

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba

Faculté des sciences

Département de Chimie



جامعة باجي مختار –
عناينة
كلية العلوم
قسم الكيمياء

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat Troisième Cycle

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

Diaf Rayane

Thème :

Développement et optimisation de nouveaux procédés d'élimination des polluants organiques et inorganiques des milieux aqueux

Thèse soutenue le 24/10/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	BOUKACHABIA Mourad	MCA.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	Bendjeffal Hacene	Prof.	E.N.S.E.T de Skikda	Rapporteur
03	Hattab Zhou	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Co-rapporteur
04	Abdelaziz Bouhadiba	Prof.	Université de Skikda	Examineur
05	Bensid Nadia	MCA.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
06	Berredjem Yamina	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Membre invité

" تطوير وتحسين طرق جديدة لإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية من الأوساط المائية"

الملخص:

يركز هذا البحث على المهمة الحاسمة للقضاء على الملوثات الدقيقة العضوية وغير العضوية السامة من البيئات المائية. على وجه التحديد، تبحث الدراسة في إزالة الميثيل البنفسجي ب 10 (MV10B) والكروم سداسي التكافؤ عن طريق عمليات الامتزاز التي تطبق نهجًا غير متجانس يتضمن مركب اللوفا $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$ ومسحوق لحاء الرمان، تم تحضير $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$ بواسطة الطريقة الحرارية المائية، وتم توصيف ومعاينة كل من $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$ وقشر الرمان بشكل مفصل باستخدام تقنيات تحليلية متنوعة مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR، انكسار الأشعة السينية DRX، برونر-إيميت-تيلر BET والمجهر الإلكتروني الماسح MEB. تم تحسين المعلمات التي تحكم في عملية إزالة الميثيل البنفسجي ب 10 والكروم السداسي التكافؤ باستخدام منهجيات التصميم المضروب الجزئي وتصميم بوكس-بهنكن. وكانت تقنيات التحسين هذه تهدف إلى ترشيد العمليات التجريبية وتقليل الوقت وعدد الاختبارات المطلوبة.

أظهرت النتائج معدلات إزالة فعالة للغاية للملوثين الاثنين، حيث تمت امتصاص الميثيل البنفسجي ب 10 بواسطة $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$ وإزالة الكروم السداسي التكافؤ بواسطة قشر الرمان المطحون، حيث بلغت كفاءة الإزالة لكل منهما ما يصل إلى 93,56% و 94,79% على التوالي. بالإضافة إلى ذلك، فحصت الدراسة تأثير المركبات العضوية وغير العضوية الموجودة في العينات الحقيقية، بما في ذلك مياه البحر، على إزالة كل من الصيغة الموجبة والمعدن الثقيل. أظهرت المواد الماصة الحيوية المستخدمة في كلتا الحالتين قدرات إزالة كبيرة، حتى بعد عدة دورات من إعادة استخدام المادة.

كشفت دراسات النمذجة أن الحركيات اتبعت نموذج الترتيب الثاني الزائف مع وجود ارتباط قوي، مما يشير إلى تفاعل تلقائي وطارد للحرارة بين الملوثات وسطح المواد الحيوية.

بشكل عام، يقدم هذا البحث معلومات قيمة عن عملية الإزالة الفعالة للملوثات الدقيقة السامة من البيئات المائية، مما يوفر حلولاً واعدة للمعالجة البيئية.

كلمات مفتاحية: الامتزاز، الميثيل البنفسجي ب 10، الكروم سداسي التكافؤ، التحسين، التصميم التجريبي، النمذجة، كفاءة الإزالة.

« Développement et optimisation de nouveaux procédés d'élimination des polluants organiques et inorganiques des milieux aqueux. »

Résumé :

Cette recherche doctorale se concentre sur la tâche cruciale d'éliminer les micropolluants organiques et inorganiques toxiques des environnements aquatiques. Plus précisément, l'étude examine l'élimination du violet de méthyle B10 (MV10B) et du chrome hexavalent par des processus d'adsorption mettant en œuvre une approche hétérogène impliquant un composite de luffa α -FeOOH@Luffa et de l'écorce de grenade en poudre. Le α -FeOOH@Luffa a été synthétisé par la méthode hydrothermale, et à la fois le α -FeOOH@Luffa et l'écorce de grenade ont été caractérisés en profondeur à l'aide de diverses techniques analytiques, notamment FTIR, DRX, BET et MEB.

L'optimisation des paramètres régissant le processus d'élimination du MV10B et du chrome hexavalent a été réalisée à l'aide de la conception factorielle fractionnaire et des méthodologies de conception Box-Behnken. Ces techniques d'optimisation visaient à rationaliser les processus expérimentaux, réduisant à la fois le temps et le nombre d'essais nécessaires. Les résultats ont démontré des taux d'élimination très efficaces pour les deux polluants, avec une adsorption du MV10B par le α -FeOOH@Luffa et une élimination du chrome hexavalent par l'écorce de grenade en poudre atteignant des efficacités d'élimination allant jusqu'à 93,56 % et 94,79 %, respectivement.

De plus, l'étude a examiné l'influence des composés organiques et inorganiques présents dans des échantillons réels, y compris l'eau de mer, sur l'élimination à la fois du colorant cationique et du métal lourd. Les biosorbants utilisés dans les deux cas ont présenté des capacités d'élimination significatives, même après plusieurs cycles de réutilisation du matériau.

Les études de modélisation ont révélé que la cinétique suivait le modèle de pseudo-deuxième ordre avec une forte corrélation, indiquant une interaction spontanée et exothermique entre les polluants et la surface des biomatériaux.

Dans l'ensemble, cette recherche apporte des informations précieuses sur l'élimination efficace des micropolluants toxiques des environnements aquatiques, offrant des solutions prometteuses pour la remédiation environnementale.

Mots clés : Adsorption, Violet de méthyle 10B, chrome hexavalent, Optimisation, conception expérimentale, Modélisation, Efficacité d'élimination.

« Development and Optimization of New Processes for the Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Aqueous Media. »

Abstract:

This doctoral research focuses on the crucial task of eliminating toxic organic and inorganic micropollutants from aquatic environments. Specifically, the study investigates the removal of methyl violet B10 (MV10B) and hexavalent chromium through adsorption processes employing a heterogeneous approach involving Luffa composite α -FeOOH@Luffa and powdered pomegranate peel. The α -FeOOH@Luffa was synthesized via the hydrothermal method, and both the α -FeOOH@Luffa and powdered pomegranate peel were thoroughly characterized using various analytical techniques, including FTIR, XRD, BET, and SEM. Optimization of parameters governing the elimination process for MV10B and hexavalent chromium was carried out using fractional factorial design and Box-Behnken design methodologies. These optimization techniques aimed to streamline experimentation processes, reducing both time and the number of required trials. The results demonstrated highly efficient removal rates for both pollutants, with the adsorption of MV10B by the Luffa composite and the removal of hexavalent chromium by powdered pomegranate peel achieving elimination efficiencies of up to 93.56 % and 94.79%, respectively.

Furthermore, the study investigated the influence of organic and inorganic compounds present in real samples, including seawater, on the elimination of both cationic dye and heavy metal. The biosorbents utilized in both cases exhibited significant elimination capacities, even after several cycles of material reuse.

Modelling studies revealed that the kinetics followed the pseudo-second-order model with a strong correlation, indicating a spontaneous and exothermic interaction between the pollutants and the surface of the biomaterials.

Overall, this research contributes valuable insights into the efficient removal of toxic micropollutants from aquatic environments, offering promising solutions for environmental remediation.

Keywords: Adsorption, Methyl violet 10B, hexavalent chromium, Optimization, experimental design, Modeling, Removal efficiency.

Dédicaces

En souvenir perpétuel de feu mon père, Salah, dont la générosité et le soutien ne cessent de m'inspirer. Sa perspicacité et son soutien indéfectible ont guidé chaque étape de mon parcours de connaissance.

À ma mère la plus aimée, Nadia, dont la loyauté et l'affection inébranlables ont été la pierre angulaire de ma réussite. Dans mes heures les plus sombres, sa compassion et sa force ont été ma lumière.

À ma sœur bien-aimée Rym, qui m'a accompagné dans ce voyage à chaque instant et a participé à mes plaisirs comme à mes peines. Sa présence m'a donné la volonté de continuer et d'avoir confiance en moi, même face à des obstacles qui semblent insurmontables.

A ma compagne dévouée, Minette, dont les ronronnements réconfortants ont agrémenté mes journées de recherche.

Merci à tous mes proches, où qu'ils soient, de m'avoir aidé à atteindre mes objectifs. Un authentique merci à vous tous. Pourvu, par ailleurs, que mes propos n'omettent rien d'important, cette thèse est le résultat de notre travail commun et un modeste ajout à la connaissance.

Remerciement

*La présente investigation a été réalisée au sein du laboratoire universitaire spécialisé dans le traitement des eaux et la valorisation des déchets industriels, situé au département de chimie de l'université de Badji Mokhtar-Annaba. Elle a bénéficié de la supervision du **Pr.Hacene Bendjeffal**, enseignant à l'école nationale supérieure d'enseignement technologique de SKIKDA. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements pour son soutien constant et pour l'excellent encadrement qu'il m'a offert.*

*Un grand merci envers **Pr.Yacine Bouhedja**, pour son investissement dans ce projet, sa confiance, ses conseils précieux, et son accueil bienveillant, que je tiens à souligner.*

*Je tiens à manifester toute ma reconnaissance envers **Pr.Yamina Berredjem** de l'établissement Badji Mokhtar-Annaba pour sa précieuse contribution à la réalisation de ce travail.*

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance particulière au **Pr.Zhour Hattab**, pour sa contribution précieuse à cette recherche et pour l'orientation utile.*

*Je suis profondément reconnaissant envers **Dr.Mourad BOUKACHABIA**, de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté de présider mon comité de thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance aux membres du jury, **Dr.Nadia Bensid** et **Pr.Abdelaziz Bouhadiba**, pour leur disponibilité et leur bienveillance dans l'évaluation de ce travail.*

Je souhaite témoigner mon appréciation envers l'ensemble de l'équipe du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (L.T.E.V.D.I), ainsi que tous ceux qui ont collaboré, directement ou indirectement, à cette thèse.

Liste de symboles

Symboles	Significations
C₀	Concentration primaire (mg L ⁻¹)
Q_e	Capacité d'adsorption à saturation (mg g ⁻¹)
C_f	Concentration restante (mg L ⁻¹)
Q_m	Capacité d'adsorption ultime (mg g ⁻¹)
C_t	Concentration instantanée (mg L ⁻¹)
Q_t	Quantité d'adsorbant capturée à un moment précis (mg g ⁻¹)
R (%)	Rendement (%)
R_{Exp}	Taux d'adsorption expérimentale
R_{Pred}	Taux prédite
V	Volume de la solution (L)
T	Température (°C)
R²	Facteur de corrélation
ΔH⁰	Changement d'enthalpie (Kj mol ⁻¹)
P	Quantité de points centraux utilisée pour évaluer les termes quadratiques
ΔG⁰	Energie libre de Gibbs (Kj mol ⁻¹)
R²_{adi}	Indice de corrélation ajusté
ΔS⁰	Changement d'entropies standard (Kj mol ⁻¹)
E_a	Energie d'activation apparente (Kj mol ⁻¹)
h⁺	Trou positif
K_{HE}	Constante d'adsorption de Henry (M atm ⁻¹)
kf	Constante de vitesse pour une réaction chimique
K_L	Constante d'adsorption (L mg ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
K_{Te}	Constante d'équilibre de liaison (L ⁿ mol ^{-1m})
K_C	Constante d'équilibre de sorption
k₁	Constante de vitesse de l'équation PFO. (s ⁻¹)

k_{IP}	Constante de diffusion intraparticulaire (m ² s ⁻¹)
k₂	Constante de vitesse PSO. (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
α	Taux d'adsorption initial d'Elovich (mg g ⁻¹ min)
x_i	Niveau assigné au facteur i par l'expérimentateur pour effectuer un essai
β	Constante de désorption (g mg ⁻¹)
y	Vecteur des réponses
X	Matrice de calcul
λ	Longueur d'onde (nm)
λ_{max}	Longueur d'onde maximal (nm)
Eh	potentiel d'oxydoréduction

Liste d'abréviations

Abréviations	Significations
UV-VIS	Ultra-violet-visible
DCO	Demande chimique en oxygène (mg L ⁻¹)
MES	Matière en suspension
DBO	Demande biologique en oxygène (mg L ⁻¹)
MV10B	Méthyl violet 10B
Cr(VI)	Chrome hexavalent
Cr(III)	Chrome trivalent
MEB	Microscopie électronique à balayage
OFAT	Un facteur à la fois
RNA	Les réseaux neuronaux artificiels
DRX	Diffraction des rayons x
DOE	Conception des expériences
BBD	Box-behnken design
FrFD	Plan factoriel fractionnaire
FTIR	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
PH_{PZC}	Point de charge zéro
BET	Brunauer-emmet-teller

RN	Les réseaux neuronaux
ANOVA	Analyse de la variance
EDX	Rayons x à dispersion d'énergie

Liste des tableaux

N°	Titre de tableau	Page
I.1	Source végétales de certains colorants naturels	10
I.2	Pigments minéraux naturels et leurs sources	10
I.3	Colorant d'origine animale et insecte	11
I.4	Comportements environnementaux des différents états d'oxydations du Cr	17
I.5	Caractéristiques physicochimique des principaux composés du chrome(VI)	18
I.6	Méthodologie de la spécification du chrome	21
I.7	Sources industrielles de contamination environnementale par le chrome	23
I.8	Toxicité du chrome hexavalent chez l'homme et l'animal	24
I.9	Limites des paramètres de décharge algériens	24
II.1	Certaines méthodes d'élimination de polluants avec leurs avantages et inconvénients	38
II.2	Comparaison entre physisorption et chimisorption.	45
II.3.	Équations linéaires et non linéaires de différents modèles cinétiques	48
II.4	Formes linéaires, et non linéaires de différents modèles d'isothermes	51

IV.1	Les variables indépendantes du plan d'expérience FrFD comportent différents niveaux de codification.	87
IV.2	35 Matrice de conception FrFD de rendement d'élimination et variables opérationnelles pour l'adsorption du Violet de méthyle 10B par le composite α -FeOOH@Luffa	87
IV.3	Rapport ANOVA pour l'élimination du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa	89
IV.4	Conditions optimales pour l'élimination du MV10B à l'aide d'un composite α -FeOOH@Luffa	95
IV.5	Principales caractéristiques des différents modèles cinétiques pour l'élimination du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa	98
IV.6	Résultats thermodynamiques de l'élimination par adsorption du Violet de méthyle 10B sur le composite α -FeOOH@Luffa.	99
V.1	Matrice expérimentale de vingt-sept essais avec les valeurs codées et non codées des variables opérationnelles étudiées, et les valeurs expérimentales et prédites de l'efficacité d'élimination ($\eta\%$) gérées avec un plan de Box-Behnken (pH [1-7], m de l'écorce de grenade [20-200 mg], $C_{Cr(VI)}$ de départ [10-100 mg L ⁻¹] et température du milieu [20-50°C]).	113
V.2	L'ANOVA fournit les données relatives à l'élimination du Cr(VI) à l'aide des écorces de grenade sous l'effet des conditions de fonctionnement (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{Cr(VI)}$ à partir de [10-100 mg L ⁻¹] et température du milieu [20-50 °C]).	114
V.3	Principaux paramètres de différents modèles cinétiques pour l'élimination du Cr(VI) de l'eau avec de l'écorce de grenade dans des conditions optimales (m_{ads} = 152,08 mg, pH 1, $C_{Cr(VI)}$ = 100 mg L ⁻¹ , T = 50 °C).	123
V.4	Paramètres thermodynamiques pour la sorption du Cr(VI) sur les écorces de grenade dans des conditions optimales (m_{ads} = 152,08 mg, pH 1, $C_{Cr(VI)}$ = 100 mg L ⁻¹)	124

Liste des figures

N°	Titres des figures	Page
I.1	Classification des colorants naturels.	9
I.2	Classification chimique des colorants synthétiques.	12
I.3	Structure moléculaire du cristal violet.	14
I.4	Diagramme de l'énergie libre de l'état d'oxydation du chrome	17
I.5	Diagramme de phase Eh-pH du chrome.	20
I.6	Les procédures utilisées pour déterminer le Cr(VI) et/ou le Cr (III)	22
II.1	Classification des nombreuses méthodes d'élimination des polluants	37
II.2	Le développement de photocatalyseur pour éliminer les contaminants de l'eau.	40
II.3	L'évolution entre 1920 à 2020, du nombre de publications sur la photocatalyse et l'élimination photocatalytique des contaminants dans l'eau.	40
II.4	Les processus d'oxydoréduction induits par les photocatalyseurs.	41
II.5	Diagramme des variable clés affectant l'efficacité de la photocatalyse	42
II.6	Adsorbants sélectionnés à faible coût	44
II.7	Représentation de la physisorption et de la chimisorption.	45
II.8	Différentes étapes du transfert d'une solution lors de son adsorption sur un matériau microporeux	47
III.1	Illustration graphique du test adaptatif un facteur à la fois pour un système à trois facteurs avec deux niveaux par facteur	60
III.2	Exemple de réseau neuronal à une seule couche cachée.	62
III.3	Modélisation d'un processus ou d'un système	63
III.4	Le domaine des facteurs	65
III.5	Modélisation de la surface de réponse à l'aide de points expérimentaux	66
III.6	Diagramme de classification des types DOE	68
III.7	Un cube formé par le point central et les points médians des arêtes.	70
III.8	Diagramme représentant les logiciels conçus pour le DOE	72
IV.1	Préparation du composite α -FeOOH@Luffa à base de fibres de <i>Luffa Cylidrica</i> et de nitrate de fer en milieu alcalin.	80

IV.2	Spectres infrarouges de fibres de Luffa et de composites α -FeOOH@Luffa	81
IV.3	Diagrammes de distribution de la taille des pores et isothermes BET pour le composite α -FeOOH@Luffa	82
IV.4	Détermination du pH _{pzc} du composite α -FeOOH@Luffa	83
IV.5	Spectres des fibres de luffa et du composite α -FeOOH@Luffa obtenus par diffraction des rayons X.	84
IV.6	Images MEB de (a) fibres de luffa, (b), (c), et (d) composite α -FeOOH@Luffa avec différentes échelles.	85
IV.7	Graphique de Pareto illustrant les effets du composite α -FeOOH@Luffa sur l'adsorption du MV10B en fonction des paramètres opérationnels et de leurs interactions.	91
IV.8	Diagrammes démontrant les effets significatifs des paramètres opérationnels sur l'adsorption du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa.	93
IV.9	Influence des diverses interactions entre les paramètres opérationnels sur l'adsorption du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa	93
IV.10	Tracés de surface en 3D du rendement d'élimination en fonction de A: $m_c \cdot C_0$, B: $pH \cdot P_s$, C: $C_0 \cdot P_s$, et D: $t \cdot T^\circ$ (D) pour l'adsorption du MV10B sur le composite α -FeOOH@Luffa.	94
IV.11	Diagrammes cinétiques: A pseudo-premier ordre, B pseudo-second ordre, C Elovich et D diffusion intraparticulaire.	97
IV.12	Évolution de $\ln K_d$ en fonction de la température pour l'adsorption de MV10B sur le composite α -FeOOH@Luffa.	99
IV.13	Impact des agents de désorption sur l'efficacité de la régénération du composite α -FeOOH@Luffa :(A). Adsorption et (B). Désorption lors de l'extraction du MV10B d'une solution aqueuse.	100
IV.14	Adsorption du MV10B dans différentes matrices d'eau.	101
V.1	Spectres infrarouges (FT-IR) de la poudre sèche d'écorces de grenade avant et après contact avec une solution de chrome.	107
V.2	(A) Evolution des isothermes d'adsorption/désorption en fonction de $P/(P_0)$, (B) tracés de distribution de la taille des pores de la poudre d'écorces de grenade utilisée.	108
V.3	Détermination du pH _{pzc} de la poudre d'écorces de grenade avant et après contact avec la solution de Cr(VI).	109
V.4	Images MEB d'écorces de grenades (A) avant et (B) après contact avec une	110

	solution de Cr(VI) à température ambiante.	
V.5	Images EDX de pelures de grenade (A) avant et (B) après contact avec une solution de chrome hexavalent.	110
V.6	Spectres de diffraction des rayons X des écorces de grenade avant et après contact avec une solution de Cr(VI) à température ambiante	111
V.7	Diagramme de Pareto des effets des différents facteurs et de leur interaction sur le taux d'élimination du Cr(VI) par les écorces de grenade sous l'effet des conditions opératoires (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{Cr(VI)}$ [10-100 mg L ⁻¹] et température [20-50 °C].	116
V.8	Diagrammes illustrant les effets significatifs des facteurs d'exploitation sur l'élimination du Cr(VI) à l'aide des écorces de grenade. sous l'effet des conditions de fonctionnement (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{Cr(VI)}$ [10-100 mg L ⁻¹] et température du milieu [20-50 °C]).	117
V.9	L'effet des différentes interactions entre les paramètres opérationnels sur le taux d'élimination du chrome en utilisant les écorces de grenade sous l'effet des conditions de fonctionnement (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{Cr(VI)}$ [10-100 mg L ⁻¹] et température du milieu [20-50 °C]).	118
V.10	Tracés de surface 3D de l'évolution de la réponse en fonction de $m_{ads} * C_{Cr(VI)}$, $m_{ads} * pH$, $pH * T^{\circ}$, $pH * C_{Cr(VI)}$, $m_{ads} * T^{\circ}$ et $C_{Cr(VI)} * T^{\circ}$ pour l'élimination du Cr(VI) à l'aide des écorces de grenade sous l'effet des conditions opératoires (pH [1-7], m_{ads} [20– 200 mg], $C_{Cr(VI)}$ à partir de [10-100 mg L ⁻¹] et température du milieu [20-50 °C].	118
V.11	Le diagramme d'optimisation des conditions d'élimination du Cr(VI) à l'aide d'écorces de grenade sous l'effet des conditions opératoires pH [1-7], m_{ads} [20– 200 mg], $C_{Cr(VI)}$ [10-100 mg L ⁻¹] et T° [20-50 °C].	120
V.12	Tracés cinétiques : A pseudo-premier ordre, B pseudo-second ordre, C Elovich, et D diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cr(VI) par les écorces de grenade dans des conditions optimales ($m_{ads} = 152,08$ mg, pH 1, $C_{Cr(VI)} = 100$ mg L ⁻¹ , T=50 °C).	122
V.13	Évolution de Ln K_d vers 1/T pour l'adsorption du Cr(VI) en utilisant les écorces de grenade dans des conditions optimales ($m_{ads} = 152,08$ mg, pH=1, $C_{Cr(VI)} = 100$ mg L ⁻¹).	124
V.14	Influence des agents de désorption sur l'efficacité de la récupération de la	125

	poudre d'écorce de grenade.	
V.15	Impact de la composition de l'eau sur la réduction du Cr (VI).	126
AN.1	pH-mètre utilisée lors de notre travail.	131
AN.2	Balance utilisée lors de notre travail.	131
AN.3	L'agitateur utilisé lors de notre travail.	131
AN.4	Illustration du schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceaux.	132
AN.5.1	Spectre d'absorption UV-Vis du Méthyl violet10B à une concentration de 10 mg L ⁻¹ .	133
AN.5.2	Spectres d'absorption du Cr(VI), du 1,5-diphénylcarbazine (DPC) et du complexe Cr(VI)-DPC.	133
AN.6.1	Courbe d'étalonnage du méthyl violet 10B, mesurée à une longueur d'onde de 593 nm.	134
AN.6.2	La courbe d'étalonnage présente l'absorbance en fonction de la concentration de Cr(VI).	134
AN.7.1	Illustration de la réaction de complexation entre le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) et le Cr(VI).	135
AN.7.3	Illustration schématique de la création du complexe Cr(VI)-DPC.	136

Table des matières

	Page
ملخص	I
Resumé	II
Abstract	III
Dédicaces	IV
Remerciment	V
Liste de symboles	VI
Liste d'abreviation	VII
Liste des tableaux	VIII
Liste des figures	X
Introduction générale	1
Partie Bibliographique	
Chapitre I .Micropolluants chimiques dans l'environnement	
I.. Introduction	8
II.Colorants	8
II.1. Regard rétrospectif sur la découverte des colorants	8
II.2. Origine des colorants : Classification pertinente	9
II.2.1. Colorant Naturel	9
II.2.2.Colorant Artificiels	11
II.3. Domaine d'utilisation	14
II.4.Effets secondaires des colorants sur l'environnement et l'Homme	14
III. Chrome	15
III.1.Regard rétrospectif sur la découverte du chrome	15
III.2.Analyse des propriétés du chrome	16
III.3. Spécification méthodique du chrome	20
III.4.Origine naturelle et applications industrielles du chrome	22
III.5.Toxicité du chrome	23
IV. Législation sur l'environnement	24
V.Conclusion	25
Référence	26

Chapitre II .Méthodes rentables d'élimination des micropolluants dans l'eau	
I.Introduction	36
II. Méthodes d'élimination	36
II.1.Photocatalyse	38
II.1.1.Fonctionnement de la photocatalyse	41
II.1.2. Réactions de photodégradation	41
II.1.3.Diffèrent forme de radiation photocatalitique	42
II.1.4.Facteurs affectant la performance de la photocatalyse	42
II.2.Adsorption	43
II.2.1.Brève histoire de la chimie des surfaces	43
II.2.2.Introduction à l'adsorption	44
II.2.3.Type d'adsorption	45
II.2.4.Mécanisme d'adsorption	46
II.2.5.Cinétique d'adsorption	47
II.2.6.Thermodynamique	49
II.2.7.L'isotherme d'adsorption	49
III.Conclusion	50
Références	52
Chapitre III. Méthodes d'optimisation des processus d'élimination	
I. Introduction	58
II. Facteurs influençant l'adsorption	58
III. Difficultés d'optimisation des processus d'élimination	59
IV. Méthode de un facteur à la fois	59
IV.1.Avantages	60
IV.2.Inconvénients	60
V. Méthodes d'optimisation par Réseaux de Neurones	61
V.1. Avantages	62
V.2. Inconvénients	63
VI. Plan d'expérimentation	63
VI.1.Introduction et domaine d'utilisation	63
VI.2.Clasement de plan d'expérience	64
VI.3.Condition de plan d'expérience	64
VI.4.Historique de plan d'expérience	64

VI.5.Terminologie du plan d'expérience	65
VI.5.1.Facteur	65
VI.5.2.Niveau du facteur	65
VI.5.3.Interaction des facteurs	65
VI.5.4.Réponses	65
VI.5.5.Dimensions	65
VI.5.6.Matrice expérimentale	66
VI.5.7.Variables standardisées et variables codées	66
VI.5.8.Surface de réponse	66
VI.5.9. Erreur aléatoire	67
VI.6.Modélisation mathématique	67
VI.7.Principe	67
VI.8.Types de plans d'expériences statistiques	68
VI.8.1.Les plans de surface de réponse standard	68
VI.9.Applications	70
VI.9.1.Application en Chimie :	71
VI.10.Logicielle utilisés	71
VI.11.Perspectives et approches méthodologiques	72
VI.12.Avantage	73
VII. Conclusion	73
Référence	74
Partie Expérimentale	
Chapitre IV. Étude d'élimination de polluants organiques par adsorption sur un composite	
I. Introduction	79
II.Protocole de préparation du composite	79
II.1.Préparation des fibres de Luffa	79
II.2.Préparation de α -FeOOH@Luffa	79
III. Characterisation du composite	80
III.1.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	80
III.2. Brunauer-Emmet-Teller BET	81
III.3. Point de charge zéro (pHpzc)	82
III.4. Diffraction des rayons X (DRX)	83

III.5.Microscopie électronique à balayage (MEB)	84
IV.Protocole générale de l'adsorption de micropolluants organiques	85
V. Conception expérimentale	86
VI.Etude de l'adsorption du violet de méthyle 10B	87
VI.1. Plan d'expérience FrFD	87
VI.1.1. Analyse de la variance et détermination des effets significatifs	89
VI.1.2. Graphique de Pareto	90
VI.1.3. Effet des facteurs de fonctionnement sur l'élimination de colorant	91
VI.1.4.Optimisation des réponses	94
VI.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	95
VI.3. Paramètres thermodynamiques	98
VI.4. Analyse de la Performance et du Potentiel de Recyclage	100
VI.5. Applications environnementales	100
VII.Conclusion	101
Références	102
Chapitre V. Étude d'élimination de polluants inorganiques par un biomatériau	
I. Introduction	106
II.Protocole de préparation du biomatériau	106
III. Caractérisation des écorces de grenade	106
III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	106
III.2. Surface spécifique SBET (Brunauer, Emmett et Teller)	107
III.3.Charge de surface (pH_{pzc})	108
III.4. Microscopie électronique à balayage	109
III.5. Diffraction des Rayons X (DRX)	110
IV. Étude d'adsorption de Cr(VI)	111
IV.1.Protocole d'adsorption	111
IV.2. Plan d'expériences de Box Behnken	112
IV.2.1.Détermination des effets significatifs et des coefficients du modèle	114
IV.2.2.Diagramme de Pareto	115
IV.2.3. Influence des principaux facteurs sur l'élimination du Cr(VI)	116
IV.2.4. Effets d'interaction	117
IV.2.5. Optimisation de la réponse	119

IV.3.Modélisation cinétique de l'élimination	120
IV.4.Étude thermodynamique	123
IV.5. Recyclage et réutilisation des écorces de grenade	124
IV.6. Application des matrices réelles pour le traitement	125
V.Conclusion	126
Références	127
Conclusion générale	129
Annexe	131

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Différentes nature et sources d'eau existantes sur notre planète subissent des altérations chimiques, physiques ou biologiques, entraînant à l'avenir des pénuries d'eau potable [1]. Selon des études menées par l'Organisation mondiale de la santé, environ 1,1 milliard de personnes n'ont pas accès à un approvisionnement en eau approprié[2], ainsi que la consommation mondiale d'eau est actuellement estimée à 4600 milliards de $m^3 \text{ans}^{-1}$, et passe à 6600 milliards de m^3 en 2050 [3], plus de 785 millions de personnes sont confrontées au manque d'eau[4]. Néanmoins cet élément primordial est nécessaire à l'existence de tous les êtres vivants et exerce une fonction essentielle dans l'économie mondiale[5,6]. Dans une perspective regrettable, sa quantité et sa qualité ont toutes deux été diminuées, par le fait des rejets de matières organiques, inorganiques, dans les écosystèmes [7,8].

Cette pollution est due à cause de l'urbanisation et de l'industrialisation: plus de 140 000 produits chimiques sont couramment utilisés et une proportion importante de ces produits récalcitrants peuvent se retrouver dans l'environnement, et qui persistent à long terme [9,10].

La composition et la source d'émission d'un polluant déterminent sa toxicité. Parmi les filières d'industrie les plus polluantes, l'industries des teintures, du textile, centrales électriques, des raffineries, des mines, des tanneries, industrie des engrais, et l'industrie pharmaceutique [11,12]. Les sels métalliques présents dans l'eau sous forme de nitrates, sulfates, phosphates, fluorures ou de chlorures sont des contaminants inorganiques très cancérigènes, y compris les métaux lourds Cr, Hg, Pb, Cd etc [13]. Les polluants organiques persistants a la biodégradation communément utiliser sont les pesticides, les colorants, les produits pharmaceutiques, composés aromatiques organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques et aromatiques polychlorés) [14,15]. En vertu de leur haute toxicité, ces contaminants présentent un risque de complications sévères pour les écosystèmes et la santé humaine [16].

En raison de leurs conséquences néfastes sur la disponibilité et la potabilité des sources d'eau douce, le rejet inconsidéré de ces toxines dans les eaux fait l'objet majeur public et politique[17]. Certains de ces polluants peuvent se bioaccumuler, ce qui signifie que les dommages qu'ils causent aux êtres vivants peuvent être plus graves que ceux causés par d'autres polluants [18] .

Le traitement des polluants organiques et inorganiques extrêmement dangereux présents dans l'environnement des eaux, en particulier les colorants organiques et les métaux lourds, est non seulement nécessaire, mais constitue également un problème mondial majeur pour l'industrie et

la santé humaine[19]. Afin de faire preuve de résilience face aux rejets industriels, la législation et la réglementation constituent une stratégie essentielle pour réduire la pollution de l'eau à la faveur des mécanismes de contrôle [20].

Les méthodes de traitement de l'eau sont à la fois conventionnelles et avancées. Les méthodes traditionnelles de traitement de l'eau sont les suivantes : méthode de traitement primaire (procédé physique), secondaire (chimique et biologique), et tertiaire (procédé d'oxydation avancée)[21]. Il existe plusieurs techniques pour éliminer les contaminants organiques et les ions métalliques [22] notamment la (co)précipitation, comprennent trois types : la précipitation chimique, d'hydroxyde et de sulfure. Les composés supplémentaires réagissent avec les ions de métaux lourds pour réduire leur solubilité dans ce processus, or qu'elles produisent des résidus solides significatifs[23]. Remédiation biologique, les micro-organismes sont utilisés pour immobiliser la structure moléculaire des colorants et des métaux lourds, ce qui entraîne une décomposition partielle, une minéralisation ou une transmutation ; cependant elle peut présenter une faible efficacité et la formation d'une grande quantité de boues[24]. Échange d'ions, réussit à échanger les anions et les cations. Cependant, son efficacité diminue lorsqu'elle est utilisée dans les solutions métalliques concentrées [25]. Les procédés d'oxydoréduction, suscite également un vif intérêt au sein de la communauté scientifique, en matière de traitement des eaux usées contenant des polluants récalcitrants [26]. La photocatalyse hétérogène, définie comme l'accélération assistée par rayonnement de la vitesse des processus chimiques en présence d'un photocatalyseur semi-conducteur [27]. L'utilisation de nanoparticules de métaux nobles comme catalyseurs est un autre moyen efficace d'améliorer l'activité photocatalytique [28]. L'adsorption, en raison de son faible coût et de sa facilité d'utilisation, est considérée comme la méthode d'élimination la plus souvent utilisée parmi les nombreuses procédures d'élimination[29]. De nombreux matériaux adsorbants, notamment des nanomatériaux [30], des minéraux [31], des biosorbants [32] et des charbons actifs, ont été étudiés pour l'élimination d'un large éventail de polluants [33].

L'importance de la conception expérimentale dans le domaine du traitement de l'eau ne peut être soulignée. Il permet une évaluation systématique des différentes procédures de traitement en ajustant les cinq aspects importants, notamment : (1) les méthodes de traitement, (2) les configurations du système, (3) les méthodologies expérimentales, (4) les intrants du système et (5) l'état opérationnel [34]. Outre le fait que les études traditionnelles 'un composant à la fois' prennent beaucoup de temps, il est impossible d'obtenir le choix exact puisque les interactions entre les variables sont négligées[35].

Ce projet de recherche explore une approche méthodologique révolutionnaire et des

solutions tangibles pour le développement de méthodes d'élimination et une gestion plus efficace de l'eau. A l'intention de résoudre les problèmes de contamination des eaux par les colorants cationiques et le chrome hexavalent en exploitant les ressources naturelles à faible coût, comme les poudres de certaines feuilles de plantes et les fibres de *Luffa* en vertu de leur morphologie de surface, de leur porosité étendue et la présence d'acides phénoliques et de tanins.

L'objectif principal de cette thèse de doctorat est de proposer des méthodes améliorées et efficaces pour éliminer ces contaminants d'une eau synthétique à l'échelle pilote, notamment par l'adsorption au moyen du logiciel *Minitab*, en mettant l'accent sur la durabilité environnementale, l'efficacité opérationnelle et la viabilité pratique de l'interaction entre différents paramètres qui affectent ce processus tout en optimisant les méthodes existantes.

Cette thèse se décompose en deux parties principales :

La première partie consacrée à l'étude bibliographique sur le sujet, est structurée en trois chapitres. Le premier chapitre expose une problématique environnementale concernant la dégradation de la qualité de l'eau par le déversement irrégulier des micropolluants organiques et inorganiques tels que les colorants cationiques et le chrome hexavalent. Il propose une approche historique de ces produits chimiques et de leur importance industrielle, tout en mentionnant les méfaits causés par leur mauvaise gestion et leur déversement illicite dans l'environnement. Le second chapitre propose des solutions au problème de la pollution des eaux par les colorants cationiques et le chrome hexavalent, en détaillant toutes les méthodes possibles à utiliser dans ce processus, ainsi que leurs avantages et les contraintes limitant leur efficacité. L'accent est mis sur la méthode d'adsorption en tant que technologie innovante et efficace. Le troisième chapitre englobe quelques notions sur les plans d'expériences, leurs types, et leurs applications.

La deuxième partie couvre l'étude expérimentale et se compose de deux chapitres. Le quatrième chapitre est relatif à l'étude de l'élimination des micropolluants organiques (cristal violet) par adsorption sur un composite à base de *Luffa cylindrica*. Le cinquième chapitre est focalisé sur l'élimination des micropolluants inorganiques, notamment le chrome hexavalent, à partir de poudre végétale (l'écorce de grenade).

En outre, nous achevons ce manuscrit par une conclusion récapitulant les principaux résultats acquis au fil de ce projet et les perspectives de recherche, ainsi que par une annexe rassemblant des résultats secondaires et des publications en rapport avec cette thèse.

References

- [1] Prashant and S. Kumar, “Technological Outline of Constructed Wetlands: An Alternative for Sustainable and Decentralized Wastewater Treatment,” *Recent Trends Wastewater Treat.*, pp. 51–74, 2022, doi: 10.1007/978-3-030-99858-5_3.
- [2] N. Madima, S. B. Mishra, I. Inamuddin, and A. K. Mishra, “Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review,” *Environ. Chem. Lett.* 2020 184, vol. 18, no. 4, pp. 1169–1191, Apr. 2020, doi: 10.1007/S10311-020-01001-0.
- [3] M. M. Ghangrekar, “Introduction,” *Wastewater to Water*, pp. 1–19, 2022, doi: 10.1007/978-981-19-4048-4_1.
- [4] M. Salman, M. Shakir, and M. Yaseen, “Recent Developments in Membrane Filtration for Wastewater Treatment,” pp. 1–25, 2022, doi: 10.1007/978-3-030-98202-7_1.
- [5] N. Khanam, A. A. Singh, A. K. Singh, and M. K. Hamidi, “Water Quality Characterization of Industrial and Municipal Wastewater, Issues, Challenges, Health Effects, and Control Techniques,” in *Recent Trends in Wastewater Treatment*, Springer, Cham, 2022, pp. 1–30. doi: 10.1007/978-3-030-99858-5_1.
- [6] K. Katsanou and H. K. Karapanagioti, “Surface water and groundwater sources for drinking water,” *Handb. Environ. Chem.*, vol. 67, pp. 1–19, 2019, doi: 10.1007/698_2017_140/FIGURES/5.
- [7] R. Pachaiappan, S. Rajendran, and L. C. Ponce, “Nanoparticles in Industrial Wastewater Treatment: An Overview,” pp. 133–186, 2022, doi: 10.1007/978-3-030-98202-7_6.
- [8] M. E. A. El-sayed, “Nanoadsorbents for water and wastewater remediation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 739, p. 139903, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.139903.
- [9] Z. Arif, N. K. Sethy, P. K. Mishra, and P. Kumar, “Adsorptive Remediation of Pollutants from Wastewater,” *Recent Trends Wastewater Treat.*, pp. 31–50, 2022, doi: 10.1007/978-3-030-99858-5_2.
- [10] A. Ginebreda, D. Barceló, and S. Rodríguez-Mozaz, “Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment,” *Handb. Environ. Chem.*, vol. 108, pp. 1–21, 2021, doi: 10.1007/698_2020_694/FIGURES/2.
- [11] L. Liang, F. Xi, W. Tan, X. Meng, B. Hu, and X. Wang, “Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites,” *Biochar* 2021 33, vol. 3, no. 3, pp. 255–281, Jul. 2021, doi: 10.1007/S42773-021-00101-6.
- [12] E. L. Subramanian, S. Muthu, and A. Khadir, “Inorganic-Organic Composites for Water

- and Wastewater Treatment,” 2022. DOI:<https://doi.org/10.1007/978-981-16-5928-7>
- [13] A. Nematollahzadeh and Z. Vaseghi, “Biosorbents in Industrial Wastewater Treatment,” pp. 101–132, 2022, doi: 10.1007/978-3-030-98202-7_5.
- [14] G. Dheenadayalan and R. Thiruvengadathan, “Remediation of Organic Pollutants in Water,” pp. 501–517, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-52395-4_13.
- [15] M. D. Isaeva, Vera I.V, N. P. T. Kurmysheva, Alexandra Y, Weichgrebe D, Rahul R N, and L. M. Kustov, “Modern Carbon–Based Materials for Adsorptive Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Water and Wastewater,” *Mol.* 2021, Vol. 26, Page 6628, vol. 26, no. 21, p. 6628, Nov. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26216628.
- [16] W. X. L.Qian, C.Zhongshan, W.Huihui, Y.Hui, W.Tao, W.Shuqin, H.Baowei, “Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites,” *Sci. Total Environ.*, vol. 792, p. 148546, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.148546.
- [17] Y. Zhang, C. Zhu, F. Liu, Y. Yuan, H. Wu, and A. Li, “Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 646, pp. 265–279, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.279.
- [18] Y. Y. J.Minjung, M.J.Byung, K.Sewoon, J.Min, P.Chang, M, A., S.Shane, “A review on MXene-based nanomaterials as adsorbents in aqueous solution,” *Chemosphere*, vol. 261, p. 127781, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127781.
- [19] S. R. J.Babak, K.Shohreh, S.Mohaddeseh, F.Mohazzab, B.Azizian, S.Nasrollahzadeh, M.Varma, “Laser-assisted preparation of Pd nanoparticles on carbon cloth for the degradation of environmental pollutants in aqueous medium,” *Chemosphere*, vol. 246, p. 125755, May 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125755.
- [20] H Warmer, R van Dokkum, *Water pollution control in the Netherlands. Policy and Practice* 77,2001.
- [21] O. J. Ajala, J. O. Tijani, M. T. Bankole, and A. S. Abdulkareem, “Wastewater Treatment Technologies,” *Environ. Footprints Eco-Design Prod. Process.*, pp. 1–28, 2022, doi: 10.1007/978-981-16-5916-4_1/FIGURES/2.
- [22] W. X. H.Baowei, A.Yuejie, J.Jie, H.Tasawar, A.Ahmed, Z.Li, “Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials,” *Biochar*, vol. 2, no. 1, pp. 47–64, Mar. 2020, doi: 10.1007/S42773-020-00044-4/METRICS.
- [23] A. Shahedi, A. K. Darban, F. Taghipour, and A. Jamshidi-Zanjani, “A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 22, pp. 154–169, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.05.009.

