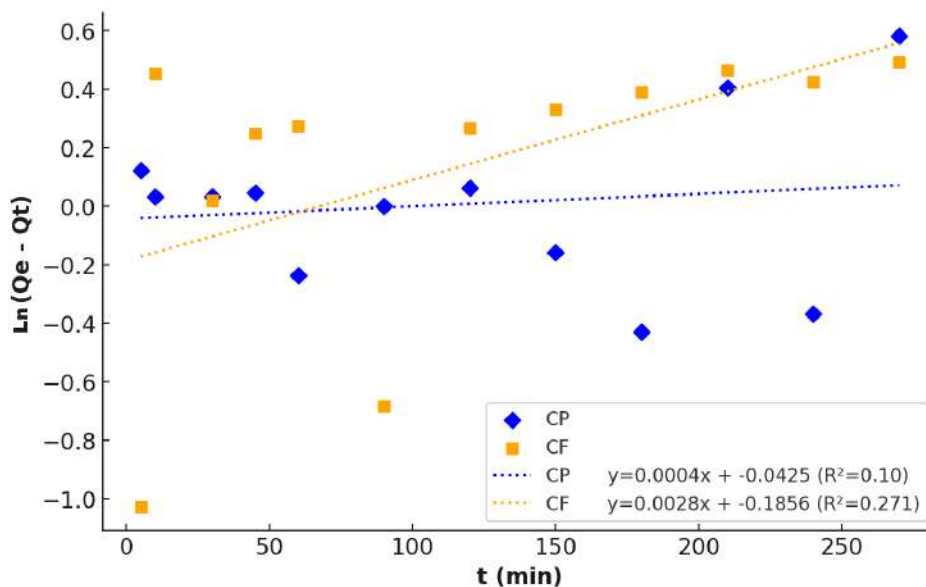


FIGURE 5.31 – Modélisation cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption de Hg (II) sur CF et CP.

5.8.2 Pseudo second ordre

Les résultats de l'extraction du Mercure II (Figure 5.32) sont illustrés ci-dessous.

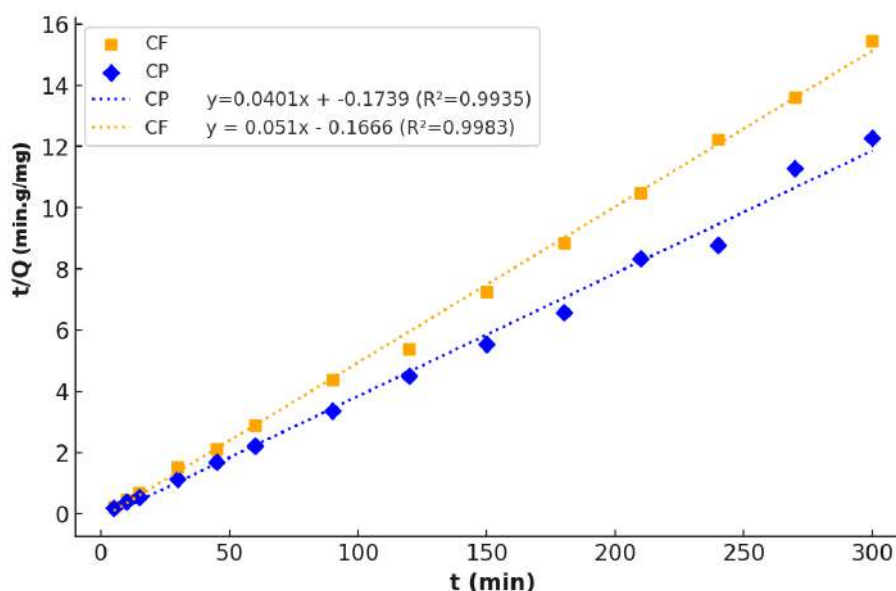


FIGURE 5.32 – Modélisation cinétique pseudo deuxième ordre de l'adsorption de Hg (II) sur CF et CP.

On peut constater que les courbes de la figure 5.32 sont des droites. Le coefficient de

corrélation obtenu (0,998 et 0,993) est plus élevé que celui du premier ordre, suggérant que le modèle du pseudo deuxième ordre est plus approprié pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion mercure par le CF et le CP. Les sites réactifs ont une adsorption rapide et les sites de faible énergie ont une adsorption lente, selon le modèle du second ordre.

TABLE 5.5 – Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre

Système	Pseudo-1er ordre			Pseudo-2e ordre		
	Q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
CP	0.91	-9.21×10^{-4}	0.10	24.94	9.25×10^{-3}	0.9935
CF	0.65	-6.45×10^{-3}	0.271	19.61	1.56×10^{-2}	0.9983

5.8.3 Modèle d'Elovich

Les résultats du modèle d'Elovich sont représentés par la figure 5.33.

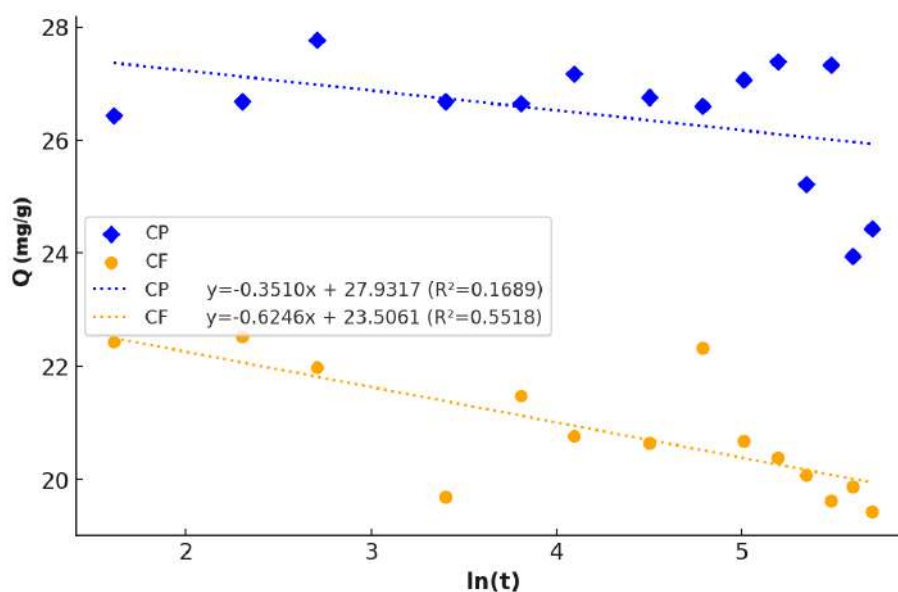


FIGURE 5.33 – Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption du mercure par les feuilles et les pins de cyprès

L'absence de linéarité entre q_t et $\ln(t)$, associée à des valeurs du coefficient de détermination R^2 éloignées de l'unité, met en évidence que le modèle d'Elovich n'est pas adéquat.

5.8.4 Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

L'application du modèle de Weber et Morris aux résultats expérimentaux est représentée sur la Figure 5.34.

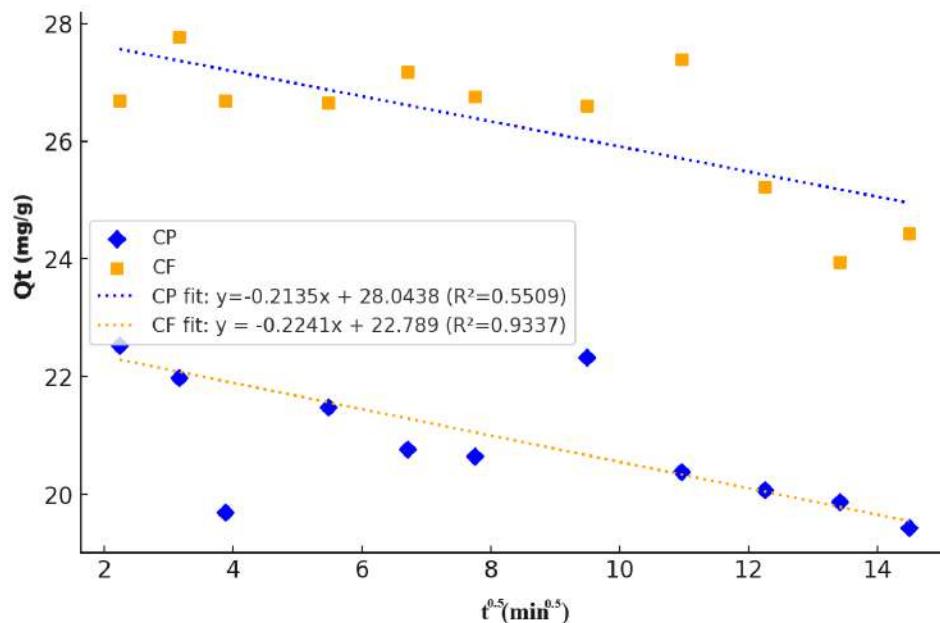


FIGURE 5.34 – Adsorption du Hg(II) en fonction de la racine carrée du temps.

TABLE 5.6 – Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination

	R^2	K_d (mg/g.min ^{-0.5})	l (mg/g)
CP	0,55	0,21	28,04
CF	0,93	0,22	22,78

Pour les feuilles de cyprès (CF) :

Le coefficient de détermination R^2 est élevé (0.93). Cela signifie que les points expérimentaux sont bien alignés, et que le modèle de Weber et Morris décrit correctement une partie du mécanisme. On peut donc conclure que la diffusion intraparticulaire est une étape significative du processus d'adsorption du mercure sur les feuilles.

L'ordonnée à l'origine C_{id} n'est pas nulle (22.78). Cela prouve que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante. La vitesse globale de l'adsorption est également contrôlée par la diffusion du mercure à travers la couche limite externe autour des particules de feuilles.

Pour les pins de cyprès (CP) :

Le coefficient de détermination R^2 est très faible (0.55). Cela indique que les points ne suivent pas une tendance linéaire. Le modèle de Weber et Morris n'est donc pas adapté pour décrire l'adsorption sur ce matériau. Le mécanisme limitant est différent ou plus complexe que la simple diffusion intraparticulaire.

5.9 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont essentielles pour notre étude car elles jouent un rôle important dans la détermination des capacités d'adsorption maximales et dans la conception de nouveaux adsorbants.

De nombreux modèles théoriques ont été créés pour expliquer les isothermes d'adsorption. Cependant, comme les modèles de Langmuir et Freundlich sont les plus simples et les plus courants, nous ne nous concentrerons que sur eux dans cette étude.

La représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ permet d'obtenir ces isothermes d'adsorption, où Q_e est la quantité de substrat adsorbée par gramme d'adsorbant et C_e est la concentration à l'équilibre.

Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est basé sur le modèle d'adsorption le plus simple, qui prend en compte une adsorption monocouche. Les concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre C_e déterminent les quantités adsorbées Q_e .

L'évolution de $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e est l'isotherme linéaire de Langmuir et est représentée dans la figure 5.35 :

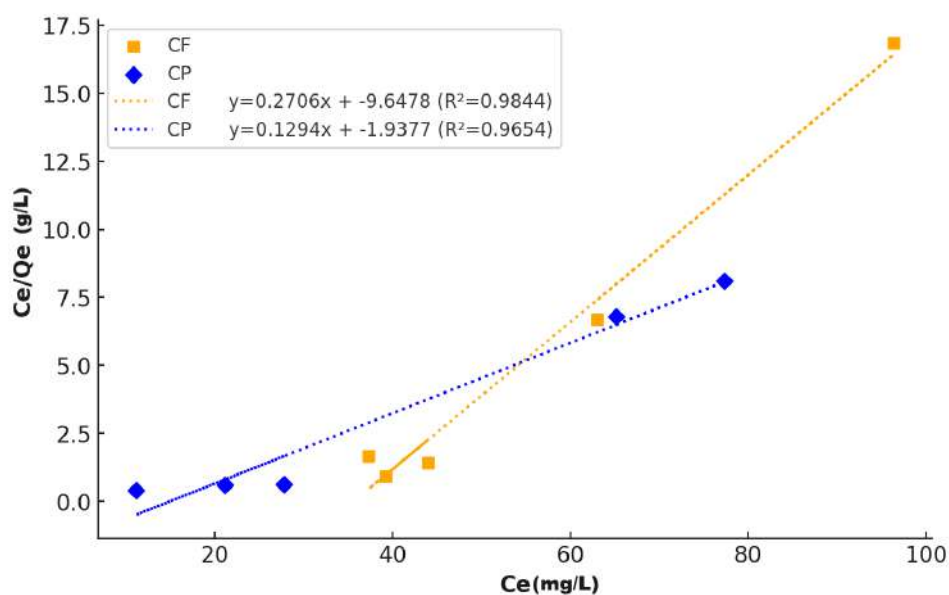


FIGURE 5.35 – Isotherme linéaire de Langmuir de l'extraction du Hg (II)

Isotherme de Freundlich

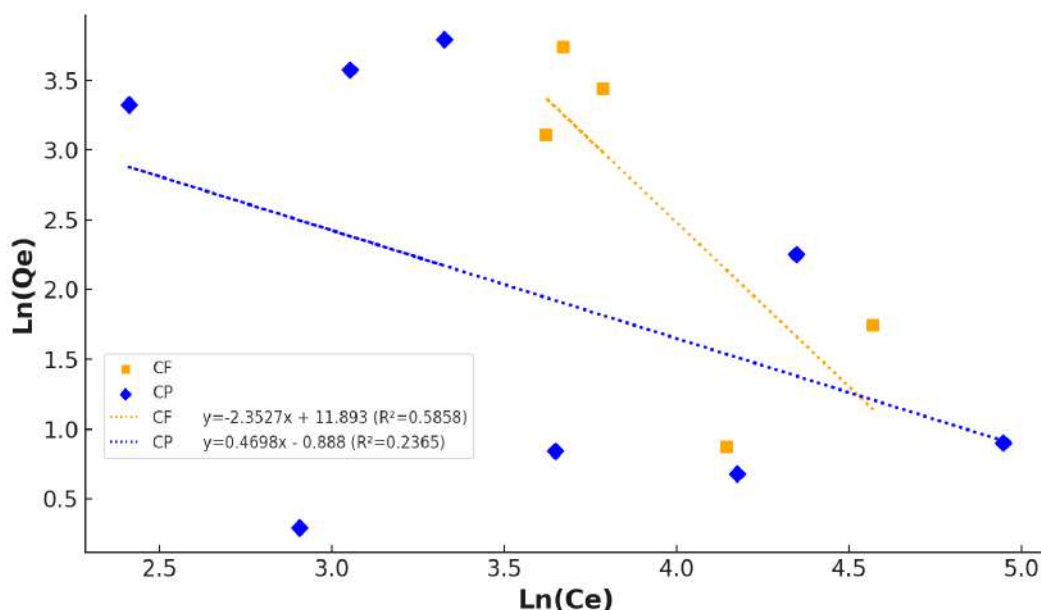


FIGURE 5.36 – Isotherme de Freundlich pour l’extraction de l’ion de Mercure II

Les paramètres correspondants sont regroupés dans le tableau 5.7.