- [24] G. V Singh A, Pal D, Mohammad A, Alhazmi A, Haque S, Yoon T, Srivastava N, “Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight,” *Bioresour. Technol.*, vol. 343, p. 126154, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2021.126154.
- [25] T. A. Saleh, M. Mustaqeem, and M. Khaled, “Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 17, p. 100617, May 2022, doi: 10.1016/J.ENMM.2021.100617.
- [26] W. Liu and Y. Yu, “Removal of recalcitrant trivalent chromium complexes from industrial wastewater under strict discharge standards,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 23, p. 101644, 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.101644.
- [27] A. K. Sibhatu, G. K. Weldegebriael, S. Sagadevan, N. N. Tran, and V. Hessel, “Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation,” *Chemosphere*, vol. 300, pp. 0–70, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134623.
- [28] A. Chatterjee, P. Kar, D. Wulferding, P. Lemmens, and S. K. Pal, “Flower-Like BiOI Microspheres Decorated with Plasmonic Gold Nanoparticles for Dual Detoxification of Organic and Inorganic Water Pollutants,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 2733–2744, 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00090.
- [29] R. B. Saravanan A, Senthil Kumar P, Jeevanantham S, Karishma S, Tajsabreen B, Yaashikaa P, “Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development,” *Chemosphere*, vol. 280, p. 130595, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130595.
- [30] V. K. Gupta, S. Agarwal, A. K. Bharti, and H. Sadegh, “Adsorption mechanism of functionalized multi-walled carbon nanotubes for advanced Cu (II) removal,” *J. Mol. Liq.*, vol. 230, pp. 667–673, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2017.01.083.
- [31] D. Ewis, M. M. Ba-Abbad, A. Benamor, and M. H. El-Naas, “Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 229, p. 106686, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CLAY.2022.106686.
- [32] T. A. Elsayed A, Osman D, Attia S;Ahmed H;Shoukry E, Mostafa Y, “A study on the removal characteristics of organic and inorganic pollutants from wastewater by low cost biosorbent,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 63, no. 4, pp. 1429–1442, 2020, doi: 10.21608/ejchem.2019.15710.1950.
- [33] C. E. R. Barquilha and M. C. B. Braga, “Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms,” *Bioresour. Technol.*

Reports, vol. 15, p. 100728, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.BITEB.2021.100728.

- [34] L. Ho, O. Thas, W. Van Echelpoel, and P. Goethals, “A practical protocol for the experimental design of comparative studies on water treatment,” *Water (Switzerland)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3390/w11010162.
- [35] P. Nnaji, C. Anadebe, and O. D. Onukwuli, “Application of experimental design methodology to optimize dye removal by mucuna sloanei induced coagulation of dye-based wastewater,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 198, pp. 396–406, 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.26017.

Partie

Bibliographique

Chapitre I.
Micropolluants
chimiques dans
l'environnement

I. Introduction

Le secteur mondial des produits chimiques représentait, selon le rapport Global Chemicals Outlook 2020 du Programme des Nations unies pour l'environnement, une valeur de plus de 5 000 milliards de dollars en 2017 et devrait quadrupler d'ici 2030 [1]. Ces micropolluants d'origine anthropique présents dans l'environnement en traces, c'est-à-dire sous forme de microgrammes, de nanogrammes par litre, suite à leur déversement illicite dans le milieu récepteur [2]. Ils peuvent nuire aux organismes vivants, même à faible dose, en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire [3]. Comme les produits de soins personnels, des produits chimiques industriels et dangereux, des résidus pharmaceutiques, et d'autres substances toxiques ainsi que les régions urbaines, contribuent toutes au rejet de micropolluants organiques (biocarburants et pesticides[4], détergents[5], antibiotiques[6], colorants [7] et d'éléments traces métalliques [8] dans les réseaux hydrographiques [9,10]. Dans ce chapitre, nous avons ciblé les colorants et le chrome comme micropolluants organiques et inorganiques respectivement.

II. Colorants

II.1. Regard rétrospectif sur la découverte des colorants

Le début de la pratique de la première teinture dès la préhistoire est inconnu, néanmoins, il est très probable que cet art ait été découvert indépendamment dans chaque lieu[11]. La découverte des matières colorantes lors de fouilles archéologiques en divers endroits du globe prouve que la teinture était une technique courante dans les civilisations anciennes ; la première mention documentée de l'utilisation de colorants en Chine, au Mexique et au Pérou remonte à 2600 et 3000 ans avant Jésus-Christ respectivement, la cochenille, l'alizarine, la purpurine et l'indigo sont utilisées comme colorant pour les textiles et les peintures [12].

Les dessins des grottes en Europe (Altamira, Espagne), en Afrique (Zimbabwe), en Égypte ancienne et en Chine témoignent l'utilisation des colorants par l'homme; le Bleu Egyptien ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), le Bleu de Han ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) et le Violet de Han ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_4$), découverts sur les sites d'Égypte et de Chine connue comme les plus anciens pigments synthétique qui ont fait l'objet d'études approfondies ces dernières années en ce qui concerne leur structure et leur fabrication [13]. Bien que le colorant bleu indigo ait été découvert dans les bandelettes de momie dans les tombes égyptiennes, postérieurement, il y a environ 4 000 ans, que la première application connue d'un colorant organique a été découverte [14].

En 1871, Woulfe a synthétisé l'acide picrique en soumettant l'indigo, couleur naturelle, à un

traitement à l'acide nitrique, ce qui a abouti à la création du premier colorant organique synthétique. Depuis lors, un certain nombre de nouveaux colorants chimiques ont été introduits dans la liste des colorants, qui ne cesse de s'allonger[15]. L'introduction des colorants synthétiques au début du XIXe siècle a entraîné une baisse de l'utilisation des couleurs naturelles : ces colorants synthétiques sont résistible à la biodégradation[16]. Plus de 800 000 t ans⁻¹ de colorants sont estimés produits dans le monde, utilisés dans divers secteurs industrielles et pharmaceutiques : cosmétiques et cliniques, les textile, les produits alimentaires et imprimeries[17].

II.2. Origine des colorants : Classification pertinente

Comme indiqué ci-dessous, les colorants peuvent être fabriqués à partir de sources naturelles ou synthétiques.

II.2.1. Colorant Naturel

Dérivé de sources végétales, animales , insectes, ou minérales par différentes techniques d'extractions (infusion, décoction, macération, enflourage, digestion, extraction par pression) et sans aucun traitement chimique (diagramme I.1)[18,19] en matière de coloration sont brièvement décrites comme suivant classées par source.

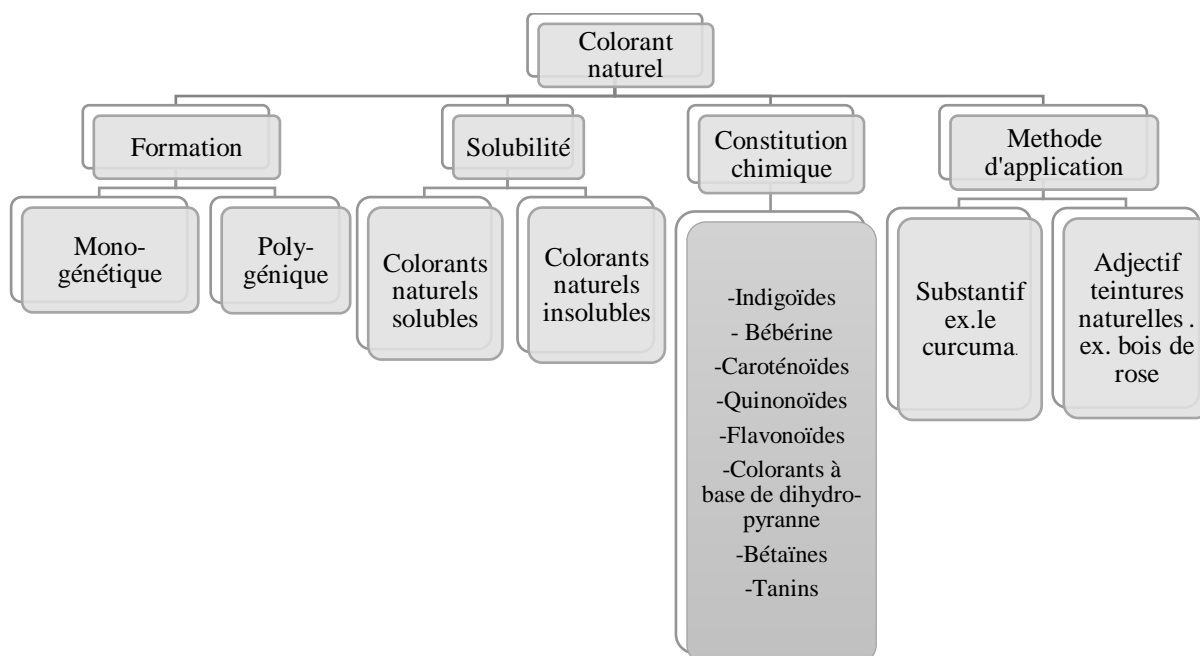


Figure I.1. Classification des colorants naturels.

II.2.1.1. Source végétale

Les sources naturelles de coloration comprennent diverses parties de plantes telles que les racines, les branches, les feuilles, le bois de cœur, les souches, l'écorce, les fleurs, les copeaux de bois, les fruits comme montrer dans le tableau I.1 [20,21].

Tableau I.1. Source végétales de certains colorants naturels

Nom commun de la plante	Nom botanique	Partie utilisée	Couleur
Amla	<i>Emblica officinalis</i>	Écorce, fruit	Gris
Siam weeds	<i>Eupatorium odoratum</i>	Plante entière	Jaune
Eucalyptus	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Écorce	Jaune et brune
Arbre à saucisses	<i>Kigelia pinnata</i>	Pétales, bois de cœur, écorce	Jaune, rose
Dahlia	<i>Dahlia variabilis</i>	Fleurs	Orange
Gulmohar	<i>Delonix regia</i>	Fleur Olive	Vert
Nénuphar	<i>Nymphaea alba</i>	Rhizomes	Bleu

II.2.1.2. Source minérale

Ces colorants naturels comprennent plusieurs couleurs dérivées de sels métalliques inorganiques et d'oxydes métalliques. Voici certains pigments minéraux les plus significatifs : Les teintes des colorants naturels d'origine minérale permettent de les classer par catégories tableau I.2 [22].

Tableau I.2. Pigments minéraux naturels et leurs sources

Pigment	Exemple	Source
Pigment rouge	Cinabre	Sulfure de mercure hgs
	Ocre rouge	Oxyde de fer (Fe ₂) anhydre et hydraté.
	Réalgar	Sulfure d'arsenic
Pigments jaunes	Ocre jaune	Minéral Limonite (Fe ₂ O ₃ H ₂ O)
	Terre de Sienne brute	Oxyde de fer et de manganèse.

	Orpiment	Sulfure d'arsenic jaune (As_2S_3).
Pigments verts	Terre-Verte	Mélange d'hydrosilicates de Fe, Mg, Al et K
	Malachite	Carbonate de cuivre $Cu_2(OH)_2CO_3$
	Vedgiris	Acétate normal de cuivre [$Cu(CH_3COO)_2$]
Pigments Bleus	Bleu outremer	Minéral lapis-lazuli
	L'azurite	Dépôts de minerai de cuivre

II.2.1.3.Source animale/insecte :

Les colorants provenant d'insectes sont obtenus à partir d'excréments ou de parties desséchées de l'insecte, le tableau I.3 récapitule certains exemples de ces colorants [23].

Tableau I.3.Colorant d'origine animale et insecte

Insecte/animal	Composé de colorant	Couleur
Cochenille	Acide carminique	Rouge foncé
Kerria lacca/ Laccifer lacca	Lac/anthraquinone	Rouge
Mollusque marin	Pourpre tyrien/indigoïde	Pourpre/profond violet
Coccus ilicis ou Kermes ilicis	Kermes/anthraquinone	Cramoisi rouge

II.2.2.Colorant Artificiels

Ces colorants sont constituer de deux principaux composants [24] :

- ❖ Chromophores : responsables de la production de la couleur en déterminant la couleur du colorant
- ❖ Auxochromes : détermine l'intensité de la couleur en complétant le chromophore, et aussi rend la molécule soluble dans l'eau et donne une affinité accrue aux fibres.

La capacité des colorants à absorber le rayonnement lumineux visible les distingue des autres matériaux (380 à 750 nm), l'absorption sélective d'énergie par certains groupements d'atomes appelés groupes chromophores provoque la transition de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur une surface ou par transmission ou diffusion [25]. Selon l'index des couleurs créé par l'association américaine des chimistes du textile et la société internationale

des coloristes, ces composés chimiques sont classés en fonction de leur couleur du chromophore, et de leur structure, comme illustrer dans le diagramme suivant Figure I.2[26]. En raison d'une croissance significative de la variété et de la quantité de colorants, la catégorisation des colorants est devenue nécessaire. Pour cette raison, les colorants sont divisés en plusieurs groupes. Cependant, une catégorisation basée sur l'application est souvent considérée comme plus souhaitable en raison de la complexité de la nomenclature des couleurs basée sur la composition chimique[27].

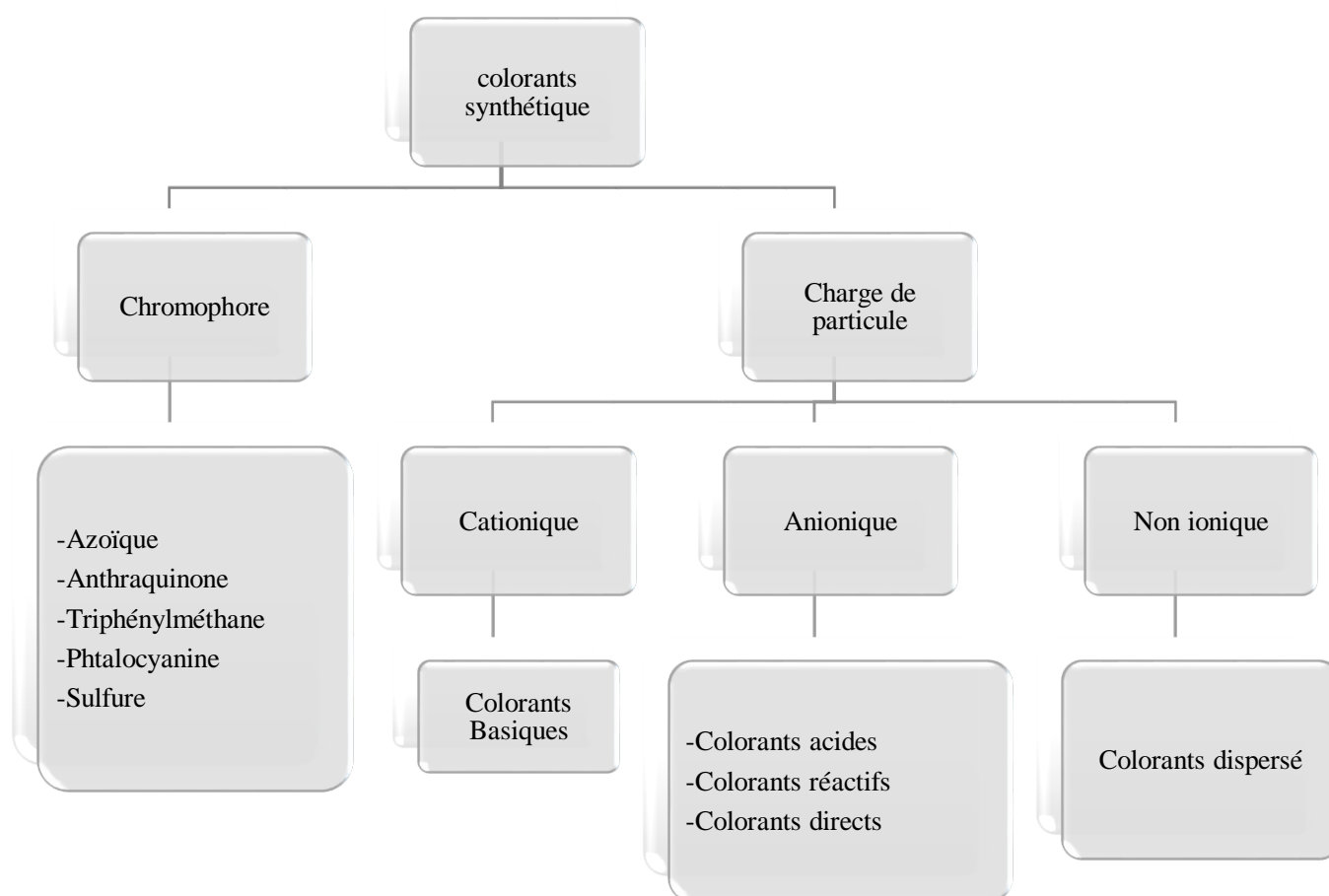


Figure I.2. Classification chimique des colorants synthétiques.

II.2.2.a. Colorant basiques

Les premiers colorants synthétiques étaient cationiques et bon nombre des colorants cationiques encore produits aujourd'hui ont été identifiés pour la première fois à la fin du XIXe siècle ou au début du XXe siècle, il existe plusieurs classes chimiques représentées, qui se

distinguent toutes par une luminosité extraordinaire, une grande force tinctoriale [28].

Les colorants basiques, souvent appelés colorants cationiques, se distinguent par leur charge positive porter généralement sur les atomes de N, O, S ou P et se présentent fréquemment sous forme de complexes de chlorhydrate et de $ZnCl_2$ [29]. Ces groupes fonctionnels cationiques, tels que $-NR_3^+$ ou $=NR_2^+$, sont présents dans les colorants hydrosolubles. Ce sont souvent des composés amino et amino substitués solubles dans les acides. Ils relient les fibres en formant des liaisons ioniques avec les groupes anioniques de la fibre [30]. Lorsqu'ils sont traités avec des sels métalliques, ces colorants peuvent directement colorer les fibres avec des sites anioniques puisqu'ils sont constitués de sels avec des bases organiques, ces colorants ont des structures comme l'antraquinone, l'azoïque, le diphénylméthane, et le triarylméthane[31]. Les diphénylméthane sont créés en utilisant les squelettes du triphénylméthane et de l'auramine, les groupes carboxyle adjacents des OH-auxochromes et de la sulfonation du triphénylméthane, respectivement, fournissent les versions métallique et acide [32].

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [33]. Les colorants basiques sont ceux qui ont un cation fixe, comme : le C.I. Basic Red 18 et le Basic Blue 22. Un cation mobile dans le colorant triarylméthane C.I. Basic Violet 3 crée des structures de résonance avec une quantité d'énergie similaire [34]. Parmi ces colorants en cite dans notre travail le Violet de méthyle 10B (MV10B).

II.2.2.b. Violet de méthyle 10B

Le cristal violet (CV) est un pigment cationique basique artificiel qui en solution aqueuse donne une couleur violet [35]. Connue sous le nom de violet de méthyle 10B et de violet de gentiane (formule et masse moléculaire $C_{25}H_{30}N_3Cl$, $407.99 \text{ g mol}^{-1}$) [36-38]. Il appartient au groupe des Rosanilines, qui fait partie des triphénylméthanes. Il s'agit d'un mélange d'hydrures de chlorhydrate de 5 et 6-méthyle. (Penta méthyl para rosaniline et hexaméthyl violet) [39]. La forme prédominante du Cristal violet à l'état solide ainsi qu'en solution aqueuse dans une large gamme de pH allant de 1 à 13 est CV^+ . Le CV se distingue par sa stabilité et son incompatibilité avec les agents oxydant forts et les acide forts en outre, il est sensible à la lumière et considéré comme un précieux indicateur acide base et un excellent colorant étant donné sa large dépendance au pH et à la température du milieu ce qui caractérise sa couleur est sa structure moléculaire qui est représenté dans la figure I.3[40,41].

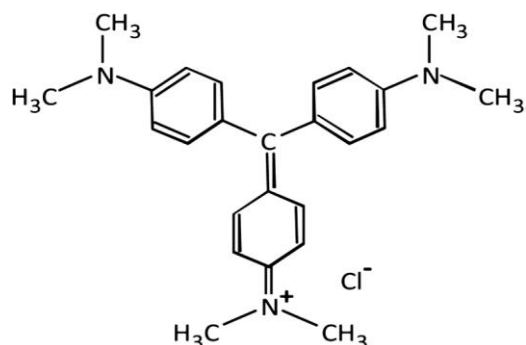


Figure I.3. Structure moléculaire du cristal violet.

II.3. Domaine d'utilisation

Les colorants triphénylméthanes sont parmi les premiers colorants synthétiques, et ils continuent d'avoir une grande importance dans de nombreuses autres sphères de l'activité humaine, ils peuvent être utilisés à des fins très diverses[42]:

II.3.1. Industrielle: tel que

- ❖ Industrie de textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [43].
- ❖ Industrie de coloration de l'huile, des graisses, vernis et matières plastiques [44].
- ❖ Industrie papetière et imprimerie [45].
- ❖ Industrie alimentaire comme agents colorants [46].
- ❖ Industries de fabrication de teintures [47].

II.3.2.Médecine humaine et vétérinaire :

- ❖ Colorant biologique
- ❖ Agent mutagène et bactériostatique dans les solutions médicales
- ❖ Agents antimicrobien pour prévenir la croissance fongique dans les aliments [48].
- ❖ Photochromophore pour sensibiliser les films gélatineux [49].
- ❖ Différencier l'acide désoxyribonucléique de l'acide ribonucléique [50].
- ❖ Evaluer la liaison d'autres molécules à l'ADN [51].

II.4.Effets secondaires des colorants sur l'environnement et l'Homme

Les composants chimiques des eaux usées de colorants présentent un certain nombre de caractéristiques, notamment une forte concentration de matières organiques, une composition complexe, une modification du pH et une activité biochimique par conséquent, les eaux colorés constituent l'une des formes les plus dangereuses de pollution de l'eau en raison des risques et des méfaits qu'elles entraînent, tels que [52] :

- ❖ La nuisance à l'esthétique de l'environnement aquatique même à de très faibles concentrations ($<1 \text{ mg L}^{-1}$) en raison de leur brillance[53-56].
- ❖ La réduction du taux de photosynthèse et l'augmentation de la demande chimique et biochimique en oxygène entraînent plusieurs conséquences : une mauvaise odeur et l'inhibition des systèmes biologiques[53-56].
- ❖ L'affectation de l'ensemble du biote aquatique est due à leur grande stabilité thermique, ainsi qu'à l'influence des concentrations d'azote et de phosphore total, ainsi que de la teneur en solides dissous totaux (TDS) dans les eaux naturelles[57].
- ❖ L'impact sur la santé de toutes les espèces vivantes[58].
- ❖ La provocation de graves problèmes de santé résultant du contact direct, de l'inhalation ou de l'ingestion des colorants, en raison des molécules potentiellement toxiques, cancérigènes et mutagènes. Ces effets incluent des symptômes tels que l'accélération du rythme cardiaque, des vomissements, la cyanose, la jaunisse, la quadriplégie et la nécrose tissulaire[59].
- ❖ Sensibilisation douloureuse à la lumière, ainsi que des dommages permanents à la cornée et au tissu conjonctif des yeux, et entraînement de difficultés respiratoires ainsi que d'une insuffisance rénale dans des circonstances extrêmes[60].
- ❖ De nombreuses preuves indiquent les effets négatifs des colorants textiles, notamment des cas de malignités chez les travailleurs du secteur de la teinture[61].

III. Chrome

III.1.Regard rétrospectif sur la découverte du chrome

Sous la dynastie Qin (259-210 avant J-C.), les Chinois ont recouvert les armes d'oxyde de chrome(III), Cr_2O_3 , notamment les épées en acier et les carreaux d'arbalète en bronze découverts dans l'armée de terre cuite qui est un groupe de sculptures en terre cuite représentant les forces de Qin Shi Huang, le premier empereur de Chine. Il s'agit d'un type d'art funéraire qui a été enterré avec l'empereur entre 210 et 209 avant J-C dans le but de le protéger dans l'au-delà [62].

Johann Gottlob Lehmann (1719-1767) a découvert la crocoïte (chromate de Pb(II)), un minéral cristallin rouge orangé, dans la mine de Beryozovskoye, dans les montagnes de l'Oural, en

Russie. En 1761, Louis Nicolas Vauquelin a étudié les échantillons de minerai de crocoïte et a noté que lorsque le minéral était dissous dans de l'acide chlorhydrique, la solution obtenue était vert émeraude [63]. La crocoïte et l'acide chlorhydrique ont été utilisés pour créer du trioxyde de chrome (CrO_3) en 1797, et en 1798 Vauquelin a extrait le chrome métallique en chauffant l'oxyde dans un four à charbon, la même année, Martin Heinrich Klaproth a extrait le chrome à partir de la crocoïte [64]. Les pigments de peinture restent la principale utilisation, d'autres applications sont découvertes, en 1820, Kochin fait découvrir aux teinturiers l'utilisation du bichromate de potassium comme mordant, en France, son utilisation première comme réfractaire était en 1879, en Grande-Bretagne, son utilisation réelle a commencé en 1886 [65]. La principale source de chrome était le minerai de ferrochrome, qui a été exploité en Afrique du Sud et en Inde à partir de 1906 [66]. En raison de sa dureté, sa brillance, son point de fusion élevé et de ses propriétés anticorrosives, de grandes quantités de composés de chrome sont libérées dans l'environnement en raison de son utilisation répandue dans les processus industriels, il est utilisé dans divers industries, notamment pour le placage électrolytique de l'acier utilisé dans la production d'automobiles, le traitement du bois, le tannage du cuir, les plastiques et les applications de défense militaire[67].

III.2. Analyse des propriétés du chrome

Élément chimique métallique de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse 51,996 u.m.a, [68,69]. Le chrome appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique, cet élément est constitué d'un métal de transition résistant, de couleur gris aluminium, il est résistant à la rouille et au ternissement, il remplace fréquemment le fer (rayonnement ionisant très proche)[70]. À l'état fondamental, le chrome présente une configuration électrique de : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5$ et $4s^1$, cette distribution des électrons externes est préférée à $3d^4 4s^2$ en raison de la meilleure stabilité de la sous-couche 3d à moitié remplie, qui contient un électron dans chaque orbitale [71]. Les pourcentages d'abondance des quatre isotopes stables sont les suivants : ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,55%) et ^{54}Cr (2,38%) parmi les cinq isotopes radioactifs qui composent cette substance, seul le ^{51}Cr , avec une demi-vie de 27,8 jours est couramment utilisé pour les études de traçage[72]. Ce métal de transition courant que l'on peut trouver dans une variété de composés colorés et paramagnétiques; il peut exister dans les états d'oxydation suivants: L'état d'oxydation le plus élevé, +6, correspond à la quantité totale d'électrons 3d et 4s ; les autres états d'oxydation sont entre -2 et +6, les états d'oxydation formels du chrome les plus bas sont -2, -1, 0 et +1, ces composés comprennent les carbonyles, les nitrosyles et les complexes organométalliques[73,74].

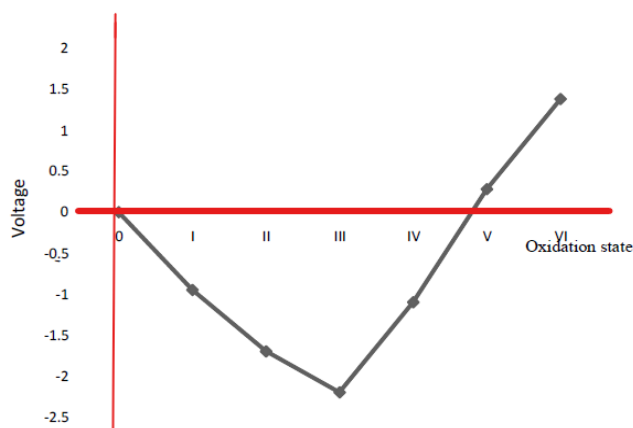


Figure I.4. Diagramme de l'énergie libre de l'état d'oxydation du chrome.

Les états d'oxydation +4 et +5 sont relativement peu courants, contrairement aux composés de chrome(III) et de chrome(VI) seul un petit nombre de composés de chrome(IV) et de chrome(V) ont été identifiés ; ces composés semblent être instables dans l'eau [75], comme illustrer dans le Tableau I.4 les différents états d'oxydation de chrome et leurs comportements environnementaux [76].

Tableau I.4. Comportements environnementaux des différents états d'oxydations du Cr

Valence	Comportement environnemental
Cr	Instable
Cr ⁺¹	Instable
Cr ⁺²	S'oxyde facilement en Cr ⁺³ mais n'est stable qu'en l'absence de tout oxydant
Cr ⁺³	Le plus stable
Cr ⁺⁴	Forme des réactions intermédiaires instables vers l'état trivalent et à l'état d'oxydation
Cr ⁺⁵	Intermédiaire instable
Cr ⁺⁶	Dans des conditions acides, présente un potentiel d'oxydoréduction positif très élevé et est instable en présence de donneurs d'électrons.

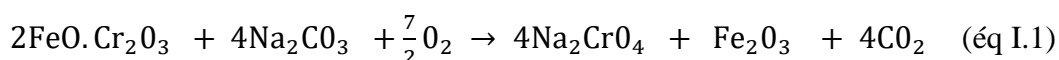
Il a été suggéré que le Cr(III), en particulier sous forme de complexe avec certains ligands, est un oligo-élément nécessaire par exemple, le Cr(III) renforce les activités périphériques de l'insuline sous la forme d'un complexe connu sous le nom de facteur de tolérance au glucose (GTF) [77]. C'est l'ion le plus stable dans le système biologique, mais ses propriétés chimiques sont plus complexes que celles du chrome hexavalent; le Cr(III) ne

traverse pas les membranes cellulaires et il est sujet à la formation de complexes de ligands à un pH compris entre 6 et 9, l'hydroxyde de chrome $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$, qui comprend le Cr(III), est essentiellement insoluble dans l'eau, et sa migration du sol vers les eaux souterraines est minime[78].

Comme le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, il forme fréquemment des complexes avec des ligands organiques ou inorganiques seul l'anion hydroxyde OH^- , aux quantités observées dans l'environnement, forme un complexe significatif avec le Cr(III) parmi les ligands suivants : SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , et NO_3^- [79].

Le chrome hexavalent est un puissant oxydant, il peut traverser les membranes biologiques et interagir avec les protéines ou les acides nucléiques présents à l'intérieur des cellules avant d'être réduit en Cr (III)[80].

Les chromates jaune CrO_4^{2-} et les bichromates orange $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont les deux composés toxiques de chrome(VI) les plus importants dans le commerce, les chromates sont fabriqués en oxydant la chromite avec de l'air à une température de 1000 degrés tout en incluant du carbonate de sodium[81].



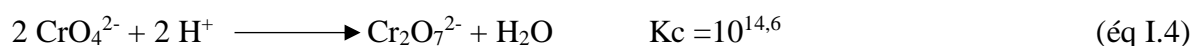
La quantité de sels de chrome (VI) pouvant se dissoudre dans l'eau dépend d'un certain nombre de facteurs, dont la concentration, le pH et le cation auquel ils sont liés, les propriétés physicochimiques des principaux composés du chrome(VI) sont représentées dans le tableau I.5 [82].

Tableau I.5. Caractéristiques physicochimiques des principaux composés du chrome(VI)

Composé	Formule chimique	Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau
Trioxyde de chrome	Cr_2O_3	99,99	617 g L ⁻¹ à 0 °C
Chromate de plomb	PbCrO_4	323,18	58 µg L ⁻¹
Dichromate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	252,06	308 g L ⁻¹ à 15 °C
Chromate de potassium	K_2CrO_4	194,20	629 g L ⁻¹ à 20 °C
Chromate de calcium	CaCrO_4	156,01	223 g L ⁻¹
Chromate de sodium	Na_2CrO_4	161,97	873 g L ⁻¹ à 30 °C

Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	294,18	49 g L ⁻¹ à 0 °C
Chromate de zinc	$ZnCrO_4$	181,97	Insoluble
Dichromate de sodium, dihydraté	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	298,00	2300 g L ⁻¹ à 0 °C
Chromate de strontium	$SrCrO_4$	203,61	1.2 g L ⁻¹ à 15 °C

La majorité des composés du Cr(VI) sont soit produits intentionnellement, soit produits involontairement comme sous-produits de l'activité humaine [83]. Le chrome hexavalent est un oxydant extrêmement puissant, il se présente sous la forme d'oxy-anions très hydrosolubles qui répondent aux équations suivantes en fonction du pH [84].



Un diagramme Eh-pH de Marcel Pourbaix(1974) peut être utilisé pour représenter visuellement ces caractéristiques chimiques importantes, les espèces représentées dans les diagrammes ne sont pas censées représenter les caractéristiques précises des ions en solution, mais plutôt des classes de composés industriels ; cependant, les principes thermodynamiques sont les mêmes[85] Figure I.7[86].

Le pH est un facteur crucial dans la chimie redox du chrome, L'acide chromique (H_2CrO_4), un puissant agent oxydant, est une forme de Cr(VI) qui apparaît dans les environnements fortement acides valeurs de pH, proche de 0, et à fort Eh. L'espèce anionique $HCrO_4^-$ est stable à un Eh élevé entre pH 1 et 6 [87]. Les équilibres du $HCrO_4^-$ avec le Cr(III) de pH 1 à 4 et avec le $Cr(OH)_2^+$ de pH 4 à 6 existent lorsque le Eh diminue[88]. Lorsque le Eh diminue, des équilibres avec le Cr(III) sous forme de CrO^+ (pH 6-8), $HCrO_2$ (pH 8-9.5), et CrO_2^- se produisent. Au-dessus de pH 6, le Cr(VI) se présente sous forme de CrO_4^{2-} (pH 9,5-14) [89].

Il est possible d'éliminer les espèces de Cr(VI) de l'eau en abaissant les espèces au Cr(III) le moins soluble puisque leur solubilité est assez élevée sur toute la gamme de pH. Au-dessus d'une concentration de 0,01M environ (520 mg L⁻¹), on observe la dimérisation du chromate CrO_4^{2-} en bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ surtout à de faibles valeurs de pH [90].

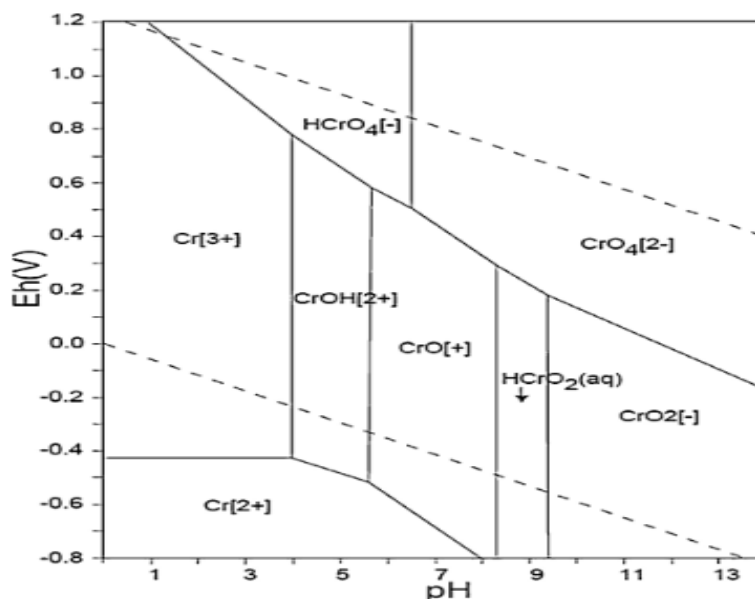


Figure I.5. Diagramme de phase Eh-pH du chrome.

le chrome VI est toxique contrairement au chrome (III), ceci est dû aux raisons suivantes[91,92]:

- ❖ Le chrome hexavalent ($t_{2g}^0 e_g^0$) est un centre labile, alors que le chrome trivalent ($t_{2g}^3 e_g^0$) est un centre inerte.
- ❖ Le chrome hexavalent est également un agent oxydant puissant, et le chrome trivalent précipite dans des conditions biologiques.
- ❖ la similitude structurale du chromate avec le sulfate ; le chrome hexavalent traverse la membrane cellulaire par la voie d'absorption du sulfate.

D'où l'importance de différencier la quantification de ces espèces. Afin d'évaluer avec précision le risque d'exposition à certains éléments toxiques et, d'autre part, de déterminer les besoins alimentaires pour ceux qui sont essentiels à de faibles concentrations, il est clair que la détermination des différentes formes chimiques sous lesquelles un élément peut être présent dans les échantillons d'eau est une exigence fondamentale [93].

III.3. Spécification méthodique du chrome

Le Tableau I.6 et la Figure I.8 représentent les différentes méthodes analytique qualitative et quantitative avec leurs réactifs pour la détermination des espèces de chrome en solution aqueuse [94,95].

Tableau I.6. Méthodologie de la spécification du chrome

Méthodes analytiques		Cr à détecter	Réactifs	Limite de détection
Méthodes spectroscopiques		Cr(VI)	1,5-diphénylcarbazide	$5,10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$
		Cr(III)	le xylénol orange, thorine et le chromazurol-S	
Méthodes volumétriques	Méthode iodométrique	CrO_4^{2-}	KI	(17-88) mg
	Méthode complexométrique	Cr(III)	Excès de Ba^{2+} le complexon (III).	
Méthode gravimétrique		Cr(VI)	HgI,	
FIAAS		Cr(III) Cr(VI)		$0,005 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
CCSV		Cr(VI)		0,1nM
Electrophorèse		Cr(III)		$6,10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$
		Cr(VI)		$8,10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
ICPMS		Cr(III) Cr(VI)		$<0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
HPLC-ICPMS		Cr(III) Cr(VI)		50 ng L^{-1}
HPLC		Cr(III)		$3,4 \text{ mg L}^{-1}$
		Cr(VI)		$5,2 \text{ mg L}^{-1}$
AAS		Cr(III) Cr(VI)		$0,17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
Fluorimétrie		Cr(III) Cr(VI)		$0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
Électrophorèse capillaire		Cr(III)		$10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
		Cr(VI)		$39 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$

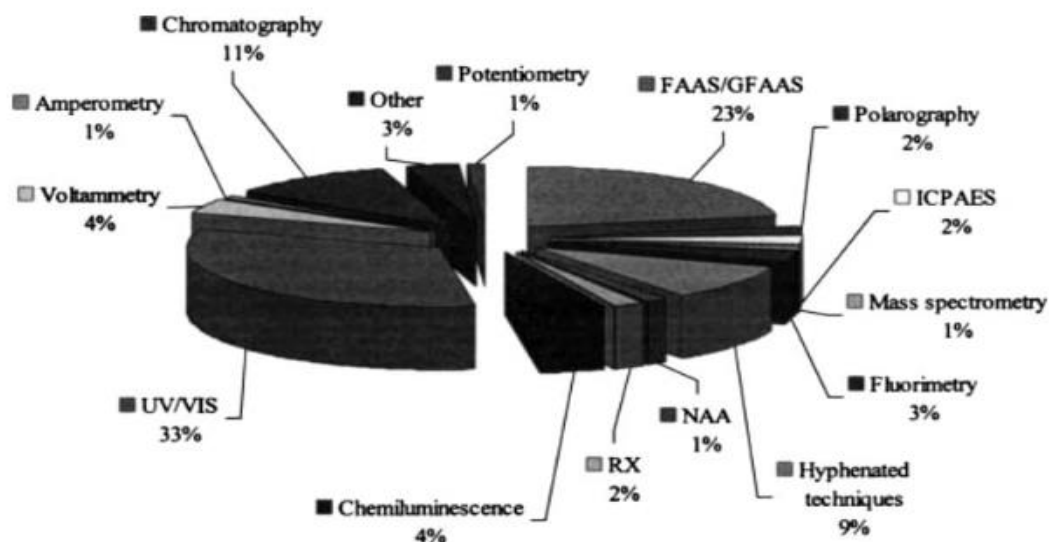


Figure I.6. Les procédures utilisées pour déterminer le Cr(VI) et/ou le Cr(III)

III.4. Origine naturelle et applications industrielles du chrome

Le chrome se présente naturellement sous forme de chromite. ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Le Cr_2O_3 se trouve rarement dans la nature car l' Al_2O_3 et le Fe_2O_3 le remplacent fréquemment ; les minerais de meilleure qualité contiennent environ 55% de Cr. De nombreux minerais remplissent les critères pour être vendus sans aucune opération de concentration. Les chromospinélides, tels que $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{Cr}_2\text{O}_4$ (magnésiochromite), $\text{Fe}(\text{CrAl})_2\text{O}_4$ (aluminochromite), etc. constituent les minerais de chrome. Les chromospinélides peuvent contenir jusqu'à 62 % de Cr_2O_3 , les quantités restantes étant souvent constituées d'oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium[96].

Dans l'industrie, le minerai de chromite est chauffé en présence de réducteurs tels que le carbone, l'aluminium ou le silicium avant d'être purifié pour l'obtention du chrome métallique. Les principaux sels de chrome utilisés comme précurseurs dans la fabrication des autres composés de chrome sont le chromate de sodium et le bichromate de sodium. Ces composés sont synthétisés par traitement thermique du minerai de chromite en présence de carbonate de sodium[97]. Le mélange jaune obtenu est ensuite lessivé avec de l'eau et filtré pour précipiter l'hydroxyde d'aluminium, qui sépare le chrome des impuretés d'aluminium. La solution filtrée est ensuite acidifiée, concentrée et séchée pour produire du bichromate de sodium, cela permet la réduction électrolytique du métal chromé dans les bains de placage ou la réduction du chrome avec du carbone. Près de $9,5 \times 10^6$ tonnes de minerais de chromite sont produites dans le monde [98].