TABLE 5.7 – Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour les adsorbants CP et CF

Langmuir						Freundlich					
CP			CF			CP			CF		
Q_m	k_L	R^2	Q_m	k_L	R^2	$1/n$	R^2	k_F	$1/n$	R^2	k_F
7.72	-0.066	0.965	3.69	-0.028	0.98	2.12	0.236	0.41	0.42	0.58	14×10^4

Les résultats donnés dans le tableau 5.7 montrent que le modèle Langmuir décrit efficacement les données d’adsorption expérimentales. En effet, les données expérimentales ont été ajustées pour correspondre à divers isothermes, à savoir Langmuir et Freundlich, et sont visuellement représentées dans les figures 5.35 et 5.36. Plusieurs constantes isothermes sont évaluées, et les valeurs R^2 montrent un degré élevé de proximité à 1.0 dans le contexte du modèle de Langmuir. Ainsi, on peut déduire que l’isotherme de Langmuir fournit la représentation la plus précise des données expérimentales.

5.9.1 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Les résultats de cette analyse sont illustrés dans la figure 5.37, tandis que les valeurs des paramètres de Dubinin-Radushkevich et les coefficients de corrélation correspondants sont

répertoriés dans le tableau 5.8.

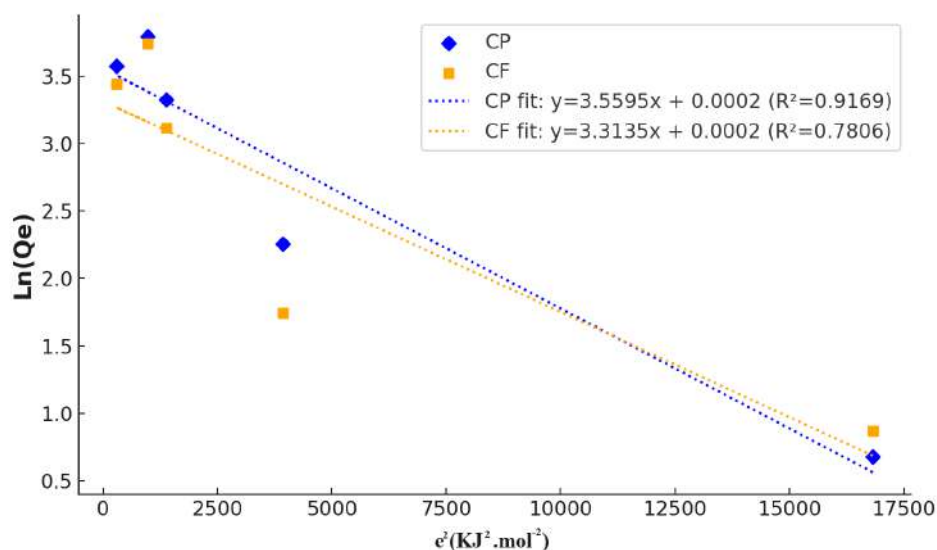


FIGURE 5.37 – Modélisation des isothermes de sorption de Hg (II) par l'équation de D-R.

TABLE 5.8 – Paramètres et coefficients de corrélation du modèle de D-R pour l'enlèvement du mercure

	R^2	β	E (kJ/mol)	q_s (mg/g)
CP	0.91	2×10^{-4}	50	35.12
CF	0.78	2×10^{-4}	50	27.46

Selon les données recueillies dans le tableau, il est possible de constater que les coefficients de corrélation issus de l'équation de D-R sont faibles, ce qui indique que l'équation de D-R n'est pas adéquate pour décrire de manière satisfaisante les isothermes de sorption du mercure.

5.10 Étude thermodynamique

Dans le cas de CF, la relation entre le logarithme naturel de la constante d'équilibre ($\ln K_d$) et le réciproque de la température ($1/T$) est décrite comme une tendance linéaire dans la figure 5.38. Les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption ont été obtenus en analysant les données expérimentales recueillies à différentes températures, comme indiqué dans le tableau 5.9.

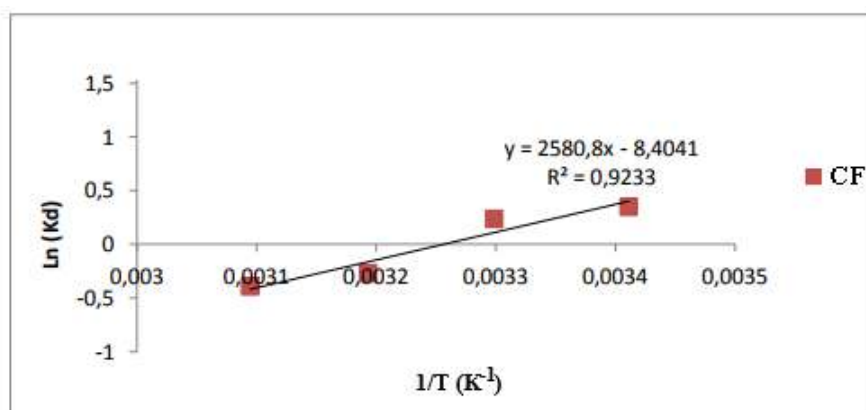


FIGURE 5.38 – Evolution de ln Kd en fonction de 1/T pour CP et CF

TABLE 5.9 – Valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° à différentes températures

Adsorbant	R ²	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (J/mol)			
				293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K
CF	0.9233	-20938	-69.87	-846.04	-599.16	697.99	1050.37

Après l'examen des données fournies, il devient évident que l'enthalpie d'extraction présente un signe négatif, indiquant la caractéristique exothermique du processus d'extraction de Hg. En outre, un changement négatif de l'entropie (ΔS°) signifie une augmentation du niveau d'organisation pendant le phénomène d'adsorption. Parallèlement, le degré de désordre à l'interface entre le solide et la solution diminue à la suite de ce processus de liaison. Le phénomène considéré peut être éclairci par le processus de redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le modèle de Van 't Hoff ne s'ajuste pas du tout aux données expérimentales pour CP. Par conséquent, les valeurs de ΔH° et ΔS° calculées à partir de cette droite ne sont pas fiables et n'ont probablement aucune signification physique.

5.11 Conception et optimisation expérimentales

5.11.1 Modélisation par Plackett-Burman Design (PBD)

Le Plackett-Burman Design (PBD) est une technique de dépistage très efficace utilisée pour discerner les composants importants d'un vaste éventail de facteurs qui ont une influence sur un processus donné [199]. Le processus de modélisation mathématique a utilisé le modèle polynomial de premier ordre comme suit :

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i \quad (5.1)$$

Dans cette équation, Y représente la réponse attendue, β_0 désigne l'interception du modèle, β_i représente le coefficient linéaire, et X_i représente les niveaux de la variable indépendante [200].

Les critères de validation du modèle sont les suivants :

- Le R^2 qui doit être élevé
- Le diagramme de Pareto

L'examen des variables dans une conception de Plackett-Burman est donné dans le tableau 5.10.

TABLE 5.10 – Examen des variables dans une conception de Plackett-Burman.

Paramètres	Facteur codé	Niveau bas	Niveau haut
Temps (min)	A	5	60
Agitation (rpm)	B	0	250
Force ionique (M)	C	0,1	1,5
Température (°C)	D	20	40
[Hg] (ppm)	E	100	250
Masse du biosorbant (g)	F	0,02	0,06
pH	G	1,2	6,52

Le tableau 5.11 donne la réponse à l'extraction de mercure selon la conception de Plackett-Burman

TABLE 5.11 – Conception de Plackett-Burman et réponse à l'extraction de mercure

Ordre d'exécution	Temps (min)	Agitation (rpm)	Force ionique (M)	Température (°C)	[Hg] (ppm)	Masse biosorbant (g)	pH	Rendement d'extraction (%)	Valeur estimée (%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	37,66	34,0250
2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	57,68	60,1567
3	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	0,59	-2,4567
4	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,00	3,0467
5	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	40,94	45,1450
6	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	58,46	56,3967
7	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	22,04	24,3567
8	-1	-1	-1	-1	1	1	1	61,65	55,8733
9	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	39,73	50,4033
10	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	35,97	41,7467
11	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	41,14	36,5217
12	-1	-1	-1	1	-1	1	1	54,56	53,6550

5.11.2 Analyse de la variance par Plackett-Burman Design

Le modèle a fait l'objet d'une analyse statistique pour évaluer l'analyse de la variance (ANOVA). L'analyse comprend l'utilisation du test Fisher (test F), la probabilité correspondante (F) et le coefficient de détermination (R^2) comme mesures pour évaluer l'adéquation du modèle de régression [201].

Les résultats de l'ANOVA sont représentés dans le tableau 5.12.

TABLE 5.12 – Analyse de variance (ANOVA)

Source	DL	Somme des carrés	Carré moyen	F-Value	P-Value
Modèle	7	4963,3	709,04	17,82	0,007
Linear	7	4963,3	709,04	17,82	0,007
Temps (min)	1	1239,3	1239,32	31,15	0,005
Agitation (rpm)	1	133,4	133,40	3,35	0,141
Force ionique (M)	1	412,2	412,19	10,36	0,032
Température (°C)	1	116,0	116,00	2,92	0,163
[Hg] (ppm)	1	1673,0	1673,00	42,05	0,003
Masse du biosorbant (g)	1	115,3	115,26	2,90	0,164
pH	1	1274,1	1274,11	32,03	0,005
Erreur	4	159,1	39,78		
Total	11	5122,4			

L'évaluation statistique du modèle de régression repose sur plusieurs indicateurs clés. La valeur-p (P-value) est utilisée pour déterminer la significativité statistique de chaque paramètre en testant l'hypothèse nulle selon laquelle il n'a aucune influence sur la réponse. Une fois les facteurs pertinents identifiés, la qualité globale de l'ajustement est quantifiée par le coefficient de détermination (R^2), qui représente la part de la variance des données expliquée par le modèle. Pour une évaluation plus rigoureuse, le R^2 ajusté corrige cette valeur en fonction du nombre de variables, ne s'améliorant que si les termes ajoutés sont réellement significatifs. Enfin, la robustesse et la capacité du modèle à généraliser sont évaluées par le R^2 prédit, qui mesure son aptitude à prédire de nouvelles réponses, validant ainsi son pouvoir prédictif.

Les paramètres significatifs sont le temps, la force ionique, le pH et la concentration de [Hg], car leurs valeurs de P sont inférieures à 0,05.

- $S = 6,30733$
- $R^2 = 96,89\%$
- R^2 ajusté = 91,46%
- R^2 prédit = 72,04%

R^2 et R^2 ajusté sont très élevés, ce qui indique que le modèle d'extraction est significatif.

Le graphique de Pareto fournit une représentation visuelle des principaux composants qui contribuent au processus de dégradation. La figure 5.39 illustre l'effet normalisé de chaque paramètre individuel ou l'impact collectif des combinaisons de paramètres.