Le chrome est aujourd'hui présent dans notre vie quotidienne sous diverses formes

Tableau I.7 [99,100]. Il devient de plus en plus important dans la fabrication de métaux et d'alliages à haute température, ce qui permet d'obtenir des moteurs à turbine à réaction à usage industriel, notamment pour l'aviation[101].

Tableau I.7.Sources industrielles de contamination environnementale par le chrome

Activités industrielles	Composés contenant du chrome utilisés dans plusieurs applications industrielles
Préservation du bois	Trioxyde de chrome
Acier inoxydable	Bichromate d'ammonium, Chromate de potassium, Bichromate de potassium, Chromate de sodium
Textile	Acétate de chrome, Nitrate de chrome, Chromate de potassium
Revêtements anticorrosion	Trioxyde de chrome, Chromate de zinc, de baryum, de calcium, de sodium et de strontium
Electroplacage	Acide chromique et le sel de chrome dur
Tannage du cuir	Dichromate d'ammonium, Chromate de plomb
Catalyseurs	Carbonyl de chrome, Sulfate de chrome, Sulfate de potassium de chrome
Émulsions photographiques	Sulfate de chrome
Réfractaires	Chromite de fer, Chromate de magnésium
Impression	Acétate de chrome, Bichromate d'ammonium
Métallurgie	Carbure de chrome

III.5.Toxicité du chrome

Le chrome occupe la septième place parmi les 20 substances les plus dangereuses[102]. En plus de la contamination des eaux de surface, les activités industrielles polluent également les eaux souterraines[103]. Les industries du cuir, dont les rejets contiennent environ 4-5% de Cr dans 15% de composants minéraux, présentent l'activité la plus élevée des différentes industries, dans ce cas 70 à 80 % des intrants de l'industrie sont utilisés pour produire des peaux, le reste étant jeté comme déchet [104]. En raison de leur perméabilité et de leurs capacités de bioaccumulation, les espèces de Cr(VI) sont toxiques pour les personnes, les animaux, les

plantes [105].

Le Cr (VI) est dangereux pour les espèces vivantes même a de très faibles concentration il peut s'introduits dans leur corps sois par contact directe ou bien inhalation ou digestion et provoque plusieurs maladies graves ce qui peuvent mettre leur vie en danger le Tableau I.8 résume la toxicité et les effets néfastes du chrome sur les humains et les animaux [106-109].

Tableau I.8. Toxicité du chrome hexavalent chez l'homme et l'animal

La toxicité du chrome	Effets engendrés
Gastro-intestinale	Irritation du tractus gastro-intestinal
Cardiovasculaire	Effet direct sur le sang et modifications de l'activité bioélectrique et mécanique du myocarde.
Dermatotoxicité	Lésions et éruptions cutanées et réactions allergiques
Génétiques	Echanges de chromatides sœurs, aberrations chromosomiques.
Respiratoire	Ulcération et perforation de la cloison nasale et irritation des voies respiratoires supérieures.
Cancérogénicité	Cancer du poumon, du nez et des sinus
Génotoxicité et mutagénicité	Lésions de l'ADN, mutations

IV. Législation sur l'environnement:

En ce qui concerne le rejet des effluents industriels dans le milieu aquatique, l'Algérie dispose d'un règlement 06-141 (daté du 19 avril 2006)[110].Le tableau I.9 indique les concentrations maximales dans les rejets.

Tableau I.9. Limites des paramètres de décharge algériens, règlement 06-141 (daté du 19 avril 2006)[110]

Paramètres	Valeur limités
MES	35 mg L ⁻¹
pH	6,5-8,5
Azote total	30 mg L ⁻¹
Phosphore total	10 mg L ⁻¹
Cadmium	0,2 mg L ⁻¹

Substances toxiques bioaccumulables	0,005 mg L ⁻¹
Cuivre total	0,5 mg L ⁻¹
Composés organiques chlorés	5 mg L ⁻¹
Plomb total	0,5 mg L ⁻¹
Nickel total	0,5mg L ⁻¹
Chrome total	0,5mg L ⁻¹

V. Conclusion :

En conclusion, les micropolluants organiques et inorganiques présents dans les ressources en eau constituent une menace sérieuse pour la santé humaine et l'environnement. Ce chapitre a mis en évidence les origines et les risques associés à ces contaminants, illustrant ainsi la complexité de leur gestion. Réduire leur impact nécessite une approche interdisciplinaire, combinant des mesures de prévention et de réduction des sources de pollution. Dans ce contexte, le chapitre suivant abordera les méthodes de traitement, explorant les solutions technologiques permettant d'atténuer leur présence dans les ressources hydriques de manière durable et efficace.

Référence

- [1] A. P. Yang Y, Zhang X, Jiang J, Han J, Li W, Li X, Yee Leung K, Snyder S, “Which Micropollutants in Water Environments Deserve More Attention Globally?,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 1, pp. 13–29, 2022, doi: 10.1021/acs.est.1c04250.
- [2] M. G. Bertram, J. M. Martin, B. B. M. Wong, and T. Brodin, “Micropollutants,” *Curr. Biol.*, vol. 32, no. 1, pp. R17–R19, 2022, doi: 10.1016/j.cub.2021.11.038.
- [3] Q. Aemig, A. Hélias, and D. Patureau, Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France, vol. 188. 2021. doi: 10.1016/j.watres.2020.116524.
- [4] S. J. Ji X, Wang H, Wang H, Zhao T, Page Z, Khashab N, “Removal of Organic Micropollutants from Water by Macrocyclic-Containing Covalent Polymer Networks,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 52, pp. 23402–23412, 2020, doi: 10.1002/anie.202009113.
- [5] A. A. Khazada N, Farid M, Kharraz J, Choi J, Tang C, Nghiem L, Jang A, “Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review,” *J. Memb. Sci.*, vol. 598, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117672.
- [6] W. X. Hou T, Yu S, Zhou M, Wu M, Liu J, Zheng X, Li J, Wang J, “Effective removal of inorganic and organic heavy metal pollutants with poly(amino acid)-based micromotors,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 8, pp. 5227–5232, Feb. 2020, doi: 10.1039/C9NR09813E.
- [7] X. X. Yang D, Yang X, Liu M, Chen L, Li Q, Cong H, Tao Z, “Cucurbit[5]uril-based porous polymer material for removing organic micropollutants in water,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 341, p. 112023, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.112023.
- [8] S. Wadhawan, A. Jain, J. Nayyar, and S. K. Mehta, “Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review,” *J. Water Process Eng.*, vol. 33, no. June 2019, p. 101038, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101038.
- [9] P. Bhatt, G. Bhandari, and M. Bilal, “Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 3, p. 107598, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2022.107598.
- [10] C. M. Delile H, Masson M, Miège C, Le Coz J, Poulier G, Le Bescond C, Radakovitch O, “Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic particulate

- micropollutant fluxes: The regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea,” *Water Res.*, vol. 185, p. 116067, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.WATRES.2020.116067.
- [11] O. Abdel-Kareem, “History of Dyes Used in Different Historical Periods of Egypt,” *Res. J. Text. Appar.*, vol. 16, no. 4, pp. 79–92, Nov. 2012, doi: 10.1108/RJTA-16-04-2012-B009/FULL/XML.
- [12] H Křížová, “Natural dyes: their past, present, future and sustainability,” *Recent Dev. Fibrous Mater. Sci. Prague Kosmas Publ.*, pp. 59–71, 2015.
- [13] H. Zollinger, “Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments,” John Wiley Sons, 2003.
- [14] S. Benkhaya, S. El Harfi, and A. El Harfi, “Classifications , properties and applications of textile dyes : A review,” vol. 3, pp. 311–320, 2017.
- [15] E. Hagan and J. Poulin, “Statistics of the early synthetic dye industry,” *Herit. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, Dec. 2021, doi: 10.1186/S40494-021-00493-5/TABLES/3.
- [16] K. A. Wani, N. K. Jangid, and A. Rashid, “Impact of textile dyes on public health and the environment,” *Impact Text. Dye. Public Heal. Environ.*, pp. 1–335, Nov. 2019, doi: 10.4018/978-1-7998-0311-9.
- [17] R. M. HB Mansour, O Boughzala, dorra Dridi, D Barillier, L Chekir-Ghedira, “Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods,” *Rev. Des Sci. L’Eau*, vol. 24, p. 31, 2011.
- [18] S. Saxena and A. S. M. Raja, “Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues,” pp. 37–80, 2014, doi: 10.1007/978-981-287-065-0_2.
- [19] SS Affat, “Classifications, advantages, disadvantages, toxicity effects of natural and synthetic dyes: A review,” *Univ. Thi-Qar J. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 130–135, 2021, doi: 10.32792/utq/utjsci/v8/1/21.
- [20] D. M. Hamdy and A. G. Hassabo, “Various Natural Dyes from Different Sources,” *J. Text. Color. Polym. Sci.*, vol. 18, no. 2, pp. 171–190, Dec. 2021, doi: 10.21608/JTCPS.2021.79786.1066.
- [21] P. Patil, C. Rao, and AI Wasif, “Revival of natural dyes: Smart use of biodiversity,” *Colourage, Mag. Commun. P. Ltd. NCR-Delhi*, 2012.
- [22] M. Yusuf, M. Shabbir, and F. Mohammad, “Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects,” *Nat. Products Bioprospect.*, vol. 7, no. 1, pp. 123–145, 2017, doi: 10.1007/s13659-017-0119-9.
- [23] L. Nambela, L. V. Haule, and Q. Mgani, “A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants,” *J. Clean. Prod.*, vol. 246, 2020, doi:

- 10.1016/j.jclepro.2019.119036.
- [24] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, and S. T. Ramesh, "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 4, pp. 2099–2132, 2013, doi: 10.1007/s11356-012-1385-z.
- [25] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, p. 107891, May 2020, doi: 10.1016/J.INOCHE.2020.107891.
- [26] S. Mishra, L. Cheng, and A. Maiti, "The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104901, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2020.104901.
- [27] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, "Classification of Dye and Pigments," pp. 31–45, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_3.
- [28] R. L. M. Allen, "Cationic and related dyes," *Colour Chem.*, pp. 103–137, 1971, doi: 10.1007/978-1-4615-6663-2_8.
- [29] S. S. Muthu, A. Khadir, and S. B. Materials, *Textile Wastewater Treatment*, vol. 1. 1998.
- [30] N. P. Raval, Prapti, U. Shah, and N. K. Shah, "Malachite green 'a cationic dye' and its removal from aqueous solution by adsorption," *Appl. Water Sci.* 2016 77, vol. 7, no. 7, pp. 3407–3445, Dec. 2016, doi: 10.1007/S13201-016-0512-2.
- [31] C. B. Okeke, K. O. Chukwu, J. K. Ndukwe, U. S. Okechukwu, C. O. Onwosi, and F. J. C. Odibo, "Role of Microbial Biofilms in Dye Degradation During Textile Wastewater Treatment," pp. 57–85, 2022, doi: 10.1007/978-981-19-0526-1_3.
- [32] Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O, El Bachiri A, El Harfi A, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5, no. 11, p. e02711, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.HELIYON.2019.E02711.
- [33] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, These de doctorat" Université de Marne la Vallée, 2008.
- [34] H. S. Freeman and G. N. Mock, "Dye application, manufacture of dye intermediates and dyes," *Handb. Ind. Chem. Biotechnol. Twelfth Ed.*, vol. 1–2, pp. 475–548, Jan. 2012, doi: 10.1007/978-1-4614-4259-2_13/COVER.
- [35] S. M. Yakout, M. R. Hassan, A. A. Abdeltawab, and M. I. Aly, "Sono-sorption efficiencies and equilibrium removal of triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal," *J. Clean. Prod.*, vol. 234, pp. 124–131, 2019,

- doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.164.
- [36] T. Zehra, N. Priyantha, and L. B. L. Lim, "Removal of crystal violet dye from aqueous solution using yeast-treated peat as adsorbent: thermodynamics, kinetics, and equilibrium studies," *Environ. Earth Sci.*, vol. 75, no. 4, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1007/s12665-016-5255-8.
- [37] F. A. Pavan, E. S. Camacho, E. C. Lima, G. L. Dotto, V. T. A. Branco, and S. L. P. Dias, "Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 230–238, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2013.12.017.
- [38] G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo, and E. N. Maina, "Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study," *Sci. African*, vol. 5, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1016/j.sciaf.2019.e00116.
- [39] M. Zamouche, A. Habib, K. Saaidia, and M. Bencheikh Lehocine, "Batch mode for adsorption of crystal violet by cedar cone forest waste," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-1976-0.
- [40] S. Mani and R. N. Bharagava, *Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety*, vol. 237. 2016. doi: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- [41] M. A. P. Cruz, L. C. M. Guimarães, E. F. da Costa Júnior, S. D. F. Rocha, and P. da L. Mesquita, "Adsorption of crystal violet from aqueous solution in continuous flow system using bone char," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 207, no. 3, pp. 372–381, 2020, doi: 10.1080/00986445.2019.1596899.
- [42] R. Mirzajani and M. Bagheban, "Simultaneous preconcentration and determination of malachite green and fuchsine dyes in seafood and environmental water samples using nano-alumina-based molecular imprinted polymer solid-phase extraction," vol. 96, no. 6, pp. 576–594, May 2016, doi: 10.1080/03067319.2016.1172215.
- [43] S. ALIOUCHE, "Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Thèse de doctorat Université Frères Mentori-constantine 1, 2017.
- [44] P. Durango-Usuga, F. Guzmán-Duque, R. Mosteo, M. V. Vazquez, G. Peñuela, and R. A. Torres-Palma, "Experimental design approach applied to the elimination of crystal violet in water by electrocoagulation with Fe or Al electrodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 120–126, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.067.

- [45] M. S. Hossain, M. Y. Pabel, and M. M. Islam, "Fenton-Like Processes for the Removal of Cationic Dyes," pp. 29–89, 2022, doi: 10.1007/978-981-19-0882-8_2.
- [46] Ait Ahsaine H, Zbair M, Anfar Z, Naciri Y, El haouti R, El Alem N, Ezahri M, "Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling," *Mater. Today Chem.*, vol. 8, pp. 121–132, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.MTCHEM.2018.03.004.
- [47] A. Bhatnagar and A. K. Jain, "A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 1, pp. 49–55, Jan. 2005, doi: 10.1016/J.JCIS.2004.08.076.
- [48] Sujata Mani & Ram Naresh Bharagava, "Isolation , Screening and Biochemical Characterization of Bacteria Capable of Crystal Violet Dye Decolorization" vol. 2, no. January, pp. 70–75, 2017.
- [49] A. Nezamzadeh-Ejhiéh and Z. Shams-Ghahfarokhi, "Photodegradation of methyl green by nickel-dimethylglyoxime/ZSM-5 zeolite as a heterogeneous catalyst," *J. Chem.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/104093.
- [50] F. D. Mai, C. C. Chen, J. L. Chen, and S. C. Liu, "Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionization-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1189, no. 1–2, pp. 355–365, 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2008.01.027.
- [51] C. C. Chen and C. S. Lu, "Mechanistic studies of the photocatalytic degradation of methyl green: An investigation of products of the decomposition processes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 12, pp. 4389–4396, 2007, doi: 10.1021/es062465g.
- [52] J. Ning, M. Wang, X. Luo, Q. Hu, R. Hou, W. Chen, D. Chen, J. Wang, J. Liu., "SiO₂ Stabilized Magnetic Nanoparticles as a Highly Effective Catalyst for the Degradation of Basic Fuchsin in Industrial Dye Wastewaters," *Mol.* 2018, Vol. 23, Page 2573, vol. 23, no. 10, p. 2573, Oct. 2018, doi: 10.3390/MOLECULES23102573.
- [53] T. Sarwar and S. Khan, "Textile Industry: Pollution Health Risks and Toxicity," pp. 1–28, 2022, doi: 10.1007/978-981-19-2832-1_1.
- [54] S. Senthilvelan, V. L. Chandraboss, B. Karthikeyan, L. Natanapatham, and M. Murugavelu, "TiO₂, ZnO and nanobimetallic silica catalyzed photodegradation of methyl green," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 1, pp. 185–192, 2013, doi: 10.1016/j.mssp.2012.04.018.
- [55] S. Benkhaya, S. M'rabet, H. Lgaz, A. El Bachiri, and A. El Harfi, "Dyes: Classification,

- Pollution, and Environmental Effects,” pp. 1–50, 2022, doi: 10.1007/978-981-16-5932-4_1.
- [56] D. Demir, N. Bölgen, and A. Vaseashta, “Chitosan–Gelatin Cryogels as Bio-Sorbents for Removal of Dyes from Aqueous Solutions,” *Adv. Sci. Technol. Secur. Appl.*, pp. 263–274, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-76008-3_11/FIGURES/5.
- [57] A. T. Cooray, K. Weerasinghe, and S. Ranaweera, “Applications of Chitosan- and Chitin-Based Biomaterials in Cationic Dye Removal,” pp. 29–45, 2022, doi: 10.1007/978-981-19-2832-1_2.
- [58] S. Mehra, M. Singh, and P. Chadha, “Adverse impact of textile dyes on the aquatic environment as well as on human beings,” *Toxicol. Int.*, vol. 28, no. 2, pp. 165–176, 2021, doi: 10.18311/ti/2021/v28i2/26798.
- [59] S. Li, “Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly(acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 7, pp. 2197–2202, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.044.
- [60] M. Akram, M. Salman, R. Rehman, U. Farooq, S. Tahir, and H. Nazir, “Kinetic and Isothermal Investigations of Cost-Effective Sorptive Elimination of Gentian Violet Dye from Water Using *Haplophragma adenophyllum* Biowaste,” *J. Chem.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/5549536.
- [61] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, “Colorants in Health and Environmental Aspects,” pp. 69–83, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_5.
- [62] H. J. Lunk, “Discovery, properties and applications of chromium and its compounds,” *ChemTexts*, vol. 1, no. 1, pp. 1–17, Mar. 2015, doi: 10.1007/S40828-015-0007-Z/FIGURES/33.
- [63] C. P. A. r Jacques Guertin, James A. Jacobs, *Chromium(VI)*. 2004.
- [64] E. A. Matrosova, A. V. Bobrov, and L. Bindi, “Basics of Geochemistry and Mineralogy of Chromium,” *Springer Geol.*, pp. 5–36, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-27018-6_2/TABLES/3.
- [65] C. P. A. Jacques Guertin, James A. Jacobs, *Overview of chromium (VI) in the environment: background and history. Chromium (VI)*. 2005.
- [66] M. Llaver, M. N. Oviedo, P. Y. Quintas, and R. G. Wuilloud, “Analytical Methods for the Determination of Heavy Metals in Water,” pp. 1–50, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-80334-6_1.
- [67] A. IMAD, “Écotoxicité et bioaccumulation du Cr(III) et du Cr(VI): spéciation,

- biodisponibilité et effets biologiques,” Thèse de doctoart ,l’Université de Lorraine Spécialité : Écotoxicologie, Biodiversité, Écosystèmes, 2017.
- [68] I. M. Trifi, “Etude de l’élimination du chrome (VI) par adsorption sur l’alumine activée et par dialyse ionique croisée,” p. 170, 2012.
- [69] R. B. Ross, *Materials Specification Handbook Metallic Materials Specification Handbook Fourth Edition*. 2013.
- [70] J. Barnhart, “Occurrences, Uses, and Properties of Chromium,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 26, no. 1, pp. S3–S7, Aug. 1997, doi: 10.1006/RTPH.1997.1132.
- [71] M. Engineering and B. R. Lansing, “Radiochemistry of Chromium,” *Radiochem. Chromium*, vol. 95, no. June 1995, 1964, doi: 10.17226/21556.
- [72] M. R. Noll, “Trace Elements in Terrestrial Environments,” *J. Environ. Qual.*, vol. 32, no. 1, pp. 374–374, 2003, doi: 10.2134/jeq2002.3740.
- [73] N. V. Mandich, “Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part I - Chemistry,” *Plat. Surf. Finish.*, vol. 84, no. 5, pp. 108–115, 1997.
- [74] R. A. Anderson, “Chromium as an Essential Nutrient for Humans,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 26, no. 1 I, pp. 310–317, 1997, doi: 10.1006/rtpH.1997.1136.
- [75] G. Cainelli, *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*. 2012.
- [76] V. Laxmi and G. Kaushik, “Toxicity of Hexavalent Chromium in Environment, Health Threats, and Its Bioremediation and Detoxification from Tannery Wastewater for Environmental Safety,” *Bioremediation Ind. Waste Environ. Saf.*, pp. 223–243, 2020, doi: 10.1007/978-981-13-1891-7_11/TABLES/4.
- [77] A.Levina,R.Codd, C.Dillon T & P. A. Lay, *Chromium in biology: toxicology and nutritional aspects. Progress in inorganic chemistry(2002).*,vol.51,p. 145-250.
- [78] T. Ko, I. Lasocka, and M. Ko, *Chromium*, Cr. 2019.
- [79] D. E. Kimbrough, Y. Cohen, A. M. Winer, L. Creelman, and C. Mabuni, “A Critical Assessment of Chromium in the Environment,” vol. 29, no. 1, pp. 1–46, 2010, doi: 10.1080/10643389991259164.
- [80] R. Iskra and H. Antonyak, *Chromium in Health and Longevity*. Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-030-03742-0_5.
- [81] D. NICHOLLS, *COMPLEXES AND FIRST-ROW TRANSITION ELEMENTS*. 1974.
- [82] M. Sheffer, “Inorganic chromium(VI) compounds,” *IPCS Concise Int. Chem. Assess. Doc.*, no. 78, pp. 4–72, 2013.
- [83] K. CHEBALLAH, “Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques,”*These de doctorat, universite mouloud mammeri de tizi-ouzou* ,2017.

- [84] E. N. Jerome O. Nriagu, *Chromium in the Natural and Human Environments* -. 1988. Accessed: Dec. 30, 2022.
- [85] J. Barnhart, "Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity," vol. 6, no. 6, pp. 561–568, 2008, doi: 10.1080/15320389709383589.
- [86] N. Takeno, "Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases," *Natl. Inst. Adv. Ind. Sci. Technol. Tokyo*, no. 419, p. 285, 2005.
- [87] S. Krishnamurthy and M. M. Wilkens, "Environmental chemistry of chromium," *Northeast. Geol.*, vol. 16, no. 1, pp. 14–17, 1994.
- [88] G. P. Gallios and M. Vaclavikova, "Removal of chromium (VI) from water streams: A thermodynamic study," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 235–240, 2008, doi: 10.1007/s10311-007-0128-8.
- [89] P. Radhakrishnamurthy and P. Adaikkalam, "pH-potential diagrams at elevated temperatures for the chromium/water system," *Corros. Sci.*, vol. 22, no. 8, pp. 753–773, 1982, doi: 10.1016/0010-938X(82)90012-9.
- [90] F. C. Richard and A. C. M. Bourg, "Aqueous geochemistry of chromium: A review," *Water Res.*, vol. 25, no. 7, pp. 807–816, 1991, doi: 10.1016/0043-1354(91)90160-R.
- [91] Y. Zhao, L.Li, Y.Zuo,G.He, Q.Chen, Q.Meng, H.Chen, "Reduced graphene oxide supported ZnO/CdS heterojunction enhances photocatalytic removal efficiency of hexavalent chromium from aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 286, p. 131738, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131738.
- [92] B. Saha, A. Amine, and Francis Verpoort, "Special Issue: Hexavalent Chromium: Sources, Toxicity, and Remediation," *Chem. Africa* 2022 56, vol. 5, no. 6, pp. 1779–1780, Aug. 2022, doi: 10.1007/S42250-022-00443-Z.
- [93] S. Bakirdere, T. Yaroğlu, N. Tirik, M. Demiröz, A. Fidan, O. Maruldali, A. Karaca, "Determination of As, Cd, and Pb in tap water and bottled water samples by using optimized GFAAS system with Pd-Mg and Ni as matrix modifiers," *J. Spectrosc.*, vol. 1, no. 1, 2013, doi: 10.1155/2013/824817.
- [94] P. József, N. Dávid, K. Sándor, and B. Áron, "A comparison study of analytical performance of chromium speciation methods," *Microchem. J.*, vol. 149, no. February, p. 103958, 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.05.058.
- [95] R. Rakhunde, L. Deshpande, and H. D. Juneja, "Chemical speciation of chromium in water: A review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 7, pp. 776–810, 2012, doi: 10.1080/10643389.2010.534029.
- [96] S. K. Dutta, D. R. Lodhari, and N. Metals, "Chromium," vol. 4, pp. 193–199, 1908.

- [97] J. K. Sueker, "Chromium," *Environ. Forensics Contam. Specif. Guid.*, pp. 81–95, 1964, doi: 10.1016/B978-012507751-4/50027-6.
- [98] S. I. Shupack, "The chemistry of chromium and some resulting analytical problems," *Environ. Health Perspect.*, vol. 92, no. 1, pp. 7–11, 1991, doi: 10.1289/ehp.91927.
- [99] S. Mishra and R. N. Bharagava, "Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies," vol. 34, no. 1, pp. 1–32, Jan. 2016, doi: 10.1080/10590501.2015.1096883.
- [100] J. P. Wise, "Hexavalent Chromium," *Encycl. Cancer*, pp. 1374–1377, 2008, doi: 10.1007/978-3-540-47648-1_2707.
- [101] Jerome O. Nriagu, Evert Nieboer, *Chromium in the Natural and Human Environments*. 1988. Accessed: Apr. 06, 2023.
- [102] P. Rani, R. C. Arya, and S. Dwivedi, "Chromium Pollution: Impact on Plants and its Mitigation," *Innov. Food Technol.*, pp. 323–340, 2020, doi: 10.1007/978-981-15-6121-4_23.
- [103] M. Nur-E-Alam, M. A. S. Mia, F. Ahmad, and M. M. Rahman, "An overview of chromium removal techniques from tannery effluent," *Appl. Water Sci.* 2020 109, vol. 10, no. 9, pp. 1–22, Aug. 2020, doi: 10.1007/S13201-020-01286-0.
- [104] E. Parameswari, R. Kalaiarasi, V. Davamani, T. Ilakiya, P. Kalaiselvi, and S. P. Sebastian, "Utility of Surface-Modified Biochar for Sequestration of Heavy Metals in Water," *Biochar its Appl. Bioremediation*, pp. 27–48, 2021, doi: 10.1007/978-981-16-4059-9_2.
- [105] H. Karimi-Maleh, A. Ayati, S. Ghanbari, Y. Orooji, B. Tanhaei, F. Karimi, M. Alizadeh, J. Rouhi, L. Fu, M. Sillanpää, "Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review," *J. Mol. Liq.*, vol. 329, p. 115062, May 2021, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2020.115062.
- [106] S. V. Deote, A. B. Ingle, S. Magar, and R. Jain, "Reduction of Hexavalent Chromium Using Microbial Remediation: A Case Study of Pauni and Taka Chromite Mines, Central India," pp. 183–201, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-73796-2_11.
- [107] H. Haroon, M. Rizwan, and N. Ahmed, "Environmental and Health Effects of Heavy Metals and Their Treatment Methods," pp. 143–175, 2022, doi: 10.1007/978-3-030-96523-5_7.
- [108] R. Chakraborty, K. Renu, M. Eladl, M. El-Sherbiny, D. Elsherbini, A. Mirza, B. Vellingiri, M. Iyer, A. Dey, G. Valsala, A. opalakrishnan, "Mechanism of chromium-induced toxicity in lungs, liver, and kidney and their ameliorative agents," *Biomed.*

- Pharmacother., vol. 151, p. 113119, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.BIOPHA.2022.113119.
- [109] M. Costa, “Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 188, no. 1, pp. 1–5, Apr. 2003, doi: 10.1016/S0041-008X(03)00011-5.
- [110] F. Hichem, “Adsorption des micropolluants organiques et minéraux par certains déchets d’origine naturelle et industrielle pour le traitement des eaux usé, These de doctorat” Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk Ahras, 2022.

Chapitre II.
Méthodes rentables
d'élimination des
micropolluants dans
l'eau

I.Introduction

En l'absence de méthodes de surveillance ou d'alertes appropriées, les métaux lourds et les polluants organiques s'infiltrant dans la chaîne alimentaire et finissent par mettre en danger la santé humaine [1]. Il est donc crucial de créer et de développer des méthodes simples mais efficaces pour retirer ces contaminants toxiques avec le suivi et la détermination de leur quantité dans l'eau [2,3]. Afin de confronter l'un des plus grands problèmes environnementaux auxquels l'humanité est opposée aujourd'hui, qui est la pollution de l'eau, causée non seulement par les déversements industriels intentionnels ou non, mais aussi par des comportements humains routiniers, qui met directement en péril l'équilibre écologique de la capacité de la planète à préserver des conditions environnementales appropriées pour assurer la survie de la biodiversité pour les générations futures[4]. A cet égard, il faut créer des technologies innovantes et efficaces qui sont écologiquement bénignes et émettent le moins d'émissions possible et pour atteindre cet objectif, il est essentiel d'utiliser les ressources naturelles de manière durable [5]. Ce chapitre traite des techniques et ces matériaux innovants qui se caractérisent par leur flexibilité, leur rapidité et leur disponibilité, ce qui en fait une approche pratique et simple à mettre en œuvre. Ces techniques et matériaux sont utilisés pour l'élimination rentable de ces substances nocives, tout en offrant une solution abordable pour leur traitement.

II. Méthodes d'élimination

De nombreuses techniques traditionnelles et contemporaines, dont : la récupération par évaporation, la coagulation, la précipitation chimique, l'adsorption, la photocatalyse, l'ultrafiltration, les technologies membranaires ,l'oxydation/réduction, l'osmose, et les traitements biologiques, ont été développées dans le domaine de traitement des eaux ces dernières années[6]. Par conséquent, la littérature a abordé de manière approfondie un large éventail d'approches pour le traitement de l'eau ce qui est illustré dans le diagramme II.1 [7] ,il est néanmoins concevable de considérer ces méthodes de conception et d'exploitation comme un véritable défi qui peuvent encore être considérées comme difficiles à grande échelle[8]. La plupart de ces procédures présentent des inconvénients connus, tels qu'un traitement partiel, des besoins élevés en énergie et en produits chimiques, des dépenses d'exploitation et d'entretien importantes et la nécessité de disposer de techniques adéquates d'élimination des déchets dangereux[9]. Chaque technique présente toutefois des avantages et des inconvénients qui lui sont propres ce qui sont représentés dans le tableau II.1 [10,11].

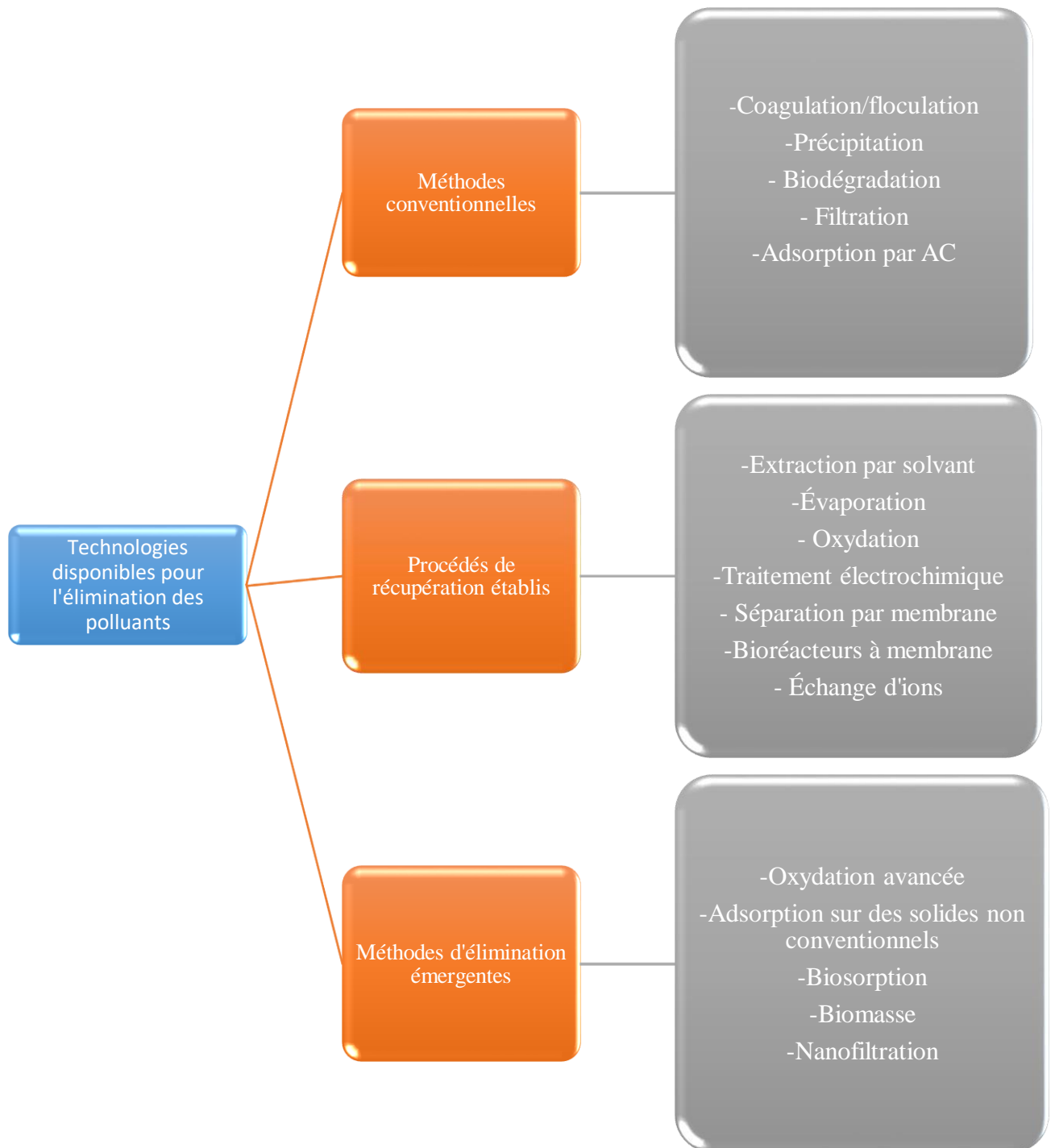


Figure II.1. Classification des nombreuses méthodes d'élimination des polluants

Tableau II.1. Certaines méthodes d'élimination de polluants avec leurs avantages et inconvénients

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Oxydation chimique	- Zéro boues. -Simple, rapide et efficace.	- Intermédiation - Impact limité sur la DCO
Méthodes biologiques	- Simples, économique - Réduction élevée de la DBO et de MES.	- Risque de gonflement et de moussage des boues - Environnement favorable à la croissance bactérienne
Précipitation chimique	-Simple. -Economique.	- Production accrue de boues. -Forte consommations chimiques.
Coagulation/Floculation	-Réduction de la DBO et DCO. -Simple.	- Traitement supplémentaire a cout accrue du a la régénération des boues.
Échange d'ions	-Rapide, efficace. -Valorisation des métaux.	-Colonne volumineuse. -Colmatage rapides des réacteurs.
Oxydation photocatalytique	- Economique. -Décontamination organique optimale.	-Photocatalyseur difficilement récupérable. -Recombinaison rapide électrons/trous.
Séparation par membrane	-Efficace, simple et rapide. -Faible consommation chimique.	-Colmatage de la membrane. -Coût élevés d'investissement, et de maintenance.
adsorption	-Simple. -Traitement d'effluent de manière optimale.	- Investissement élevé (le coût d'un excellent adsorbant est élevé).

II.1.Photocatalyse

L'efficacité de la photocatalyse dépend donc de deux facteurs : la création de porteurs de charge, dont certains diffuseront vers la surface du matériau, et l'interaction avec des molécules externes à la surface. Le premier aspect, "photo", dépend du mécanisme de

dynamique des porteurs de charge évoqué plus haut ; plus le nombre de porteurs de charge arrivant à la surface du semi-conducteur est important, plus la photocatalyse sera a priori efficace ; il faut donc produire un grand nombre de paires électron-trou arrivant à la surface du matériau et de longues durées de vie des porteurs de charge. Le deuxième élément, la "catalyse", peut être expliqué à l'aide du modèle de Langmuir-Hinshelwood et est comparable à un processus de type catalyse hétérogène[12].

Un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) au cours du processus de photocatalyse, ce qui entraîne la production d'agents oxydants susceptibles de décomposer les molécules organiques. Si le photocatalyseur n'est pas consommé ou transformé et qu'il se trouve dans un état physique différent des polluants, il est dit hétérogène. Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée, la photocatalyse est la branche de la catalyse qui utilise la lumière pour activer le catalyseur. Dans un sens plus large, le terme "photocatalyse" peut être utilisé pour décrire les processus chimiques déclenchés par l'absorption de photons par un photocatalyseur[13].

En se référant au passé ,en 1777, le scientifique suédois C.W. Scheel a documenté la réduction du chlorure d'argent en argent métal induite par la lumière violette, ce qui a constitué la première recherche systématique et scientifique sur les réactions chimiques déclenchées par la lumière du soleil[14].

T. von Grothuss (1817) et J. W. Draper (1841) ont développé le premier principe de la photochimie en établissant que seule la lumière absorbée est efficace pour créer un changement photochimique (principe dit de Grothuss-Draper)[15].

Les processus photocatalytiques ont débuté leurs recherches en 1970, par Fujishima et Honda dans le but de lutter contre de nombreux problèmes de pollution de l'environnement, et accélérer l'avancement d'un processus chimique, cette technologie a suscité beaucoup d'intérêt. En raison de son efficacité accrue en tant qu'oxydant et photocatalyseur dans la réduction d'un large éventail de composés dangereux lorsqu'ils sont éclairés, et parce qu'elle est très prometteuse pour une utilisation commerciale, elle a fait l'objet d'une attention particulière[16].

Les années 1980 ont marqué le début d'un boom exponentiel de la photocatalyse hétérogène, avec un accent particulier sur l'utilisation de particules de TiO_2 nanométriques, qui a donné lieu à des milliers d'articles en 2010. Les études fondamentales sur les caractéristiques des photocatalyseurs à semi-conducteurs n'ont pas pu suivre le rythme de cette formidable expansion, qui s'est concentrée principalement sur les applications environnementales telles que l'autonettoyage des substrats contenant du TiO_2 et la photodégradation d'un large éventail de contaminants[17].

Le développement technologique a été divisé en quatre étapes en fonction de la durée, comme le montre la figure II.2[18]. La figure II.3 illustre l'évolution du nombre d'articles publiés sur la photocatalyse et les photocatalyseurs dans le traitement de l'eau entre 1920 et 2020[19].

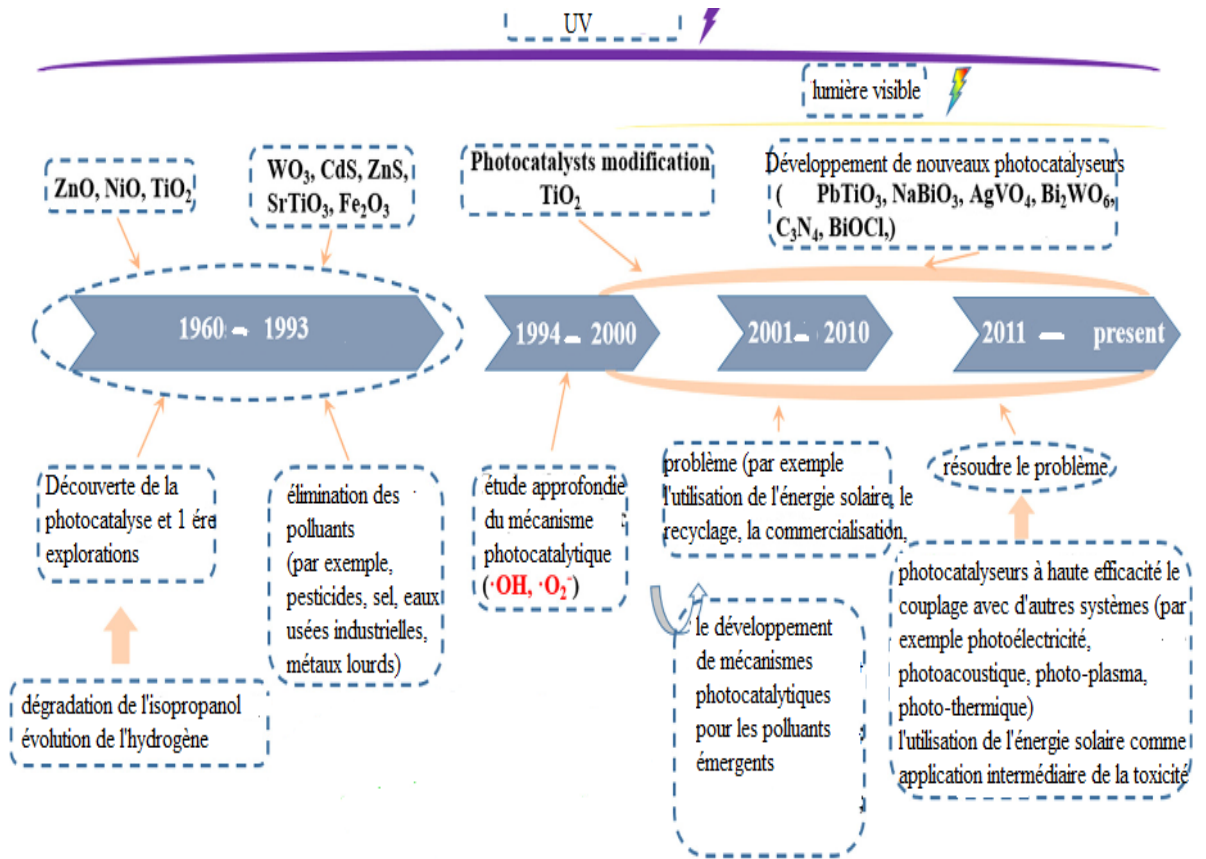


Figure II.2. Le développement de photocatalyseur pour éliminer les contaminants de l'eau.