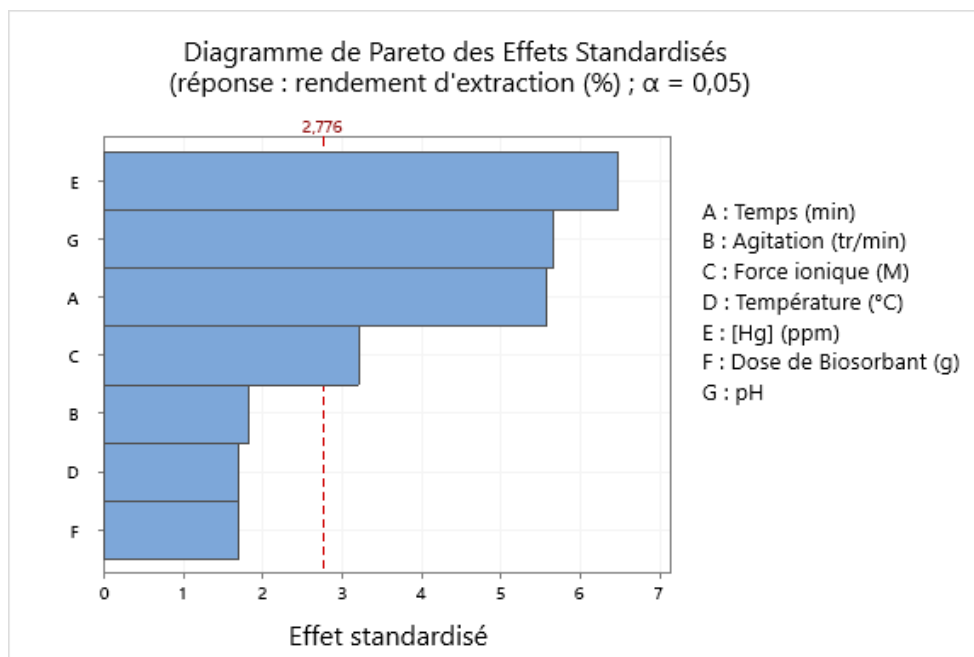


FIGURE 5.39 – Graphique de Pareto indiquant les paramètres significatifs

5.11.3 La conception composite centrale (CCD)

Expériences CCD

Afin d'obtenir l'élimination la plus élevée possible de Hg (II), une série d'expériences CCD a été menée pour optimiser les paramètres clés, y compris le pH initial, la concentration de Co (mg/L), la résistance ionique (g), et la durée de contact (min) entre le biosorbant et la solution d'ions métalliques. Le programme dans le CCD présente les valeurs des paramètres testés en utilisant un système de trois niveaux codés. Les trois niveaux de codage attribués à chaque paramètre sont représentés par les valeurs -1, 0, et +1. Les valeurs du paramètre varient de -2 à +2, le milieu (0) représentant la moitié des valeurs les plus petites et les plus grandes. Le tableau 5.13 présente la configuration expérimentale du dispositif couplé à charge (CCD) ainsi que les réponses correspondantes. L'équation représentant les valeurs véritables du modèle carré correspondant aux résultats expérimentaux est :

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = 91.16 - 0.6408 \text{ Temps} + 5.40 \text{ pH} - 0.0210 \text{ Force ionique} + 1.16 [\text{Hg}] - 3.06 \text{ Temps} * \text{pH} + 0.2675 \text{ Temps} * \text{Force ionique} - 2.84 \text{ Temps} * [\text{Hg}] - 1.01 \text{ pH} * \text{Force ionique} - 2.40 \text{ pH} * [\text{Hg}] - 1.09 \text{ Force ionique} * [\text{Hg}] + 0.0273 \text{ Temps}^2 - 1.06 \text{ pH}^2 - 2.30 \text{ Force ionique}^2 - 0.3757 [\text{Hg}]^2$$

TABLE 5.13 – Conception centrale composite pour quatre paramètres et réponse pour l'extraction de mercure.

Ordre d'exécution	Temps (min)	pH	Force ionique (g)	[Hg] (ppm)	Valeur d'extraction (%)	Résiduel
1	10	6,42	1	200	99,7	2,86670
2	10	2,4	2	200	85,79	2,65552
3	20	4,41	0,5	250	88,76	-7,07412
4	30	2,4	1	100	83,05	2,09049
5	20	4,41	0,5	100	94,738	1,21079
6	20	4,41	0,5	50	73,54	-0,89533
7	10	2,4	2	100	72,58	1,74482
8	0	4,41	1,5	150	94,87	-0,87243
9	10	6,42	2	200	93,52	-2,36953
10	10	6,42	1	100	96,61	1,19174
11	20	4,41	0,5	150	76,3	2,09435
12	30	2,4	1	200	86,29	5,50685
13	30	2,4	2	100	86,15	0,79893
14	40	4,41	1,5	150	89	1,02728
15	20	4,41	1,5	150	92,3	0,81903
16	10	2,4	1	200	85,36	-1,39561
17	20	4,41	1,5	150	92,3	0,59725
18	30	6,42	1	100	93,92	-5,36361
19	30	6,42	2	100	84,68	-2,94072
20	10	6,42	2	100	93,36	-1,48417
21	30	2,4	2	200	82,65	3,79248
22	20	4,41	0,5	150	85,4	-6,42682
23	10	2,4	1	100	71,75	-5,00186
24	30	6,42	2	100	92,09	-5,54712
25	30	6,42	1	200	86,2	1,20898
26	20	0,39	1,5	150	76,3	3,41977
27	20	4,41	2,5	150	85,5	2,34633
28	20	8,43	0,5	150	93,2	2,86670

ANOVA pour modèle quadratique

La signification statistique du modèle carré a été évaluée en utilisant une analyse de la variance (ANOVA), comme présenté dans le tableau 5.14 .

TABLE 5.14 – Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle carré obtenu selon les résultats expérimentaux de Central composite Design (CCD).

Source	DF	Somme des carrés	CM ajuster	F-value	P-value
Modèle	14	1396,08	99,720	12,10	0,000
Linear	4	643,71	160,926	19,52	0,000
Temps	1	9,86	9,856	1,20	0,294
pH	1	608,85	608,845	73,85	0,000
Masse de KNO ₃	1	0,01	0,013	0,00	0,969
[Hg]	1	24,93	24,933	3,02	0,106
Carré	4	229,57	57,393	6,96	0,003
Temps*Temps	1	0,01	0,013	0,00	0,969
pH*pH	1	20,56	20,561	2,49	0,138
Masse de KNO ₃ * Masse de KNO ₃	1	143,33	143,329	17,39	0,001
[Hg]*[Hg]	1	3,41	3,407	0,41	0,531
Interactions	6	437,27	72,878	8,84	0,001
Temps*pH	1	149,82	149,818	18,17	0,001
Temps*Masse de KNO ₃	1	1,14	1,145	0,14	0,715
Temps*[Hg]	1	129,16	129,163	15,67	0,002
pH*Masse de KNO ₃	1	20,73	20,727	2,51	0,137
pH*[Hg]	1	92,35	92,352	11,20	0,005
Masse de KNO ₃ * [Hg]	1	44,07	44,066	5,35	0,038
Erreur	13	107,17	8,244	–	–
Lack to fit	10	65,24	6,524	0,47	0,842
Pure Erreur	3	41,93	13,977	–	–
Total	27	1503,26	–	–	–

Modèle	S	Adeq Precision	R ²	R ² (ajuster)	R ² (prév)
	2.87124	13.8446	92.87 %	85.19 %	68.30 %

La valeur Model $F_{\text{observé}}$ de 12,10 est supérieure à $F_{\text{critique}} (0.05.14.13) = 2,57$, ce qui signifie que le modèle est significatif.

Les valeurs P inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, le pH, Temps×pH, Temps×[Hg], pH×[Hg], la force ionique×[Hg] et la résistance ionique sont des termes de modèle significatifs. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs.

L'absence de valeur F de 0,47 signifie que le manque de valeur n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure $(0.05.10.3) = 8,79$. Il y a une probabilité de 84,17% qu'un défaut de valeur F de cette taille puisse se produire en raison du bruit.

La valeur R^2 prévue de 0,6830 présente un niveau décent de cohérence avec la valeur de R^2 ajustée de 0,8519, car l'écart entre les deux est inférieur à 0,2.

Adeq Precision quantifie le rapport entre le signal et le bruit. Un rapport d'une valeur supérieure à 4 est considéré comme préférable. Le ratio de 13,845 indique un signal satisfaisant. Ce modèle peut être utilisé à des fins de navigation dans la zone de conception.

La figure 5.40 montre un diagramme comparant l'élimination mesurée de Hg(II) avec celle obtenue à partir de l'équation 12. Les données présentées dans l'image démontrent un fort alignement entre la réponse prévue dérivée du modèle empirique et les données observées réelles.

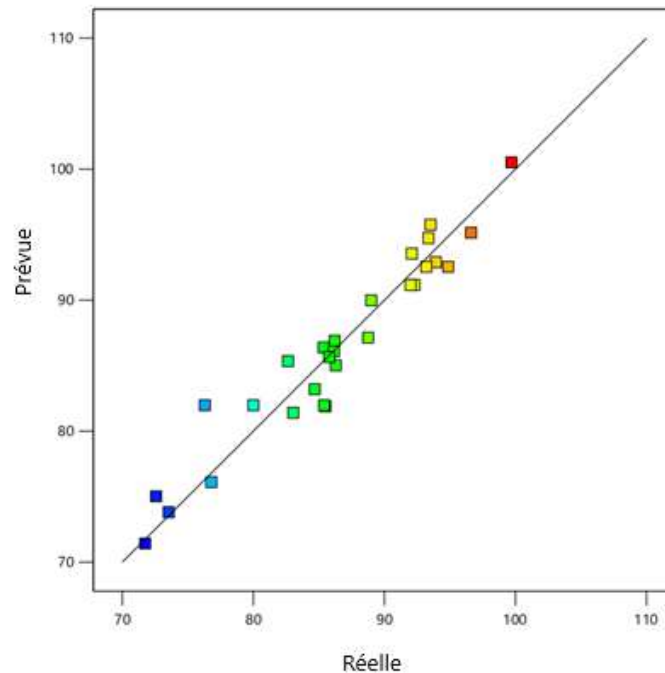


FIGURE 5.40 – Capacité de biosorption Hg(II) prévue par rapport à la capacité réelle

Le pH initial de la solution est un paramètre déterminant pour l'efficacité de la biosorption des ions Hg(II). Comme l'illustre la figure 5.41, la capacité de biosorption du matériau CP augmente significativement lorsque le pH passe de 2,0 à 6,42.

Cette amélioration s'explique par la modification de la charge de surface du biosorbant. En effet, une augmentation du pH favorise la déprotonation des groupements fonctionnels à la surface du matériau, ce qui la rend plus négative. Il en résulte une attraction électrostatique accrue envers les cations Hg(II), chargés positivement, ce qui intensifie leur adsorption.

À l'inverse, à bas pH, l'efficacité diminue en raison d'une compétition entre les ions hydronium (H_3O^+) en excès et les ions Hg(II) pour les mêmes sites actifs. À un pH très élevé, la biosorption est également entravée par la précipitation des ions Hg(II) sous forme d'hydroxyde de mercure ($Hg(OH)_2$).

Effet du temps de contact

La cinétique de biosorption des ions Hg(II) a été étudiée sur une période de 10 à 30 minutes. Le processus est caractérisé par une phase initiale très rapide durant les 10 premières minutes, où la majorité du Hg(II) est adsorbée.

Par la suite, la vitesse de biosorption ralentit progressivement jusqu'à atteindre un **état d'équilibre** après environ 15 minutes. Ce ralentissement est dû aux forces de répulsion qui s'exercent entre les ions métalliques déjà fixés à la surface du biosorbant et ceux encore présents en solution, limitant ainsi l'accès aux sites de liaison restants.

Effet de la concentration initiale en Hg(II)

La figure 5.42 met en évidence une corrélation positive entre la concentration initiale en mercure (C_0) et la quantité adsorbée. Une concentration plus élevée en ions métalliques augmente la force motrice du processus, facilitant le transfert des ions de la phase aqueuse vers les sites actifs du biosorbant.

Cette tendance se poursuit jusqu'à ce que les sites de liaison du biosorbant deviennent saturés. L'étude montre qu'un plateau d'équilibre est atteint pour des concentrations initiales (C_0) comprises entre 40 et 50 mg/L, indiquant que la capacité maximale de biosorption est atteinte. Cette observation est en accord avec les travaux précédemment publiés dans la littérature.

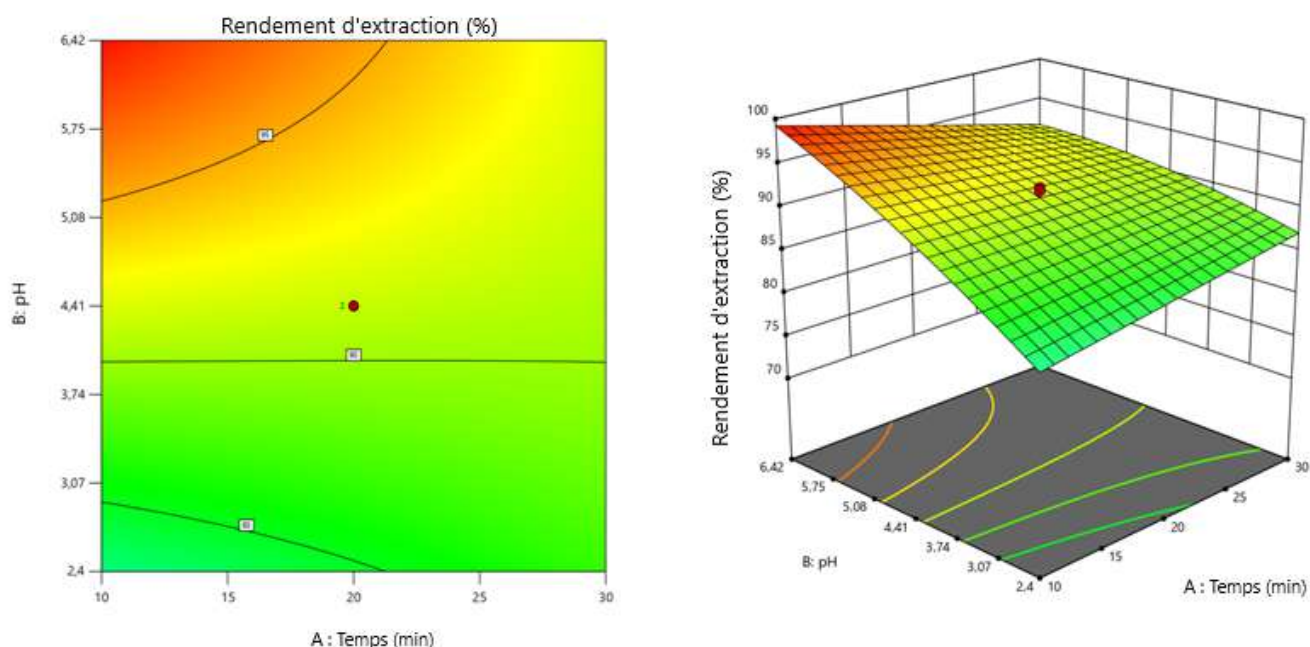


FIGURE 5.41 – Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés du pH initial et du Temps

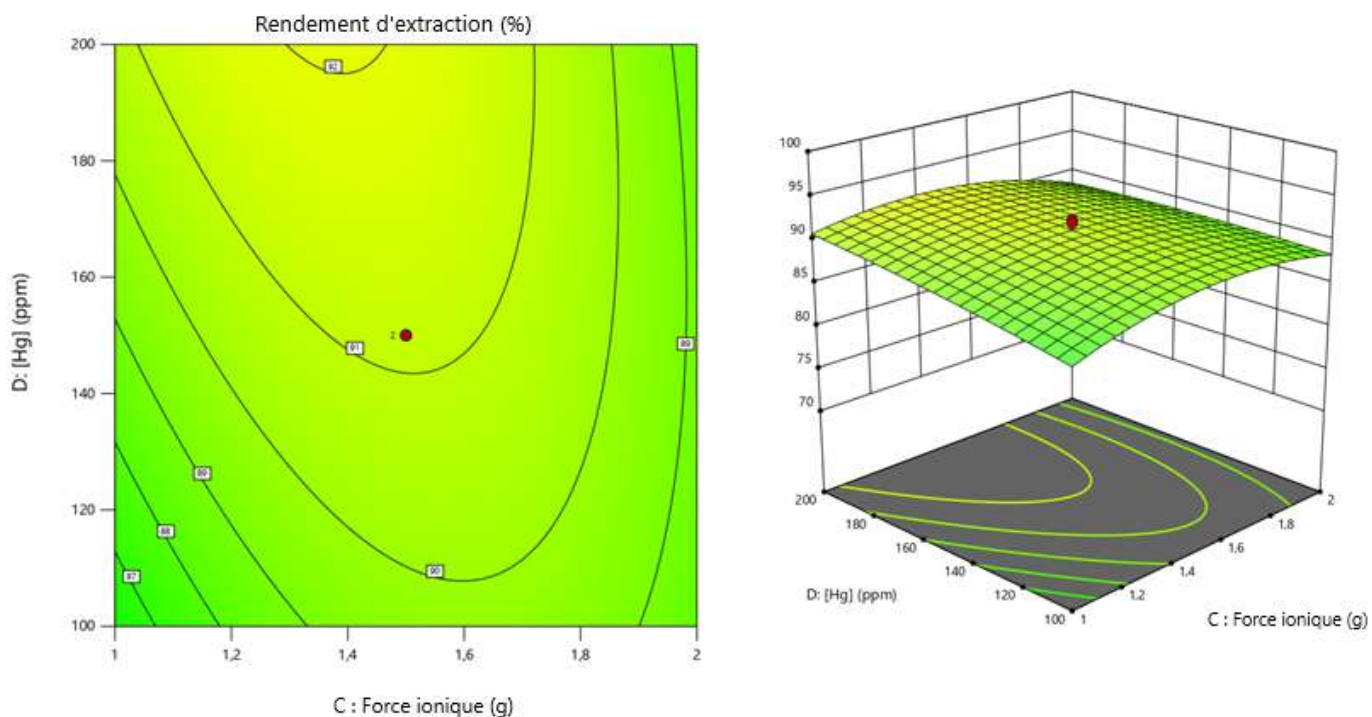


FIGURE 5.42 – Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés de la force ionique et de C0

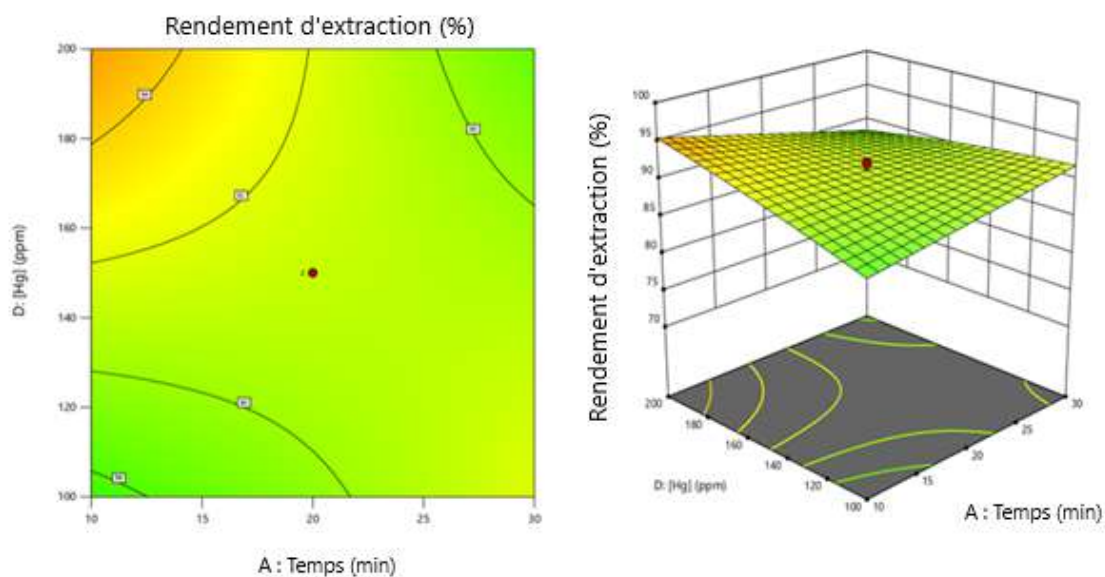


FIGURE 5.43 – Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés de temps et de C0

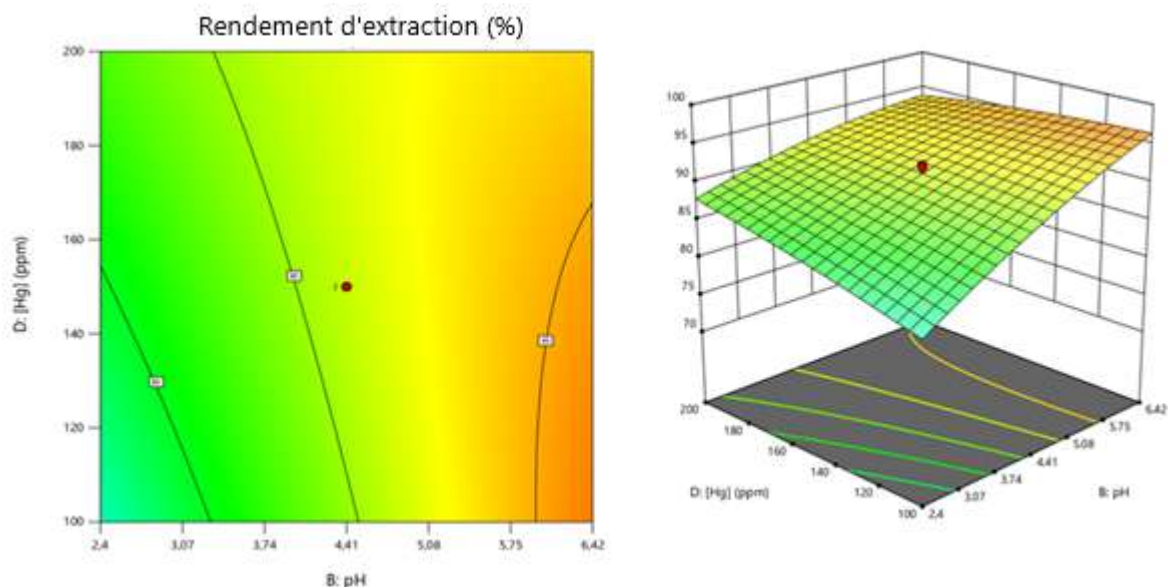


FIGURE 5.44 – Plan de surface de réponse 3-D des effets simultanés de pH et de C0

Réponse optimisée par CCD :

L’optimisation numérique du modèle quadratique a été réalisée pour identifier les conditions expérimentales maximisant le rendement d’extraction. Les résultats indiquent qu’un rendement maximal théorique de 100% (désirabilité = 1) peut être atteint via plusieurs combinaisons de paramètres distinctes, plutôt qu’en un point unique. Cette multiplicité de solutions suggère que la surface de réponse est caractérisée par une région d’optimalité, telle qu’un plateau ou une crête. D’un point de vue applicatif, ce résultat est particulièrement avantageux car il offre une grande flexibilité opérationnelle pour atteindre la performance maximale, permettant de choisir les conditions les plus viables sur le plan économique ou pratique [213, 214, 215, 216]. Des études utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) et des modèles quadratiques confirment que l’optimisation peut conduire à des plateaux d’optimalité, où plusieurs combinaisons de variables aboutissent à des rendements proches ou égaux au maximum théorique, ce qui facilite l’adaptation industrielle et la robustesse du procédé [213, 214, 215, 216].

TABLE 5.15 – Valeurs optimales pour les conditions d’adsorption

Temps	pH	Masse de KNO ₃	[Hg]	Rendement d’extraction ajusté (%)	Désirabilité
7,980	5,988	0,5000	250	100	1
33,613	7,191	1,9535	50	100	1
35,229	7,851	1,1446	50	100	1

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le but de notre travail est de déterminer la capacité de rétention des ions Hg(II) et de quelques colorants textiles, à savoir : le Bleu de Bemacide, le Vert Brillant et le Lanasyne Noir sur le cyprès.

D'après les résultats obtenus dans cette étude, nous pouvons dégager les conclusions essentielles suivantes :

- Le modèle pseudo-deuxième ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'extraction des colorants (Vert Brillant, Lanasyne Noir et Bleu de Bemacide) ainsi que des ions Hg(II) et Cr(VI). Le fort coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$) indique que la sorption est principalement contrôlée par des interactions chimiques.
- L'efficacité d'adsorption dépend de la concentration des espèces à extraire, du pH, de la température, de la vitesse d'agitation et de la masse de l'adsorbant. Une augmentation de la concentration en colorant entraîne une diminution du rendement d'extraction.
- L'extraction des colorants et du Cr(VI) est maximale en milieu acide, tandis qu'une augmentation du pH réduit le rendement, notamment pour le Cr(VI) en raison de la prédominance des ions CrO_4^{2-} et de la compétition avec les ions OH^- .
- La température favorise l'adsorption du Cr(VI) ainsi que celle du Vert Brillant et du Lanasyne Noir, traduisant la nature endothermique du processus d'adsorption.
- Le taux de rétention maximal est atteint à une vitesse d'agitation de 250 tr/min, assurant un contact optimal entre les particules adsorbantes et les espèces en solution.
- L'augmentation de la taille des particules du biosorbant diminue le rendement d'adsorption, en raison de la réduction de la surface spécifique disponible pour les échanges.
- Concernant l'effet des sels, le NaCl favorise l'adsorption du Vert Brillant et du Bleu de Bemacide, tandis que le Na_2SO_4 favorise celle du Lanasyne Noir. Cependant, une force ionique élevée réduit l'efficacité d'extraction du Cr(VI) par compétition ionique.
- Les capacités d'adsorption maximales observées sont de 22,53 et 27,76 mg/g pour Hg(II) sur les feuilles et les pins de cyprès, respectivement, obtenues après des temps de contact de 10 et 15 minutes, à une concentration initiale de 150 mg/L et un pH de 6,52.
- L'application des isothermes d'adsorption montre que l'adsorption des trois colorants et du Cr(VI) suit le modèle de Freundlich, suggérant une surface hétérogène et une adsorption multilayer, tandis que le Hg(II) est mieux décrit par le modèle de Langmuir.