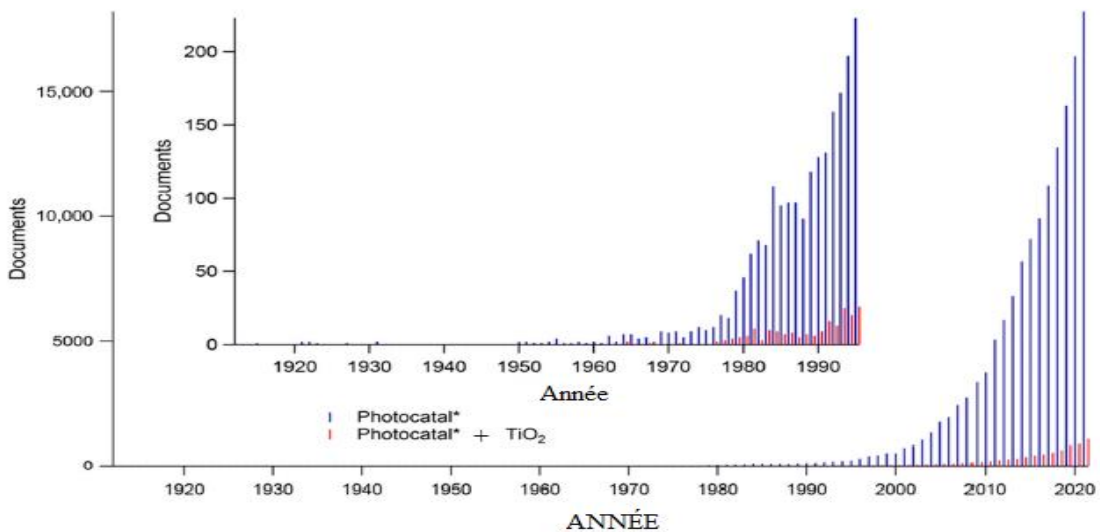


Figure II.3. L'évolution entre 1920 à 2020, du nombre de publications sur la photocatalyse et l'élimination photocatalytique des contaminants dans l'eau.

II.1.1. Fonctionnement de la photocatalyse

Les procédures de base de la photocatalyse hétérogène comportent cinq phases[20] :

- ❖ L'absorption simultanée des photons par le semi-conducteur et la réaction à l'état adsorbé
- ❖ La photodégradation du polluant à la surface du semi-conducteur, La formation de paires électron-trou.
- ❖ Les nombreux processus d'oxydoréduction, y compris la propagation des radicaux, la neutralisation des charges et la recombinaison des radicaux.
- ❖ La désorption des produits.
- ❖ L'élimination des produits.

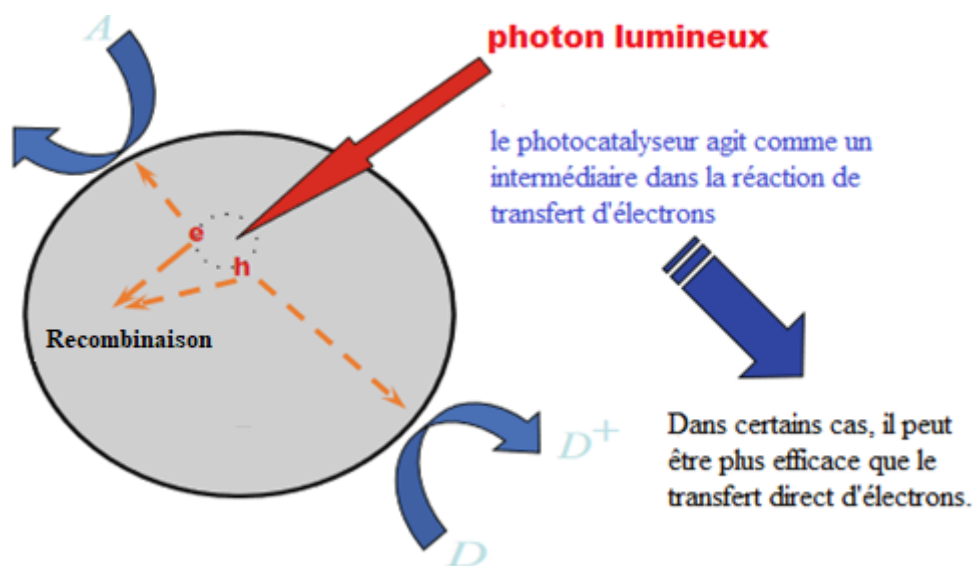
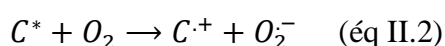
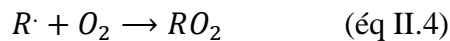
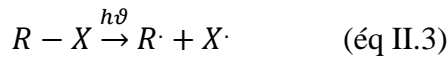


Figure II.4. Les processus d'oxydoréduction induits par les photocatalyseurs.

II.1.2. Réactions de photodégradation

Les molécules entrent dans un état excité lorsqu'elles sont exposées à des radiations (éq II.1). Le dioxygène moléculaire est naturellement dissous dans l'eau et peut recevoir un électron de l'état excité (éq II.2). En outre, le radical organique peut se mélanger à d'autres espèces radicales. Les radicaux (éq II.3) qui réagissent avec les radicaux d'oxygène (éq II.4) peuvent être produits par l'hydrolyse ou l'homolyse des cations radicaux. Ainsi, la quantité d'oxygène dissous affecte le taux de photo-oxydation. D'autres événements photochimiques potentiels de l'état excité comprennent le transfert d'énergie, la désactivation et l'abstraction d'un électron à partir d'un donneur d'électrons[21].





II.1.3. Différent forme de radiation photocatalitique

La lumière du soleil et les lampes UV synthétiques peuvent toutes deux être utilisées comme source de rayonnement pour la réaction photocatalytique.

Les lampes à mercure à basse, à moyenne et à haute pression, peuvent être fabriquées à partir de ces lampes. Étant donné qu'environ 4 à 5 % de la lumière solaire qui atteint la surface de la terre se situe dans la région des UV proches de 300 à 400 nm, la lumière solaire a également été utilisée dans le processus photocatalytique. Comparée aux lampes UV artificielles, la variété graphique de l'énergie solaire a également des limites[22].

II.1.4. Facteurs affectant la performance de la photocatalyse

La photocatalyse dépend de plusieurs facteurs affectant sa performance pour la dépollution des eaux, le diagramme cite parmi ces facteurs clés [23] :

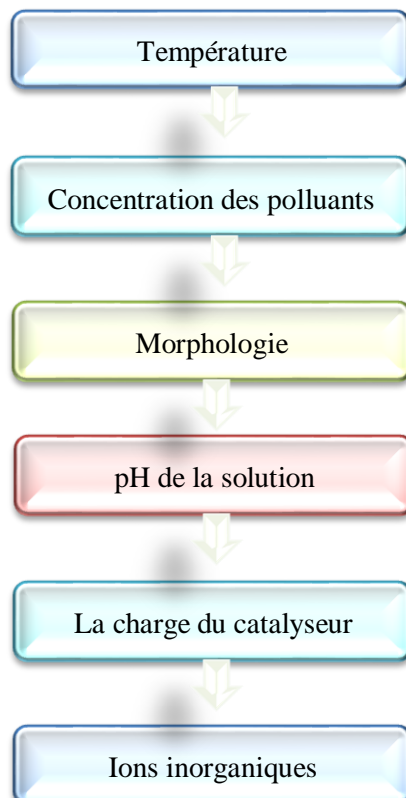


Figure II.5. Diagramme des variables clés affectant l'efficacité de la photocatalyse

II.2. Adsorption

II.2.1. Brève histoire de la chimie des surfaces

L'adsorption a une histoire qui précède en grande partie l'histoire de la chimie depuis 1773 largement attribuée à C.W. Schlee, qui a décrit quelques expériences sur des gaz exposés au charbon de bois dans une lettre adressée à P.J. Gahn en mars 1773, dans son article de 1777, dans lequel l'adsorption est liée à l'effet de la chaleur et mesurée à l'aide d'un thermomètre, ces expériences sont expliquées plus en détail[24]. Dans la même année, Fontana a attiré l'attention sur le phénomène de l'adsorption en découvrant que du charbon fraîchement calciné et refroidi pouvait retenir des quantités considérables de gaz, en 1785, Lowitz a découvert que la charcola pouvait également absorber la couleur d'une solution[25]. Les travaux de Saussure, qui a démontré que n'importe quel gaz pouvait être retenu dans des matériaux poreux (charbon, liège, etc.) et que le processus d'adsorption était accompagné d'une fluctuation de température, ont lancé la première étude systématique des phénomènes en 1814. Il a également proposé que la surface particulière de l'échantillon affecte la capacité du solide à stocker l'énergie. En 1843, Mitscherlich souligne l'importance des pores et établit l'idée du volume des pores, deux éléments qui influencent conjointement le processus d'adsorption et la surface particulière[26]. La définition de l'adsorption a été donnée la première fois par H. Kayser à la suggestion d'E. du Bois-Reymond en 1881 pour un gaz exposé au carbone. Auparavant, les deux phénomènes étaient appelés absorption. Bien que connue depuis longtemps, est difficile à les définir correctement et à les différencier[27].

Cependant, durant la préhistoire, les mesures étaient purement basées sur l'observation pratique et/ou la comparaison des propriétés des matériaux évalués. Les caractéristiques d'adsorption des matériaux finement divisés et poreux sont bien connues depuis l'Antiquité. L'utilisation de l'adsorption dans l'industrie est apparue assez rapidement par la suite[28].

Beaucoup considèrent que les premiers travaux de Lavoisier et d'autres personnes de son entourage pendant la Révolution française (1789-1799) sont le point de départ des études scientifiques. Depuis lors, plusieurs appareils de mesure d'une sensibilité exceptionnelle ont été créés, permettant d'évaluer les impacts les plus infimes qui se produisent dans un système solide/surface/fluide. Au cours du 19^{ème} siècle, souvent connu comme l'ère industrielle, la nécessité de définir les surfaces des matériaux poreux et finement dispersés est apparue. Dans les pays industrialisés, toutes les techniques de mesure des surfaces d'adsorption sont actuellement normalisées[29].

II.2.2.Introduction à l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel la concentration d'un composant spécifique augmente ; il s'agit d'une surface poreuse, en particulier le charbon actif comme exemple, par laquelle des molécules (ou des ions) (l'adsorbat) adhèrent ou se lient physiquement ou chimiquement à la surface ou à l'interface d'une autre substance solide (l'adsorbant), ou d'un liquide. Il s'agit d'un processus sélectif pour la purification et la récupération de différentes substances à partir d'un mélange, et le charbon actif est l'un des adsorbants largement utilisés[30,31].

Parallèlement à l'augmentation de la pollution environnementale et à la recherche de solutions abordables, les régions disposent souvent de ressources naturelles et de déchets issus de processus industriels et agricoles qui sont considérés comme des adsorbants potentiels figureII.6[32,33].

Il a été déterminé que l'adsorption surpasse les approches alternatives en termes de flexibilité de conception, de coût de démarrage, de sensibilité aux contaminants dangereux et de facilité d'utilisation sans génération d'aucun produit chimique dangereux[34].

En pratique, un certain nombre de configurations, telles que l'adsorption discontinue dans un réacteur discontinu, l'adsorption continue en cuve agité ou l'adsorption en lit fixe, peuvent être utilisées pour étudier les processus d'adsorption, en raison de sa simplicité de mise en œuvre, l'adsorption en réacteur discontinu est privilégiée à l'échelle du laboratoire[35].

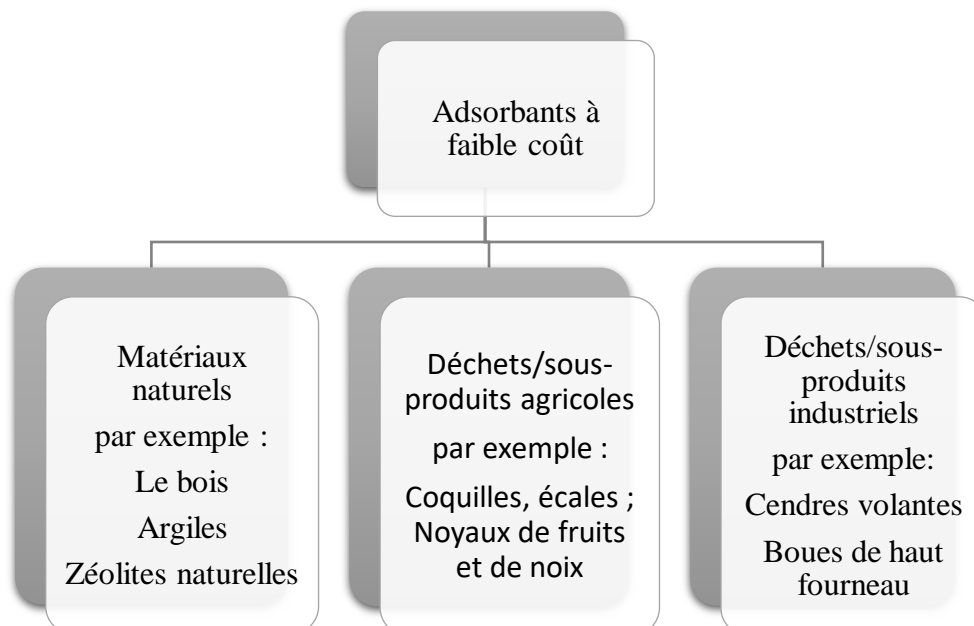


Figure II.6. Adsorbants sélectionnés à faible coût

II.2.3.Type d'adsorption

L'adsorption est un processus physique ou chimique, il se diffère selon le type d'attachement des molécules ou des particules à la surface d'un matériaux figure II.7[36],tableau II.2[37].

- Physisorption : fréquemment appeler Adsorption physique c'est un processus d'adsorption générée par les forces (faibles) de Vander Waals, l'interaction électrostatique, ou l'interaction de solvation, la physisorption est pratiquement réversible et n'impliquant pas d'échange ou de transfert d'électrons[10].
- Chimisorption : également appelée adsorption chimique c'est un processus d'adsorption qui comprend des liaisons chimiques fortes entre la substance cible et l'adsorbant, la chimisorption est principalement irréversible[38].

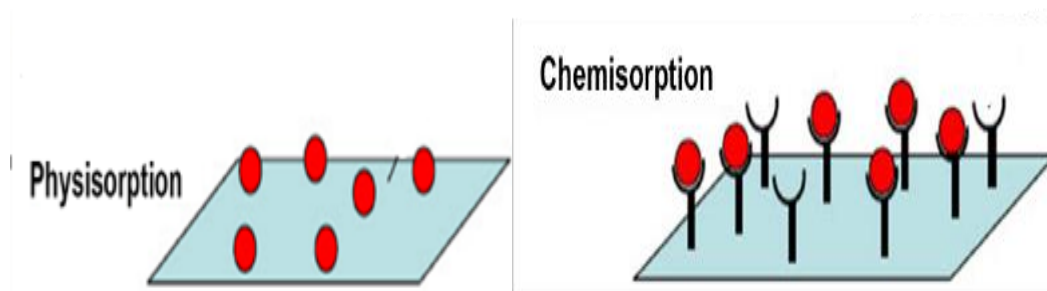


Figure II.7. Représentation de la physisorption et de la chimisorption.

Tableau II.2.Comparaison entre physisorption et chimisorption.

Critères	Adsorption physique	Adsorption chimique
Spécificité	Non spécifique.	Très spécifique
Nature de l'adsorption.	Dépend de la nature de l'adsorbant.	Dépend de la nature de l'adsorbant.
Réversibilité	Réversible.	Irréversible
Enthalpie	Faible ($20-40 \text{ kJ mol}^{-1}$).	Plus élevée que l'adsorption physique ($40-300 \text{ kJ mol}^{-1}$).
Énergie d'activation	Ne nécessite pas d'énergie d'activation élevée.	Nécessite une énergie d'activation élevée.
Couche d'adsorption de la région interfaciale	Plusieurs couches.	Monocouche
Liaison	Van der Waals, l'attraction dipôle-dipôle	Liaison ionique forte ou liaison covalente formée

	Cette attraction a une plus grande portée que le type chimique, et il n'y a pas de modification de la composition chimique du substrat.	entre le substrat et l'adsorbant il y a un changement de composition chimique. Cette attraction a une portée plus courte que le type physique.
--	---	--

II.2.4.Mécanisme d'adsorption

Les capacités d'adsorption d'un support peuvent être déterminées en comprenant les variables qui composent l'équilibre d'adsorption. De plus, il est nécessaire de déterminer les paramètres de calcul afin de prédire l'allure des courbes. Les étapes suivantes sont impliquées lorsqu'un adsorbat est transféré d'une phase liquide vers un site d'adsorption comme il est illustré dans la figure II.8[39,40] :

- 1 ère étape : Diffusion externe, le mouvement des molécules de solution de la phase externe du liquide vers la phase liquide associée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- 2 ème étape : Diffusion interne, le mouvement du solvant à travers la couche liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert).
- 3 ème étape : Diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule adsorbante sous l'influence du gradient de concentration. La molécule d'adsorbat peut migrer d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intracellulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion), soit à l'état d'adsorbat d'un site d'adsorption à un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion)
- 4 ème étape : (Fixation) Adsorption.

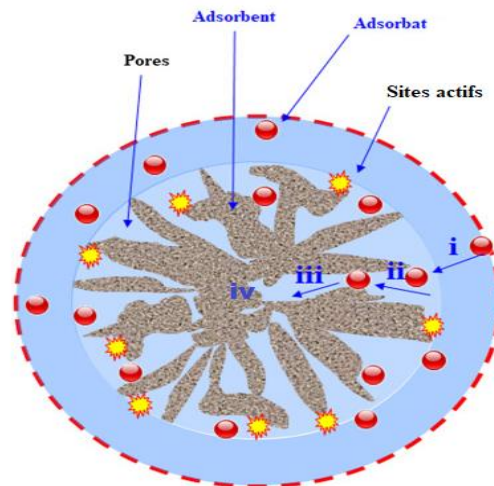


Figure II.8. Différentes étapes du transfert d'une solution lors de son adsorption sur un matériau microporeux

II.2.5. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption dans la science de l'adsorption est importante car elle fournit des informations sur le temps d'équilibre de l'adsorption ou le temps de saturation de la surface (adsorbant). Le temps d'équilibre dépend des types d'adsorbats/adsorbants utilisés et d'autres conditions expérimentales comme le pH et la température (T) de la réaction. Ce type d'information est important pour la sélection des adsorbants dans la décontamination des eaux polluées. Le taux d'adsorption prédit l'applicabilité des adsorbants dans les processus industriels, car un adsorbant et l'adsorbat n'ont la possibilité d'interagir que pendant une période limitée[41].

Un volume de solution, V_L , est en contact avec une masse d'adsorbant, m_A , pour examiner la cinétique d'adsorption, et le changement de concentration dans le temps qui en résulte est mesuré. La concentration peut rarement être déterminée sur place, c'est pourquoi des échantillons doivent être prélevés à des intervalles prédéterminés. Comme une partie du liquide est retirée du système à chaque échantillonnage, cela perturbe la mesure cinétique. Pour contourner ce problème, le volume de solution de l'expérience doit être suffisamment grand pour permettre de négliger la perte de volume et l'adsorbat. Le volume de l'échantillon peut être restitué dans le cas d'une méthode analytique directe (sans phase d'enrichissement ou de transformation) afin de réduire la perturbation de la mesure cinétique[42].

II.2.5.1. Modèles mathématiques et analyse théorique

Le processus cinétique d'adsorption peut être caractérisé par l'équation (éq II.5) en tenant

compte de l'adsorption et de la désorption.

$$nA + a \leftrightarrow nAa \quad (\text{éq II.5})$$

A est l'adsorbat en solution, a est le nombre de sites inoccupés de l'adsorbent, et n est le coefficient stœchiométrique de la réaction.

L'équation suivante présente le modèle cinétique d'adsorption est généralement utilisé comme équation fondamentale pour étudier la cinétique de l'adsorption[43].

$$\frac{dQ}{dt} = k_a(C_a - \beta\theta)(1 - \theta) - K_d\theta \quad (\text{éq II.6})$$

Le tableau II.3 présente quelques illustrations de divers modèles cinétiques linéaires et non linéaires.

Tableau II.3. Équations linéaires et non linéaires de différents modèles cinétiques

Modl	Forme linéaire	Forme non linéaire	Paramètres	Ref
PFO	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$ <p>(éq II.7)</p>	$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t})$ <p>(éq II.8)</p>	Q_e =quantités d'absorption d'adsorbat par masse d'adsorbant à l'équilibre Q_t =à moment t(min), k_1 = constante de vitesse de l'équation PFO.	[44, 45]
PSO	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t$ <p>(éq II.9)</p>	$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t}$ <p>(éq II.10)</p>	Q_e =la quantité adsorbée au temps d'équilibre Q_t =est la quantité à t k_2 = la constante de vitesse.	[46]
Elovich	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$ <p>(éq II.11)</p>	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ <p>(éq II.12)</p>	α =taux d'adsorption initial d'Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{min}$) β = (g mg^{-1}) constante de désorption	[47]
Diffusion intraparticulaire(PI)	$Q_t = K_{ip} \cdot t^{0.5}$ <p>(éq13)</p>	/	k_{IP} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	[48]

II.2.5.2. Thermodynamique

Il est crucial d'estimer les paramètres thermodynamiques dans les systèmes d'adsorption solide-liquide. En général, la détermination du changement d'énergie libre de Gibbs standard (ΔG^0), du changement d'enthalpie standard (ΔH^0) et du changement d'entropies standard (ΔS^0) et/ou l'énergie d'activation apparente (E_a) sont souvent utilisés pour caractériser l'effet de la température. Par exemple, des valeurs plus négatives de ΔG à des températures plus élevées impliquent une plus grande force motrice d'adsorption à des températures élevées qu'à des températures basses et ils sont utilisés pour étudier la thermodynamique de l'adsorption[49]. Il est possible de déterminer à partir de ces facteurs si l'adsorption est favorable, spontanée, endothermique ou exothermique. Pendant le processus d'adsorption, des informations sur l'interface solide-liquide peuvent être recueillies, de plus, il est possible de deviner le type d'adsorption, comme la physisorption ou la chimisorption, et de confirmer si l'enthalpie ou l'entropie contrôle le processus. En fait, il est crucial de calculer correctement les paramètres thermodynamiques de l'adsorption[50]. Le modèle isotherme de Langmuir peut être utilisé pour déterminer les constantes thermodynamiques suivantes :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{éq II.14})$$

où ΔG^0 peut être calculé directement à l'aide de (l'éq II.14) et les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 peuvent être prédites à l'aide de la pente et de l'interception de van' Hoff

La relation entre ΔG , ΔH et ΔS suggère que soit ΔH ou ΔS sont négatifs et $\Delta H > T\Delta S$, ΔH ou ΔS sont positifs et $T\Delta S > \Delta H$, ou ΔH est négatif et ΔS est positif[51].

Pour déterminer si la réaction chimique qui a lieu pendant le processus d'adsorption est une réaction spontanée ou non, on peut utiliser le changement d'énergie libre de Gibbs, ou ΔG .

Par conséquent, elle est considérée comme une condition nécessaire à la spontanéité[52].

Pour un processus d'adsorption, l'équation de l'énergie libre de Gibbs est formulée comme suit

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (\text{éq II.15})$$

Où K_C est la constante d'équilibre de sorption, R est la constante universelle des gaz et T est la température absolue (K).

II.2.5.3. L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbé dans l'adsorbant et la quantité d'adsorbat restant dans la phase liquide. Un ensemble de paramètres d'isotherme dans différentes conditions expérimentales, il est possible d'obtenir la capacité d'adsorption maximale d'un adsorbant déterminé. La forme de l'isotherme peut fournir des informations sur le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. il est également possible d'obtenir des

informations sur les points de vue énergétique, stérique et d'affinité[50].

L'équilibre d'adsorption est le point auquel les taux d'adsorption et de désorption d'une molécule particulière sont égaux. De plus, l'adsorption à l'équilibre repose généralement sur l'idée d'une isotherme d'adsorption, ou de la condition d'équilibre entre la concentration dans la phase fluide principale et la quantité d'entités adsorbées à température constante[53].

La caractérisation de l'adsorbant avant et après l'adsorption, l'analyse de la dynamique moléculaire et le calcul de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ont tous été utilisés pour examiner les processus d'adsorption. La plus simple et la plus populaire de ces techniques est la modélisation des données d'adsorption à l'aide de modèles isothermes[54].

Quelques exemples de formes linéaires, et non linéaires de différents modèles d'isothermes sont classés dans le tableau II.4.

III. Conclusion :

En conclusion, bien que plusieurs méthodes de traitement des eaux existent, seules certaines, comme la photodégradation et particulièrement l'adsorption, se révèlent à la fois efficaces et respectueuses de l'environnement, comme démontré dans ce chapitre. Ces techniques offrent une grande adaptabilité aux exigences de dépollution des micropolluants. L'optimisation des conditions de traitement, approfondie dans le chapitre suivant par le biais des plans d'expérience, est essentielle pour maximiser l'efficacité et la rentabilité de ces procédés dans le domaine de la dépollution de l'eau.

Tableau II.4. Formes linéaires, et non linéaires de différents modèles d'isothermes

Modèle isotherme	Forme linéaire	Forme non linéaire	Paramètres	Ref
Henry	$Q_e = K_{HE} C_e$ (éq II.16)	/	-Q: quantité d'adsorbant à l'équilibre (mg g ⁻¹)	[55
Freundlich	$\text{Log}Q_e = \text{log}kf + \frac{1}{N} \text{Log}C_e$ (éq II. 17)	$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{N}}$ (éq II. 18)	-K _{HE} : constante d'adsorption de Henry	-
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max}}\right) C_e + \frac{1}{Q_{\max}K_L}$ (éq II. 19)	$Q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$ (éq II. 20)	-kf : Capacité d'adsorption	64]
Temkin	$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$ (éq II.21)	$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$ (éq II.22)	-1/n : Intensité d'adsorption	
Dubinin-Radushkevich	$\ln Q_e = \ln Q_s - K_{ad} \varepsilon^2$ (éq II.23)	$Q_e = Q_s e^{-K_{ad} \varepsilon^2}$ (éq II. 24)	-KL : Constante d'adsorption	
Halsey	$\ln Q_e = \left(\frac{1}{n_H}\right) \ln k_H - \left(\frac{1}{n_H}\right) \ln C_e$ (éq II.25)	$Q_e = e^{\frac{[\ln k_H - \ln C_e]}{n_H}}$ (éq II.26)	-Q _m : Capacité d'adsorption maximale	
Toth	$\ln \frac{Q_e}{k_T} = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e)$ (éq II.27)	$Q_e = \frac{k_T C_e}{(a_T C_e)^{\frac{1}{t}}}$ (éq II.28)	-KTe : Constante de liaison à l'équilibre	
Khan	/	$Q_e = \frac{Q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}}$ (éq II. 29)	-b : Lié à la chaleur d'adsorption	
			-R : Constante des gaz parfaits	
			-T : Température absolue	
			-bK : Constante du modèle de Khan	
			-aK : Exposant du modèle de Khan	

Références

- [1] Y. Zhang, C. Zhu, F. Liu, Y. Yuan, H. Wu, A. Li, Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review, *Sci. Total Environ.* 646 (2019) 265–279. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.279>.
- [2] Y. Liu, Q. Xue, C. Chang, R. Wang, Z. Liu, L. He, Recent progress regarding electrochemical sensors for the detection of typical pollutants in water environments, *Anal. Sci.* 38 (2022) 55–70. <https://doi.org/10.2116/ANALSCI.21SAR12/METRICS>.
- [3] B. Jaleh, S. Karami, M. Sajjadi, B. Feizi Mohazzab, S. Azizian, M. Nasrollahzadeh, R.S. Varma, Laser-assisted preparation of Pd nanoparticles on carbon cloth for the degradation of environmental pollutants in aqueous medium, *Chemosphere.* 246 (2020) 125755. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125755>.
- [4] M. Mon, R. Bruno, E. Tiburcio, M. Viciano-Chumillas, L.H.G. Kalinke, J. Ferrando-Soria, D. Armentano, E. Pardo, Multivariate Metal-Organic Frameworks for the Simultaneous Capture of Organic and Inorganic Contaminants from Water, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 13601–13609. https://doi.org/10.1021/JACS.9B06250/SUPPL_FILE/JA9B06250_SI_005.CIF.
- [5] N. Khanam, A.A. Singh, A.K. Singh, M.K. Hamidi, Water Quality Characterization of Industrial and Municipal Wastewater, Issues, Challenges, Health Effects, and Control Techniques, in: *Recent Trends Wastewater Treat.*, Springer, Cham, 2022: pp. 1–30. https://doi.org/10.1007/978-3-030-99858-5_1.
- [6] T. Rasheed, A.A. Hassan, M. Bilal, T. Hussain, K. Rizwan, Metal-organic frameworks based adsorbents: A review from removal perspective of various environmental contaminants from wastewater, *Chemosphere.* 259 (2020) 127369. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127369>.
- [7] V. Gunarathne, A. Ashiq, M.P. Ginige, Green Adsorbents for Pollutant Removal, 18 (2018). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2>.
- [8] C.E.R. Barquilha, M.C.B. Braga, Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms, *Bioresour. Technol. Reports.* 15 (2021) 100728. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2021.100728>.
- [9] S. Mishra, A. Maiti, The efficiency of *Eichhornia crassipes* in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 7921–7937. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-8357-7/METRICS>.
- [10] Z. Arif, N.K. Sethy, P.K. Mishra, P. Kumar, Adsorptive Remediation of Pollutants from Wastewater, *Recent Trends Wastewater Treat.* (2022) 31–50. https://doi.org/10.1007/978-3-030-99858-5_2.

- [11] H.E. Reynel-Ávila, I.A. Aguayo-Villarreal, L.L. Diaz-Muñoz, J. Moreno-Pérez, F.J. Sánchez-Ruiz, C.K. Rojas-Mayorga, D.I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, A Review of the Modeling of Adsorption of Organic and Inorganic Pollutants from Water Using Artificial Neural Networks, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2022 (2022). <https://doi.org/10.1155/2022/9384871>.
- [12] A. Herissan, Étude par Time Resolved Microwave Conductivity de photocatalyseurs pour la dépollution de l'eau, Thèse de doctorat. Université Paris Saclay (COMUE). (2015).
- [13] N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, Thèse de doctorat, Université de GABES (Tunisie), 2019.
- [14] G. Urdang, Pictorial Life History of the Apothecary Chemist, American institute of the history of pharmacy, 1942.
- [15] F. F. Nord, *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology* -, John Wiley & Sons, 2009.
- [16] I. Shafiq, S. Shafique, P. Akhter, G. Abbas, A. Qurashi, M. Hussain, Efficient catalyst development for deep aerobic photocatalytic oxidative desulfurization: recent advances, confines, and outlooks, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 00 (2021) 1–46. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1864859>.
- [17] N. Serpone, A. V. Emeline, Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 673–677. https://doi.org/10.1021/JZ300071J/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2012-00071J_0005.JPEG.
- [18] Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, Z. Ren, Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water, *J. Hazard. Mater.* 395 (2020) 122599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>.
- [19] F. Sordello, P. Calza, C. Minero, S. Malato, M. Minella, More than One Century of History for Photocatalysis, from Past, Present and Future Perspectives, *Catalysts.* 12 (2022) 1–21. <https://doi.org/10.3390/catal12121572>.
- [20] G.K. Teye, W.K. Darkwah, H. Jingyu, L. Ke, Y. Li, Photodegradation of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) and Antibacterial Activity in Water by Transition Metals, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 254 (2021) 131–162. https://doi.org/10.1007/398_2020_47.
- [21] Z. Varga, Photodegradation of contaminants of emerging concern in environmental matrices: a new holistic perspective to complete the laboratory modeling approach, 2021.
- [22] Mohamed Nageeb Rashed, *Organic Pollutants: Monitoring, Risk and Treatment*, 2013.
- [23] Y. Wang, J. Niu, Z. Zhang, X. Long, Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water, *Prog. Chem.* 20 (2013) 1621–1627. <https://doi.org/10.5772/53699>.
- [24] Victor Reuel Deitz, *Bibliography of Solid Adsorbents: An Annotative Bibliographical Survey of*

- the Scientific Literature on Bone Char, Activated Carbons, and Other Technical Solid Adsorbents, for the Years 1900 to 1942 Inclusive. États-Unis: National Bureau of Standards., 1944.
- [25] Gurdeep Raj, Surface Chemistry, Krishna Prakashan Media, 2002.
- [26] De John Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Edition Te, 2001. , n.d.
- [27] E. Robens, Some intriguing items in the history of adsorption, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 87 (1994) 109–118. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63070-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63070-0).
- [28] J.R. West, Some industrial aspects of adsorption, *J. Chem. Educ.* 22 (1945) 398–401. https://doi.org/10.1021/ED022P398/ASSET/ED022P398.FP.PNG_V03.
- [29] E. Robens, S. Jayaweera, Early history of adsorption measurements, *Adsorpt. Sci. Technol.* 32 (2014) 425–442. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.6.425>.
- [30] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere.* 58 (2005) 1049–1070. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.09.067>.
- [31] O.M.A. De Samuel D. Faust, Adsorption Processes for Water Treatment, Elsevier, 2013.
- [32] E. Worch, Adsorption technology in water treatment : fundamentals, processes, and modeling, (2012).
- [33] P.-M.B. Grégorio Crini, Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-conventional Sorbents for pollutant removal from wastewaters, 2010.
- [34] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [35] M.R. ROBINSON, Synthèse, propriétés physicochimiques et réactivité vis-à-vis de l'arsenic (III) et (V) de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par de l'amidon, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2019.
- [36] K.K. Kennedy, K.J. Maseka, M. Mbulo, Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals, *Open J. Appl. Sci.* 08 (2018) 355–369. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2018.88027>.
- [37] M. Alaqarbeh, Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review, *RHAZES Green Appl. Chem.* 13 (2021) 43–51.
- [38] D.M. Ruthven, Adsorption, Fundamentals, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* (2001). <https://doi.org/10.1002/0471238961.0104191518212008.A01.PUB2>.
- [39] T.A. Saleh, Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification, *Interface*

- Sci. Technol. 34 (2022) 65–97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8>.
- [40] O. Abdelali, Efficacité de l'élimination des composés organiques simples par des procédés physicochimiques de traitement des eaux de surface, These de doctorat, Université ferhat abbas - setif1, 2022.
- [41] J. Sarma, A. Kalita, P. Sharma, M. Bora, S. Rajkhowa, Removal of Organic Pollutants from Waste Water by Adsorption onto Rice Husk-Based Adsorbents, an Agricultural Waste, Recent Trends Wastewater Treat. (2022) 287–313. https://doi.org/10.1007/978-3-030-99858-5_13.
- [42] E. Worch, Adsorption Technology in Water Treatment, 2012. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>.
- [43] X. Guo, J. Wang, A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling, J. Mol. Liq. 288 (2019) 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>.
- [44] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, H. Maghat, Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, Karbala Int. J. Mod. Sci. 4 (2018) 244–254. <https://doi.org/10.1016/J.KIJOMS.2018.04.001>.
- [45] G. William Kajjumba, S. Emik, A. Öngen, H. Kurtulus Özcan, S. Aydın, Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application, Adv. Sorption Process Appl. (2019) 1–19. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>.
- [46] F. Batool, J. Akbar, S. Iqbal, S. Noreen, S.N.A. Bukhari, Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis, Bioinorg. Chem. Appl. 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/3463724>.
- [47] J. López-Luna, L.E. Ramírez-Montes, S. Martínez-Vargas, A.I. Martínez, O.F. Mijangos-Ricardez, M. del C.A. González-Chávez, R. Carrillo-González, F.A. Solís-Domínguez, M. del C. Cuevas-Díaz, V. Vázquez-Hipólito, Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles, SN Appl. Sci. 1 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>.
- [48] B. Nagy, A. Măicăneanu, C. Indolean, C. Mânzatu, L. Silaghi-Dumitrescu, C. Majdik, Comparative study of Cd(II) biosorption on cultivated *Agaricus bisporus* and wild *Lactarius piperatus* based biocomposites. Linear and nonlinear equilibrium modelling and kinetics, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45 (2014) 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.013>.
- [49] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 399–447. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2007.11.001>.

- [50] J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A. De Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in liquid phase: Experimental, modeling, and interpretations, *Adsorpt. Process. Water Treat. Purif.* (2017) 19–51. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2/COVER.
- [51] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [52] S. Hasan, V.M. Boddu, D.S. Viswanath, T.K. Ghosh, Adsorption—Heavy Metals Removal, (2022) 157–248. https://doi.org/10.1007/978-3-031-01229-7_6.
- [53] J.T. Orasugh, S.S. Ray, Nanocellulose-Graphene Oxide-Based Nanocomposite for Adsorptive Water Treatment, *Springer Ser. Mater. Sci.* 323 (2022) 1–53. https://doi.org/10.1007/978-3-030-94995-2_1/FIGURES/10.
- [54] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere.* 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127279>.
- [55] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J. Chem.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [56] M.A. Al-Ghouti, M.M. Razavi, Water reuse: Brackish water desalination using *Prosopis juliflora*, *Environ. Technol. Innov.* 17 (2020) 100614. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.100614>.
- [57] M. Vadi, A.O. Mansoorabad, M. Mohammadi, N. Rostami, Investigation of langmuir, freundlich and temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube, *Asian J. Chem.* 25 (2013) 5467–5469. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14786>.
- [58] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 362–371. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.12.034>.
- [59] L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, J.C.M. de Wit, M.F. Benedetti, Analytical Isotherm Equations for Multicomponent Adsorption to Heterogeneous Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 166 (1994) 51–60. <https://doi.org/10.1006/JCIS.1994.1270>.
- [60] A.O. Dada, F.A. Adekola, E.O. Odeunmi, Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic studies of liquid phase adsorption of Pb²⁺ onto wood activated carbon supported zerovalent iron (WAC-ZVI) nanocomposite. 3 (2017) 1351653. <https://doi.org/10.1080/23312009.2017.1351653>.
- [61] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water. Air. Soil Pollut.* 141 (2002) 1–33. <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010/METRICS>.

- [62] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.09.013>.
- [63] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 381–394. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.021>.
- [64] K.C. Nebaghe, Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji, L. Rghioui, M. Saidi, Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand, *Fluid Phase Equilib.* 430 (2016) 188–194. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2016.10.003>.

Chapitre III.
Méthodes
d'optimisation des
processus d'élimination

I. Introduction

La contamination de l'eau et ses conséquences peuvent être atténuées par un traitement et une élimination efficaces des eaux usées [1]. Les expériences ont été le principal moyen de recueillir des connaissances sur les événements et les processus qui se produisent dans l'environnement humain. La première méthode d'acquisition de nouvelles informations, et la plus répandue, était l'essai et l'erreur. Cependant, les expériences planifiées statistiquement ont gagné beaucoup d'attention au cours du siècle dernier lorsqu'il s'agit de recueillir des données scientifiques [2]. Les essais de sélection sont utilisés au stade initial de l'expérimentation et visent à identifier les effets principaux dominants parmi un grand nombre de facteurs potentiellement actifs [3]. Les moyens employés pour réaliser cette optimisation sont des ensembles de tests ayant une certaine structure, appelés plans d'expérience, qui sont optimaux de multiples façons, ce qui nous permet de définir la signification de "bonnes expériences" en référence à un modèle statistique a priori [4]. Ce chapitre aborde diverses approches d'optimisation des processus d'élimination.

II. Facteurs influençant l'adsorption

❖ Solubilité de l'adsorbat

Lien inverse entre la solubilité d'un soluté dans le solvant dans lequel il est adsorbé et la quantité de soluté adsorbé. L'adsorption est d'autant plus faible que la liaison soluté-solvant est importante[5,6].

❖ L'agitation

Selon le degré d'agitation, la diffusion dans le film ou dans les pores régule le taux d'adsorption. La diffusion dans les pores se produira avec un taux d'agitation plus élevé (système de contact de type discontinu).

❖ La taille des molécules d'adsorbat

Étant donné qu'un adsorbat doit pénétrer dans les micropores, sa taille moléculaire est cruciale. La mobilité constante des molécules, leur forme asymétrique et les pores de forme irrégulière permettent d'éviter une telle obstruction. Les grosses molécules mettent plus de temps à diffuser à travers les pores que les petites, car elles sont moins mobiles.

❖ Caractéristiques et composition de l'adsorbant

La fraction de la surface totale ouverte à l'adsorption peut être appelée surface spécifique. Si le matériau est plus finement divisé et extrêmement poreux, l'adsorbant fonctionnera mieux.

❖ pH de l'environnement

Le pH de la solution a un impact sur la capacité de l'adsorbant à se lier à l'adsorbat. En effet, les charges électriques à la surface de l'adsorbant changent en fonction du pH.

Bien que l'augmentation de l'efficacité des processus soit un objectif fondamental, elle peut souvent entraîner une augmentation des coûts.

III. Difficultés d'optimisation des processus d'élimination

L'optimisation, qui comprend la sélection des meilleures pièces à partir de solutions alternatives accessibles, est une stratégie essentielle pour atteindre une performance optimale [7]. Traditionnellement, l'optimisation consiste à suivre l'effet de chaque variable indépendante sur la réponse. Une seule variable est modifiée à la fois, tandis que les autres restent constantes. Cependant, cette technique ne tient pas compte des effets d'interaction entre les variables, ce qui pourrait restreindre la présentation d'une influence globale de la variable sur une réponse spécifique. Pour remédier à ces limitations, une stratégie plus complexe, telle que la conception d'expériences, peut être utilisée [8].