- L'étude statistique a révélé que la méthode de Taguchi avec une conception d'array orthogonal L16(4⁵) a été appliquée avec succès pour optimiser les conditions expérimentales d'extraction du Vert Brillant.
- L'optimisation expérimentale réalisée par la méthodologie de la surface de réponse (RSM) et le design d'expériences CCD a permis de déterminer les conditions idéales d'adsorption pour le Hg(II), notamment $C_0 = 250$ mg/L, $pH = 5,98$, un temps de contact de 7,98 min et une masse de KNO₃ de 0,5 g.
- Enfin, Le cyprès et la résine IRA 67 constituent des adsorbants efficaces et fiables pour l'élimination simultanée de Hg(II), Cr(VI) et des colorants textiles en solution aqueuse, grâce à leur forte capacité d'adsorption et à leurs performances élevées. Le cyprès présente en outre l'avantage d'être un matériau naturel, disponible et à faible coût.

Enfin, nous souhaitons que notre travail soit poursuivi afin de déterminer la capacité d'extraction du cyprès vis-à-vis d'autres métaux lourds toxiques, en utilisant, en outre, d'autres techniques telles que l'ATG, le BET, la SAA et l'XPS, pour ne citer que celles-ci.

Bibliographie

- [1] Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C., Reinhard, M., *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources*, Science of the Total Environment, 408(24), 6062–6069, 2010.
- [2] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., Beeregowda, K. N., *Toxicity, mechanism and health effects of heavy metals*, Interdisciplinary Toxicology, 7(2), 60–72, 2014.
- [3] Hunger, K., **Industrial Dyes : Chemistry, Properties, Applications**, Wiley-VCH, 2003.
- [4] Nozet, H., & Majault, J., *Textiles chimiques : fibres modernes*, Eyrolles, 1976.
- [5] Capon, M., Courilleu, V., & Valette, M., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, 1999.
- [6] Benguella, B., *Valorisation des argiles Algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution*, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [7] Swamy, J., *The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus Trametes versicolor*, Ph.D. thesis, University of Kingston, Ontario, Canada, 1998.
- [8] Zawlotzki, G. E., *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro Fenton » : Application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Ph.D. thesis, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [9] Danish Environmental Protection Agency, *Survey of azo-colorants in Denmark, toxicity and fate of azo dyes*, 2007.
- [10] Bauer, C., Jacques, P., & Kalt, A., "Photochemistry, Photobiology," *Photochemistry, Photobiology*, vol. 140, pp. 87–92, 2001.
- [11] Moumenine, S., *Elimination des polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant*, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2011.
- [12] Wang, S., & Li, H., "Dye adsorption on unburned carbon—Kinetics and equilibrium," *Journal of Hazardous Materials B*, vol. 126, pp. 71–77, 2005.
- [13] D. Kornbrust and T. Barfknecht, "Environ, Mutagène," *Mutagène*, vol. 7, pp. 101–120, 1985.
- [14] Hassen, T., *Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse*, thèse de doctorat, Université de Monastir, Tunisie, 2014.

- [15] Bentahar, Y., *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*, thèse de doctorat, Université de Nice-Sofia Antipolis, 2016.
- [16] Gouarir, B., *Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques en milieu aqueux*, thèse de doctorat, Université de Constantine 1, 2009.
- [17] Hammami, S., *Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [18] Chung, K. T., & Cerniglia, C. E., "Mutagenicity of azo dyes : Structure-activity relationships," *Mutat. Res.*, vol. 277, pp. 201–220, 1992.
- [19] Wallace, T. R., *Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds*, Ph.D. thesis, University of Virginia, 2001.
- [20] Benmanour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., & Chekir Ghedira, L., "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement," *Revue des sciences de l'eau*, vol. 24, pp. 209–238, 2011.
- [21] Zollinger, H., *Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, Color Chemistry, 1987.
- [22] Kebbiche, O., *Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants*, thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, 1996.
- [23] Manahan, S. E., *Environmental chemistry*, Lewis Publisher, 1994.
- [24] Willmott, N. J., Gutherie, J. T., & Nelson, G., "JSDC 114," *JSDC*, vol. 114, pp. 38–41, 1998.
- [25] Murray, C., *Impact environnementaux et mesures d'atténuation reliés à l'exploration et à l'exploitation des mines d'uranium*, Ph.D. thesis, Centre universitaire de formation en environnement et développement durable, 2014.
- [26] Huynh, T. M. D., *Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique*, thèse de doctorat, Université Paris Est, 2010.
- [27] Zoller, W. H., "Anthropogenic perturbation of metal fluxes into the atmosphere," in J. O. Nriagu (Ed.), *Changing metal cycles and human health*, Springer Verlag, pp. 27–41, 1984.
- [28] UNEP, *GESAMP : Arsenic, mercury and selenium in the marine environment*, Rapport des Nations Unies bibliothèque numérique, no. 172, 1988.
- [29] Borsali, S., *Evaluation de la contamination métallique dans trois organes (foie, gonades et muscle) du Rouget de roche Mullus surmuletus (L.1758) pêché dans la baie d'Oran*, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2015.
- [30] Zhang, L., & Wang, W. X., "Waterborne cadmium and zinc uptake in a euryhaline teleost *Acanthopagrus schlegelii* acclimated to different salinities," *Review Aquatic Toxicology*, vol. 84, no. 2, pp. 173–181, 2007.

- [31] Forstner, U., & Wittmann, G. T. W., *Metal Pollution in Aquatic Environment*, Springer-Verlag, 1983.
- [32] Salvarredy Aranguren, M. M., *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique*, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
- [33] Rodenburg, M. L. N., *A study of the thermochemical properties of red and yellow mercury (II) oxide*, Ph.D. thesis, The University of Nebraska-Lincoln, 1967.
- [34] Guillerme, A., "Le mercure dans Paris : Usages et nuisances (1780-1830)," *Histoire urbaine*, no. 1, pp. 77–95, 2007.
- [35] Nriagu, J. O., & Pacyna, J. M., "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals," *Nature*, vol. 333, pp. 134–139, 1988.
- [36] Thomassin, J. E., Touzé, S., & Baranger, Ph., *Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments*, BRGM/RP-51890-FR, 119, 2003.
- [37] Houas, A., Bakir, I., Ksibi, M., & Elaloui, E., "J.Chim.Phys.," *J.Chim.Phys.*, vol. 96, pp. 486–497, 1996.
- [38] Cardot, C., *Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques*, Ellipses Edition Marketing S.A., 1999.
- [39] Belabed, B., *La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba*, Doctoral dissertation, Université de Annaba-Badji Mokhtar, 2010.
- [40] Pacyna, E. G., & Pacyna, J. M., "Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 137, pp. 149–165, 2002.
- [41] Ferrari, C. P., Padova, C., Faïn, X., & others, "Atmospheric mercury depletion event study in Ny-Alesund (Svalbard) in spring 2005. Deposition and transformation of Hg in surface snow during springtime," *Science of the Total Environment*, vol. 397, no. 1-3, pp. 167–177, 2008.
- [42] Poissant, L., Dommergue, A., & Ferrari, C. P., "Mercury as a global pollutant," *Journal de Physique IV (Proceedings)*, vol. 12, no. 10, 2002.
- [43] Chauvet, A., Piantone, P., Barbanson, L., & others, "Gold deposit formation during collapse tectonics : structural, mineralogical, geochronological, and fluid inclusion constraints in the Ouro Preto gold mines, Quadrilátero Ferrífero, Brazil," *Economic Geology*, vol. 96, no. 1, pp. 25–48, 2001.
- [44] Mahalingam, V., Onclin, S., Péter, M., Ravoo, B. J., Huskens, J., & Reinhoudt, D. N., "Directed self-assembly of functionalized silica nanoparticles on molecular printboards through multivalent supramolecular interactions," *Langmuir*, vol. 20, no. 26, pp. 11756–11762, 2004.
- [45] Santé Canada, "Le mercure et la santé humaine," 2009.

- [46] Boidin, R., "Étude des propriétés de conduction et structurales des verres du système HgIAgS-AsS : application en tant que capteur chimique," thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2013.
- [47] Furche, S., Hickel, R., Reichl, F. X., et al., "Quantification of elutable substances from methacrylate-based sealers and their cytotoxicity effect on human gingival fibroblasts," *Dental Materials*, vol. 29, no. 6, pp. 618–625, 2013.
- [48] Carmouze, J. P., Lucotte, M., Boudou, A. (Eds.), *Le mercure en Amazonie : Rôle de l'homme et de l'environnement*, IRD Editions, 2001.
- [49] Shupak, A., Ostfeld, E., Sharoni, Z., Doweck, I., "Pressure chamber tympanometry in diving candidates," *Annals of Otology, Rhinology & Laryngology*, vol. 100, no. 8, pp. 658–660, 1991.
- [50] Williams, L. T., et al., "Signal transduction by the platelet-derived growth factor receptor," in *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, vol. 53, Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1988.
- [51] Stellman, S. D., et al., "Breast cancer risk in relation to adipose concentrations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Long Island, New York," *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, vol. 9, no. 11, pp. 1241–1249, 2000.
- [52] Gode, F., Pehlivan, E., "Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, no. 1–3, pp. 175–182, 2005.
- [53] Torres, D. E. V., "Determinación de daños en vigas experimentales y analíticas de concreto utilizando metodologías modales," Doctoral dissertation, University of Puerto Rico, Mayaguez, 2000.
- [54] Gao, N. P., Niu, J. L., "Modeling particle dispersion and deposition in indoor environments," *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 18, pp. 3862–3876, 2007.
- [55] Alloway, B. J., "Soil processes and the behaviour of metals," in *Heavy Metals in Soils*, vol. 13, pp. 3488, 1995.
- [56] Fan, S., et al., "High extraction efficiency of spontaneous emission from slabs of photonic crystals," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 17, pp. 3294, 1997.
- [57] Jessor, R. P. D., "Risk behavior in adolescence : A psychosocial framework for understanding and action," *Journal of Adolescent Health*, vol. 12, pp. 597–605, 1991.
- [58] Adamson, A. W., Vogler, A., Kunkely, H., Wachter, R., "Photocalorimetry. Enthalpies of photolysis of trans-azobenzene, ferrioxalate and cobaltioxalate ions, chromium hexacarbonyl, and dirhenium decarbonyl," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, no. 4, pp. 1298–1300, 1978.
- [59] Pont, D., Roset, N., Lim, P., "Contrasting temporal patterns in the migration and spawning of two Potamodromous fish species in a large river (the Rhône, France)," *Archiv für Hydrobiologie*, vol. 166, no. 2, pp. 153–177, 2006.

- [60] Pfyffer, G. E., Henze, M., Haldenwang, R., "Activated sludge model ASM2C including bio-P," *Water Science and Technology*, vol. 43, no. 1, pp. 169–178, 2001.
- [61] JIS Z., *Water quality-Determination of mercury-Method after acid reduction, purge and trap, and cold-vapour atomic fluorescence spectrometry*, Tokyo, 2009.
- [62] Tang, W. Z., Shi, Q., "J. Environ. Sci. Health, A36," no. 7, pp. 1359–1368, 2001.
- [63] Nie, X., Li, J., Lei, W., "Low-cost and high-performance adsorbents for mercury removal from aqueous solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2–3, pp. 1437–1443, 2009.
- [64] Gupta, V. K., Ali, I., *Environmental water : Advances in treatment, remediation and recycling*, 1^{ère} édition, Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [65] Kaba, L., Maiga, A. H., "Optimisation de la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane à haute efficacité photocatalytique en environnement aqueux," *European Scientific Journal, ESJ*, vol. 9, no. 14, 2013.
- [66] Sutherland, R. A., Tolosa, C. A., Tack, F. M., "Characterization of mercury-containing particles using sequential chemical extraction techniques," *Environmental Pollution*, vol. 156, no. 3, pp. 1124–1131, 2008.
- [67] Thomas, A. S., Goyer, R. A., "An evaluation of the role of chemical form in mercury absorption by rat intestine," *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 26, no. 1, pp. 126–134, 1973.
- [68] Rong, J., Peng, J., "The study on the removal of low concentration mercury from water by activated carbon," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 2, pp. 468–473, 2010.
- [69] Farkas, A., Erratico, C., Vigano, L., "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po," *Chemosphere*, vol. 169, pp. 268–279, 2017.
- [70] Ayanda, O. S., Fatoki, O. S., Adekola, F. A., Ximba, B. J., "Speciation and human health risk assessment of trace metals in surface water, sediments, and groundwater within upper-Klip River basin, South Africa," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 160, no. 1–4, pp. 291–302, 2010.
- [71] Yang, F., Liu, Y., Wang, Q., Zhang, Y., Liu, J., "Adsorption of mercury (II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin : equilibrium, kinetics, and thermodynamics," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, no. 2–3, pp. 356–361, 2008.
- [72] Oliveira, M. L. S., Miekeley, N. F., Barbosa Jr, F., Souza, L. R., Coelho, C. A. S., Silveira, L. C. L., "Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted waters of the Madeira River Basin, Amazon, Brazil," *Science of the Total Environment*, vol. 198, no. 2, pp. 147–155, 1997.
- [73] Butar, Y., Sofyan, A., "The influence of citric acid concentration on the adsorption of mercury (II) on chitosan hydrogel beads," *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, vol. 6, no. 1, pp. 73–81, 2016.