IV. Méthode de un facteur à la fois

Un facteur à la fois (OFAT) est l'une des premières et des plus anciennes approches de la recherche sur la résilience établie par Friedman et Savage (1947). L'OFAT entreprendra une expérience factorielle complète [9]. C'est un processus d'essai par essai au cours duquel un seul facteur est modifié. Les changements de variables qui améliorent la réponse sont conservés, tandis que ceux qui sont néfastes sont inversés. Cette technique est répétée jusqu'à ce que tous les facteurs soient épuisés [10]. Illustré dans la figure III.1. pour un système à trois composants, chacun d'entre eux étant examiné à deux niveaux [11]. Les différentes phases de l'opération sont décrites par les étapes suivantes [12].

Étape 1 : Choix de combinaison spécifique de variables indépendantes.

Étape 2 : Organisation des variables indépendantes.

Étape 3 : Réalisation de tests au point de départ initial et à une séquence de points qui ne changent que la valeur attribuée à la première variable indépendante, tout en maintenant les autres variables constantes. La détermination de la première variable indépendante dont la valeur maximise la réponse.

Étape 4 : Répétition de l'étape 3 avec la deuxième variable indépendante, en maintenant la première variable indépendante à la valeur maximale découverte à l'étape 3 et les autres variables indépendantes, à l'exception de la deuxième, aux valeurs qui leur ont été attribuées initialement.

Étape 5 : une fois que toutes les variables ont été modifiées (un "cycle" d'expériences), le processus peut être répété, sauf que le point de départ initial est remplacé par la combinaison des valeurs des variables indépendantes obtenues à l'issue du premier cycle.

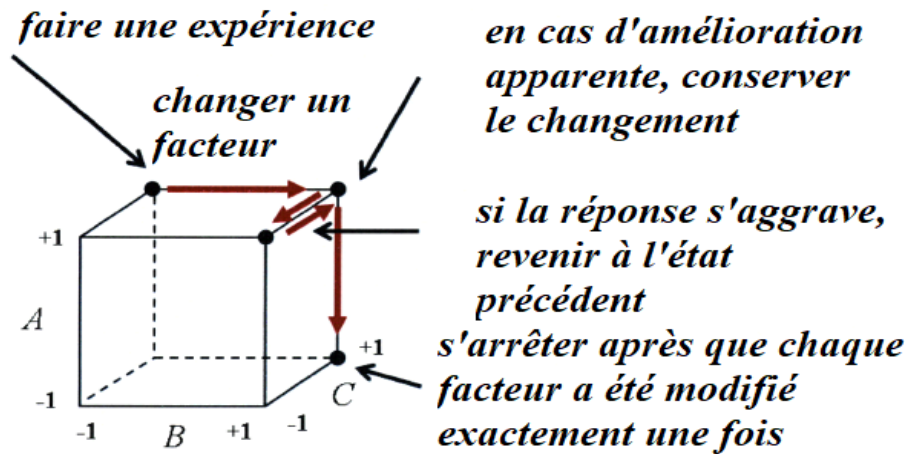


Figure III.1. Illustration graphique du test adaptatif un facteur à la fois pour un système à trois facteurs avec deux niveaux par facteur [11].

Les plans OFAT ont été largement critiqués dans la littérature statistique et dans la littérature relative aux plans résilients[13], car il a été établi que les différents aspects négatifs l'emportent sur les aspects positifs. Toutefois, il est nécessaire d'en examiner soigneusement les avantages et les inconvénients, comme suit :

IV.1. Avantages

Les études traditionnelles "un facteur à la fois" (OFAT) ne nécessitent pas de compétences statistiques approfondies pour leur exécution ou l'interprétation des données. De nombreuses entreprises utilisent encore la technique OFAT lorsqu'elles effectuent des tests pour déterminer le réglage d'éléments importants [14].

Dans les systèmes susceptibles d'avoir des interactions, la technique OFAT peut être privilégiée car elle concentre les observations dans les régions susceptibles de contenir l'optimum [15].

IV.2. Inconvénients

Dépendance à l'égard du point de départ : en raison de sa dépendance à l'égard du point de départ initial, l'approche OFAT peine à révéler les circonstances optimales, ce qui entraîne une exploration inutile de l'espace expérimental [16-23].

Préjugés des chercheurs : L'approche OFAT est vulnérable aux préjugés du chercheur, car ses hypothèses ou ses attentes peuvent influencer sur le choix des paramètres expérimentaux, limitant ainsi l'étude de situations potentiellement supérieures [16-23].

Connaissance limitée des interactions : Comme la technique OFAT n'étudie pas systématiquement les interactions entre les variables, elle risque de négliger des corrélations complexes entre des variables qui pourraient avoir une influence majeure sur la production et la qualité du

produit[16-23].

Manque d'efficacité dans la production d'informations : Comparée à une technique systématique telle que les plans d'expériences, où la modification simultanée des paramètres permet une compréhension plus complète de l'espace expérimental, la méthode OFAT peut s'avérer moins efficace pour générer des informations utiles[16-23].

Préoccupations concernant les coûts plus élevés, le temps nécessaire et la fiabilité
L'OFAT peut entraîner des dépenses plus importantes, prendre plus de temps et être moins fiable[16-23].

V. Méthodes d'optimisation par Réseaux de Neurones

Les réseaux neuronaux artificiels (RNA) sont des modèles paramétriques d'apprentissage automatique couramment utilisés dans les tâches d'identification de modèles. Une variété de problèmes réels issus de la physique, de la chimie, de l'économie, de la médecine et d'autres domaines peuvent être transformés en problèmes de reconnaissance de formes et résolus à l'aide de réseaux de neurones artificiels[24].

Les modèles de réseaux neuronaux (RN) constituent des algorithmes pour les activités cognitives telles que l'apprentissage et l'optimisation, fondés sur le fonctionnement du cerveau humain. Un modèle de réseau neuronal est élaboré à partir d'un grand nombre de composants de traitement appelés neurones. Chaque neurone est relié à d'autres neurones par des connexions, chacune ayant son propre poids. Les variables d'état sont utilisées pour représenter les neurones. Les variables d'état sont des sommes pondérées de variables d'entrée et d'autres variables d'état. De manière distribuée en parallèle, chaque neurone exécute une transformation de base en même temps [25,26]. La Figure III.2 illustre les principes fondamentaux des réseaux neuronaux. Dans cet exemple, il y a trois niveaux. Les couches d'entrée et de sortie sont respectivement la première et la dernière couche. La couche intermédiaire est appelée couche cachée [27].

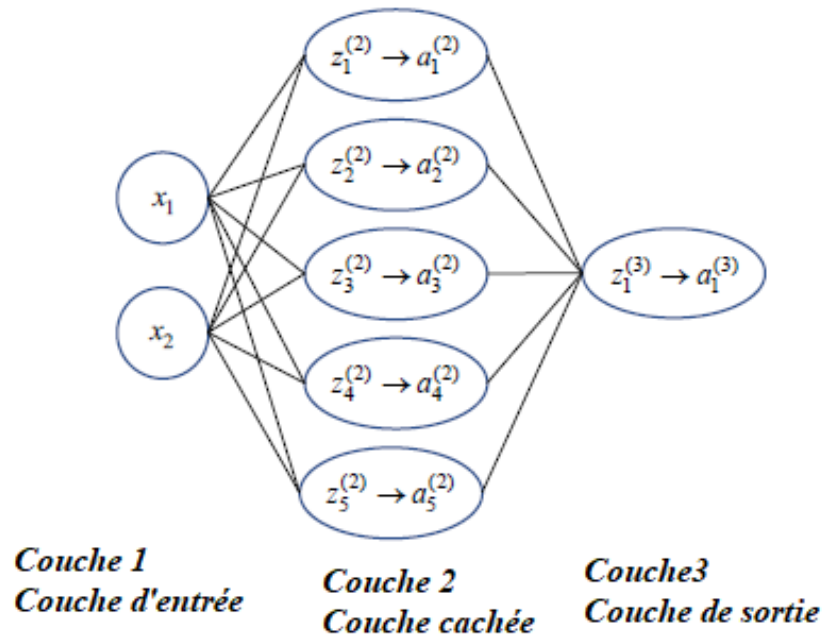


Figure III.2. Exemple de réseau neuronal à une seule couche cachée.

La construction de modèles RNA nécessite une compréhension des principes des réseaux neuronaux et du domaine scientifique dans lequel ils doivent être utilisés. Les éléments définissant un réseau, tels que son architecture ou les valeurs des paramètres utilisés dans son apprentissage, étant interconnectés, il est essentiel de comprendre comment ces facteurs interagissent si l'on veut que l'utilisation d'un RNA soit fructueuse[28]. Considérons certains de ses principaux avantages, suivis de préoccupations importantes concernant ses limites.

V.1. Avantages

Modélisation utile de processus compliqués : Les RN sont considérés comme des techniques utiles pour la modélisation de processus chimiques complexes, en particulier lorsque les modèles de premier principe sont non linéaires et coûteux en termes de calcul.

Traitement rapide : Les simulations RN nécessitent des calculs algébriques non itératifs, permettant un traitement rapide du modèle, ce qui est excellent pour les applications en ligne et les activités impliquant un grand nombre de simulations.

Optimisation efficace des processus : L'utilisation de RN avec des approches d'optimisation traditionnelles, telles que la programmation non linéaire, permet une optimisation efficace des processus[29,30].

V.2. Inconvénients

L'ajustement final des hyperparamètres des réseaux neuronaux est une procédure qui prend du temps et qui nécessite souvent un investissement important en termes de ressources et de puissances informatiques [31].

Les développeurs peuvent expérimenter différentes configurations sur de longues périodes, ce qui ralentit le cycle de développement global [31].

Les ressources informatiques requises pour l'apprentissage et le test de diverses combinaisons d'hyperparamètres peuvent être considérables [31].

Cette utilisation intensive des ressources peut entraîner des coûts opérationnels élevés, ce qui rend l'approche peu pratique pour certaines applications [31].

VI. Plan d'expérimentation

VI.1.Introduction et domaine d'utilisation

Un plan d'expérience est une stratégie méthodologique permettant d'analyser l'influence des paramètres d'entrée sur un processus particulier, figure III.3[32]. C'est une stratégie statistique largement utilisée dans de nombreux secteurs, notamment le génie chimique, le développement industriel et la recherche agricole et biologique[33].

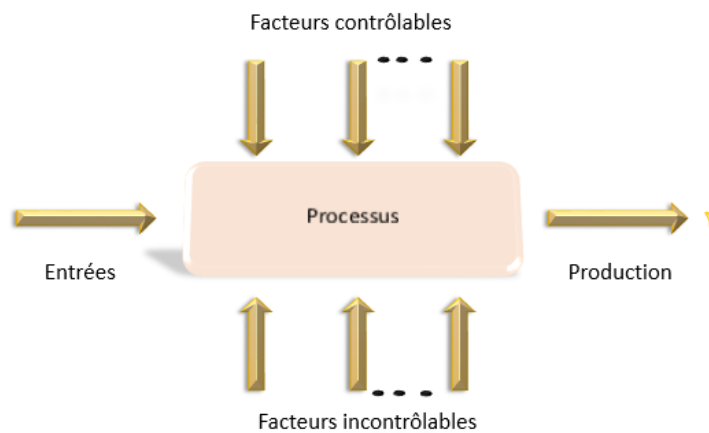


Figure III.3. Modélisation d'un processus ou d'un système

La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du champ expérimental un nombre suffisant N de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude minimale mais aussi homogène, les p inconnues du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant les contraintes techniques et économiques de l'étude [34].

VI.2. Classement de plan d'expérience

Les plans d'expérience sont classés en deux catégories [35] :

- ❖ Plans d'expérience simultanés : impliquent que toutes les expériences soient terminées avant l'analyse des données.
- ❖ Plan d'expérience séquentiel : Les résultats d'une expérience déterminent les circonstances de l'expérience.

VI.3. Condition de plan d'expérience

Les expérimentateurs dans les laboratoires, qui ne sont pas nécessairement des mathématiciens, comprennent que pour faire une expérience, les conditions suivantes doivent être remplies :

- ❖ Unité expérimentale appropriée pour chaque zone.
- ❖ Espace de conception est l'éventail des situations expérimentales.
- ❖ Mesures ou réponses (y) acquises à différentes valeurs explicatives ou variables d'entrée (u).
Dans la plupart des cas, l'expérimentateur conçoit des blocs dans les questions chimiques, et l'unité expérimentale est l'instrument qui donne les mesures[36].

VI.4. Historique de plan d'expérience

De l'Antiquité au Moyen Âge, des expériences ont été menées pour explorer et comprendre les phénomènes. Nicole Oresme (1325-1382) a abordé ce sujet dans ses écrits, influençant des intellectuels tels que Descartes et Leibniz. Francis Bacon (1561-1626) a été le pionnier de la méthode expérimentale en réalisant des études sur la germination du blé dans diverses circonstances [37].

L'approche expérimentale a gagné en popularité au XIXe siècle, grâce aux travaux d'Arthur Young (1746-1820) sur l'agronomie et l'agriculture expérimentale. Cretté de Palluel (1741-1798) y a également contribué en étudiant les avantages des racines comme engrais pour les moutons[38].

Claude Bernard (1813-1878) a mené des expériences médicales remarquables et a publié des idées sur la médecine expérimentale[39]. Ces contributions ont façonné les progrès de la méthode expérimentale au fil des ans [40].

Fisher dans les années 30 a quantifié l'effet des facteurs contrôlés par l'expérimentateur. Des chercheurs tels que Yates, Cochran, Plackett et Burman ont enrichi cette méthode. Box et Hunter ont développé une approche spécifique pour les modèles de surface de réponse. Les plans d'expérience sont de plus en plus utilisés dans les entreprises et les universités. Des logiciels conviviaux sont développés pour faciliter leur création et analyse[41].

VI.5.Terminologie du plan d'expérience

VI.5.1.Facteur

L'objectif d'une expérience est de relier mathématiquement un effet à un stimulus. Dans le contexte des plans d'expériences, les stimuli sont appelés "facteurs", tandis que les effets sont appelés "réponses". Un facteur est une plage de valeurs à l'intérieur de laquelle le stimulus est évalué. Cette plage est appelée domaine du facteur et est définie par deux niveaux : faible et élevé (Figure III.4). Le niveau faible est noté -1, tandis que le niveau élevé est noté +1[42].

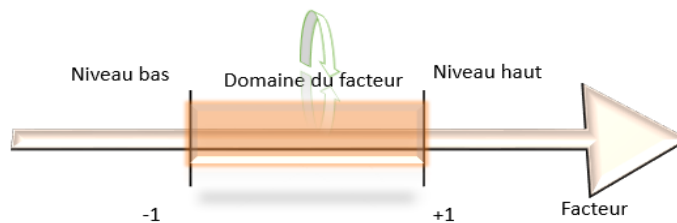


Figure III.4. Le domaine des facteurs

VI.5.2.Niveau du facteur

Les niveaux d'un facteur sont les nombreuses valeurs qu'il peut prendre. Le plan d'expérience définit les niveaux utilisés dans l'expérience, parmi toutes les combinaisons possibles de ces niveaux[43].

VI.5.3.Interaction des facteurs

Si l'effet de l'un des facteurs dépend du niveau de l'autre variable, deux facteurs autonomes interagissent[44].

VI.5.4.Réponses

Les réactions expérimentales sont des manifestations quantifiables détectées lorsque les paramètres étudiés sont modifiés. Plusieurs réactions expérimentales peuvent être utilisées pour caractériser un phénomène[45].

VI.5.5.Dimensions

Le nombre de niveaux de chaque composant et le nombre de facteurs déterminent la dimension d'une expérience factorielle. Une expérience à trois facteurs, par exemple, dans laquelle le premier composant a P niveaux, le second a Q niveaux et le troisième a R niveaux, sera caractérisé comme une expérience factorielle $P*Q*R$. Il s'agit de la forme générique, et les dimensions dans le cas particulier peuvent prendre n'importe quelle valeur pour P, Q, et R[46].

VI.5.6. Matrice expérimentale

La traduction codifiée d'un plan d'expériences est appelée matrice expérimentale. Elle se présente sous la forme d'un tableau qui fournit à l'enquêteur les données structurées nécessaires à l'expérience. Chaque ligne de ce tableau représente une expérience unique et chaque colonne représente un facteur ou une combinaison de facteurs[47] .

VI.5.7. Variables standardisées et variables codées

L'utilisation de variables codées permet de créer un plan d'expérience pertinent pour plusieurs paramètres et zones d'étude. En convertissant les variables réelles en variables codées, une plage de variation cohérente (allant de -1 à +1) est établie pour chaque composant, ce qui permet de comparer facilement leurs impacts distincts. La formule suivante (éq III.1) peut être utilisée pour convertir les variables réelles en variables codées et vice versa : $X = (A - A_0)$ (éq III.1)

X représente la valeur codée, A la valeur réelle, A₀ la valeur réelle moyenne et l'intervalle la différence entre la position moyenne de la variable et l'une des extrémités de la fourchette[48].

VI.5.8. Surface de réponse

Les niveaux X_i sont les coordonnées du point expérimental et Y représente la valeur de la réponse correspondante. Un axe orthogonal à l'espace expérimental est établi et attribué à la réponse pour refléter graphiquement le plan d'expérience et la réaction. Outre l'environnement expérimental, une représentation géométrique du plan d'expérience et de la réponse est nécessaire. Un plan à deux facteurs, par exemple, nécessite un espace tridimensionnel avec une dimension pour la réponse et deux dimensions pour les facteurs. Chaque point du domaine de recherche correspond à une valeur de réponse. La collection de tous les points du domaine de recherche correspond à un ensemble de réponses placées sur la surface de réponse (Figure III.5) [49] .

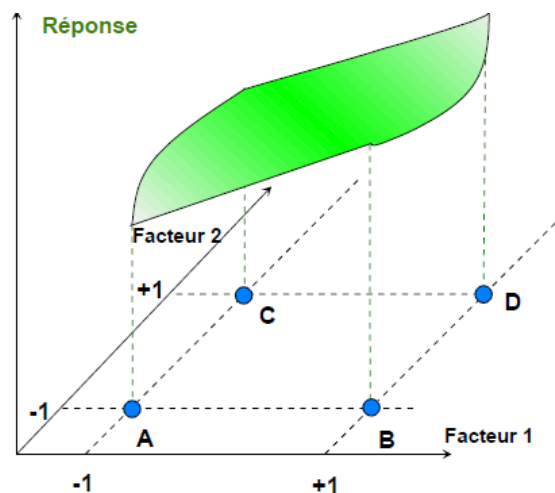


Figure III.5. Modélisation de la surface de réponse à l'aide de points expérimentaux

VI.5.9. Erreur aléatoire

Variabilité de la réponse due à des facteurs non contrôlés (nuisance) lors d'une expérience. En général, il n'est pas nécessaire d'obtenir le même résultat dans deux essais pour la même combinaison de niveaux en raison d'une erreur aléatoire. Les erreurs aléatoires sont inévitables dans les expériences industrielles. Lorsque nous répétons l'expérience dans le même contexte expérimental, nous pouvons obtenir des résultats différents en raison d'erreurs aléatoires, ce qui est connu sous le nom d'expériences répétées ou d'expériences dupliquées. Dans la plupart des études, on peut considérer que l'erreur aléatoire est distribuée selon une loi normale, $N(0, \sigma^2)$. La variance σ^2 exprime l'importance de l'erreur aléatoire. L'existence d'une erreur aléatoire nécessite des plans et des modèles plus complexes[50].

VI.6. Modélisation mathématique

Le processus de modélisation mathématique commence par la sélection d'une fonction mathématique qui relie la réponse aux paramètres considérés. Une expansion en série Taylor-Mac Laurin est couramment employée, dans laquelle les dérivées sont supposées être constantes et l'expansion prend la forme d'un polynôme de degré variable. L'équation clé de cette technique est [51] :

$$y = \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ij} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (\text{éq III.2})$$

où y représente la réponse observée dans les expériences et x_i indique les valeurs des facteurs choisis par le chercheur. Les inconnues à déterminer à partir des résultats expérimentaux sont les coefficients a_{ij} , a_i et a_0 . Ce modèle, également appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori", prédit les réponses pour diverses combinaisons d'éléments sans nécessiter de nouveaux essais. Cependant, il y a deux types de désaccord à considérer : le manque d'ajustement et l'erreur expérimentale, qui sont parfois fusionnés en un seul terme d'erreur désigné par conséquent, le modèle de l'expérimentateur devient

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e \quad (\text{éq III.3})$$

Les plans d'expérience nous permettent d'étudier l'influence de nombreux facteurs sans augmenter excessivement le nombre d'expériences. Dans le cas des plans d'expérience, cette fonction mathématique est souvent un polynôme[52].

VI.7. Principe

La méthode des plans d'expériences est une stratégie visant à répondre à des besoins spécifiques. Elle repose sur trois principes fondamentaux : la réplication, la randomisation et le blocage (ou contrôle des erreurs), qui doivent tous être respectés avec précision pour une exécution significative des conditions expérimentales et une prédiction raisonnable des meilleures variables de réponse. Les sections suivantes donnent plus d'informations sur les concepts de conception expérimentale susmentionnés[53,54].

❖ Réplication

Il est recommandé d'utiliser un grand nombre de doublons sur n'importe quel point d'un plan d'expérience afin de réduire les erreurs expérimentales. Il n'y a pas de règle absolue pour le choix du nombre de répétitions, mais pour n'importe quel plan, il est préférable d'utiliser au moins trois répétitions.

❖ Allocation aléatoire

Il est préférable de randomiser tous les essais et de les réaliser dans un ordre aléatoire. Cela permet d'éviter les biais expérimentaux qui peuvent résulter de la réalisation des essais en série.

❖ Contrôle de l'erreur ou blocage

Le blocage est une technique permettant de réduire ou d'éliminer la variabilité engendrée par des éléments nuisibles susceptibles d'influer sur le résultat de l'expérience.

VI.8.Types de plans d'expériences statistiques

Le bon DOE à utiliser est déterminé par des critères tels que l'objectif de l'expérience, le nombre de facteurs impliqués, le nombre de niveaux de ces facteurs et les contraintes qui doivent être prises en compte lors de l'expérience. Les types d'DOE peuvent être classés de différentes manières illustrées dans la figure III.6[55].

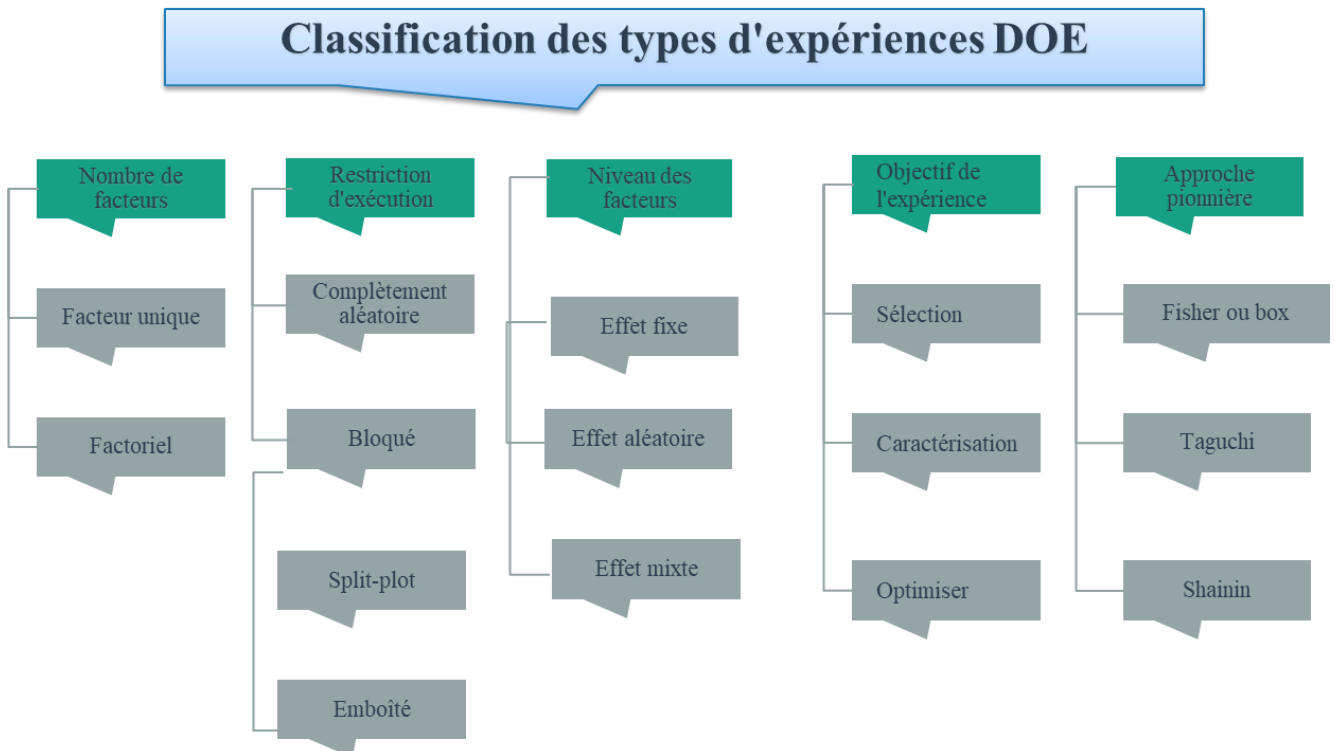


Figure III.6. Diagramme de classification des types DOE

VI.8.1.Les plans de surface de réponse standard

Ils sont souvent connus sous le nom de plans de régression car ils sont fréquemment analysés à l'aide

de techniques de régression[56].

Les plans de premier ordre sont très utiles pour les études de sélection. Le plus courant est la classe 2^m , où m est le nombre de composantes expérimentales et les factorielles fractionnaires 2^{n-m} .

Plans de second ordre : Contrairement au plan de premier ordre, il nécessite au moins trois niveaux pour chaque facteurs considéré tel que le plan de Box Behnken[56].

VI.8.1.1.Plan factorielle complet

Le plan factoriel complet est utilisé pour étudier un ensemble de 2 facteurs ou plus. Dans ce plan, chaque option de chaque facteur est associée à chaque option des autres facteurs. Cela crée un arrangement structuré d'objets, qui peut être représenté sous forme de maillage carré ou rectangulaire pour deux facteurs, ou sous forme de treillis cubique ou parallélépipédique pour trois facteurs, et ainsi de suite[57].

VI.8.1.2.Plans factoriels fractionnaires

Introduits dans les années 1930 et 1940 en réponse au nombre excessif d'expériences qu'impliquaient les plans factoriels complets[58].

Contrairement au plan complet, le plan fractionnaire présente des avantages qui facilitent les expériences en étudiant tous les facteurs, mais avec un nombre réduit d'exécutions

Un plan factoriel fractionnaire a 2 fois, 4 fois ou 2^q fois moins d'exécutions que le plan factoriel complet correspondant[59]. Un plan factoriel fractionnaire à 2^{n-m} est caractérisé par m mots indépendants de lettres qui servent d'étiquettes pour les facteurs représentés par 1, 2, ..., n . La longueur d'un mot correspond au nombre de lettres qu'il contient. La relation définissant la fraction est l'ensemble des différents mots créés par tous les produits réalisables à l'aide de m mots distincts[60].

VI.8.1.2.1.L'objectif des plans factoriels fractionnaires

L'objectif est d'économiser de l'argent sur les traitements en permettant la confusion de certains effets causés par l'ajout de nouveaux éléments à un cadre de plan factoriel complet, également connu sous le nom de plan de base. Le second objectif, plus fondamental, est de conserver les qualités d'orthogonalité des plans factoriels complets afin d'obtenir des estimations indépendantes de toute action ou somme d'actions confondues[61].

VI.8.1.3.Box-Behnken (BBD)

Proposée par Box et Behnken (1958) [62],les plans de Box-Behnken (BBD) sont un type de plan de deuxième ordre qui est rotatif ou presque et qui est basé sur des plans factoriels incomplets à trois niveaux. La Figure III.7 montre une représentation graphique de trois éléments[63]. Cette structure

permet d'évaluer chaque niveau de facteur quatre fois tout en ne considérant que 13 des 27 combinaisons de traitement potentielles d'un plan factoriel traditionnel à trois niveaux. Comme seules les combinaisons de niveau faible et élevé sont exclues, le plan de Box Behnken délimite une zone expérimentale plus sphérique que la forme cubique courante dans les plans factoriels[64].

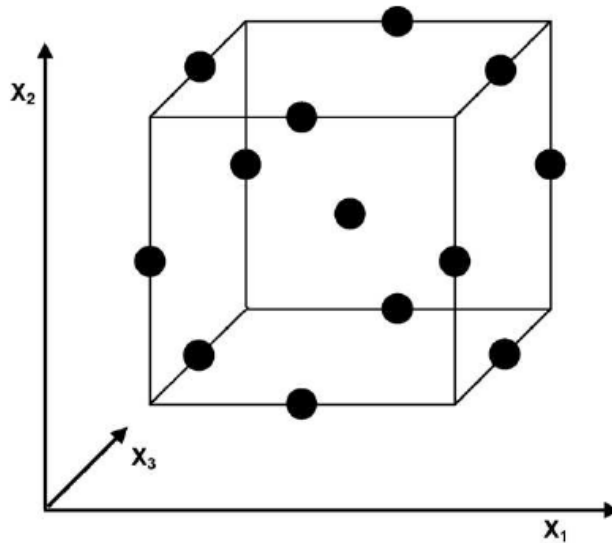


Figure III.7. Un cube formé par le point central et les points médians des arêtes.

VI.8.1.3.1.L'objectif des BBD

Développer des modèles sphériques : ils peuvent être mis en œuvre avec seulement trois niveaux de variables. Cela simplifie la mise en œuvre de l'expérience[65,66] .

Permettre la rotation du modèle : créer des plans de Box-Behnken qui peuvent être facilement ou presque tournés. Cela offre une plus grande liberté dans la conception des expériences[65,66] .

Éviter les combinaisons extrêmes : créer des modèles qui ne contiennent pas de combinaisons dans lesquelles tous les composants sont à leur valeur maximale ou minimale en même temps. Cela permet d'éviter les tests dans des conditions difficiles, qui pourraient aboutir à des résultats insatisfaisants[65,66] .

Réduire le nombre de tests : afin obtenir des résultats pertinents. Cela permet d'économiser le temps, les ressources et l'argent consacrés à la réalisation de l'expérience[65,66].

VI.9.Applications

Les expériences conçues statistiquement trouvent des applications dans presque tous les types d'industries. On dit souvent que les expériences conçues peuvent être appliquées partout où il y a des produits et des processus. Des industries telles que l'agriculture, la chimie, la biochimie, la pharmacie,

la fabrication de semi-conducteurs, la mécanique, le textile et l'automobile les utilisent régulièrement. Il va sans dire qu'il existe de nombreux articles de recherche disponibles qui démontrent les applications étendues des expériences conçues statistiquement dans de nombreux processus, produits et activités liées à la gestion, y compris la caractérisation, l'optimisation et la conception des processus, le développement de produits et la réduction des coûts[67].

VI.9.1.Application en Chimie :

Jusqu'à présent, la chimie est restée un sujet qui repose fortement sur l'investigation expérimentale. Les chimistes doivent comprendre comment utiliser la conception expérimentale pour extraire efficacement des informations significatives des expériences chimiques et pour atteindre les conditions de réaction idéales du processus chimique étudié. Une expérience bien conçue et un modèle approprié fournissent non seulement plus d'informations, mais permettent également d'atteindre des conditions expérimentales optimales, alors qu'une expérience chimique mal conçue peut fournir des informations très insuffisantes, même si les informations chimiques sont extraites à l'aide d'une très bonne méthode d'analyse des données. Par conséquent, la conception efficace d'une expérience chimique est essentielle pour les chimistes[68].

VI.10.Logicielle utilisés

L'utilisation des logiciels est extrêmement bénéfique pour résoudre les problèmes mathématiques et statistiques complexes rencontrés lors de la mise en œuvre de plans d'expérience. Le marché propose une sélection de logiciels spécialement conçus pour mener des études de DoE, illustré dans le diagramme Figure III.8, ces outils offrent généralement une interface conviviale qui guide l'utilisateur à chaque étape du processus de développement du produit [69].

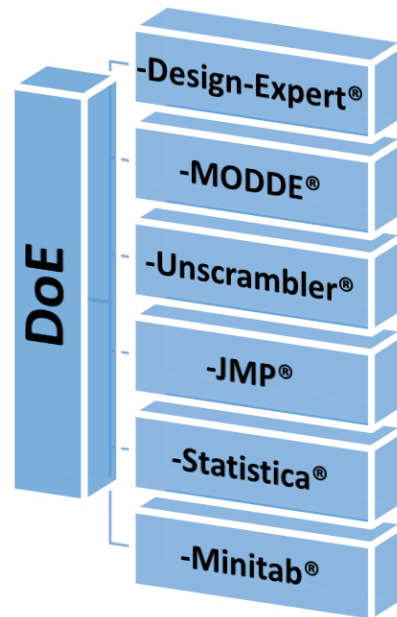


Figure III.8. Diagramme représentant les logiciels conçus pour le DOE

VI.11. Perspectives et approches méthodologiques

Les circonstances d'adaptation de cette méthode vont du traitement de la qualité et de la résolution de problèmes à l'optimisation d'un produit (du point de vue de la conception) ou d'un processus de fabrication. En outre, les plans d'expériences (DOE) peuvent être considérés comme un ensemble de procédures et d'instruments pouvant être choisis en fonction des objectifs de l'étude. Les principales approches DOE, qui sont adaptées à des besoins et à des exigences spécifiques, sont présentées ci-dessous [70] :

❖ Établissement des objectifs et des réponses :

Un plan comparatif vise à établir un lien de cause à effet entre les différentes composantes de la recherche et à identifier à l'avance l'élément le plus pertinent. Le défi consiste ici à déterminer si l'élément a un impact "significatif" sur l'obtention de la réponse et s'il provoque un changement significatif dans la réponse en fonction de ses différents degrés.

❖ Sélection des variables et de l'espace expérimental :

Un plan de sélection est utilisé pour étudier un domaine expérimental inconnu. Les plans sont construits de manière à séparer les aspects influents et à étudier leurs principales conséquences.

❖ Validation du modèle : Il existe deux possibilités

Les objectifs sont satisfaits si le modèle est vérifié, ce qui signifie qu'il décrit correctement les phénomènes examinés dans la zone expérimentale. Dans ce cas, le modèle peut être utilisé pour prédire les résultats en tout point de la zone expérimentale.

Le modèle ne peut être utilisé que s'il a été vérifié. Par conséquent, un autre modèle doit être

proposé[71].

VI.12. Avantage

L'utilisation d'un plan expérimental a plusieurs avantages citant[72,73]:

- ❖ La réduction le nombre d'essais répétés tout en améliorant la qualité des informations obtenues à partir des résultats : Cela se traduit par une réduction du travail, du temps et du coût total. Les chercheurs doivent prêter attention à la phase de planification ainsi qu'aux facteurs impliqués dans l'étude.
- ❖ L'étude simultanée des facteurs : Dans de nombreux processus où des interactions se produisent, les composants sont étudiés simultanément afin d'évaluer et de quantifier les effets synergiques et antagonistes entre les éléments d'intérêt.
- ❖ Maximiser plusieurs réponses en même temps : Les performances, la productivité et la qualité peuvent être optimisées indépendamment ou conjointement.
- ❖ interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis et fiables du système étudié : L'erreur expérimentale peut être estimée et gérée, ce qui permet de classer la confiance statistique dans les résultats. Cela permet de déterminer des résultats et d'identifier tout changement notable dans la réaction. Il devient plus simple de discerner entre les véritables changements de réaction dus à des circonstances nouvelles et ceux induits par des erreurs expérimentales en garantissant la stabilité du processus par des tests répétés.

VII. Conclusion

En conclusion, l'optimisation des processus d'élimination des micropolluants repose sur des méthodes de planification expérimentale rigoureuses, qui offrent une approche systématique pour maximiser l'efficacité des traitements de dépollution. Ce chapitre a mis en lumière l'importance des plans d'expérience dans l'identification et l'analyse des facteurs influents, permettant ainsi de mieux contrôler les variables critiques et d'améliorer les performances des procédés de traitement. En intégrant des méthodes d'optimisation statistiquement structurées, il devient possible de concevoir des protocoles de traitement plus efficaces et rentables, adaptés aux défis spécifiques de la gestion des micropolluants. Les approches présentées ici établissent une base solide pour les étapes ultérieures d'optimisation et de mise en œuvre des technologies de dépollution, contribuant ainsi à une gestion plus durable des ressources hydriques.

Référence

- [1] M.S. Ang, J. Duyag, K.C. Tee, C.L. Sy, A multi-period and multi-criterion optimization model integrating multiple input configurations, reuse, and disposal options for a wastewater treatment facility, *J. Clean. Prod.* 231 (2019) 1437–1449. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.246>.
- [2] V. Morales-Ramos, *Construction of Two-Level Fractional Factorial Designs*, University of Nottingham, 2021.
- [3] T.-D.P. and Nam-Ky Nguyen, Stella Stylianou, M.P. Vuong, *Designs for Screening Experiments with Quantitative Factors*, 2016.
- [4] J. Gauchi, *Introduction à la méthode des plans d'expériences* Unité de Mathématiques et d'Informatique Appliquées Edition Décembre 2016, 2016 (2016).
- [5] S. Tandon, N. Sai, Recycling of agriculture waste into efficient adsorbent, *Environ. Concerns Sustain. Dev. Vol. 2 Biodiversity, Soil Waste Manag.* (2019) 365–379. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6358-0_15.
- [6] D.O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*, (1999) 190.
- [7] N.C.A. and S.S. Mohammed J.K. Bashir, Salem S. Abu Amr, Shuokr Qarani Aziz, *Wastewater Treatment Processes Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) Compared with Conventional Methods: Review and Comparative Study*, 23 (2015) 244–252. <https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2015.23.02.52>.
- [8] V. Czitrom, One-factor-at-a-time versus designed experiments, *Am. Stat.* 53 (1999) 126–131. <https://doi.org/10.1080/00031305.1999.10474445>.
- [9] J.B. Persons, D.D. Frey, J.H. Lienhard, *by Assessment of Adaptive One-Factor-at-a-Time Methods vs . Fractional Factorial Methods Using Reconfigurable Paper Aircraft*, (2006).
- [10] N. Sudarsanam, D.D. Frey, Using ensemble techniques to advance adaptive one-factor-at-a-time experimentation, *Qual. Reliab. Eng. Int.* 27 (2011) 947–957. <https://doi.org/10.1002/qre.1187>.
- [11] R. Larson, *Ensembles of Adaptive One-Factor-at-a-time Experiments : Methods , Evaluation , and Theory*, *Adv. Manuf.* (2008).
- [12] M. Siddiqui, K. Yang, Adaptive sequential experimentation technique for 3^3 factorial designs based on revised simplex search, *Int. J. Exp. Des. Process Optim.* 1 (2010) 296. <https://doi.org/10.1504/ijedpo.2010.034987>.
- [13] C.R. Foster, R. Jugulum, D.D. Freay, Evaluating an adaptive One-Factor-At-a-Time search procedure within the Mahalanobis-Taguchi system, *Int. J. Ind. Syst. Eng.* 4 (2009) 600–614. <https://doi.org/10.1504/IJISE.2009.026766>.
- [14] Z. Wahid, N. Nadir, Improvement of one factor at a time through design of experiments, *World Appl. Sci. J.* 21 (2013) 56–61. <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.21.mae.99919>.

- [15] D.D. Frey, H. Wang, Adaptive one-factor-at-a-time experimentation and expected value of improvement, *Technometrics*. 48 (2006) 418–431.
<https://doi.org/10.1198/004017006000000075>.
- [16] D.G.P. G Hanrahan, J Zhu, S Gibani, *CHEMOMETRICS AND STATISTICS / Experimental Design*, Elsevier Ltd. (2005) 672–675. <https://doi.org/10.1016/B978-008044910-4.00431-4>.
- [17] S.A. Weissman, N.G. Anderson, Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications, *Org. Process Res. Dev.* 19 (2015) 1605–1633.
<https://doi.org/10.1021/op500169m>.
- [18] T.K. Gündođdu, řem Deniz, G. Çalıřkan, E.S. řahin, N. Azbar, Experimental design methods for bioengineering applications, *Crit. Rev. Biotechnol.* 36 (2016) 368–388.
<https://doi.org/10.3109/07388551.2014.973014>.
- [19] S. Bell, *Experimental Design*, 2009 Elsevier Ltd. (2009) 672–675.
- [20] S. Raissi, R.E. Farsani, Statistical process optimization Through multi-response surface methodology, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 39 (2009) 280–284.
- [21] C.-F. Mandenius, A. Brundin, REVIEW : BIOCATALYSTS AND BIOREACTOR DESIGN, *Bioprocess Optimization, Using Design-of-experiments Methodology*, *Biotechnol. Progr.* 24 (2008) 1191–1203. <https://doi.org/10.1021/bp.67>.
- [22] M. Mehdizadeh Allaf, C.G. Trick, Multiple-stressor design-of-experiment (DOE) and one-factor-at-a-time (OFAT) observations defining Heterosigma akashiwo growth and cell permeability, *J. Appl. Phycol.* 31 (2019) 3515–3526. <https://doi.org/10.1007/s10811-019-01833-6>.
- [23] N.I. Madondo, M. Chetty, Anaerobic co-digestion of sewage sludge and bio-based glycerol: Optimisation of process variables using one-factor-at-a-time (OFAT) and Box-Behnken Design (BBD) techniques, *South African J. Chem. Eng.* 40 (2022) 87–99.
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.02.003>.
- [24] I.G. Tsoulos, A. Tzallas, Training Artificial Neural Networks Using a Global Optimization Method That Utilizes Neural Networks, *AI.* 4 (2023) 491–508.
<https://doi.org/10.3390/ai4030027>.
- [25] G. BLONDET, Système à base de connaissances pour le processus de plan d'expériences numériques, Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne. (2017).
- [26] T.B. Trafalis, S. Kasap, Neural Networks for Combinatorial Optimization, *Encycl. Optim.* (2008) 2547–2555. https://doi.org/10.1007/978-0-387-74759-0_439.
- [27] J. Chen, Y. Liu, Neural Optimization Machine: A Neural Network Approach for Optimization, *ArXiv Prepr. ArXiv2208.03897*. (2022). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2208.03897>.