- [74] Sadiq, M., Zaidi, T. H., "Mercury in the environment : a review," *Journal of Research (Science)*, vol. 2, no. 1, pp. 71–90, 1991.
- [75] Costa, M., Giordano, G., "Developmental aspects of metal neurotoxicology," in *Handbook of Developmental Neurotoxicology*, pp. 113–131, 2007.
- [76] Riget, F., Dietz, R., Johansen, P., Asmund, G., "Seasonal and interannual variation in concentrations of mercury and stable isotopes of nitrogen and carbon in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*)," *Environmental Toxicology and Chemistry : An International Journal*, vol. 19, no. 2, pp. 446–452, 2000.
- [77] Zhang, H., Feng, X., "Progress of mercury removal from flue gas," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 40, no. 6, pp. 625–632, 2012.
- [78] Luo, Y., Qiu, H., "Metal-based nanomaterials for environmental remediation," *Engineering*, vol. 1, no. 4, pp. 466–477, 2015.
- [79] Gworek, B., Dmuchowski, W., Baczevska, A. H., Dąbrowski, Ł., "Influence of soil properties on mercury content in soils of selected forest ecosystems in Poland," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 189, no. 1, pp. 1–12, 2017.
- [80] Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A., *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755–765, 1974.
- [81] Zhang, J., Jiao, Y., Luo, L., Sun, T., "Study on the removal of low-concentration mercury from water by chemical precipitation method," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 17, no. 2, pp. 256–258, 2005.
- [82] Liu, Y. G., Ding, X., Qu, J. H., Peng, J. F., "The study on the adsorption of Hg (II) from aqueous solution onto oxidized multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, no. 1–3, pp. 407–416, 2008.
- [83] Kim, E. H., Lim, J. M., "The distribution of mercury in environmental matrices near Janghang Smelter Complex in Korea," *Environmental Engineering Research*, vol. 17, no. 3, pp. 127–134, 2012.
- [84] Farkas, A., Erratico, C., Vigano, L., "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po," *Chemosphere*, vol. 169, pp. 268–279, 2017.
- [85] Macedo, C. F., Panteleitchouk, T. S. L., Silveira, A. M., "Evaluation of a modified adsorbent for the determination of mercury (II) in water samples," *Talanta*, vol. 61, no. 1, pp. 109–116, 2003.
- [86] Sharma, R. K., Agrawal, M., and Marshall, F. M., "Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India : A case study in Varanasi," *Environmental Pollution*, vol. 157, no. 1, pp. 258–261, 2007.
- [87] Lafferty, L. R., and Loeppert, R. H., "Methylmercury formation in soil," *Environmental Science & Technology*, vol. 39, no. 7, pp. 2441–2446, 2005.

- [88] Soares Rocha, P., *Estudo da especiação do mercúrio em solos tropicais*, thèse de doctorat, Universidade Federal de Lavras, 2013.
- [89] Richardson, G. M., Wilson, R., Allard, D., Purtill, C., Douma, S., and Gravière, J., "Mercury exposure and risks from dental amalgam in the US population, post-2000," *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 20, pp. 4257–4268, 2011.
- [90] Bajaj, M., and Winter, J. S., "Selective adsorption of mercury (II) from aqueous solutions by polyaminated cross-linked chitosan resins," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1407–1415, 2014.
- [91] Meira, L., Azevedo, A., and Lacerda, L. D., "Speciation of mercury in the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon : Influence of seasonal changes," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 5, no. 3, pp. 485–490, 2003.
- [92] Magare, R. G., Pawar, S. M., Ranade, V. V., and Ghole, V. S., "Synthesis and application of thiol-functionalized cellulose for the removal of mercury from water," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 20, pp. 10109–10115, 2010.
- [93] Doğan, M., and Alkan, M., "Removal of mercury (II) from aqueous solution using moss (*Drepanocladus revolvens*) biomass : Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 101, no. 3, pp. 313–332, 2003.
- [94] Halsey, G., *Physical adsorption on non-uniform surfaces*, The Journal of Chemical Physics, 16, 931–937, 1948.
- [95] Chakravarty, S., and Sarma, N. S., "Preparation, characterization, and use of a mercapto chelating resin for the removal of mercury (II) from aqueous solution," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 2, pp. 556–564, 2006.
- [96] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., and Sutton, D. J., "Heavy metal toxicity and the environment," *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, vol. 101, pp. 133–164, 2012.
- [97] Tripathi, A., and Ranade, V. V., "Adsorption of mercury (II) from aqueous solution using polyaniline nanocomposites," *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, no. 2–3, pp. 365–373, 2009.
- [98] Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., and Sreekanth, T. V. M., "Heavy metals, occurrence and toxicity for plants : a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 199–216, 2010.
- [99] Adekola, F. A., and Adebisi, N. O., "Groundwater geochemistry and water quality in the Basement Complex area of Igarra, southwestern Nigeria," *Environmental Geology*, vol. 48, no. 8, pp. 1018–102, 2005.
- [100] Kim, S. H., Choi, W. S., and Choi, N. C., "Characterization of mercury in soil from an abandoned mercury mine and estimation of its volatilization in Korea," *Geosciences Journal*, vol. 10, no. 3, pp. 291–299, 2006.

- [101] Adepoju-Bello, A. A., Adejumo, A. L., and Akanni, M. S., "Adsorption of lead, cadmium and mercury ions from aqueous solution by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz)," *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, vol. 13, no. 4, pp. 45–49, 2009.
- [102] Jaroniec, M., Derylo, A., and Marczewski, A. W., "Adsorption isotherms and their interpretation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 114, pp. 393–397, 1983.
- [103] Redlich, O., and Peterson, D. L., "A useful adsorption isotherm," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, pp. 1024–1033, 1959.
- [104] Berkane, N., *Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse*, thèse de doctorat, Université de XYZ, 2019.
- [105] Goupy, J., "Les plans d'expériences," *Rev. Modul.*, no. 34, pp. 74–116, 2066.
- [106] Goupy, J., and Creighton, L., *Introduction aux plans d'expériences*, L'USINE Nouv. DUNOD, pp. 28, 2013.
- [107] Hadji, S., *Contrôle et réglage d'une opération d'usinage par les plans d'expériences (plans factoriels et plans de Taguchi)*, PhD Thesis, 2019, p. 76.
- [108] Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 9th ed., Wiley, 2017.
- [109] Plackett, R. L., Burman, J. P., *The Design of Optimum Multifactorial Experiments*, *Biometrika*, 33(4), 305–325, 1946.
- [110] Sabre, R., *Génie industriel alimentaire*, Tech. dei l'ingénieur, 2007, p. 99.
- [111] Aguedal, H., *Etude des propriétés sorptives d'un matériau naturel. Évaluation de son comportement comme barrière réactive dans un sol*, PhD Thesis, 2018, p. 157.
- [112] Taguchi, G., & Rosenthal, M., *Taguchi's Quality Engineering Handbook*, Wiley, 2009.
- [113] Roy, R., *A Modern Introduction to the Design of Experiments*, Wiley, 2010.
- [114] Moore, D. M., and Reynolds, R. C., *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1997.
- [115] Ghayaza, M., *Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage de déchets*, PhD Thesis, Université d'Orléans, 2012.
- [116] Haddou, M., *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [117] Ameer, N., *Préparation de nanomatériaux à base d'or et de fer : application en réactions d'oxydation allylique d'oléfines*, thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid Tlemcen, 2014.
- [118] Lesage, O., *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté*, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.

- [119] Wolf, S. P., and Dean, R. T., "Journal of Biochemistry," *Journal of Biochemistry*, vol. 234, pp. 399, 1996.
- [120] Liu, J., Li, W. Y., Liu, Y., Zeng, Q., and Hong, S., "Titanium (IV) hydrate based on chitosan template for defluoridation from aqueous solution," *Applied Surface Science*, vol. 293, pp. 46–54, 2014.
- [121] El Haddad, M., *Adsorption des substances organiques colorées en solution aqueuse par des matériaux carbonés*, Thèse de doctorat, Université Hassan II Casablanca, Maroc, 2013.
- [122] Belov, S., and Naumchik, G., "The application of ozone to reduce the coloring intensity of aqueous solutions of dyes used in the textile industry," *E3S Web of Conferences*, vol. 212, p. 01001, EDP Sciences, 2020.
- [123] Adosinda, M., Martins, M., Nelson, L., Silvestre, A. J.D., and Queiroz, M. J., *Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible azo dyes*, *Chemosphere*, 52, 967–973, 2003.
- [124] Smith, J., et al., *Thermodynamic studies on the extraction of organic compounds and their correlation with the extraction efficiency*, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013.
- [125] Fil, B., Delikanli, N., Ozel, H., Gemici, B., *Removal of crystal violet dye with an innovative biosorbent (Equisetum ramosissimum Desf.)*, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2024.
- [126] Nawar, S. S., and Doma, H. S., "Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products," *The Science of the Total Environment*, vol. 79, pp. 71–279, 1989.
- [127] Ouldoumna, A., *Study of the biosorption of certain basic dyes*, Doctoral thesis, Abdelhamid Ibn Badis-Mostaghanem University, Algeria, 2013.
- [128] Forgacs, E., Cserhatia, T., and Oros, G., "Removal of synthetic dyes from waste water : A review," *Environmental International*, vol. 30, pp. 953–971, 2004.
- [129] Bhattacharya, K. G., and Sharma, A., "Kinetic and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta Indica*) leaf powder," *Dyes and Pigments*, vol. 65, no. 1, pp. 51–59, 2005.
- [130] Fernandez, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., and Cukierman, A. L., "Effectiveness of *Cupressus sempervirens* cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 9500–9507, 2010.
- [131] Amourache, M., *Étude des phénomènes d'adsorption et d'élimination des colorants textiles sur des matériaux biosourcés*, Thèse de Doctorat, Université de Guelma, Algérie, 2019.
- [132] Omri, A., and Benzima, M., "Desalination and Water Treatment," vol. 51, p. 2317, 2012.

- [133] Kismir, Y., and Aroguz, A. Z., "Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, pp. 199–206, 2011.
- [134] Lee, S. H., et al., *Effets des paramètres opératoires sur l'adsorption des colorants par des biosorbants.*, Journal of Environmental Management, 2017.
- [135] Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [136] López, C., Valade, A. G., Combourieu, B., Mielgo, I., Bouchon, B., and Lema, J. M., "Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry," *Analytical Biochemistry*, vol. 335, pp. 135–149, 2004.
- [137] Papic, S., Koprivanac, N., and Bozic, A. L. C., "Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant," *Coloration Technology*, vol. 116, pp. 352–358, 2000.
- [138] Martins, A. M., Nelson, M., Silvestre, A. J. D., and Queiroz, M. J., "Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible azo dyes," *Chemosphere*, vol. 52, pp. 967–973, 2003.
- [139] Gonçalves dos Santos, M., *Insights into kinetics and thermodynamics for adsorption of methylene blue using eco-friendly zeolites*, ACS Omega, 2025.
- [140] Calabro, V., Pantano, G., Kang, R., Molinari, R., and Drioli, E., "Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis," *Desalination*, vol. 78, pp. 257–277, 1990.
- [141] Van Der Bruggen, B., Lejon, L., and Vandecasteele, C., "Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp. 3733–3738, 2003.
- [142] Freundlich, H. M. F., *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, UK, 1926.
- [143] Hossain, I., Hossain, A., and Choudhury, I. A., "Dyeing process parameters optimisation and colour strength prediction for viscose/lycra blended knitted fabrics using Taguchi method," *The Journal of the Textile Institute*, pp. 154–164, 2015.
- [144] Heo, J., An, L., Chen, J., Bae, J., & Kim, Y., *Preparation of amine-functionalized lignins for the selective adsorption of Methylene blue and Congo red*, Chemosphere, 2022, 133815.
- [145] Xiao, W., Jiang, X., Liu, X., Zhou, W., Garba, Z., Lawan, I., Wang, L., & Yuan, Z., *Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials*, Journal of Cleaner Production, 2020, 124773.
- [146] Guo, S., Zou, Z., Chen, Y., Long, X., Liu, M., Li, X., Tan, J., & Chen, R., *Synergistic effect of hydrogen bonding and π - π interaction for enhanced adsorption of rhodamine B from water using corn straw biochar*, Environmental Pollution, 2023, 121060.
- [147] Eltabey, R., Abdelwahed, F., Eldefrawy, M., & Elnagar, M., *Fabrication of poly(maleic acid)-grafted cross-linked chitosan/montmorillonite nanospheres for ultra-high ad-*

- sorption of anionic acid yellow-17 and cationic brilliant green dyes in single and binary systems*, Journal of Hazardous Materials, 2022, 439, 129589.
- [148] Oh, D., Heo, J., Xia, Q., Kim, M., & Kim, Y., *Amine-crosslinked lignin for water pollution attributable to organic dye remediation : Versatile adsorbent for selective dye removal and reusability*, Heliyon, 2024, e37497.
- [149] Anselme, C., and Jacobs, E. P., *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, 1996, pp. 401–1087.
- [150] Sefrou Z, *Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique.*, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2020.
- [151] Savari, M., Esfahani, S. H. Z., Edalati, M., and Biria, D., "Optimizing conditions for production of high levels of soluble recombinant human growth hormone using Taguchi method," *Protein Expression and Purification*, vol. 114, pp. 128–135, 2015.
- [152] Asghar, A., Abdul Raman, A. A., and Wan Daud, W. M. A., "A comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for optimizing Fenton process," *The Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014.
- [153] Khellafi, I., *Étude de la sorption du Chrome (VI) par une résine faiblement basique*, Mémoire , Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2014.
- [154] Edebali, S., & Pehlivan, E., *Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution*, Chemical Engineering Journal, 2010, 161, 161–166.
- [155] Bajpai, S., Dey, A., Jha, M., Gupta, S., & Gupta, A., *Removal of hazardous hexavalent chromium from aqueous solution using divinylbenzene copolymer resin*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2012, 9, 683–690. DOI :
- [156] Drissi, R., & Mouats, C., *Nitrite Adsorption from Aqueous Solutions Using Amberlite IRA-67*, Der Pharma Chemica, 2017, 9(8), 46–50.
- [157] Kassar, C.; Graham, C.; Boyer, T. H., *Removal of perfluoroalkyl acids and common drinking water contaminants by weak-base anion exchange resins : Impacts of solution pH and resin properties*, Water Research X, 17, 100159, 2022.
- [158] Venkataraghavan, R., Thiruchelvi, R., & Sharmila, D., *Statistical optimization of textile dye effluent adsorption by Gracilaria edulis using Plackett-Burman design and response surface methodology*, Heliyon, 2020, 6, e05219.
- [159] Rápó, E., & Tonk, S., *Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies : A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021)*, Molecules, 2021, 26, 5419.
- [160] Ayed, A., Hadrich, B., Sciara, G., Lomascolo, A., Bertrand, E., Faulds, C., Zouari-Mechichi, H., Record, E., & Mechichi, T., *Optimization of the Decolorization of Reactive Black 5 by a Laccase-like Active Cell-Free Supernatant from Coriolopsis gallica*, Microorganisms, 2022, 10, 1137.

- [161] Mousavi, S., Mahmoudi, A., Amiri, S., Darvishi, P., & Noori, E., *Methylene blue removal using grape leaves waste : optimization and modeling*, Applied Water Science, 2022, 12, 1–11.
- [162] Singh, V. P., *Entropy Theory in Hydraulic Engineering : An Introduction*, American Society of Civil Engineers, Reston, VA, 2014.
- [163] Rao, M. M., Kumar Reddy, D. H. K., Venkateswarlu, P., and Sessaiah, K., "Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 634–643, 2009.
- [164] Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., and Serarols, J., "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste," *Separation and Purification Technology*, vol. 50, pp. 132–140, 2006.
- [165] Tamez Uddin, M., Rukanuzzaman, M., Maksudur Rahman Khan, M., and Akhtarul Islam, M., "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder : A fixed-bed column study," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 3443–3450, 2009.
- [166] Yuh-Shan, H., "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions," *Scientometrics*, vol. 59, pp. 171–177, 2004.
- [167] Ho, Y. S., and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [168] Pawar, R. R., Lalhmunsiam, Bajaj, H. C., and Lee, S.-M., "Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions : Batch and column studies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, pp. 213–223, 2016.
- [169] Azizi, D., Gharabaghi, M., and Saeedi, N., "Optimization of the coal flotation procedure using the Plackett–Burman design methodology and kinetic analysis," *Fuel Processing Technology*, vol. 128, pp. 111–118, 2014.
- [170] Mohammadzadeh, A., Ramezani, M., and Ghaedi, A. M., "Synthesis and characterization of Fe₂O₃–ZnO–ZnFe₂O₄/carbon nanocomposite and its application to removal of bromophenol blue dye using ultrasonic assisted method : Optimization by response surface methodology and genetic algorithm," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 275–284, 2016.
- [171] Jensen, W. A., *Response Surface Methodology : Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 4th ed., pp. 186–188, 2017.
- [172] Şahan, T., and Öztürk, D., "Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples : Application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, pp. 819–831, 2014.

- [173] Öztürk, D., and Şahan, T., "Design and optimization of Cu(II) adsorption conditions from aqueous solutions by low-cost adsorbent pumice with response surface methodology," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 24, no. 4, pp. 1749–1756, 2015.
- [174] Tunalı Akar, S., Görgülü, A., Anılan, B., Kaynak, Z., and Akar, T., "Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpos albus* : Batch and dynamic flow studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 126–133, 2009.
- [175] Şahan, T., Ceylan, H., Şahiner, N., and Aktaş, N., "Optimization of removal conditions of copper ions from aqueous solutions by *Trametes versicolor*," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 4520–4526, 2010.
- [176] Badiea, A. M., and Mohana, K. N., "Effect of fluid velocity and temperature on the corrosion mechanism of low carbon steel in industrial water in the absence and presence of 2-hydrazino benzothiazole," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, pp. 1292–1299, 2008.
- [177] Bishop, C., *Neural Networks for Pattern Recognition*, 1st ed., Oxford University Press, USA, 1995.
- [178] El-Shafie, A., Noureldin, A. E., Taha, M. R., and Basri, H., "Neural network model for Nile River inflow forecasting based on correlation analysis of historical inflow data," *Journal of Applied Sciences*, vol. 8, pp. 4487–4499, 2008.
- [179] Prakasham, R. S., Sathish, T., and Brahmaiah, P., "Hydrogen production by *Enterobacter cloacae* DT-1 : Statistical optimization of production conditions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 4332–4340, 2011.
- [180] Gibson, G. J., and Cowan, C. F. N., "Nonlinear auto-regressive moving average models using neural networks," *Proceedings of The IEEE*, vol. 78, no. 10, pp. 1590–1601, 1990.
- [181] Tsoukalas, L. H., and Uhrig, R. E., *Fuzzy and Neural Approaches in Engineering*, 1st ed., Wiley, New York, USA, 1997.
- [182] Yuan, X., Li, J., Luo, L., Zhong, Z., & Xie, X., *Advances in Sorptive Removal of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Aqueous Solutions Using Polymeric Materials*, *Polymers*, 2023, 15, 388.
- [183] Judith, C., R., E., & O., J., *Synthesis and adsorption performance of a novel pyridinium-functionalized hypercrosslinked resin for the removal of chromium(VI) ions*, *RSC Advances*, 2025, 15, 14400–14409.
- [184] Kuppusamy, S., Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Lee, Y., & Naidu, R., *Potential of Melaleuca diosmifolia leaf as a low-cost adsorbent for hexavalent chromium removal from contaminated water bodies*, *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 100, 173–182.
- [185] Sinha, R., Kumar, R., Sharma, P., Kant, N., Shang, J., & Aminabhavi, T., *Removal of hexavalent chromium via biochar-based adsorbents : State-of-the-art, challenges, and future perspectives*, *Journal of Environmental Management*, 2022, 317, 115356.

- [186] Gode, F., & Pehlivan, E., *Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins*, Journal of Hazardous Materials, 2005, 119(1–3), 175–182.
- [187] Meshram, P., Ghosh, A., Ramamurthy, Y., Pandey, B., A., A., & Torem, M., *Removal of Hexavalent Chromium from Mine Effluents by Ion Exchange Resins – Comparative Study of Amberlite IRA 400 and IRA 900*, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2018, 59, 533–542.
- [188] Shijun, H., *Removal of chromate(VI) from drinking water by weak base anion exchange resins*, Journal of Tsinghua University, 2002.
- [189] Narayanasamy, S., Sundaram, V., Sundaram, T., & Vo, D., *Biosorptive ascendancy of plant-based biosorbents in removing hexavalent chromium from aqueous solutions – Insights into isotherm and kinetic studies*, Environmental Research, 2022, 112902.
- [190] Jiang, X., Long, W., Peng, L., Xu, T., He, F., Tang, Y., & Zhang, W., *Reductive immobilization of Cr(VI) in contaminated water by tannic acid*, Chemosphere, 2022, 134081. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2022.134081.
- [191] Singh, V. P., *Entropy Theory in Hydraulic Engineering : An Introduction*, American Society of Civil Engineers, Reston, VA, 2014.
- [192] Rao, M. M., Kumar Reddy, D. H. K., Venkateswarlu, P., and Sessaiah, K., "Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 634–643, 2009.
- [193] Babel, S., and Kurniawan, T. A., "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water : a review", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 97, no. 1-3, pp. 219-243, 2003.
- [194] Aranda-García, E., Cristiani-Urbina, E., Morales-Barrera, L., *Effect of ionic strength and coexisting ions on the biosorption of heavy metals*, Processes, 8(10), 1229, 2020.
- [195] Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., and Serarols, J., "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste," *Separation and Purification Technology*, vol. 50, pp. 132–140, 2006.
- [196] Tamez Uddin, M., Rukanuzzaman, M., Maksudur Rahman Khan, M., and Akhtarul Islam, M., "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder : A fixed-bed column study," *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 3443–3450, 2009.
- [197] Yuh-Shan, H., "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions," *Scientometrics*, vol. 59, pp. 171–177, 2004.
- [198] Ho, Y. S., and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [199] Pawar, R. R., Lalmunsiama, Bajaj, H. C., and Lee, S.-M., "Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions : Batch and

- column studies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, pp. 213–223, 2016.
- [200] Azizi, D., Gharabaghi, M., and Saeedi, N., "Optimization of the coal flotation procedure using the Plackett–Burman design methodology and kinetic analysis," *Fuel Processing Technology*, vol. 128, pp. 111–118, 2014.
- [201] Mohammadzadeh, A., Ramezani, M., and Ghaedi, A. M., "Synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ /carbon nanocomposite and its application to removal of bromophenol blue dye using ultrasonic assisted method : Optimization by response surface methodology and genetic algorithm," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 275–284, 2016.
- [202] Jensen, W. A., *Response Surface Methodology : Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 4th ed., pp. 186–188, 2017.
- [203] Şahan, T., and Öztürk, D., "Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples : Application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, pp. 819–831, 2014.
- [204] Öztürk, D., and Şahan, T., "Design and optimization of Cu(II) adsorption conditions from aqueous solutions by low-cost adsorbent pumice with response surface methodology," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 24, no. 4, pp. 1749–1756, 2015.
- [205] Tunalı Akar, S., Görgülü, A., Anılan, B., Kaynak, Z., and Akar, T., "Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpos albus* : Batch and dynamic flow studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 126–133, 2009.
- [206] Şahan, T., Ceylan, H., Şahiner, N., and Aktaş, N., "Optimization of removal conditions of copper ions from aqueous solutions by *Trametes versicolor*," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 4520–4526, 2010.
- [207] Badiea, A. M., and Mohana, K. N., "Effect of fluid velocity and temperature on the corrosion mechanism of low carbon steel in industrial water in the absence and presence of 2-hydrazino benzothiazole," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, pp. 1292–1299, 2008.
- [208] Bishop, C., *Neural Networks for Pattern Recognition*, 1st ed., Oxford University Press, USA, 1995.
- [209] El-Shafie, A., Noureldin, A. E., Taha, M. R., and Basri, H., "Neural network model for Nile River inflow forecasting based on correlation analysis of historical inflow data," *Journal of Applied Sciences*, vol. 8, pp. 4487–4499, 2008.
- [210] Prakasham, R. S., Sathish, T., and Brahmaiah, P., "Hydrogen production by *Enterobacter cloacae* DT-1 : Statistical optimization of production conditions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 4332–4340, 2011.

- [211] Gibson, G. J., and Cowan, C. F. N., "Nonlinear auto-regressive moving average models using neural networks," *Proceedings of The IEEE*, vol. 78, no. 10, pp. 1590–1601, 1990.
- [212] Tsoukalas, L. H., and Uhrig, R. E., *Fuzzy and Neural Approaches in Engineering*, 1st ed., Wiley, New York, USA, 1997.
- [213] Baltrusch, K., Torres, M., & Domínguez, H., *Optimizing ultrasound-assisted extraction with custom design and response surface methodology: A case study using Ulva spp.*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2025, 120, 107443.
- [214] Zakaria, F., Tan, J., Faudzi, S., Rahman, M., & Ashari, S., *Ultrasound-assisted extraction conditions optimisation using response surface methodology from Mitragyna speciosa (Korth.) Havil leaves*, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 81, 105851.
- [215] Weremfo, A., Abassah-Oppong, S., Adulley, F., Dabie, K., & Seidu-Larry, S., *Response surface methodology as a tool for optimization of the extraction of bioactive compounds from plant sources*, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022.
- [216] Hihat, S., Touati, N., Sellal, A., & Madani, K., *Response Surface Methodology: An Optimal Design for Maximising the Efficiency of Microwave-Assisted Extraction of Total Phenolic Compounds from Coriandrum sativum Leaves*, *Processes*, 2024, 12(5), 1031.

Résumé

Le thème de cette thèse porte sur l'adsorption des colorants (*bleu de bémacide, lanasyn noir et vert brillant*) et des métaux (mercure et chrome) par un biosorbant (cyprès) et une résine (*amberlite IRA67*). L'étude se concentre sur l'utilisation de ces matériaux pour éliminer les colorants et les métaux présents dans les eaux usées. Le biosorbant et la résine sont des substances naturelles ou synthétiques capables de retenir les polluants par adsorption, un processus par lequel les molécules polluantes se fixent à la surface du matériau.