- [28] S. Curteanu, H. Cartwright, Neural networks applied in chemistry. I. Determination of the optimal topology of multilayer perceptron neural networks, *J. Chemom.* 25 (2011) 527–549. <https://doi.org/10.1002/cem.1401>.
- [29] C.A.O. Nascimento, R. Giudici, R. Guardani, Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes, *Comput. Chem. Eng.* 24 (2000) 2303–2314. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00587-1](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00587-1).
- [30] S. Chee-kit Looi(knowledge systems Lab, information Technology Institute, 71 Science Park Drive, Neural Network Methods in Combinatorial Optimization, 19 (1992) 191–208.
- [31] T.F.A. da Silva, Framework for the Configuration and Training of Neural Networks using Bayesian Optimization, (2020). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19053.15840>.
- [32] M. EL JAÏ, Prise en compte de l'aspect multiobjectif dans la modélisation des systèmes industriels : Approche holonique et optimisation multiobjectif. These de doctorat. Université sidi mohamed ben abdellah, 2016.
- [33] E.M. Silva, D.R. Pompeu, Y. Larondelle, H. Rogez, Optimisation of the adsorption of polyphenols from *Inga edulis* leaves on macroporous resins using an experimental design methodology, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.07.012>.
- [34] F. Rabier, Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, (2007) 239 pages.
- [35] A.I. Vogel, J. Mendham, J. Toullec, M. Mottet, Analyse chimique quantitative de Vogel, (2006) 889.
- [36] C.P. Kitsos, Optimal Experimental Design for Non-Linear Models, Springer Science & Business Media, 2014.
- [37] J. Klein, G. Giglioni, Francis Bacon, (2003).
- [38] P. Dagnelie, Le plan d'expérience évolue ..., *Rev. Modul.* 2008. 38 (n.d.) 13–36.
- [39] W.R. CAMPBELL, Claude Bernard, 1813-1878: The Founder of Modern Medicine, *Can. Med. Assoc. J.* 89 (1963) 127.
- [40] Walter Tinsson, Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques, Vol. 67),, 2010.
- [41] S. Karam, Application de la méthodologie des Plans d'expériences et de l'Analyse de données à l'Optimisation des Processus de Dépôt, *Univ. Limoges.* 39 (2004) 204.
- [42] T. Fabien, Amélioration de la fiabilité d'un système complexe Application ferroviaire : Accès voyageurs, Thèse de doctorat 'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013.
- [43] A. Rosenblad, The Concise Encyclopedia of Statistics, 2011. <https://doi.org/10.1080/02664760903075614>.

- [44] A.T. Abdulrahman, *Construction and Analysis of Experimental Designs*, (2020).
- [45] D.S. Anderson, *Value-added management with design of experiments*, 1995.
[https://doi.org/10.1016/0261-3069\(95\)90080-2](https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)90080-2).
- [46] K.D. Broota, *Experimental Design in Behavioural Research*, 1989.
- [47] L. Ronin, *Développement de la production en continu dans l'industrie pharmaceutique : étude bibliographique et expérimentale de la mise en forme de poudres par extrusion*. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, (2017).
- [48] S. Zeyneb, *Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique*. Thèse de doctorat. Université abou-bekr belkaid – tlemcen, 2020.
- [49] J. Goupy, *Les plans d'expériences*, Rev. Modul. (2006) 74–116.
- [50] P. He, D.K.J. Lin, M.Q. Liu, Q. Xu, Y. Zhou, *Theory and application of uniform designs*, 2020.
<https://doi.org/10.1360/SSM-2020-0065>.
- [51] B. Hamida, *Etude de l'élimination de la pollution des composés récalcitrants d'un milieu réactionnel en appliquant les procédés d'oxydation avancée (PAO)*. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar - Annaba, 2021.
- [52] E. Mohamed, *investigation experimentale sur l'effet de la geometrie de l'outil et des conditions de coupe en tournage en utilisant les techniques statistiques*, Thèse de doctorat. GUELMA. (2015).
- [53] J. FAUCHER, *Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue*. Thèse de doctorat Toulouse .2006.
- [54] C. F. Jeff Wu Michael Hamada, *Basic Concepts for Experimental Design and Introductory Regression Analysis*, in: 2021: pp. 1–44. <https://doi.org/10.1002/9781119470007.CH1>.
- [55] K.A. Al-ghamdi, *improving the practice of experimental design in manufacturing engineering*. Thèse de doctorat. University of Birmingham. 2011.
- [56] P. Goos, *The optimal design of blocked and split-plot experiments*, 2014.
- [57] J.-J. Dreesbeke, J. Fine, G. (Gilbert) Saporta, *Association pour la statistique et ses utilisations., Société statistique de France., Plans d'expériences : applications à l'entreprise*, (1997) 509.
- [58] M. Tanco, E. Viles, L. Pozueta, *Comparing different approaches for design of experiments (DoE)*, Lect. Notes Electr. Eng. 39 LNEE (2009) 611–621. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2311-7_52.
- [59] J. Goupy, *Tutoriel: Les plans d'expériences*, Rev. Modul. (2006) 43.
- [60] H. Chen, *Some projective properties of fractional factorial designs*, Stat. Probab. Lett. 40 (1998) 185–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-7152\(98\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S0167-7152(98)00110-2).
- [61] R. Linder, *Les plans d'expériences: un outil indispensable à l'expérimentateur*, (2005) 320.

- [62] T.F. Zhang, J.F. Yang, D.K.J. Lin, Small Box-Behnken design, *Stat. Probab. Lett.* 81 (2011) 1027–1033. <https://doi.org/10.1016/j.spl.2011.02.024>.
- [63] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brandão, E.G.P. da Silva, L.A. Portugal, P.S. dos Reis, A.S. Souza, W.N.L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Anal. Chim. Acta.* 597 (2007) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>.
- [64] W.P. Gardiner, G. Gettinby, *Experimental design techniques in statistical practice : a practical software-based approach*, (n.d.) 390.
- [65] A. Niazi, N. Khorshidi, P. Ghaemmaghami, Microwave-assisted of dispersive liquid–liquid microextraction and spectrophotometric determination of uranium after optimization based on Box–Behnken design and chemometrics methods, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 135 (2015) 69–75. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2014.06.148>.
- [66] M.M. Ba-Abbad, P.V. Chai, M.S. Takriff, A. Benamor, A.W. Mohammad, Optimization of nickel oxide nanoparticle synthesis through the sol–gel method using Box–Behnken design, *Mater. Des.* 86 (2015) 948–956. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.07.176>.
- [67] D. Selvamuthu, D. Das, Introduction to statistical methods, design of experiments and statistical quality control, *Introd. to Stat. Methods, Des. Exp. Stat. Qual. Control.* (2018) 1–430. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1736-1/COVER>.
- [68] Y.Z. Liang, K.T. Fang, Q.S. Xu, Uniform design and its applications in chemistry and chemical engineering, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 58 (2001) 43–57. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00139-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00139-3).
- [69] S. Beg, *Design of Experiments for Pharmaceutical Product Development*, Springer Singapore, 2021.
- [70] D.H. Samir, application des plans d'expériences et resolution de probleme d'optimisation non lineaire, n.d.2019
- [71] n. Laid, Etude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène : modélisation des cinétiques à l'aide des plans d'expériences. Thèse de doctorat universite mentouri-constantine, 2017.
- [72] A.F.I. De Maria Isabel Rodrigues, *Experimental Design and Process Optimization*, 2014.
- [73] B. Djamel, étude du phénomène électromagnétomécanochimique et du mécanisme de transfert dans les contacts glissants secs et lubrifiés bronze-acier et graphite-bronze. Thèse de doctorat. Université frères mentouri - constantine 1, 2020.

Partie Expérimentale

**Chapitre IV. Étude
d'élimination de
polluants organiques
par adsorption sur un
composite**

I. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude expérimentale de l'élimination de polluant organique (colorant cationique), Violet de méthyle 10B, à partir d'eau synthétique en mode pilote. Cette technique utilise un composite fabriqué à base de déchets agricoles, appelé α -FeOOH@*Luffa*, qui est adsorbable et respectueux de l'environnement.

L'étude examine l'impact et les interactions d'un certain nombre de facteurs physico-chimiques, notamment la température, la taille des particules, le temps de contact, la concentration initiale de polluant, le dosage du composite et le pH de la solution. Cette investigation est réalisée à travers une optimisation logicielle basée sur la conception d'un plan expérimental. Le chapitre couvre la procédure de préparation du matériau, en mettant l'accent sur sa caractérisation en plus de la modélisation cinétique et thermodynamique.

II. Protocole de préparation du composite

Le matériau végétal naturel de base pour fabriquer notre composite est le *Luffa cylindrica*, une liane annuelle, grimpante ou traînante, produisant des fleurs jaune pâle à jaune vif. Il est largement cultivé, notamment dans les pays les plus chauds d'Amérique du Nord, d'Asie et d'Afrique [1]. L'éponge de *Luffa cylindrica* utilisée pour notre étude a été obtenue sur le marché local d'Annaba, dans l'est de l'Algérie. Afin de préparer le composite, deux opérations successives ont été réalisées.

II.1. Préparation des fibres de *Luffa*

Les fibres du *Luffa* ont été soumis à de multiples étapes de nettoyage et de purification avant d'être préparé, en débutant par un lavage à l'eau distillée à de multiples reprises. Ensuite, pour se débarrasser de l'humidité, il a été séché dans un four à 70°C pendant 4 heures [2,3]. Après lavage, le *luffa* a été coupé, broyé et tamisé pour obtenir des tailles de particules spécifiques (50, 250 et 450 μm). La poudre collectée a subi une autre opération de purification en l'immergeant dans 500 mL de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (10%) comme agent de blanchiment, pour oxyder toute matière organique non soluble à la surface des fibres [4]. Elle a été ensuite séchée à 70°C pendant 24 heures.

II.2. Préparation de α -FeOOH@*Luffa*

Le composite α -FeOOH peut également être réalisé en utilisant le système ferrique dans un milieu fortement alcalin. La synthèse consiste à maintenir la ferrihydrite fraîchement préparée, le précurseur de l' α -FeOOH, à un pH moyen supérieur à 12 [5]. En effet, 200 g de fibres de *Luffa cylindrica* nettoyées ont été traitées avec 500 ml de solution de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mol L^{-1}), sous agitation magnétique durant 24 h à température ambiante. Ensuite, 500 mL d'hydroxyde de sodium NaOH (pH >

12) ont été introduits dans la solution et maintenus sous agitation pendant 24 h additionnelles (voir Figure IV.1). Le matériau brun résultant a ensuite été lavé quatre fois avec de l'eau désionisée et séché au four à 130°C pour 12h.

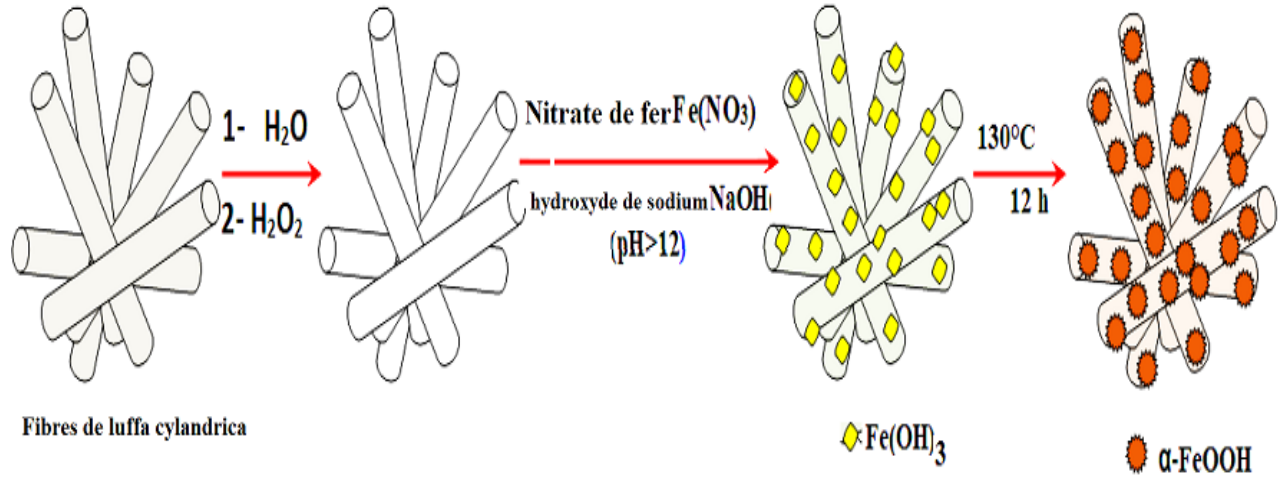


Figure IV.1. Préparation du composite $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$ à base de fibres de *Luffa Cylindrica* et de nitrate de fer en milieu alcalin.

III. Characterisation du composite

Le composite séché a été soumis à diverses techniques d'analyse telles que BET, FTIR, XRD et MEB.

III.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

Grâce à un spectromètre FTIR@8500 Shimadzu, les spectres infrarouges du composite $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$ ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'analyse FTIR a été réalisée pour déterminer les interactions probables entre les phases $\alpha\text{-FeOOH}$ et la surface de *Luffa*. De multiples bandes d'absorption sont observables dans les spectres FTIR, ce qui suggère que les fibres de *Luffa* ont une structure complexe (voir Figure IV.2).

Les trois principaux groupes fonctionnels présents dans les structures de *Luffa* - cellulose, lignine et pectine sont représentés par une série de pics intenses, l'hydroxyle (-OH) de la lignine (3390 cm^{-1}) étant considéré comme une bande prééminente. L'absorption des vibrations symétriques de la liaison C-H est responsable de la petite bande observée à 2785 cm^{-1} . Les liaisons carbonyles (C=O) de la pectine sont responsables du pic qui se situe à environ 1750 cm^{-1} [6-8].

La bande à 1412 cm^{-1} représente les groupes alkyles (-CH₂, -CH₃), tandis que les minuscules pics à 1325 cm^{-1} reflètent la liaison C-H.

L'étirement des liaisons vinyliques (C=C) dans l'anneau lignine-benzène est à l'origine de la bande à 1524 cm^{-1} . L'absorption des liaisons carbonyles (C=O) dans les cétones est représentée par des pics

entre 500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} [6,8,9]. Cependant, les pics supplémentaires importants à 596 cm^{-1} correspondent aux modes d'étirement de la fonction ferrite (Fe-O), comme cela a été décrit précédemment. L'observation de bandes supplémentaires à 765 , 837 , 1150 et 1249 cm^{-1} correspondant à des vibrations de flexion Fe-O-H suggère que le composite $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$ était effectivement chargé en oxyhydroxyde de fer.

Les larges bandes de longueur d'onde dans la gamme $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ sont associées aux vibrations O-H des molécules d'eau adsorbées[9,10].

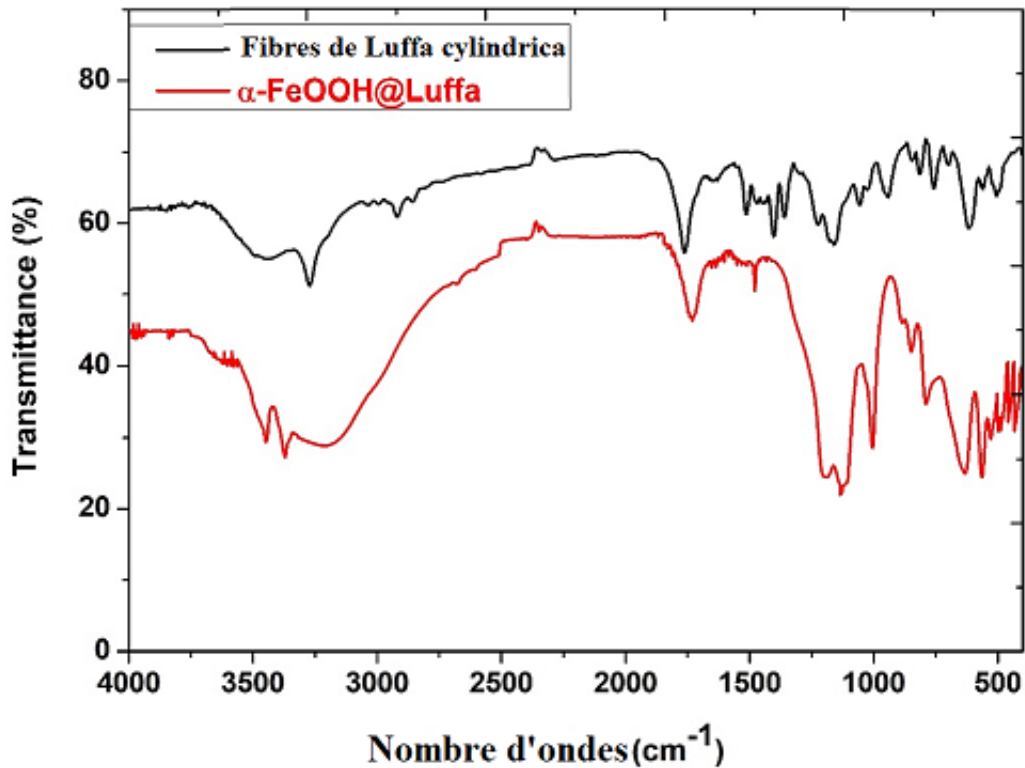


Figure IV.2. Spectres infrarouges de fibres de Luffa et de composites $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$

III.2. Brunauer-Emmet-Teller BET

Les caractéristiques de la surface d'un composite, telles que la taille des pores, le volume de la cavité et la surface spécifique (S_{BET}), sont considérées comme les plus importantes pour la performance d'adsorption d'un composé solide. Des isothermes d'adsorption/désorption d'azote gazeux (N_2) enregistrées à 77 K à l'aide d'un analyseur de surface (modèle Cooltronic-Micromeritics@2100E) ont été utilisées pour analyser la S_{BET} du composite $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$.

Conformément à la classification de l'IPUAC, la Figure IV.3 montre un isotherme de type V pour le tracé BET. Une boucle d'hystérésis H3 entre $0,67$ et $0,98$ de P/P_0 a été observée, indiquant l'émergence d'un nombre considérable de pores sur la surface spécifique de $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$, ce qui peut être attribué à une surface spécifique (S_{BET}) de $133\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Il est évident que pendant la synthèse du composite $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$, les fibres de *Luffa* ont aidé à éviter l'agglomération des particules $\alpha\text{-FeOOH}$. Les échantillons obtenus révèlent une grande diversité de tailles de micro et mésopores, avec des tailles de pores comprises entre 10 et 30 nm. Ceci démontre que la majorité de la surface du composite est microporeuse, avec une surface spécifique significative, ainsi qu'une certaine occupation mésoporeuse et macroporeuse, qui sont toutes susceptibles d'être avantageuses pour renforcer les performances catalytiques et d'adsorption du composite susmentionné.

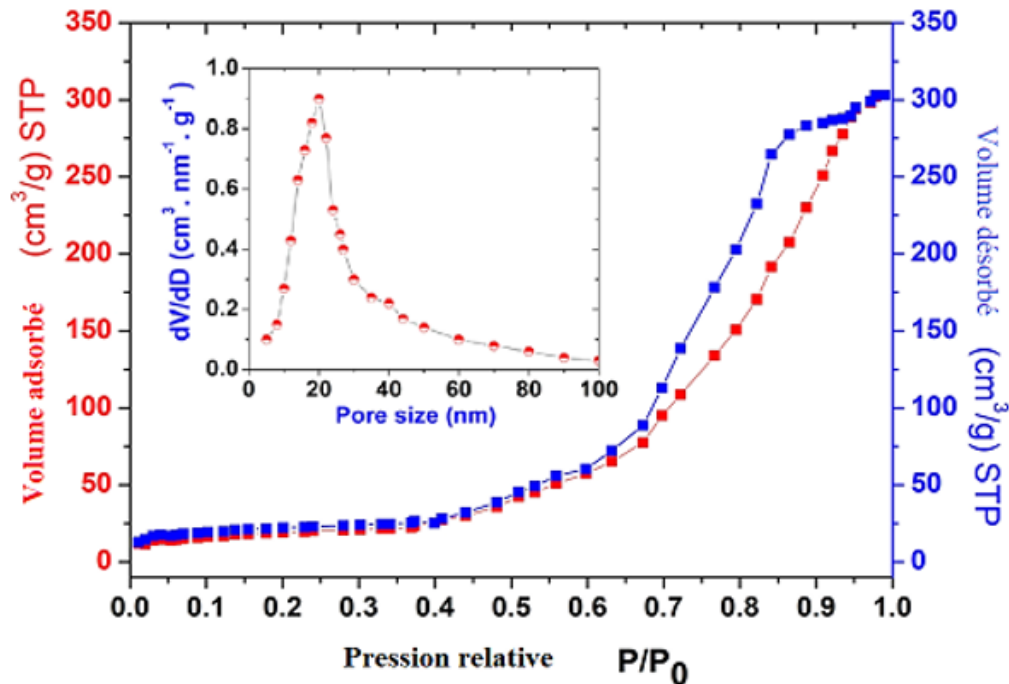


Figure IV.3. Diagrammes de distribution de la taille des pores et isothermes BET pour le composite $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$

III.3. Point de charge zéro (pHpzc)

Le pH initial (2-11) de la solution de NaCl de 50 mL ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a été ajusté avec des solutions de HCl et/ou de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), et 50 mg de $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$ ont été rajoutés. Cette procédure a été appliquée pour estimer les charges de point zéro (pHpzc) du composite. Les combinaisons obtenues ont été agitées pendant 48 heures à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ avant de déterminer le pH. Lorsque les valeurs de pH restent constantes au contact de l' $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$, le point de charge zéro est atteint [11,12].

En amont de l'adsorption du polluant organique, la charge de surface du composite $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$ a été évaluée. Le graphique résultant montre que la valeur pHpzc de l'échantillon était de 6,85, comme le montre la Figure IV.4.

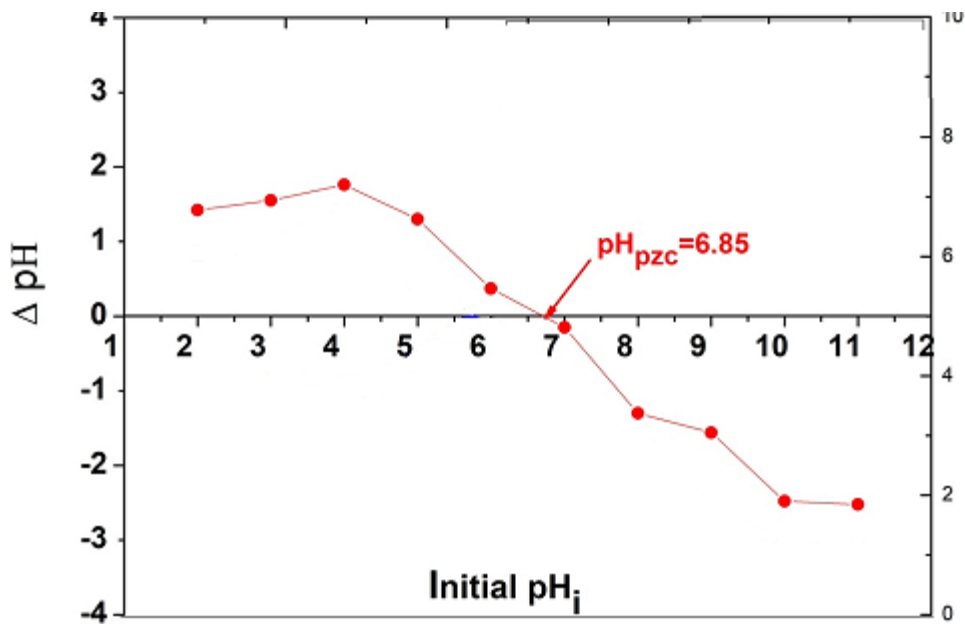


Figure IV.4. Détermination du pH_{pzc} du composite $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$

III.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Une étude de diffraction des rayons X a été menée pour prouver la présence de phases $\alpha\text{-FeOOH}$ dans le matériau composite qui a été produit. Un diffractomètre Bruker-D8 a été utilisé pour enregistrer les spectres DRX entre 10° et 80° . La figure IV.5 illustre la façon dont les produits chimiques non celluloseux présents dans les textures de luffa confèrent aux fibres naturelles leur structure amorphe. La présence de pics importants à $17,8^\circ$ et $22,9^\circ$ qui correspondent aux niveaux spécifiés (100) et (200), respectivement (JCPDS 00-003-0226) dans les consistances des fibres naturelles, confirme la présence de produits chimiques celluloseux [13-15].

Les spectres DRX du composite synthétisé, $\alpha\text{-FeOOH@luffa}$, ont révélé l'émergence de nouveaux pics intenses à 2-theta de $17,8^\circ$, $21,2^\circ$, $26,5^\circ$, $33,2^\circ$, $34,7^\circ$, $36,8^\circ$, $40,3^\circ$, $43,2^\circ$, $45,06^\circ$, $47,3^\circ$, $51,5^\circ$, $53,2^\circ$, $59,1^\circ$, $61,3^\circ$, $65,7^\circ$, $68,4^\circ$, et $71,4^\circ$, respectivement. Ces données confirment la croissance de nouvelles phases de *goethite* ($\alpha\text{-FeOOH}$) en tant que couche recouvrant la surface du *Luffa* [16,17].

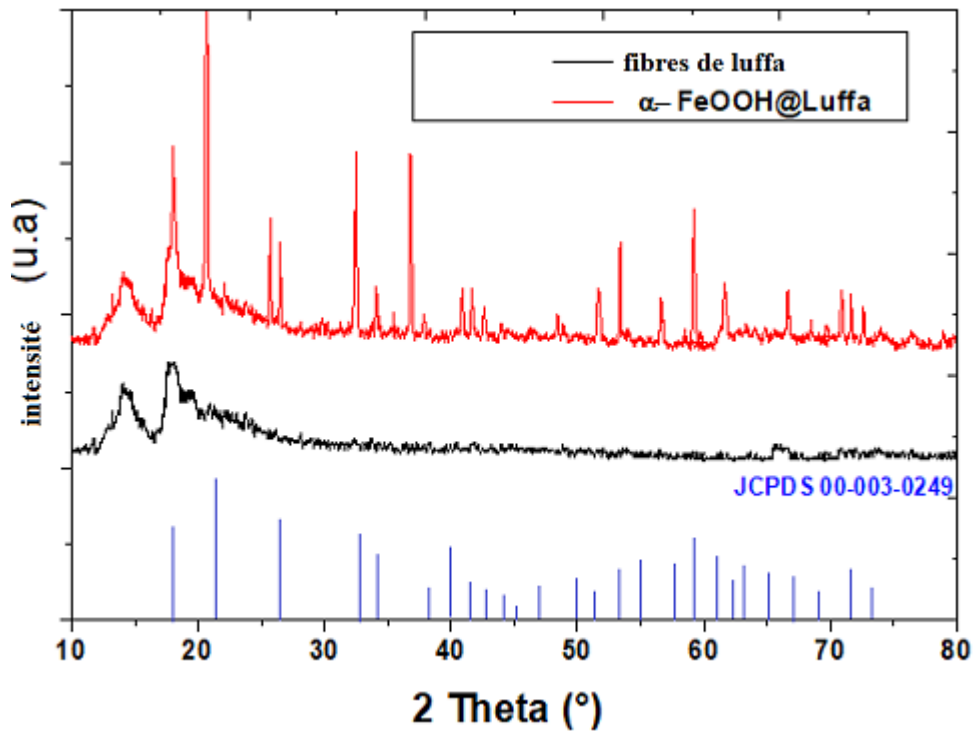


Figure IV.5. Spectres des fibres de luffa et du composite α -FeOOH@Luffa obtenus par diffraction des rayons X.

III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB):

La morphologie de la surface de notre composite a été vérifiée par microscopie électronique à balayage (SEM@JEOL, JSM@7600F-Japon).

La figure IV.6 illustre une représentation micrographique d'une fibre naturelle et de la surface d'un composite. La surface lisse des cellules végétales compactes de la figure IV.6A, dépourvue de protubérances ou de trous visibles, ce qui distingue les fibres naturelles des fibres synthétiques en termes de capacité d'adsorption. Néanmoins, lors du mélange avec l' α -FeOOH, une nouvelle couche s'est développée à l'extérieur, présentant une forme variée, une dispersion erratique et un regroupement, comme le montre la figure 6 B. La porosité élevée du composite est due aux particules d' α -FeOOH bien incrustées à la surface du luffa (Figure IV.6C, D). Cette porosité est encore renforcée par la présence de nombreux macropores et mésopores, dont la taille varie de 0,3 à 5 μ m.

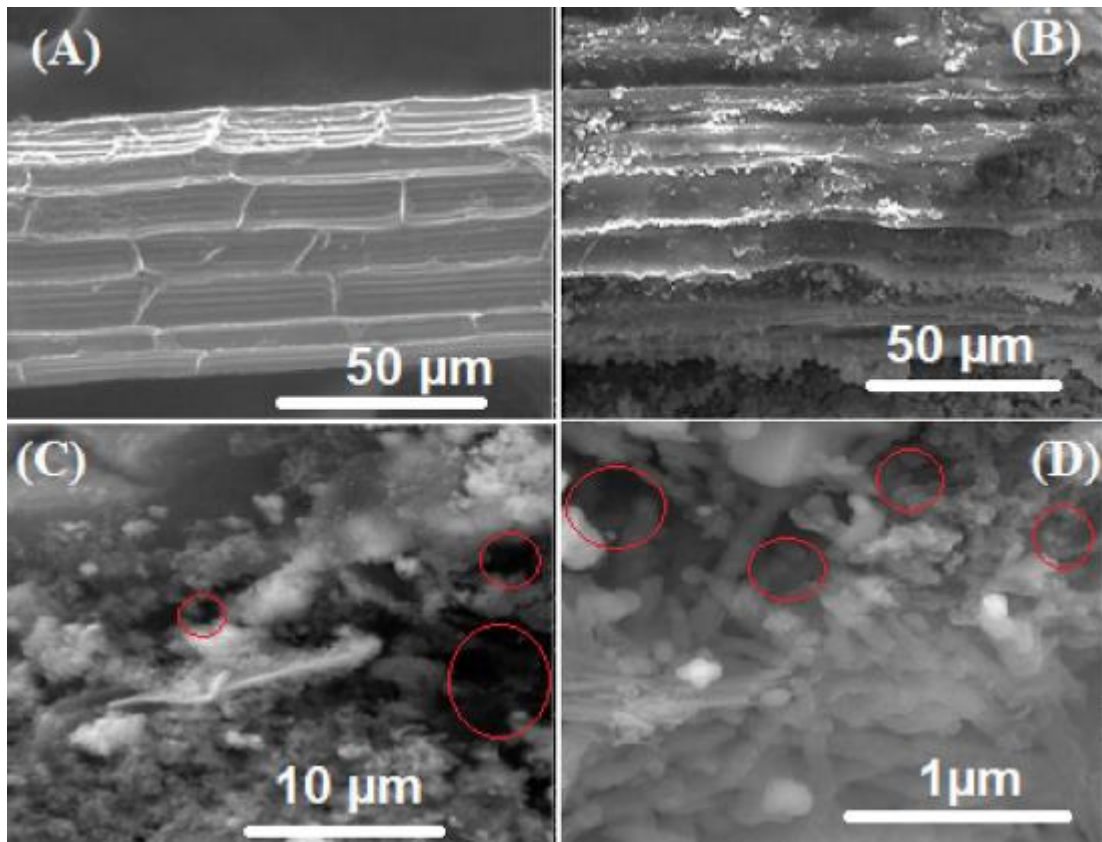


Figure IV.6. Images MEB de (a) fibres de luffa, (b), (c), et (d) composite α -FeOOH@Luffa avec différentes échelles.

IV. Protocole générale de l'adsorption de micropolluants organiques

Un flacon en verre de 100 mL contenant 50 mL de polluant organique (cristal Violet) a été utilisé pour l'études d'adsorption.

Le flacon a été placé dans un bain thermostatique à l'aide d'un agitateur. La température du milieu était maintenue à $\pm 0,5$ °C.

La quantité de composite (50-400 mg), le pH du milieu (3-9), le temps de contact (10-60 min), la température de la solution (293-323 K), la concentration initiale du colorant (10-100 mg L⁻¹) et la taille des particules d'adsorbant (50-450 µm) sont les six éléments de fonctionnement qui ont influencé le succès de toutes les études d'adsorption.

Suite à la durée désignée d'agitation des suspensions, 5 mL d'échantillons ont été obtenus, centrifugés pendant 10 minutes à 3000 rpm, et filtrés à travers un filtre à membrane avec un diamètre de pore de 0,45 µm afin d'extraire l'adsorbant. À l'aide d'un spectrophotomètre SPECORD@220-PLUS UV-Vis, les concentrations résiduelles de MV10B ont été examinées à leur longueur d'onde d'absorption maximale de 593 nm. Les résultats obtenus pour le rendement d'élimination (R%) et la quantité de polluants adsorbés par gramme de composite (Q_e ; mg g⁻¹) sont les suivants[16].

$$R_{\%} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{éq IV.1})$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (\text{éq IV.2})$$

où C_e , C_0 , et C_t , respectivement, représentent le dosage du MV10B à l'équilibre, au temps 0, et à un temps spécifique. W est la masse utilisée de l' α -FeOOH@Luffa, exprimée en grammes, et V est le volume total des phases liquides dans un litre (L).

V. Conception expérimentale

Le processus d'élimination du MV10B a été optimisé par le composite α -FeOOH@Luffa, un adsorbant respectueux de l'environnement, en appliquant des méthodes statistiques. Tout d'abord, un modèle FrFD à deux niveaux a été créé avec six paramètres de fonctionnement qui affectent le système d'adsorption : la taille des particules d'adsorbant (P_s), la concentration initiale de colorant (C_0), la température du milieu (T), la quantité de composite (mc), le pH de la solution (pH) et le temps de contact (t). Chacun de ces facteurs a deux valeurs, un niveau faible et un niveau élevé (voir tableau IV.1). Trois duplications du point central C_P ont été utilisées dans le processus d'optimisation afin de bien analyser les interactions des paramètres opérationnels.

Le rendement d'élimination $R(\%)$ a été choisi comme réponse (Y) pour atteindre les conditions optimales requises pour l'élimination du MV10B. Un logiciel statistique a été utilisé pour évaluer les données et déterminer les effets individuels et d'interaction entre les facteurs de fonctionnement [6,7]. À cet égard, le nombre total d'essais d'adsorption fixes (E^{nbr}) est le suivant :

$$E^{nbr} = 2^{\beta} + C_p \quad (\text{éq IV.3})$$

où C_p est le nombre de points médians utilisés pour évaluer la clarté et la courbure du modèle appliqué, et β est le nombre de facteurs opérationnels. Par conséquent, 35 essais ont été réalisés afin d'optimiser chaque composante opérationnelle. Pour approximer la réponse attendue, un modèle polynomial du premier ordre incluant les termes d'interaction a été appliqué [6,7]. Les résultats du modèle supposé peuvent être théoriquement exprimés en termes de modèle de régression et de réponse théorique (Y) à l'aide de l'équation suivante :

$$\hat{Y} = \delta_0 + \sum_{i=1}^k \delta_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \delta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{éq IV.4})$$

Le terme résiduel est désigné par ε , l'ordonnée à l'origine est représentée par δ_0 , l'effet linéaire des variables testées est représenté par δ_i , et les effets d'interaction entre les composantes testées sont symbolisés par δ_{ij} et δ_{ijk} . Les trois variables indépendantes sont x_i , x_j et x_k .

Un optimiseur de réponse utilisant des diagrammes de désirabilité a été utilisé pour effectuer l'optimisation de la réponse. L'analyse de la variance a été utilisée pour examiner les facteurs

indépendants. La qualité de l'ajustement du modèle résultant a été évaluée à l'aide du coefficient de corrélation (R^2), du coefficient de corrélation ajusté et de la précision adéquate.

Tableau IV.1. Les variables indépendantes du plan d'expérience FrFD comportent différents niveaux de codification.

Facteurs	Unités	Symb	Niveau inférieur (-1)	Point central (0)	Niveau supérieur (+1)
Quantité de composite	mg	mc	50	225	400
pH du milieu	/	pH	3	6	9
Temps de contact	min	t	10	35	60
Température de la solution	K	T	293	308	323
Concentration initiale	mg L ⁻¹	C ₀	10	55	100
Taille des particules	µm	Ps	50	250	450

VI. Etude de l'adsorption du violet de méthyle 10B

VI.1. Plan d'expérience FrFD

Le tableau 2 présente les 35 expériences de la matrice d'optimisation factorielle fractionnée de l'élimination du violet de méthyle 10B. Les résultats obtenus indiquent que la plage d'efficacité d'élimination R (%) était avantageuse pour notre étude, étant donné qu'elle pourrait contenir des circonstances idéales cruciales dans une fourchette allant de 4,67 à 93,56 %

Tableau IV.2. 35 Matrice de conception FrFD de rendement d'élimination et variables opérationnelles pour l'adsorption du Violet de méthyle 10B par le composite α -FeOOH@Luffa

Run Order	mc	pH	t	T	C ₀	Ps	R _{exp} %	R _{pre} %
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	64,93	71,852
2	1	-1	-1	-1	-1	1	91,94	84,976
3	-1	1	-1	-1	-1	1	74,40	76,324

4	1	1	-1	-1	-1	-1	93,28	94,464
5	-1	-1	1	-1	-1	1	52,69	55,021
6	1	-1	1	-1	-1	-1	91,90	91,297
7	-1	1	1	-1	-1	-1	80,55	75,383
8	1	1	1	-1	-1	1	90,32	90,691
9	-1	-1	-1	1	-1	1	54,65	60,132
10	1	-1	-1	1	-1	-1	91,24	91,436
11	-1	1	-1	1	-1	-1	80,65	73,664
12	1	1	-1	1	-1	1	93,56	91,803
13	-1	-1	1	1	-1	-1	80,26	75,021
14	1	-1	1	1	-1	1	83,68	81,558
15	-1	1	1	1	-1	1	93,47	94,198
16	1	1	1	1	-1	-1	90,95	100,654
17	-1	-1	-1	-1	1	1	4,67	-5,028
18	1	-1	-1	-1	1	-1	86,15	85,423
19	-1	1	-1	-1	1	-1	22,01	24,135
20	1	1	-1	-1	1	1	63,24	68,476
21	-1	-1	1	-1	1	-1	12,78	14,540
22	1	-1	1	-1	1	1	40,29	47,280
23	-1	1	1	-1	1	1	16,60	16,404
24	1	1	1	-1	1	-1	87,49	82,007
25	-1	-1	-1	1	1	-1	17,45	17,074
26	1	-1	-1	1	1	1	47,47	52,644
27	-1	1	-1	1	1	1	19,31	19,910
28	1	1	-1	1	1	-1	82,87	80,541
29	-1	-1	1	1	1	1	04,42	03,238
30	1	-1	1	1	1	-1	83,93	82,004
31	-1	1	1	1	1	-1	35,04	42,009
32	1	1	1	1	1	1	86,69	79,764
33	0	0	0	0	0	0	83,75	83,280
34	0	0	0	0	0	0	83,16	83,280
35	0	0	0	0	0	0	82,93	83,280

VI.1.1. Analyse de la variance et détermination des effets significatifs

L'ANOVA, une technique statistique permettant de décomposer la variance totale d'une variable d'entrée en plusieurs modules relatifs aux sources de variance spécifiques. Il a été employé pour examiner comment les principaux paramètres d'exploitation affectaient l'efficacité de l'élimination et comment ils interagissaient. Les valeurs P, qui sont utilisées pour évaluer la signification statistique des données collectées, doivent être inférieures à 0,05 à un niveau de confiance de 95 %.

Après avoir remplacé (i) par les valeurs (R%) des variables d'entrée, la relation entre celles-ci et le résultat souhaité peut être exprimée à l'aide de l'équation (éq IV.5) qui représente le modèle polynomial obtenu. Pour la développer, l'outil d'analyse de la surface de réponse a été utilisé.

$$R(\%) = 63,09 + 18,47mc + 6,31pH + 1,35t + 2,26T - 18,69C_0 - 5,75Ps - 1,82mc \times pH - 1,01mc \times t - 1,28mc \times T + 9,39mc \times C_0 - 1,16mc \times Ps + 1,89pH \times t + 1,15pH \times T + 0,94pH \times C_0 + 3,55pH \times Ps + 3,10t \times T + 0,15t \times C_0 - 0,17t \times Ps + 0,48T \times C_0 + 0,81T \times Ps - 3,31C_0 \times Ps + 20,19Ptctr \quad (\text{éq IV.5})$$

La signification de chaque paramètre est indiquée par la somme des carrés ajustée (Adj_{SS}). Avec une valeur R² de 0,9777, ce qui signifie que le modèle de premier ordre explique 97,77% de la variabilité de Q_e, et un R²_{adj} (0,9369) qui correspond, le paramètre équivalent dans le même système devient plus significatif à mesure que l'Adj_{SS} augmente [14,19].

Tableau IV.3. Rapport ANOVA pour l'élimination du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Modele	22	30105,4	1368,4	23,94	0,000
Linéaire	6	24653,5	4108,9	71,89	0,000
mc	1	10920,2	10,920,2	191,06	0,000
pH	1	1274,6	1274,6	22,30	0,000
t	1	58,4	58,4	1,02	0,332
T	1	163,8	163,8	2,87	0,116
C₀	1	11177,2	11177,2	195,55	0,000
Ps	1	1059,3	1059,3	18,53	0,001
2-Intera	15	4333,9	288,9	5,06	0,004
mc*pH	1	106,6	106,6	1,86	0,197
mc*t	1	32,5	32,5	0,57	0,465
mc*T	1	52,1	52,1	0,91	0,359
mc*C₀	1	2823,2	2823,2	49,39	0,000

mc*Ps	1	43,1	43,1	0,75	0,402
pH*t	1	113,8	113,8	1,99	0,184
pH*T	1	42,6	42,6	0,74	0,405
pH*C₀	1	28,5	28,5	0,50	0,494
pH*Ps	1	402,8	402,8	7,05	0,021
t*T	1	307,8	307,8	5,38	0,039
t*C₀	1	0,8	0,8	0,01	0,911
t*Ps	1	0,9	0,9	0,02	0,901
T*C₀	1	7,5	7,5	0,13	0,724
T*Ps	1	20,8	20,8	0,36	0,558
C*Ps	1	351,0	351,0	6,14	0,029
Résumé du modèle					
S	R²		R² Adj		R² pred
7,56	97,77%		93,69%		77,20%

VI.1.2. Graphique de Pareto

Les conceptions expérimentales peuvent bénéficier grandement du diagramme de Pareto puisqu'il illustre comment les facteurs importants et leur interaction affectent la réponse choisie. En recourant à un test t avec une valeur t de 2,18, chaque effet calculé a été représenté horizontalement sur un diagramme de Pareto pour un niveau de confiance de 95 % afin de voir s'il différait substantiellement de zéro. Figure IV.7 sur le diagramme de Pareto, les barres représentent les facteurs mc, pH, C₀, Ps, mc*C₀, pH*Ps, C₀*Ps et t*T. Elles croisent la ligne de référence à 2,18. Ces influences sont statistiques à un niveau de confiance de 95 % dans les circonstances significatives du modèle actuel [6,20].

Le classement des effets normalisés en valeur absolue, de l'effet le plus important à l'effet le plus faible, ne permet pas de déterminer si l'influence d'un facteur augmente ou diminue l'efficacité de l'élimination.

Les interactions restantes (mc*T),(pH*t),(mc*pH),(mc*Ps),(pH*T), et (T*Ps) ont toutes un impact négligeable, non statistiquement significatif, car aucune d'entre elles ne dépasse la ligne de référence.

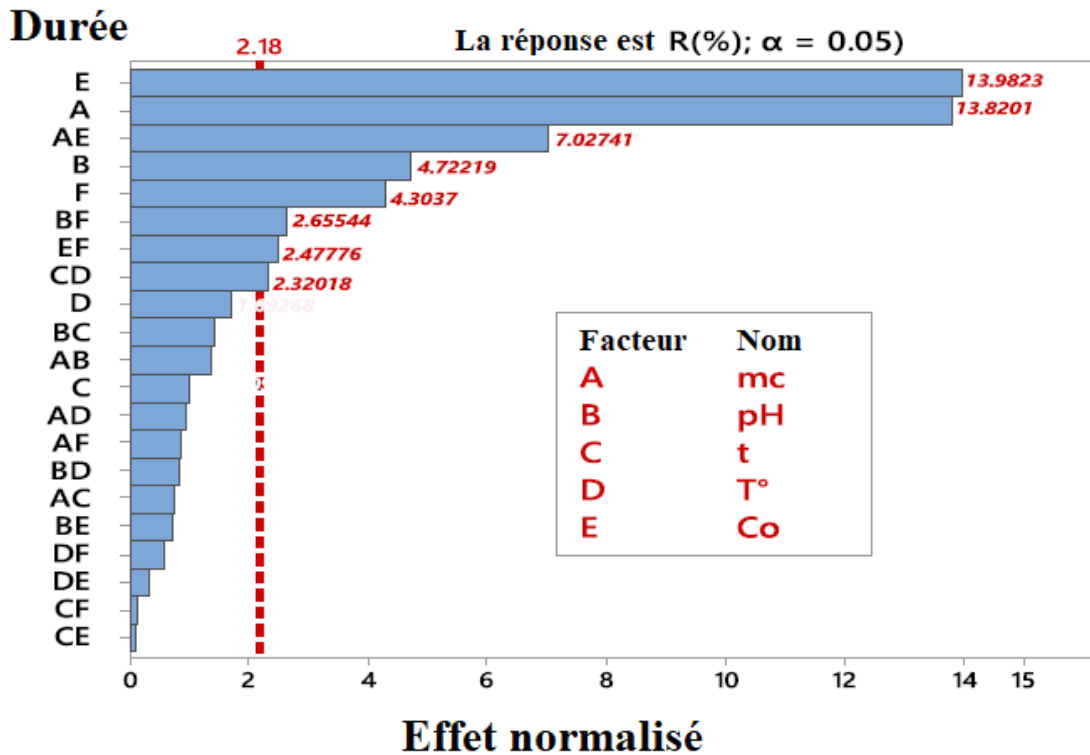


Figure IV.7. Graphique de Pareto illustrant les effets du composite α -FeOOH@*Luffa* sur l'adsorption du MV10B en fonction des paramètres opérationnels et de leurs interactions.

VI.1.3. Effet des facteurs de fonctionnement sur l'élimination de colorant

Dans cette étude, on a examiné l'impact de plusieurs variables clés sur l'adsorption du MV10B, notamment la quantité de composite, le pH de la solution, le temps d'adsorption, la température du milieu, la concentration initiale du colorant et la taille des particules d'adsorbant, ainsi que leurs interactions. Les graphiques des effets principaux et des effets d'interaction dérivés des facteurs testés sont illustrés dans les figures IV.8 et IV.9.

Les graphiques des effets principaux indiquent que le pH de la solution et la quantité d' α -FeOOH@*Luffa* ont les relations les plus fortes, avec des effets significatifs de 18,47 et 6,31, respectivement. Les deux paramètres ont un effet positif sur l'efficacité de l'élimination du MV10B, comme l'indique l'écart de leurs courbes du niveau faible (-1) au niveau élevé (1). Des valeurs p statistiquement très significatives ont été découvertes, qui étaient significativement inférieures à 0,05.

Le degré d'ionisation du colorant, les caractéristiques de surface de l'adsorbant et la capacité du milieu à régir dans la solution sont tous influencés par le pH du milieu. L'effet du pH du milieu a été examiné dans notre cas entre 3 et 9. Le principal facteur influençant l'adsorption des molécules de MV10B dans une solution aqueuse est la quantité d' α -FeOOH@*Luffa*, puisqu'elle établit l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbant dans le système. Ces résultats indiquent que les molécules de violet de méthyle10B à la surface de l' α -FeOOH@*Luffa* se connectent avec une forte affinité. Cet effet puissant pourrait être le

résultat du processus d'élimination par adsorption qui est avantageux lorsqu'un nombre important de sites d'adsorption est présent [21].

La surface de l'adsorbant semble se charger négativement dans des conditions basiques (pH élevé), ce qui amplifie le contact électrostatique et l'attraction du MV10B, un colorant cationique, sur la surface négative de l'adsorbant. Le proton et le colorant cationique sont en concurrence intense pour l'adsorption à des niveaux de pH faibles. Nous avons constaté une augmentation de l'efficacité de l'élimination à des valeurs de pH élevées, ce qui indique une interaction directe entre les molécules de violet de méthyle-10B et les charges négatives de la surface de l'adsorbant. À faible pH, l'abondance des ions hydronium (H⁺) entraîne une diminution de la quantité d'adsorption [22].

Néanmoins, avec des valeurs *p* statistiquement significatives inférieures à 0,05, la concentration initiale de MV10B et la taille des particules ont des effets négatifs significatifs de -18,69 et -5,75, respectivement [6]. Cela indique que l'efficacité d'élimination diminue à mesure que la concentration de violet de méthyle 10B et la taille des particules d'adsorbant augmentent. Cette observation peut aider à expliquer pourquoi des concentrations élevées de MV10B entraînent la saturation des sites actifs accessibles à la surface des adsorbants. Ce phénomène a été observé lorsque la dose maximale de molécules de violet de méthyle 10B a provoqué l'agrégation des sites insaturés ci-dessus, ce qui peut démontrer une diminution du nombre de sites activés responsables de l'adsorption des molécules de violet de méthyle 10B.

Le phénomène observé peut également s'expliquer par l'augmentation de la longueur du chemin de diffusion. La réduction de la performance d'adsorption du composite susmentionné peut être principalement attribuée à ces deux processus probables.

La température du milieu joue un rôle crucial pour déterminer si le processus d'adsorption sur une surface donnée est exothermique ou endothermique. L'influence de ce facteur a été estimée entre 293 et 323 K avec des valeurs *p* supérieures à 0,05, la température a un impact bénéfique substantiel de l'ordre de 2,26, comme le montre la figure IV.8 (voir tableau IV.3). Cela suggère qu'un pourcentage plus élevé d'adsorption résulte d'une plus haute température, ce qui explique pourquoi la mobilité des molécules de colorant augmente à mesure que la température augmente et conduit à une adsorption accrue sur la surface de l'adsorbant.

L'efficacité de l'adsorption est directement influencée par le temps de contact, qui est crucial pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbant et la solution d'adsorbat.

Par une étude sur le temps de contact, nous avons donc choisi une période de 10 à 60 minutes. D'après les résultats observés, le temps de contact a un impact favorable considérable de l'ordre de 1,35, comme le montrent le tableau IV.3 et la figure IV.8.

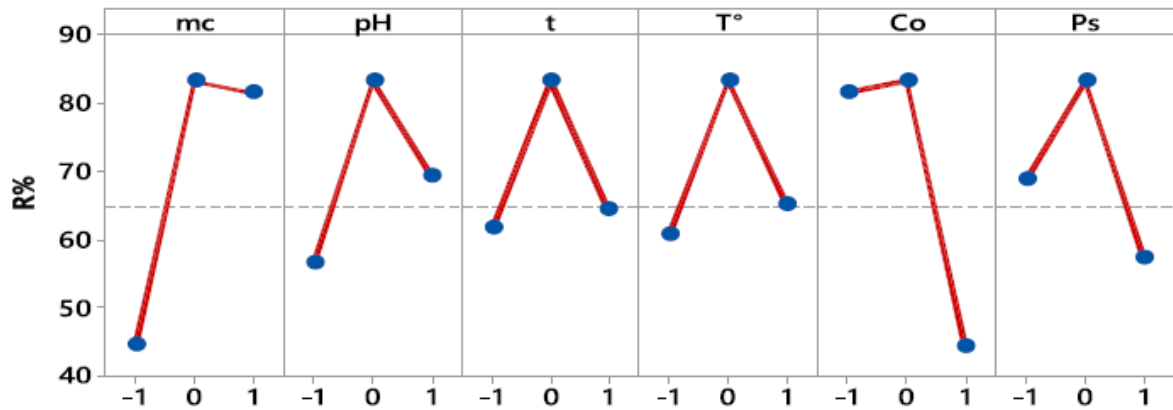


Figure IV.8. Diagrammes démontrant les effets significatifs des paramètres opérationnels sur l'adsorption du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa.

Les effets d'interaction entre les niveaux supérieurs et inférieurs des six (6) paramètres opérationnels étudiés sont présentés dans la figure IV.9. Les limites non parallèles des diagrammes des effets indiquent que l'interaction entre $mc \cdot C_0$ a l'impact d'interaction le plus important, jusqu'à 9,39 avec des valeurs p statistiquement significatives inférieures à 0,05. Le diagramme de Pareto a confirmé que les interactions $pH \cdot Ps$, $C_0 \cdot Ps$ et $t \cdot T$ ont de faibles impacts avec des valeurs p inférieures à 0,05.

En outre, les limites presque parallèles des diagrammes d'effets indiquent que les interactions restantes, $mc \cdot pH$, $mc \cdot t$, $mc \cdot T$, $mc \cdot Ps$, $pH \cdot t$, $pH \cdot T$, $pH \cdot C_0$, $t \cdot C_0$, $t \cdot Ps$, $T \cdot C_0$ et $T \cdot Ps$, ont des effets non significatifs avec des valeurs $p > 0,05$.

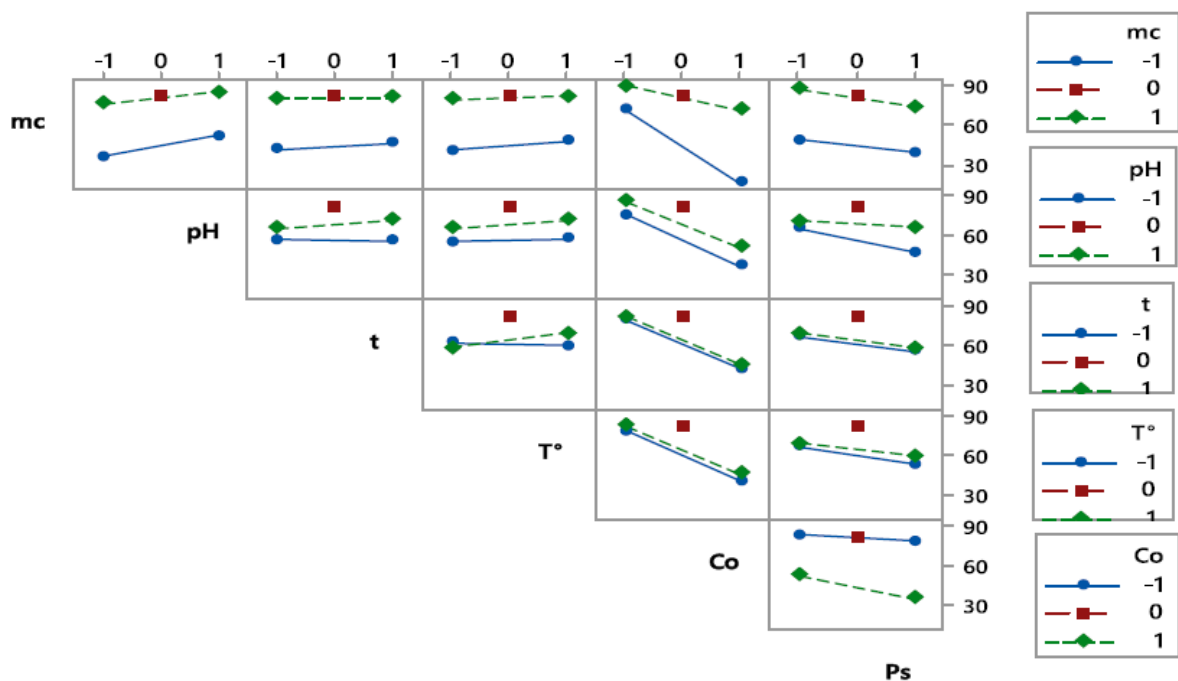


Figure IV.9. Influence des diverses interactions entre les paramètres opérationnels sur l'adsorption du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa

La compréhension des influences primaires et interactives des éléments testés est facilitée par un graphique de surface tridimensionnel. Il est utilisé pour expliquer la manière dont la réponse choisie et l'interaction des facteurs affectant la réponse interagissent. Les graphiques de surface de cette étude démontrent que les quatre (4) paramètres (m_c , pH, C_0 et P_s) étaient principalement liés aux valeurs d'efficacité d'élimination rapportées (voir Figure IV.10).

Le rendement moyen ajusté le plus élevé est produit par la combinaison de ces composants, les valeurs d'efficacité d'élimination se rapprochant de 90 %. Il est évident que le résultat optimal a été obtenu en appliquant les paramètres étudiés au pH et à la concentration d'adsorbant les plus élevés, mais à la concentration initiale et à la taille des particules de MV10B les plus faibles.

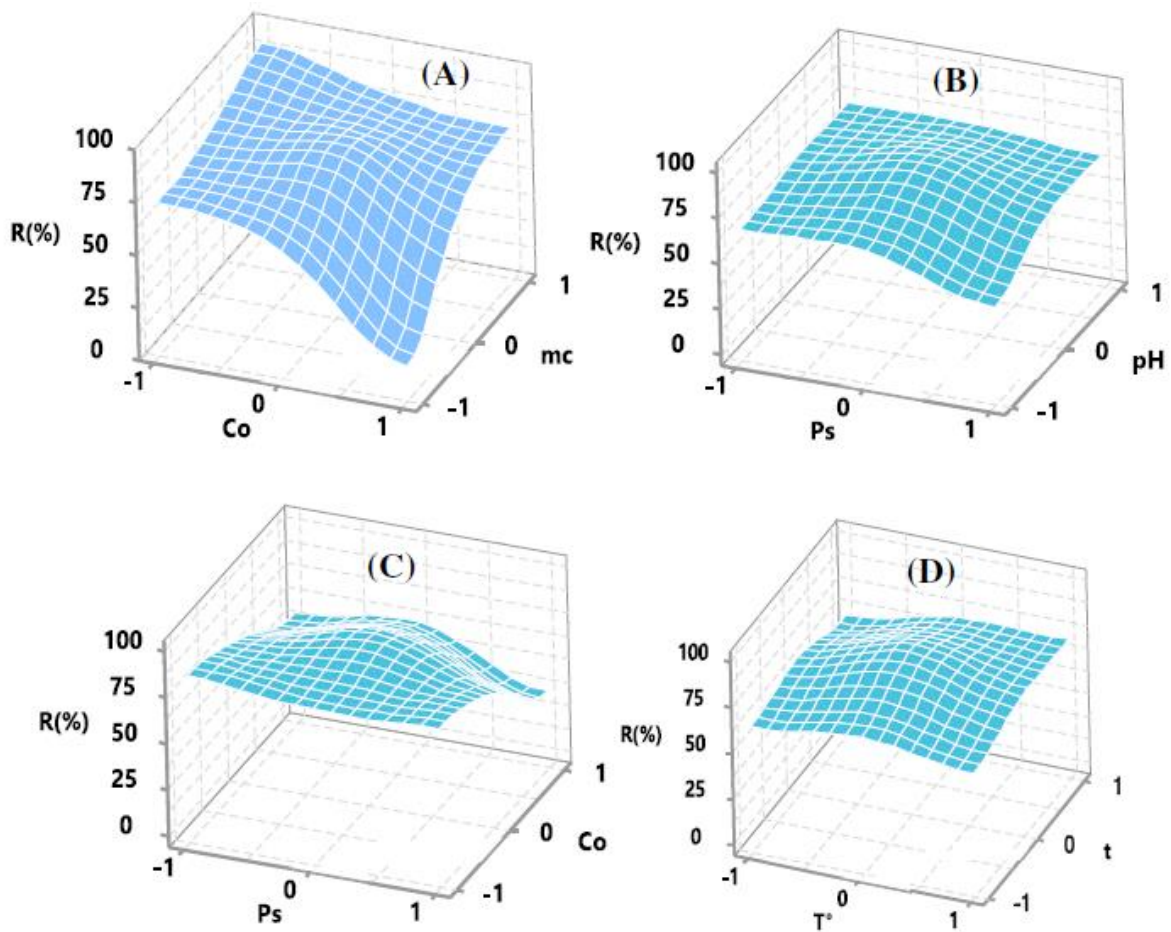


Figure IV.10. Tracés de surface en 3D du rendement d'élimination en fonction de A: $m_c \cdot C_0$, B: $pH \cdot P_s$, C: $C_0 \cdot P_s$, et D: $t \cdot T^\circ$ (D) pour l'adsorption du MV10B sur le composite $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$.

VI.1.4. Optimisation des réponses

Une méthodologie pour améliorer l'élimination par adsorption du MV10B à partir d'une solution aqueuse consiste à utiliser un optimiseur de réponse, qui permet la meilleure interaction possible entre les facteurs opérationnels [23]. En outre, la technique de la fonction de désirabilité (D) a été utilisée

pour évaluer de multiples combinaisons de paramètres tels que la quantité d'adsorbant (mc), le pH du milieu, le temps de contact (t), la température T, la concentration initiale de MV10B (C_0) et la taille des particules d'adsorbant (Ps). Le graphique d'optimisation illustre comment les variables affectent les réponses attendues (Y) et identifie les meilleurs paramètres du prédicteur compte tenu des paramètres que nous avons fournis.

L'optimiseur de réponse a montré que l'efficacité d'élimination atteint sa valeur maximale lorsque les valeurs d'entrée des cinq variables (mc, pH, t, T et Ps) sont augmentées ; cependant, dans le cas du facteur C_0 , la valeur la plus élevée de R% a été observée à de faibles niveaux tableau IV.4.

D'après les résultats, 400 mg de la dose d'adsorbant en milieu alcalin (pH = 9), 50 °C et 60 minutes de temps de contact sont nécessaires pour atteindre le rendement d'élimination maximal de 100 %. Une dose de MV10B de 10 mg L⁻¹ et Ps = 450 µm avec une désirabilité supérieure à 0,9447 sont également recommandés.

Tableau IV.4. Conditions optimales pour l'élimination du MV10B à l'aide d'un composite α -FeOOH@Luffa

Facteurs de fonctionnement	Symbole	Niveaux codés	Conditions optimales	Désirabilité
Quantité de composite	mc (mg)	+ 1	400	0,9447
pH du milieu	pH	+ 1	9	
Temps de contact	t (min)	+ 1	60	
Température de la solution	T (K)	+ 1	323	
Concentration initiale	C_0 (mgL ⁻¹)	-1	10	
Taille des particules	Ps (µm)	+ 1	450	
Efficacité prévue	$R\%Pre$	100		
Efficacité expérimentale	$R\%Exp$	93,28		

VI.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats acquis ont été affichés sous la forme d'un graphique cinétique qui montre l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact.

La plupart des études d'adsorption utilisent plusieurs modèles cinétiques afin de comprendre pleinement le mécanisme d'adsorption et d'identifier les variables clés qui contrôlent la voie d'interaction entre la surface de l'adsorbant appliqué et les molécules adsorbantes.

Les données d'adsorption cinétique ont été ajustées à l'aide de quatre modèles cinétiques différents :

pseudo-premier ordre (PFO) [24], pseudo-second ordre (PSO), Elovich [6] et diffusion intraparticulaire. Le principe sous-jacent de l'équation PFO, également connue sous le nom d'équation cinétique de Lagergren [6,25], est que le taux de rétention d'une solution aqueuse est directement proportionnel au taux de rétention du soluté dans le temps. Ce modèle a été utilisé pour guider la cinétique d'adsorption résultant de la diffusion à travers un bord en traçant le terme $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps de contact ((*éq II.7*) Chapitre II).

Sur la base de l'hypothèse selon laquelle le taux de rétention d'un soluté, au fil du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t .

Le modèle cinétique PSO a été exprimé par Ho et Mc Kay [23] à l'aide de l'équation sous forme linéaire [26,27], (*éq II.9*) Chapitre II)

En utilisant la relation (*éq II.9*) pour afficher le terme $\frac{t}{Q_t}$ ($s \text{ g mg}^{-1}$) en fonction du temps de contact t (s), il est possible d'établir les paramètres cinétiques, y compris les valeurs Q_e et k_2 . où les coefficients de vitesse d'adsorption des modèles cinétiques PFO et PSO, respectivement, sont désignés par k_1 (min^{-1}) et k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) [28]. La quantité de MV10B adsorbée (mg g^{-1}) mesurée à un temps fixe (t) et à l'équilibre, respectivement, est désignée par Q_t et Q_e , tandis que le temps d'adsorption est représenté par t (min).

Des résultats cinétiques similaires liés à divers polluants dans différents systèmes d'adsorption ont été mentionnés dans la littérature [29-31]. Les résultats expérimentaux affichés conviennent assez bien au modèle cinétique PSO, et les coefficients de corrélation de la régression linéaire atteignaient l'unité ($R^2 = 0,999$) par rapport à R^2 du modèle PFO ($R^2 = 0,9668$) (voir tableau IV.5, figure IV.11A, B). Les valeurs calculées (Q_e) de la pseudo- second ordre étaient en accord avec les données expérimentales par rapport à celles obtenues à partir du modèle du pseudo-premier ordre, ce qui indique que la cinétique du mécanisme d'adsorption suivait le modèle du pseudo-second ordre.

Avec une valeur RMSE réduite de 0,925, le modèle PSO s'est avéré mieux adapté à ces données et a fourni une explication satisfaisante du phénomène d'adsorption. En outre, la **vitesse** d'adsorption initiale a été déterminée à l'aide d'une équation cinétique du pseudo-second ordre (voir tableau IV.5). Cette équation peut être exprimée comme suit :

$$h_{0,2} = K_2 Q_e^2 \quad (\text{éq IV.6})$$

Le demi-temps d'adsorption ($t_{1/2}$; s) peut être calculé comme suit : C'est le temps d'adsorption nécessaire pour atteindre la moitié de la performance d'adsorption de $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 Q_e} \quad (\text{éq IV.7})$$

Les résultats de l'adsorption du colorant MV10B sur $\alpha\text{-FeOOH}@Luffa$ ont été analysés à l'aide de l'équation de vitesse d'Elovich[28], qui peut être exprimée par l'équation ((*éq II.11*) Chapitre II)

Le traçage de Q_t en fonction des termes ($\ln t$) a permis d'établir les paramètres du modèle d'Elovich (α ,

β) [6,28]. En comparant la régression linéaire d'Elovich au pseudo-modèle de second ordre (figure IV.11(C) et tableau IV.5), le coefficient de corrélation $R^2(0,9698)$ est plus faible. Le modèle PSO explique mieux les paramètres cinétiques d'adsorption que les autres modèles cinétiques utilisés, d'après une analyse de toutes les données du modèle qui ont été collectées. Un modèle de diffusion intraparticulaire, qui fournit plus de détails sur les différentes étapes nécessaires dans un système d'adsorption, a également été utilisé pour étudier le mécanisme d'adsorption.

Fondamentalement, nous pouvons déterminer le taux d'adsorption, qui donne lieu aux taux de transfert de masse de la couche liquide et aux diffusivités intraparticulaires, en observant le mouvement des espèces de soluté des phases liquides vers les pores accessibles de la surface de l'adsorbant. L'adsorption était la phase finale du mécanisme, et elle s'est produite très rapidement et principalement. L'équation du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire suggérée par Weber et Morris [32,33] peut être représentée par la relation ((eq II.13) Chapitre II). où la constante de vitesse est représentée par k_p ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) [4].

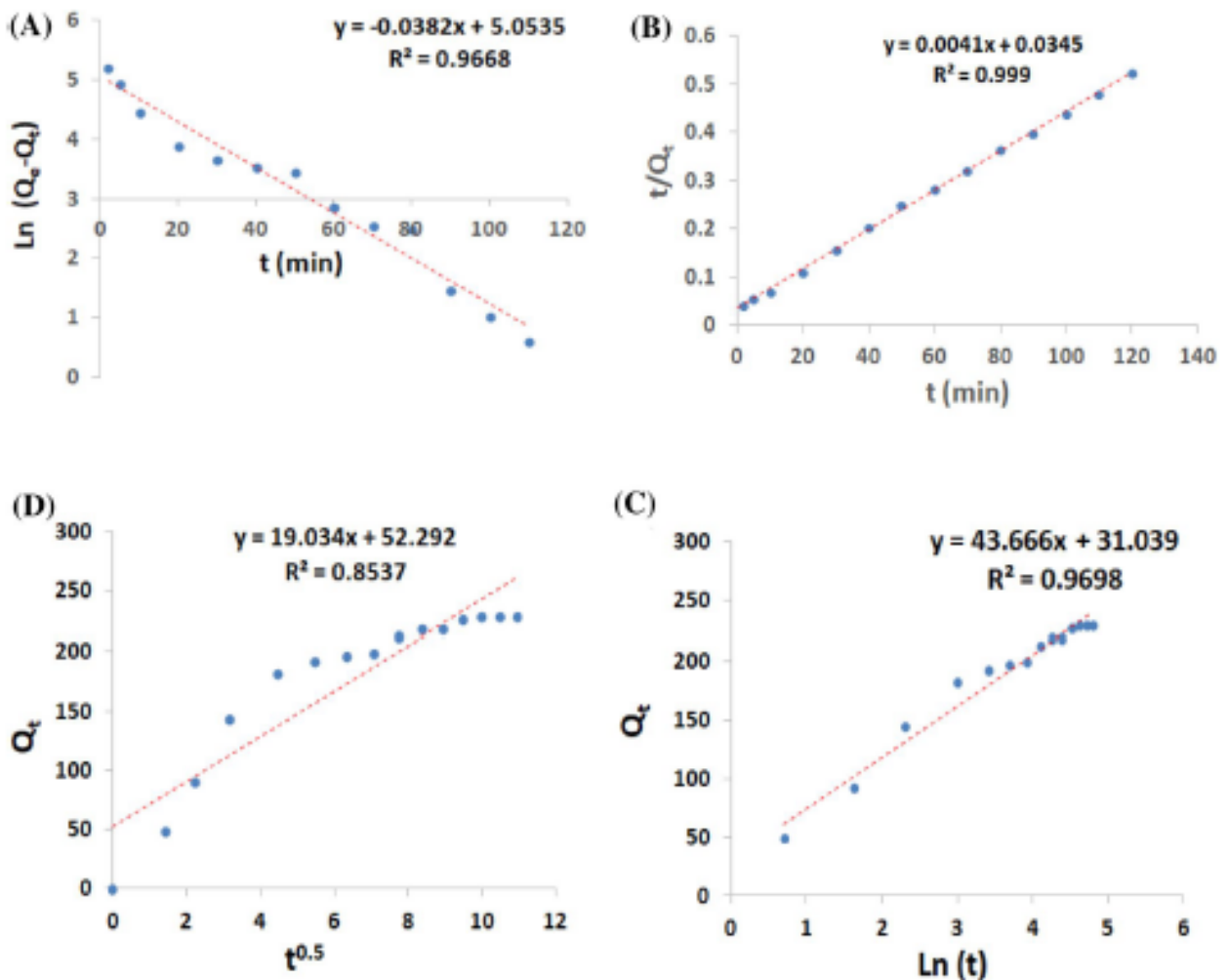


Figure IV.11. Diagrammes cinétiques : A pseudo-premier ordre, B pseudo-second ordre, C Elovich et D diffusion intraparticulaire.

La figure IV.11 qui en résulte montre que le mécanisme d'adsorption comporte deux étapes principales : La première étape du processus d'adsorption est représentée par une portion linéaire du graphique qui ne passe pas par l'origine mais qui s'ajuste bien à l'ajustement linéaire ($R^2 = 0,8537$). Cela suggère qu'il existe d'autres étapes limitant la vitesse dans le processus d'adsorption que le mécanisme de diffusion des molécules de colorant (transfert de masse par diffusion) à l'intérieur des particules. Par conséquent, les molécules adsorbées sont déplacées à l'intérieur des pores d'adsorption des particules, comme le montre cette section linéaire, qui représente un processus de diffusion dans les pores. L'état d'équilibre de l'adsorption et desorption est représenté par la deuxième étape.

Tableau IV.5. Principales caractéristiques des différents modèles cinétiques pour l'élimination du MV10B par le composite α -FeOOH@Luffa

Modèles	Paramètres	Valeurs
Pseudo premier ordre	$Q_{eExp}(mg\ g^{-1})$	229,04
	$K_1(min^{-1})$	0,0382
	$Q_{eCal}(mg\ g^{-1})$	156,56
	R^2	0,9668
Pseudo-second ordre	$k_2\ (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0,0004
	$Q_{e\ Cal}\ (mg\ g^{-1})$	243,9
	R^2	0,999
	$h_{0,2}$	29,2
	$t_{1/2}$	8,35
Elovich	$\alpha\ (mg\ g^{-1}\ min^{-1})$	88,89
	$\beta\ (g\ mg^{-1})$	0,229
	R^2	0,9698
Diffusion intraparticulaire	k_p	19,034
	R^2	0,8537

VI.3. Paramètres thermodynamiques

En vue de mieux comprendre le mécanisme et la nature thermique du processus d'adsorption et de vérifier les caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption du violet de méthyle 10B sur le composite α -FeOOH@Luffa, les tests d'adsorption ont été effectués dans trois plages de températures différentes : 293 et 313 K avec un $\Delta T = 10$ K.

Les résultats obtenus sont résumés dans la Figure IV.12 et le Tableau IV.6.

Ils ont été ajustés à l'aide des équations thermodynamiques 13 et 14. Les formules suivantes[33] ont été utilisées pour calculer les facteurs thermodynamiques primaires, tels que ΔG° (Kj mol^{-1}), ΔH° (Kj mol^{-1}) et ΔS° ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (\text{éq IV.8})$$

$$\ln(k_d) = \frac{S^\circ}{R} - \left(\frac{H^\circ}{RT}\right) \quad (\text{éq IV.9})$$

Les paramètres thermodynamiques primaires du système d'adsorption (ΔG° , ΔH° et ΔS°) ont été obtenus à partir de la pente avec l'intersection du tracé linéaire du développement du terme ($\ln K_d$) en fonction de ($1/T$) ; le facteur (K_d) désigne le coefficient de partage de l'adsorption [6].

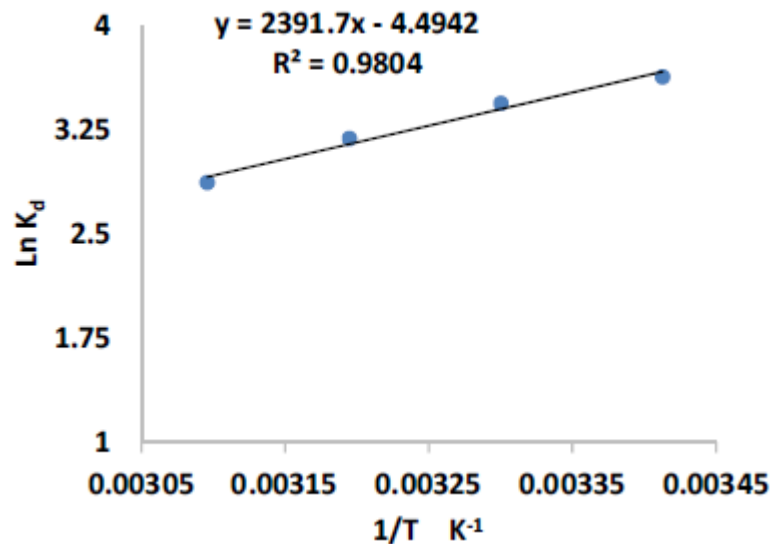


Figure IV.12. Évolution de $\ln K_d$ en fonction de la température pour l'adsorption de MV10B sur le composite $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$.

Les résultats obtenus indiquent que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) présente des valeurs négatives pour 293, 303, 313 et 323 K, respectivement. Ces valeurs peuvent être expliquées par la faisabilité du processus et l'interaction spontanée entre le violet de méthyle 10B et la surface $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$, comme l'illustre le tableau IV.6. La valeur de ΔH° est négative, ce qui signifie que l'adsorption est exothermique.

Tableau IV.6. Résultats thermodynamiques de l'élimination par adsorption du Violet de méthyle 10B sur le composite $\alpha\text{-FeOOH@Luffa}$.

Température K	$\ln(K_d)$	$\Delta G^\circ(\text{Kj mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ(\text{Kj mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
293	3,630	-8,842	-19,884	-37,364
303	3,440	-8,665		
313	3,186	-8,290		

332	2,869	-7,704		
-----	-------	--------	--	--

VI.4. Analyse de la Performance et du Potentiel de Recyclage

Le réemploi de l'adsorbant déjà utilisé est perçu comme un atout majeur et pertinent de la technologie d'adsorption. Il représente un élément essentiel et significatif de cette technologie, ayant pour objectif de diminuer les coûts élevés associés aux processus de traitement[34]. La méthode implique un processus de filtrage pour extraire l'adsorbant du mélange, suivi d'une purification par des procédures physico-chimiques, avant de réutiliser le matériau nettoyé pour d'autres expériences d'adsorption. Dans notre étude, le composite α -FeOOH@Luffa a été régénéré en utilisant trois agents de désorption (KCl, HCl et NaOH). Les résultats montrent que l'utilisation de la solution de KCl maintient une efficacité d'adsorption stable, sans changement significatif même après six cycles de régénération. Cependant, en milieu acide, une grande partie des molécules de MV10B adsorbées n'a pas été désorbée. La capacité de désorption de la solution de HCl est attribuée à la capacité des protons de la solution acide à substituer les cations adsorbés ($MV10B^+$) à la surface de l' α -FeOOH@Luffa, ce qui a entraîné une forte diminution de l'efficacité d'adsorption. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette réduction, notamment l'occupation des sites d'adsorption par les molécules de MV10B, la dégradation de l'adsorbant dans un environnement acide, et la génération de charges positives à la surface de l' α -FeOOH@Luffa par l'agent de désorption acide.

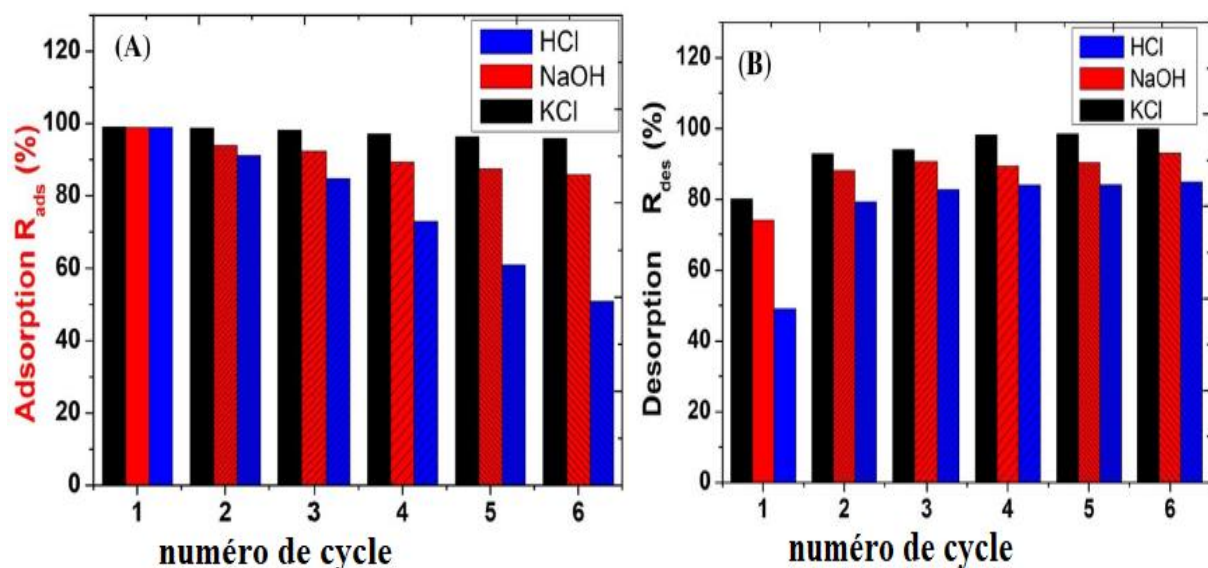


Figure IV.13. Impact des agents de désorption sur l'efficacité de la régénération du composite α -FeOOH@Luffa : (A). Adsorption et (B). Désorption lors de l'extraction du MV10B d'une solution aqueuse.

VI.5. Applications environnementales

Quatre échantillons d'eau distincts ont été utilisés dans cette étude, et les résultats sont illustrés dans la

Figure IV.14 pour mettre en évidence l'efficacité de notre matériau en tant qu'adsorbant pour l'adsorption de MV10B. Afin de simuler une situation de pollution et d'évaluer le potentiel d'utilisation du α -FeOOH@Luffa comme matériau solide pour le traitement des eaux polluées, des concentrations de colorant ont été mesurées après une heure de contact avec différentes matrices d'eau synthétique, chacune contenant du MV10B à une concentration de 100 mg L^{-1} .

Pour l'eau distillée, l'eau minérale, l'eau de source et l'eau de mer, les pourcentages d'élimination des colorants étaient respectivement de 93,47 ; 82,8 ; 72,22 ; 69,23 . Il est important de noter que les concentrations élevées de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} dans certains échantillons d'eau, comparativement à l'eau distillée et à l'eau minérale, ont pu être la principale raison du faible pourcentage d'élimination des colorants pour l'eau de source et l'eau de mer. Ces concentrations élevées ont entraîné une compétition d'adsorption entre ces ions et les cations colorants MV10B sur les sites actifs d'adsorption, limitant ainsi la capacité du matériau à éliminer efficacement les colorants.

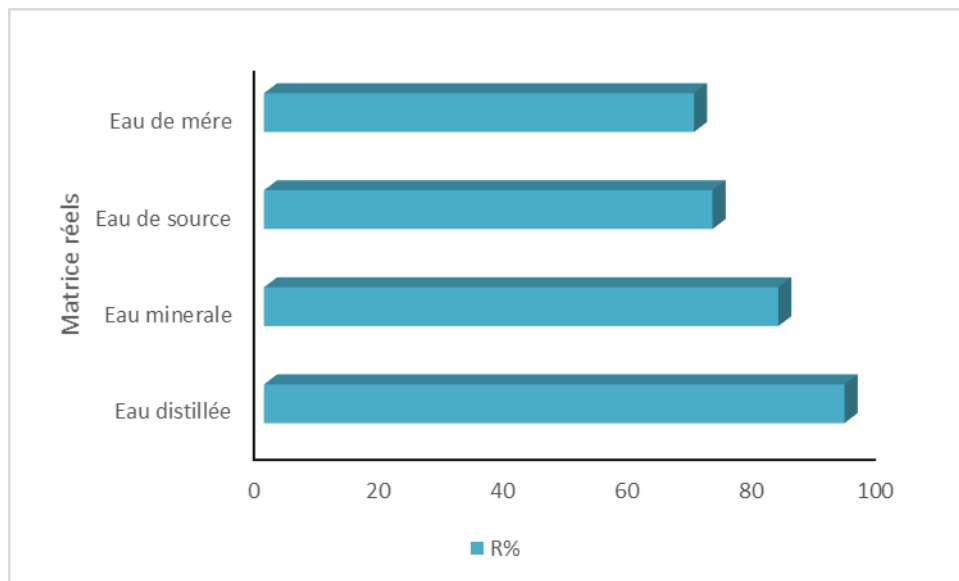


Figure IV.14. Adsorption du MV10B dans différentes matrices d'eau.

VII. Conclusion :

Cette étude a optimisé l'adsorption du colorant méthyl violet 10B en utilisant le composite α -FeOOH@Luffa, montrant que quatre paramètres influencent fortement l'efficacité d'adsorption, avec des effets favorables de la dose d'adsorbant et du pH. La modélisation statistique a démontré une correspondance étroite entre les résultats expérimentaux et prévus ($R^2=97,77\%$), validant ainsi le modèle. Les essais ont atteint un rendement maximal de 100 % dans des conditions optimisées, et le composite a montré une bonne recyclabilité pour six cycles, ouvrant des perspectives pour d'autres applications environnementales.