Notre étude a montré que l'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres tels que le temps de contact, le pH, la température, la force ionique, la masse d'adsorbant et la vitesse d'agitation.

Cette thèse explore les mécanismes d'adsorption des colorants et des métaux par le biosorbant et la résine, en mettant en lumière les interactions moléculaires impliquées dans ce processus. Les expériences menées visent à déterminer l'efficacité de ces matériaux pour éliminer les polluants ciblés et à optimiser les conditions de traitement. Dans ce contexte, nous avons testé plusieurs modèles cinétiques et isothermes d'adsorption (*Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Morris-Weber et Dubinin-Radushkevich*). Par ailleurs, plusieurs techniques de caractérisation de surface ont été utilisées, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la fluorescence X (XRF).

Dans cette étude, nous avons également établi des plans d'expériences à l'aide des méthodes *Taguchi* et *Plackett-Burman Design* pour évaluer l'effet de la température, du pH de la solution, de la concentration initiale et du temps de contact, avec différents niveaux de contrôle sur l'efficacité d'adsorption d'un colorant et d'un métal sur un biosorbant.

Les résultats obtenus mettent en évidence le potentiel du cyprès et de la résine comme solutions durables et efficaces pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants et des métaux. Les conclusions de cette thèse fournissent des recommandations pratiques pour l'application de ces matériaux dans le traitement des eaux usées industrielles et domestiques.

Mots clés : Adsorption, colorants textiles, métaux lourds, cyprès, *amberlite IRA67*, *Taguchi*, *Plackett-Burman*.

Abstract

The theme of this thesis is the adsorption of dyes (*bemacid blue*, *black lanasyn*, and *brilliant green*) and metals (mercury and chromium) by a biosorbent (cypress) and a resin (*amberlite IRA67*). The study focuses on the use of these materials to remove dyes and metals from sewage. Biosorbent and resin are natural or synthetic substances capable of retaining pollutants by adsorption, a process in which polluting molecules attach to the surface of the material.

Our study showed that adsorption is strongly influenced by several parameters such as contact time, pH, temperature, ionic strength, adsorbent mass, and agitation speed.

This thesis explores the mechanisms of adsorption of dyes and metals by the biosorbent and resin, highlighting the molecular interactions involved in this process. The experiments aim to determine the effectiveness of these materials in eliminating targeted pollutants and optimizing treatment conditions. In this context, we have also tested several kinetic and isothermic adsorption models (*Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin*, *Elovich*, *Morris-Weber*, and *Dubinin-Radushkevich*). In addition, several surface characterization techniques were used, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray fluorescence (XRF).

In this study, we aimed to establish experimental designs using the *Taguchi* method and the *Plackett-Burman Design* method to evaluate the effect of temperature, solution pH, initial concentration, and contact time, with different control levels, on the adsorption efficiency of a dye and a metal on a biosorbent.

The results of the thesis highlight the potential of cypress and resin as sustainable and effective solutions for the depollution of water contaminated with dyes and metals. The conclusions of this thesis provide practical recommendations for the application of these materials in the treatment of industrial and domestic wastewater.

Keywords : Adsorption, textile dyes, heavy metals, cypress, *amberlite IRA67*, Taguchi, Plackett-Burman.

ملخص

يتعلق موضوع الأطروحة بامتصاص الأصباغ (أزرق بيماسيد، أسود لاناسين، أخضر لامع) والمعادن (الزئبق والكروم) بواسطة مادة ماصة حيوية (السرو) وراتنج (أمبرلايت IRA67). وتركز الدراسة على استخدام هذه المواد لإزالة الأصباغ والمعادن من مياه الصرف الصحي. الماص الحيوي والراتنج عبارة عن مواد طبيعية أو اصطناعية قادرة على الاحتفاظ بالملوثات عن طريق الامتزاز، وهي عملية تلتصق بها الجزيئات الملوثة بسطح المادة. أظهرت دراستنا أن الامتزاز يتأثر بشكل كبير بعدد معين من العوامل مثل زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة، القوة الأيونية، كتلة المادة المازة وسرعة التحريك.

تستكشف الأطروحة آليات امتصاص الأصباغ والمعادن بواسطة المادة الماصة الحيوية والراتنج، مع تسليط الضوء على التفاعلات الجزيئية المشاركة في هذه العملية. تهدف التجارب التي تم إجراؤها إلى تحديد مدى فعالية هذه المواد في القضاء على الملوثات المستهدفة وتحسين ظروف المعالجة. وفي هذا السياق، قمنا أيضاً باختبار العديد من نماذج الأيسوثرم الحركية والامتزازية (Langmuir, freundlich, Temkin, Elovich, Morris Weber, Dubinin-Radushkevich). علاوة على ذلك، استخدمنا العديد من تقنيات تحديد خصائص الأسطح مثل XRD و SEM و FTIR و XRF.

في هذه الدراسة، كان الهدف هو وضع خطط تجريبية باستخدام طريقة تاجوتشي وطريقة تصميم بلاكيت-بيرمان لتقييم تأثير درجة الحرارة، ودرجة حموضة المحلول، والتركيز الابتدائي، ووقت التلامس، مع مستويات تحكم مختلفة على كفاءة امتصاص الصبغة والمعادن على مادة حيوية ماصة.

تسلط نتائج الأطروحة الضوء على إمكانات السرو والراتنج كحلول مستدامة وفعالة لإزالة تلوث المياه الملوثة بالأصباغ والمعادن. وتقدم نتائج الأطروحة توصيات عملية لتطبيق هذه المواد في معالجة مياه الصرف الصحي الصناعية والمنزلية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، صبغات النسيج، المعادن الثقيلة، السرو، الأمبرلايت IRA67، تاجوتشي، بلاكيت-بيرمان

ANNEXE

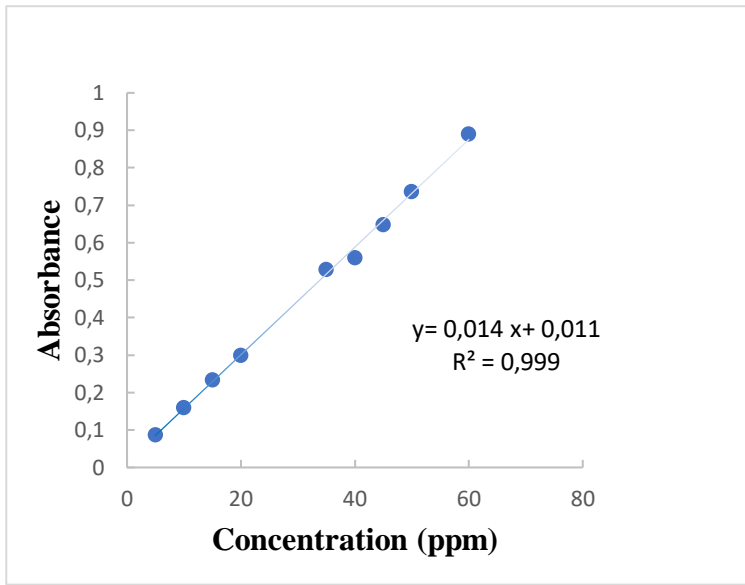


Figure. Courbe d'étalonnage de Bleu de Bemacide

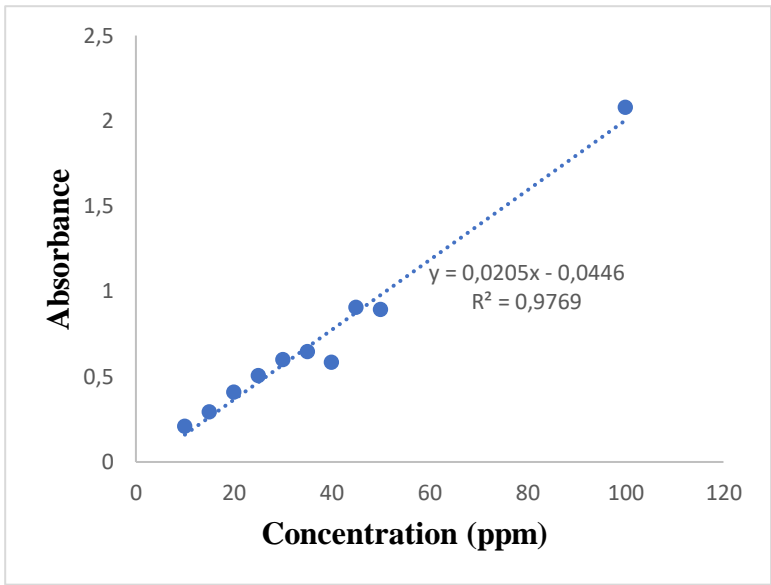


Figure. Courbe d'étalonnage de Lanasin Noir

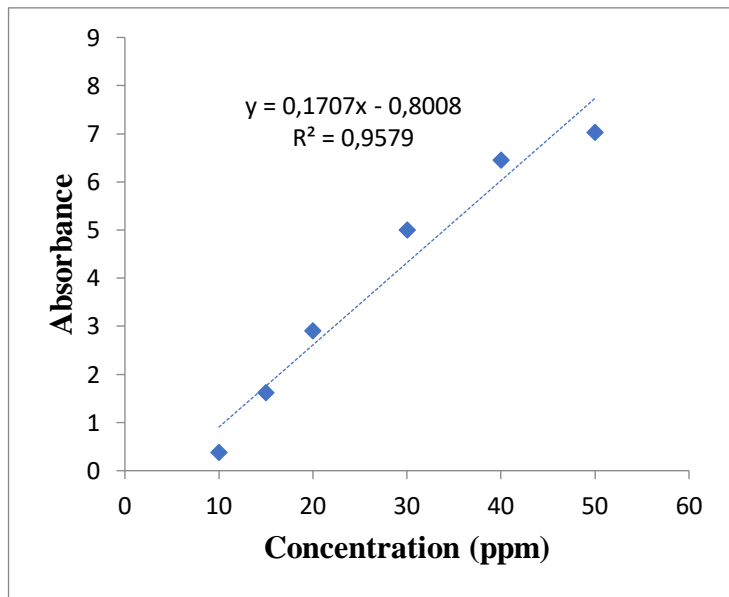


Figure. Courbe d'étalonnage de Vert Brillant

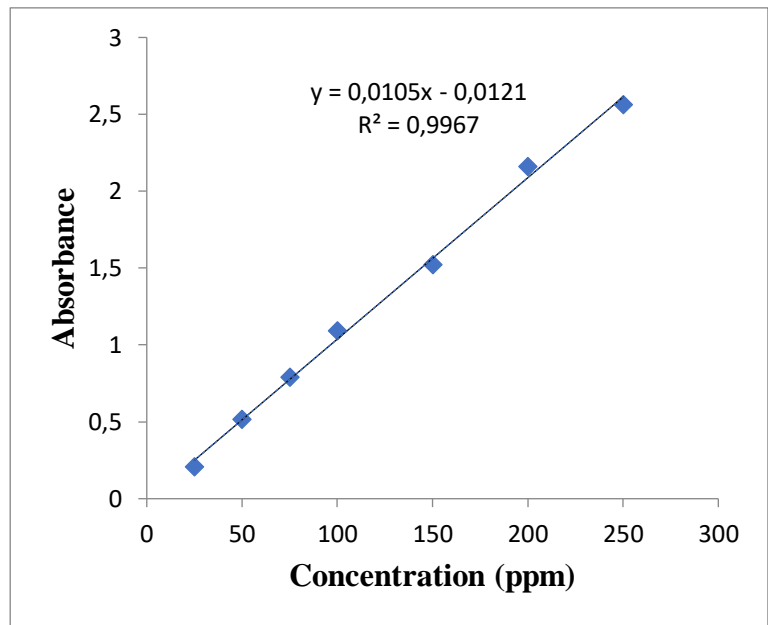


Figure. Courbe d'étalonnage de mercure (II)

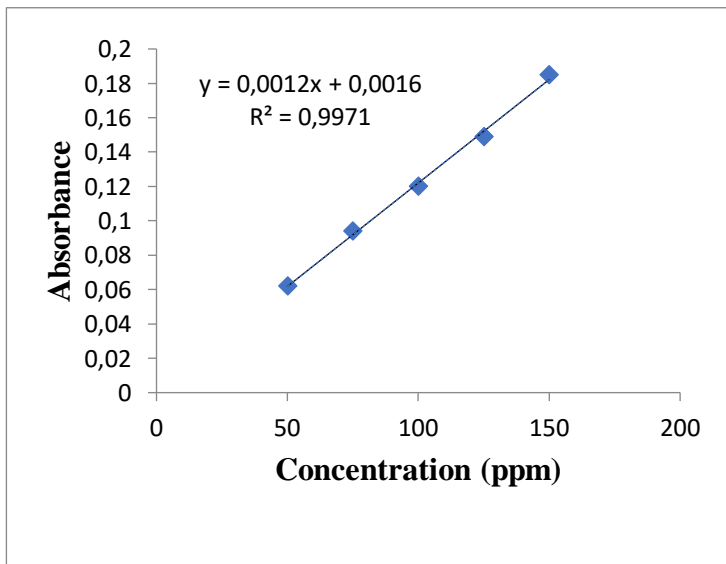


Figure. Courbe d'étalonnage de chrome (VI)