Références

- [1] A. Saeed, M. Iqbal, Loofa (*Luffa cylindrica*) sponge: Review of development of the biomatrix as a tool for biotechnological applications, *Biotechnol. Prog.* 29 (2013) 573–600. <https://doi.org/10.1002/BTPR.1702>.
- [2] R. Ahmad, S. Haseeb, Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for the removal of Pb²⁺ ion by a novel adsorbent *Luffa acutangula* (LAPR), *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 17826–17835. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1088476>.
- [3] R. Ahmad, S. Haseeb, Competitive adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ on *Luffa acutangula* modified Tetraethoxysilane (LAP-TS) from the aqueous solution: Thermodynamic and isotherm studies, *Groundw. Sustain. Dev.* 1 (2015) 146–154. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2016.03.001>.
- [4] M. Benjelloun, Y. Miyah, R. Bouslamti, L. Nahali, F. Mejbar, S. Lairini, The Fast-Efficient Adsorption Process of the Toxic Dye onto Shells Powders of Walnut and Peanut: Experiments, Equilibrium, Thermodynamic, and Regeneration Studies, *Chem. Africa* 2022 52. 5 (2022) 375–393. <https://doi.org/10.1007/S42250-022-00328-1>.
- [5] J. Fan, Z. Zhao, Z. Ding, J. Liu, Synthesis of different crystallographic FeOOH catalysts for peroxydisulfate activation towards organic matter degradation, *RSC Adv.* 8 (2018) 7269–7279. <https://doi.org/10.1039/C7RA12615H>.
- [6] H. Bendjeffal, M. Ziati, A. Aloui, H. Mamine, A. Djebli, Y. Bouhedja, Adsorption and removal of hydroxychloroquine from aqueous media using Algerian kaolin : Full factorial optimisation , kinetic , thermodynamic , and equilibrium studies, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 00 (2021) 1–22. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1887162>.
- [7] H. Bendjeffal, A. Djebli, H. Mamine, T. Metidji, M. Dahak, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Effect of the chelating agents on bio-sorption of hexavalent chromium using *Agave sisalana* fibers, *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 984–992. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.016>.
- [8] M. Alizadeh, S.J. Peighambaroust, R. Foroutan, H. Azimi, B. Ramavandi, Surface magnetization of hydrolyzed *Luffa Cylindrica* biowaste with cobalt ferrite nanoparticles for facile Ni²⁺ removal from wastewater, *Environ. Res.* 212 (2022) 113242. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113242> (accessed December 10, 2023).
- [9] A.A. Oun, K.H. Kamal, K. Farroh, E.F. Ali, M.A. Hassan, Development of fast and high-efficiency sponge-gourd fibers (*Luffa cylindrica*)/hydroxyapatite composites for removal of lead and methylene blue, *Arab. J. Chem.* 14 (2021) 103281. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2021.103281> (accessed December 10, 2023).
- [10] N.F. Silva, M.S. Netto, L.F.O. Silva, E.S. Mallmann, E.C. Lima, V. Ferrari, G.L. Dotto, Composite carbon materials from winery composted waste for the treatment of effluents

- contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105421. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105421>.
- [11] R. da R. Schio, K. da Boit Martinello, M.S. Netto, L.F.O. Silva, E.S. Mallmann, G.L. Dotto, Adsorption performance of Food Red 17 dye using an eco-friendly material based on *Luffa cylindrica* and chitosan, *J. Mol. Liq.* 349 (2022) 118144. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.118144>.
- [12] Ç. Sarici Özdemir, Adsorptive removal of methylene blue by fruit shell: Isotherm studies, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* 26 (2018) 570–577. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1472083>.
- [13] A. Aloui, N. Bouziane, H. Bendjeffal, Y. Bouhedja, Biosorption of some pharmaceutical compounds from aqueous medium by *Luffa cylindrica* fibers : application of the linear form of the Redlich – Peterson isotherm equation, 26736 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26736>.
- [14] Y. Wu, W. Hu, R. Xie, X. Liu, D. Yang, P. Chen, J. Zhang, F. Zhang, Composite of nano-goethite and natural organic luffa sponge as template: Synergy of high efficiency adsorption and visible-light photocatalysis, *Inorg. Chem. Commun.* 98 (2018) 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.032>.
- [15] Y. Wang, Y. Xi, H. Tian, J. Fang, X. Quan, Y. Pei, Effects of reaction conditions and liquid property on degradation of phenol by RGO/ α -FeOOH supported on Al-MCM catalyst in heterogeneous photo-Fenton system, *Catal. Today.* 335 (2019) 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.068>.
- [16] Ç. Sarici Özdemir, Adsorptive removal of methylene blue by fruit shell: Isotherm studies, *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 26 (2018) 570–577. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1472083>.
- [17] H. Bekakria, H. Bendjeffal, A. Djebli, H. Mamine, T. Metidji, Z. Benrdjem, Heterogeneous sono-photo-Fenton degradation of methyl violet 10B using Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ as a new photocatalyst, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 51 (2021) 1759–1774. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852430>.
- [18] Ç. Sarici-Özdemir, F. Kiliç, Kinetics behavior of methylene blue onto agricultural waste, Part. *Sci. Technol.* 36 (2018) 194–201. <https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1240127>.
- [19] Ç. Sarıcı Özdemir, Equilibrium, kinetic, diffusion and thermodynamic applications for dye adsorption with pine cone, *Sep. Sci. Technol.* 54 (2019) 3046–3054. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1565769>.
- [20] H. Bekakria, H. Bendjeffal, A. Djebli, H. Mamine, T. Metidji, Z. Benrdjem, Heterogeneous

- sono-photo-Fenton degradation of methyl violet 10B using Fe₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ as a new photocatalyst, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 51 (2021) 1759–1774.
<https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852430>.
- [21] A.C.N. Pinheiro, T.S. Bernardino, F.E.B. Junior, M.R.V. Lanza, W.R.P. Barros, Enhanced electrodegradation of the Sunset Yellow dye in acid media by heterogeneous Photoelectro-Fenton process using Fe₃O₄ nanoparticles as a catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103621. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103621>.
- [22] D. Majhi, B.N. Patra, Polyaniline and sodium alginate nanocomposite: a pH-responsive adsorbent for the removal of organic dyes from water, *RSC Adv.* 10 (2020) 43904–43914. <https://doi.org/10.1039/D0RA08125F>.
- [23] D.C.P. Quinayá, J.R.M. D'almeida, Nondestructive characterization of epoxy matrix composites reinforced with Luffa lignocellulosic fibers, *Matéria (Rio Janeiro)*. 22 (2017) e11848. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0181>.
- [24] S. Chakraborty, S. Chowdhury, P. Das Saha, Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto sugarcane bagasse: central composite design for optimization of process variables, *J. Water Reuse Desalin.* 2 (2012) 55–65. <https://doi.org/10.2166/WRD.2012.008>.
- [25] J. Durairandian, T. Rengasamy, S. Vadivelu, Experimental and Modeling Studies for the Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions using Eco-friendly Gracilaria corticata Seaweed Activated Carbon/Zn/Alginate Polymeric Composite Beads, *J. Polym. Environ.* 25 (2017) 1062–1071. <https://doi.org/10.1007/S10924-016-0879-Z/METRICS>.
- [26] Ç. Sarıcı-Özdemir, F. Kiliç, Kinetics behavior of methylene blue onto agricultural waste, Part. *Sci. Technol.* 36 (2018) 194–201. <https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1240127>.
- [27] F.H. Margha, E.K. Radwan, M.I. Badawy, T.A. Gad-Allah, Bi₂O₃-BiFeO₃Glass-Ceramic: Controllable β - γ -Bi₂O₃ Transformation and Application as Magnetic Solar-Driven Photocatalyst for Water Decontamination, *ACS Omega.* 5 (2020) 14625–14634. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C01307/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AOOC01307_0013.GIF.
- [28] Ç. Sarıcı Özdemir, Equilibrium, kinetic, diffusion and thermodynamic applications for dye adsorption with pine cone, *Sep. Sci. Technol.* 54 (2019) 3046–3054. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1565769>.
- [29] S.H. Vithalkar, R.M. Jugade, Adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution by cross-linked chitosan coated bentonite, *Mater. Today Proc.* 29 (2020) 1025–1032. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.04.705>.
- [30] M.M. Mahmoudi, S. Nasser, A.H. Mahvi, A. Dargahi, M.S. Khubestani, M. Salari, Fluoride

- removal from aqueous solution by acid-treated clinoptilolite: Isotherm and kinetic study, *Desalin. Water Treat.* 146 (2019) 333–340. <https://doi.org/10.5004/DWT.2019.23625>.
- [31] J.C. Weber, W. J.; Morris, *Advances in Water Pollution Research*. In *Proceedings of the First International Conference on Water Pollution Research*; Pergamon Press Oxford, 1962; Vol. 2, 231 pp., (n.d.).
- [32] J.C.. W. Morris, Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption. In *Advances in water pollution research*, Elsevier, 1964; 231–266., (n.d.).
- [33] H. Bendjeffal, H. Mamine, A. Djebli, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Removal of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol from aqueous solution using natural and activated algerian kaolin, *Sens. Lett.* 15 (2017) 668–675. <https://doi.org/10.1166/SL.2017.3844>.
- [34] H. Bendjeffal, M. Ziati, A. Aloui, H. Mamine, T. Metidji, A. Djebli, Y. Bouhedja, Adsorption and removal of hydroxychloroquine from aqueous media using Algerian kaolin: Full factorial optimisation, kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 103 (2023) 1982–2003. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1887162>.

**Chapitre V. Étude
d'élimination de
polluants inorganiques
par un biomatériau**

I. Introduction

Dans ce chapitre, un déchet agricole, l'écorce de grenade, est utilisé dans une étude expérimentale visant à éliminer les contaminants inorganiques, plus particulièrement le chrome hexavalent, des milieux aquatiques synthétiques. Après validation de sa fiabilité à l'aide de diverses techniques de caractérisation, l'élimination a été effectuée en discontinu sous l'influence de quatre facteurs physico-chimiques : le dosage du matériau, la concentration initiale de chrome hexavalent, le niveau de pH et la température du milieu réactionnel. Afin d'optimiser les paramètres qui influent sur le taux d'élimination du chrome hexavalent, cette élimination a été réalisée en utilisant l'approche du plan expérimental de Box-Behnken. Pour en savoir plus sur ces processus, une modélisation cinétique et thermodynamique a été réalisée.

II. Protocole de préparation du biomatériau

Avant leur mise en application, les écorces de grenade ont été collectées à Annaba, au Nord-est de l'Algérie, dans le cadre d'une collecte domestique. Elles ont tout d'abord subi quatre procédures cruciales de traitement afin de les préparer à l'utilisation :

La première phase de lavage à l'eau distillée dans le but d'éliminer les poussières et les contaminants ; la phase suivante étant un séchage à l'air libre de sept jours. Après un processus de séchage au four de 6 heures à 80 ± 2 °C, les deux dernières phases de broyage et de tamisage ont permis d'obtenir une poudre de 100 ± 2 µm [1,2].

III. Caractérisation des écorces de grenade

La poudre sèche d'écorces de grenade a d'abord été évaluée à l'aide de diverses techniques d'analyse visant à déterminer la capacité d'adsorption de la poudre.

III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

En utilisant un spectromètre FT-IR TM 8400 de Shimadzu, les spectres infrarouges de la poudre d'écorce de grenade ont été enregistrés avant et après l'adsorption dans la gamme des nombres d'ondes (500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) afin d'étudier les interactions potentielles entre la surface du matériau et les anions de Cr(VI) adsorbés.

La figure V.1 indique deux (2) bandes fortes, situées à 3640 et 3660 cm^{-1} . Ces bandes sont associées à l'étirement de l'hydroxyle (-OH) de la cellulose et de la pectine, tandis que les bandes à 2980 et 2890 cm^{-1} sont spécifiquement liées aux fonctions alkyles (-CH). Le C=O de l'oxydation de la fonction amide affecte la petite bande à 1620 cm^{-1} , tandis que la déformation des vibrations d'étirement C-O, CH₂ et C-O-C dans les alcools, les acides, les esters ou les groupes phénoliques est liée à la région située entre

950 et 1460 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux bandes IR entre 1250 et 1420 cm^{-1} .

Les groupes fonctionnels hydroxyle, carboxyle ou amide devraient se coordonner avec les anions de chrome après le processus d'adsorption. Les spectres FTIR après l'adsorption du Cr(VI) montrent que les ions chrome déposés ont reçu de nouvelles bandes d'absorption à 1310, 1520, 1745 et 2635 cm^{-1} . En outre, certaines bandes d'absorption se sont déplacées et sont devenues plus prononcées, ce qui indique que les ions Cr(VI) ont interagi avec les groupes fonctionnels des écorces de grenade et que l'ajout de Cr(VI) a entraîné une diminution de la quantité de groupes alkyles.

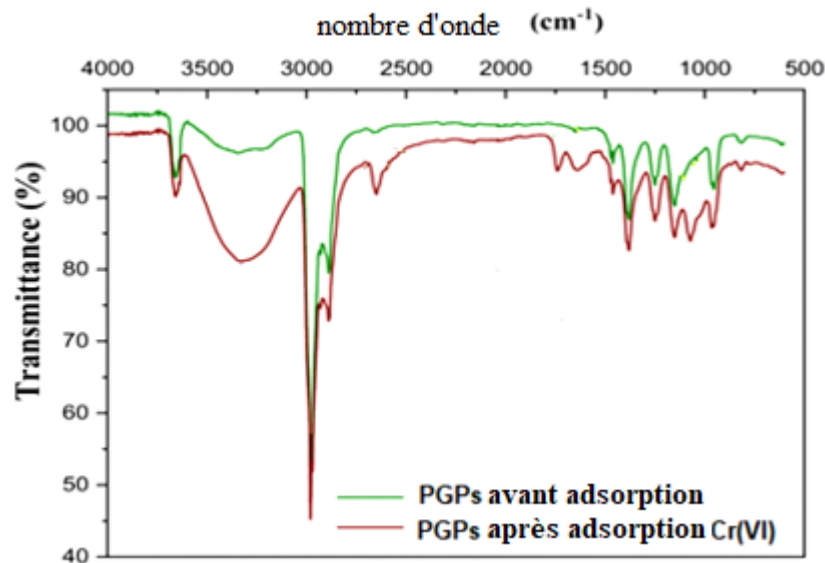


Figure V.1. Spectres infrarouges (FT-IR) de la poudre sèche d'écorces de grenade avant et après contact avec une solution de chrome.

III.2. Surface spécifique S_{BET} (Brunauer, Emmett et Teller)

Les principales caractéristiques des surfaces des biomatériaux, telles que la taille des pores, les dimensions des vides et la surface spécifique S_{BET} , sont considérées comme les facteurs les plus importants pour déterminer le degré d'adsorption des molécules ou des ions contaminants par les substances solides. L'analyse des surfaces a été réalisée à l'aide d'un analyseur de surface Cooltronic Micromeritics®2E100 et de la sorption d'azote (N_2) gazeux, en utilisant des isothermes BET d'adsorption/désorption à 77 K. L'existence d'un nombre important de trous sur la surface spécifique des écorces de grenade, caractérisée par une surface spécifique (S_{BET}) de 39 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ a révélé la boucle d'hystérésis H3, qui a été observée entre 0.65 et 0.95 de $\frac{P}{P_0}$. Le tracé BET est présenté à la figure V.2A comme une isotherme de type V selon la catégorisation de l'IPUAC avec des micropores et des mésopores dont le diamètre varie entre 10 et 30 nm, comme le montre la figure V.2B, les écorces de grenade en poudre sont principalement microporeuses et ont une surface spécifique importante. Cette propriété est très bénéfique pour la capacité d'adsorption de la poudre.

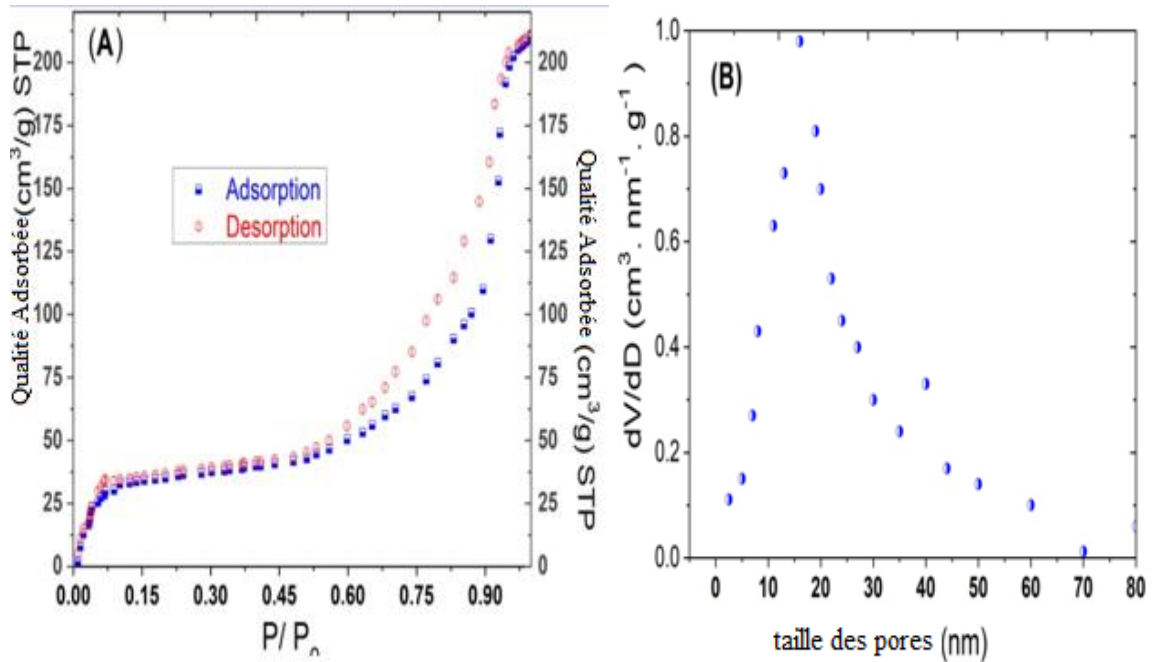


Figure V.2. (A) Evolution des isothermes d'adsorption/désorption en fonction de $P/(P_0)$, (B) tracés de distribution de la taille des pores de la poudre d'écorces de grenade utilisée.

III.3. Charge de surface (pHpzc)

La charge de surface (pHpzc) a révélé la valeur de pH à laquelle la charge électrique de la surface d'un matériau adsorbant était nulle, en additionnant 100 mg de poudre d'écorce de grenade à une série de solutions de chlorure de potassium dont les variations initiales de pH_i allaient de 2 à 11. Cette méthode était clairement indiquée. Les valeurs finales du pH_f ont été mesurées à l'aide d'un pH-mètre HANNA®pH211 après que les mélanges ont été contrôlés pendant 48 heures à une température fixe. La valeur a été atteinte lorsque la valeur du pH n'a pas changé ($\Delta pH = 0$) après le contact avec les écorces de grenade.

Le graphique résultant, Figure V.3, montre que la surface du biomatériau a une valeur pH_{pzc} acide de 5,01 mais que cette valeur est remontée à 6,8 au contact des anions de chrome. Cette caractéristique a favorisé l'interaction des anions de chrome avec la surface des écorces de grenade en poudre.

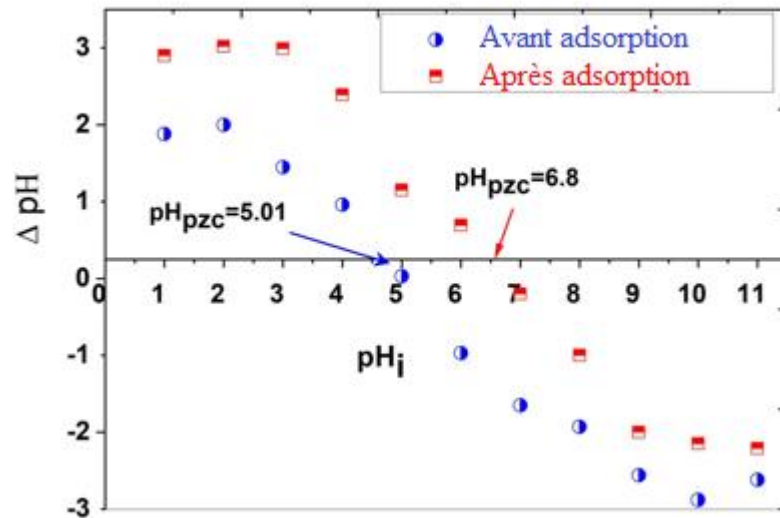


Figure V.3. Détermination du pH_{pzc} de la poudre d'écorces de grenade avant et après contact avec la solution de Cr(VI).

III.4. Microscopie électronique à balayage

La morphologie de surface des écorces de grenade a été examinée par microscopie à balayage JSM®7600F®JEOL. Un grand nombre de microspores et de mésopores sous forme de cavités, de trous d'une taille comprise entre 1 et 10 μm révèlent que la poudre d'écorce de grenade présente une morphologie de surface typique, qui se distingue par une surface inégale et irrégulière avec d'importantes couches de pores hétérogènes rugueux. En revanche, l'image MEB de l'écorce de grenade, figure V.4 après interaction avec des anions de chrome révèle des caractéristiques de surface plus lisses et des structures de pores vraisemblablement plus petites, ce qui suggère que les ions de chrome ont été absorbés et piégés à travers les régions de pores accessibles de la surface.

La composition élémentaire de la poudre d'écorce avant et après l'ajout de Cr(VI) a été évaluée à l'aide d'une analyse à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Le carbone, l'oxygène et des traces d'Al, Si, Cl, P, K, Ca, Mg, Cu et Fe constituent la majorité des écorces (Figure V.5A). Ces éléments peuvent avoir un impact positif sur le processus d'adsorption, même en petites quantités, car ils peuvent créer une hétérogénéité de charge à la surface du matériau adsorbant.

L'intensité maximale des pics P et K suggérés dans les spectres a diminué avec l'apparition d'un nouveau pic d'intensité remarquable correspondant aux anions de chrome adsorbés ($\text{Cr}_2\text{O}_2^{-7}$), malgré le fait que l'analyse EDX (Figure V.5B) confirme que le biomatériau retient efficacement l'anion Cr(VI).

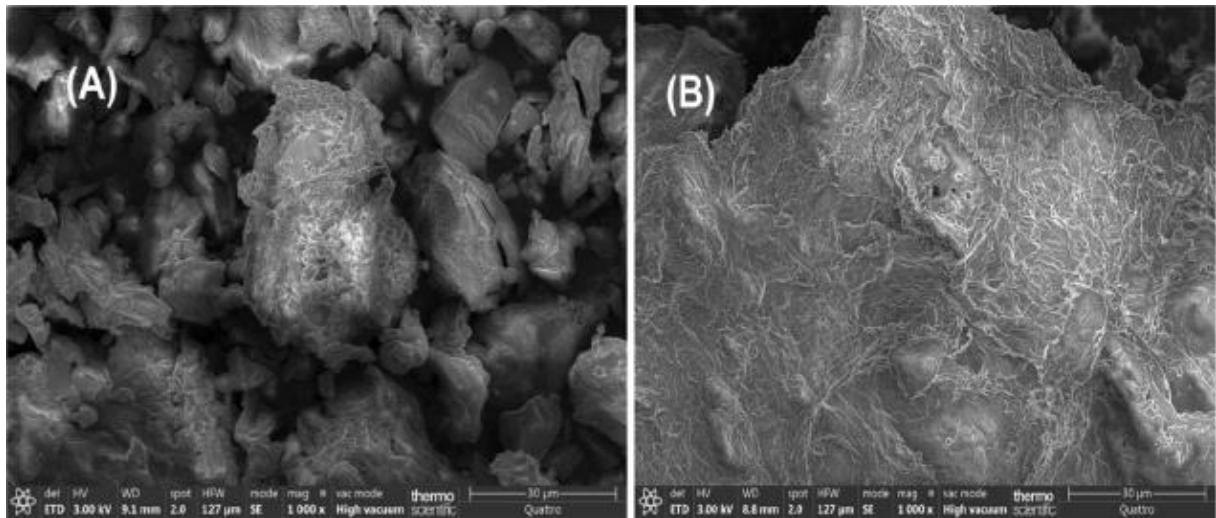


Figure V.4. Images MEB d'écorces de grenades (A) avant et (B) après contact avec une solution de Cr(VI) à température ambiante.

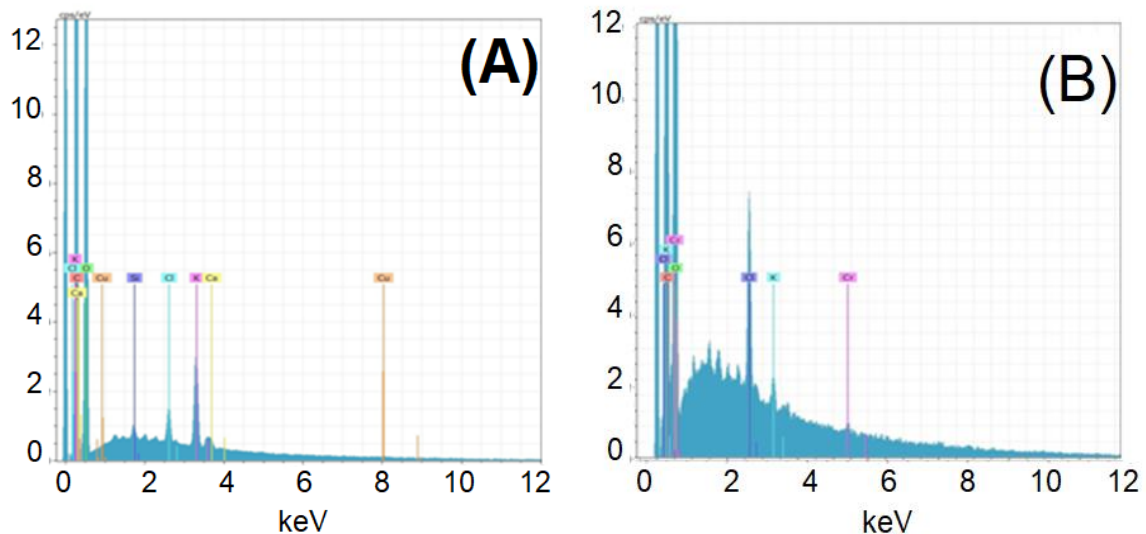


Figure V.5. Images EDX de pelures de grenade (A) avant et (B) après contact avec une solution de chrome hexavalent.

III.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

La caractérisation de la cristallinité de surface des matériaux solides est considérée comme une particularité cruciale fréquemment utilisée dans la recherche sur les phénomènes d'adsorption qui peut être effectuée à l'aide de la technique de diffraction des rayons X. En utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$, un diffractomètre à rayons X pour poudres D8® Bruker a été utilisé pour enregistrer les spectres de diffraction des rayons X de la poudre du biomatériau 47501 points de données au total, avec une plage de balayage de 5° à 100° . Les spectres DRX des écorces de grenade utilisées sont présentés à la figure V.6. Il est évident que les pelures de grenade ont une surface amorphe, ce qui s'explique par la présence de produits chimiques non cellulosiques dans la structure des pelures. Les pics larges allant de 12° à

28° sont sans aucun doute attribués aux plans indexés (200), ce qui indique l'existence de produits chimiques celluloseux dans la structure de surface des peaux de grenade. Mais après l'adsorption du Cr(VI), le spectre DRX de la poudre a montré de nouveaux pics intenses à 2 θ de 17,5°, 21,2° et 34,8°. Ces pics correspondent étroitement à ceux des phases de chrome qui se sont formées en tant que nouvelle couche à la surface, dont la distribution inégale, la forme hétérogène et l'agrégation ont été confirmées précédemment par des images MEB (Figure V.4B).

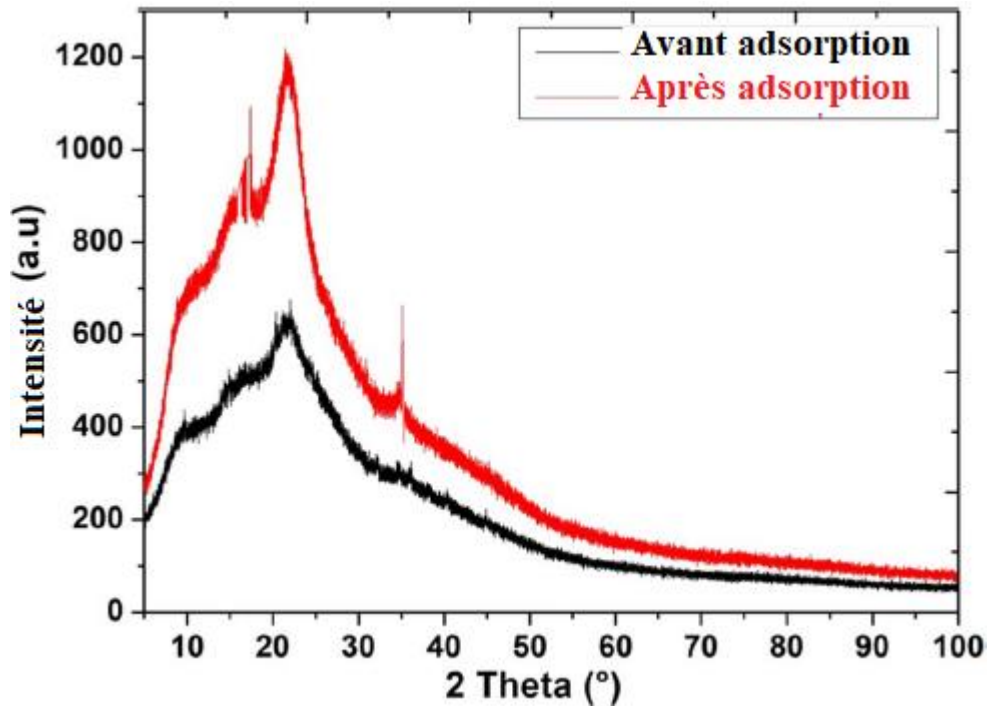


Figure V.6. Spectres de diffraction des rayons X des écorces de grenade avant et après contact avec une solution de Cr(VI) à température ambiante

IV. Étude d'adsorption de Cr(VI)

IV.1. Protocole d'adsorption

La dose de biomatériau (20-200 mg), le pH (1-7), la température du milieu (20-50 °C) et le dosage initial de Cr(VI) (10-100 mg L⁻¹) sont les quatre facteurs clés qui ont influencé les études d'élimination. Chaque essai d'élimination a été réalisé dans un bécher en verre de 200mL avec agitation magnétique et bain thermostatique contenant 50 mL de solution contaminée. Après une heure d'interaction, les niveaux de chrome résiduel ont été mesurés conformément à une méthodologie clairement définie ; à température ambiante, les échantillons de Cr(VI) ont été mis en réaction avec une solution de 1,5-diphénylcarbazine dans un milieu acide (H₂SO₄).

En utilisant la méthode de spectroscopie moléculaire UV-Vis, la solution rouge-violet résultante a été examinée à une longueur d'onde maximale de $\lambda = 540$ nm. En fin de compte, les liens entre le rendement

d'élimination ($\eta\%$) et les niveaux d'absorption du chrome par gramme d'écorces de grenade (Q_e ; mg g^{-1}) étaient les suivants :

$$\eta\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{éq V.1})$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_{sol}}{m_{ads}} \quad (\text{éq V.2})$$

La dose de Cr(VI) au temps initial ($t = 0$) est représentée par C_0 , et la dose de Cr(VI) à l'équilibre est représentée par C_e (mg L^{-1}) à un temps donné par C_t (mg L^{-1}). Les symboles V_{sol} et m_{ads} représentent le volume total de la solution (L) et la masse de l'écorce de grenade (g).

IV.2. Plan d'expériences de Box Behnken

L'élimination du Cr(VI) a été optimisée à l'aide d'une approche chimio-métrique utilisant la poudre en tant qu'adsorbant respectueux de l'environnement. Une nouvelle approche a consisté à créer un modèle de conception Box-Behnken qui comprenait quatre variables opérationnelles contrôlant le système d'adsorption : la quantité d'adsorbent (m_{ads}), le pH de la solution, la température du milieu (T°) et le dosage initial de Cr(VI) ($C_{Cr(VI)}$). Chaque variable a deux niveaux : une valeur faible (-1) et une valeur élevée (+1), qui sont énumérées dans le tableau V.1. Afin d'atteindre les conditions de fonctionnement requises pour une efficacité élevée d'élimination du Cr(VI) des eaux polluées, l'efficacité de l'adsorption a été sélectionnée comme solution. Un logiciel statistique a été utilisé pour analyser les données, ce qui nous a permis de déterminer les effets individuels significatifs et les effets d'interaction entre les variables opérationnelles qui ont été évaluées. Par conséquent, afin d'optimiser la procédure d'élimination du Cr(VI), vingt-sept essais ont été réalisés.

Un modèle polynomial du premier ordre à interaction multiple a été utilisé pour approximer la réponse choisie ($\eta\%$).

$$Y(\eta\%) = \gamma_0 + \sum_{i=1}^k \gamma_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \gamma_{ij} x_i x_j + \delta \quad (\text{éq V.3})$$

Le terme résiduel dans ce cas est désigné par γ_0 , le point de croisement de γ_i , l'impact linéaire des variables testées, et les effets d'interaction entre les variables testées sont représentés par γ_{ij} et γ_{ijk} . Les facteurs indépendants étudiés sont x_i , x_j et x_k .

Une équation de second ordre a été utilisée pour créer les coefficients de régression. Des valeurs plus élevées de R^2 et des valeurs p inférieures à 0,05 ont été utilisées pour déterminer quel était le meilleur modèle, après que le test F a été utilisé pour évaluer la signification statistique du modèle produit.

Les vingt-sept essais qui ont constitué la matrice pour l'optimisation Box-Behnken de l'élimination du Cr(VI) sont énumérés dans le tableau V.1. Les résultats indiquent que l'efficacité d'élimination du chrome ($\eta\%$) varie de 34,42 à 94,79%. Cette large zone de test peut être avantageuse pour notre recherche car elle peut contenir les conditions idéales importantes nécessaires à l'élimination du chrome.

Tableau V.1. Matrice expérimentale de vingt-sept essais avec les valeurs codées et non codées des variables opérationnelles étudiées, et les valeurs expérimentales et prédites de l'efficacité d'élimination ($\eta\%$) gérées avec un plan de Box-Behnken (pH [1-7], m de l'écorce de grenade [20-200 mg], $C_{Cr(VI)}$ de départ [10-100 mg L⁻¹] et température du milieu [20-50°C]).

Exécuter	Niveaux codés				Niveaux non codés				Efficacité d'élimination	
	m_{ads}	pH	T°	$C_{Cr(VI)}$	m_{ads} (mg)	pH	T° C	$C_{Cr(VI)}$ mg L ⁻¹	$\eta\%_{Exp}$	$\eta\%_{Pred}$
1	-1	-1	0	0	20	1	35	55	66,01	63,68
2	1	-1	0	0	200	1	35	55	90,71	89,73
3	-1	1	0	0	20	7	35	55	47,18	48,79
4	1	1	0	0	200	7	35	55	88,17	91,12
5	0	0	-1	-1	110	4	20	10	72,91	75,36
6	0	0	1	-1	110	4	50	10	67,20	68,28
7	0	0	-1	1	110	4	20	100	79,17	78,71
8	0	0	1	1	110	4	50	100	87,71	85,88
9	-1	0	0	-1	20	4	35	10	54,47	51,80
10	1	0	0	-1	200	4	35	10	61,14	59,14
11	-1	0	0	1	20	4	35	100	34,42	35,42
12	1	0	0	1	200	4	35	100	94,79	96,46
12	0	-1	-1	0	110	1	20	55	90,53	92,78
14	0	1	-1	0	110	7	20	55	88,65	86,54
15	0	-1	1	0	110	1	50	55	92,23	93,34
16	0	1	1	0	110	7	50	55	89,31	86,07
17	-1	0	-1	0	20	4	20	55	55,33	55,25
18	1	0	-1	0	200	4	20	55	89,15	87,06
19	-1	0	1	0	20	4	50	55	50,48	52,91
20	1	0	1	0	200	4	50	55	89,06	89,48
21	0	-1	0	-1	110	1	35	10	76,12	76,46
22	0	1	0	-1	110	7	35	10	70,72	71,48
23	0	-1	0	1	110	1	35	100	89,13	88,71
24	0	1	0	1	110	7	35	100	80,18	80,18
25	0	0	0	0	110	4	35	55	90,70	90,66

26	0	0	0	0	110	4	35	55	89,95	90,66
27	0	0	0	0	110	4	35	55	91,34	90,66

IV.2.1. Détermination des effets significatifs et des coefficients du modèle

Dans cette étude qui a examiné l'influence de quatre facteurs indépendants sur la fonction de réponse en utilisant un BBD pour déterminer les conditions optimales, une équation polynomiale quadratique peut être employée pour évaluer la relation mathématique entre les quatre variables principales et la réponse :

$$\eta\% = 90,66 + 17,094m_{\text{ads}} - 3,377\text{pH} + 0,021C_{\text{Cr(VI)}} + 5,237T^{\circ} - 17,92m_{\text{ads}} * m_{\text{ads}} + 0,59\text{pH} * \text{pH} - 1,56C_{\text{Cr(VI)}} * C_{\text{Cr(VI)}} - 12,04 T^{\circ} * T^{\circ} + 4,07m_{\text{ads}} * \text{pH} + 1,19m_{\text{ads}} * C_{\text{Cr(VI)}} + 13,42m_{\text{ads}} * T^{\circ} - 0,26\text{pH} * C_{\text{Cr(VI)}} - 0,89\text{pH} * T^{\circ} + 3,56C_{\text{Cr(VI)}} * T^{\circ} \quad (\text{éq V.4})$$

Trois facteurs : pH, T et m_{ads} se sont avérés très significatifs, avec des valeurs p inférieures au niveau de signification de 0,05, sur la base des paramètres statistiques des facteurs significatifs sélectionnés inclus dans le tableau V.2. D'autre part, la valeur p pour la concentration initiale de Cr(VI) est de 0,979 ($p > 0,05$), ce qui indique que le composant $C_{\text{Cr(VI)}}$ n'a pas d'influence significative sur le processus d'élimination dans ce cas. Cependant, avec une valeur de $p = 0$, les carrés de $T^{\circ} * T^{\circ}$ et $m_{\text{ads}} * m_{\text{ads}}$ sont hautement significatifs.

Le graphique de Pareto et le tableau V.2 démontrent l'interaction substantielle entre les facteurs examinés : $m_{\text{ads}} * \text{pH}$, $m_{\text{ads}} * T^{\circ}$, et $C_{\text{Cr(VI)}} * T^{\circ}$, avec une valeur p inférieure à 0,05.

Les effets des paramètres opérationnels et leurs interactions étaient statistiquement significatifs avec un intervalle de confiance supérieur à 95%, selon les résultats des paramètres statistiques. La pertinence de chaque paramètre est indiquée par la somme des carrés ajustée (AdjSS). Dans le même système, l'importance du paramètre pertinent augmente avec l'AdjSS, et sa valeur R^2 est de 0,9896. Cela montre que la valeur R^2_{adj} (97,74 %) et le modèle de premier ordre, qui définit 98,96 % de la valeur de $\eta\%$, correspondent.

Tableau V.2. L'ANOVA fournit les données relatives à l'élimination du Cr(VI) à l'aide des écorces de grenade sous l'effet des conditions de fonctionnement (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{\text{Cr(VI)}}$ à partir de [10-100 mg L⁻¹] et température du milieu [20-50 °C]).

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	14	7293,39	520,96	81,25	0,000
Linéaires	4	3972,32	993,08	154,89	0,000
m_{ads}	1	3506,52	3506,52	546,92	0,000

pH	1	136,79	136,79	21,33	0,001
T°	1	0,00	0,00	0,00	0,000
C_{Cr(VI)}	1	329,01	329,01	51,32	0,979
Carré	4	2474,14	618,53	96,47	0,000
m_{ads} * m_{ads}	1	1712,47	1712,47	267,10	0,000
pH * pH	1	1,83	1,83	0,29	0,603
T°*T°	1	13,07	13,07	2,04	0,000
C_{Cr(VI)}* C_{Cr(VI)}	1	772,67	772,67	120,51	0,179
Interaction à 2 facteurs	6	846,93	141,15	22,02	0,000
m_{ads} * pH	1	66,32	66,32	10,34	0,007
m_{ads} *T°	1	5,62	5,62	0,88	0,000
m_{ads} * C_{Cr(VI)}	1	720,77	720,77	112,42	0,368
pH *T°	1	0,27	0,27	0,04	0,841
pH * C_{Cr(VI)}	1	3,15	3,15	0,49	0,496
T°* C_{Cr(VI)}	1	50,79	50,79	7,92	0,016
Résumé du modèle					
S	R ²	R ² (adj)		R ² (pred)	
2,53143	98,96%	97,74%		94,04%	

IV.2.2. Diagramme de Pareto

Selon les conditions significatives de ce modèle, la figure V.7 affiche les composantes m_{ads}, T°, pH, m_{ads}*m_{ads}, T°*T°, m_{ads}*T°, m_{ads}*pH, et C_{Cr(VI)}*T° sur les barres du diagramme de Pareto, en croisant le point de référence à 2,18. Comme cette figure montre la taille absolue de l'effet normalisé, du plus grand au plus petit, nous ne sommes pas en mesure d'établir si l'influence du facteur augmente ou diminue l'efficacité de l'élimination. En outre, comparé à l'effet insignifiant de la concentration, l'effet de la masse est beaucoup plus important que les autres effets. Les effets du bord de concentration, C_{Cr(VI)}*C_{Cr(VI)}, et l'interaction entre la quantité d'adsorbant et la concentration de Cr(VI) (m_{ads}*C_{Cr(VI)}) ne sont pas significatifs, avec une valeur de p supérieure à 0,05, comme confirmé par le diagramme de Pareto.

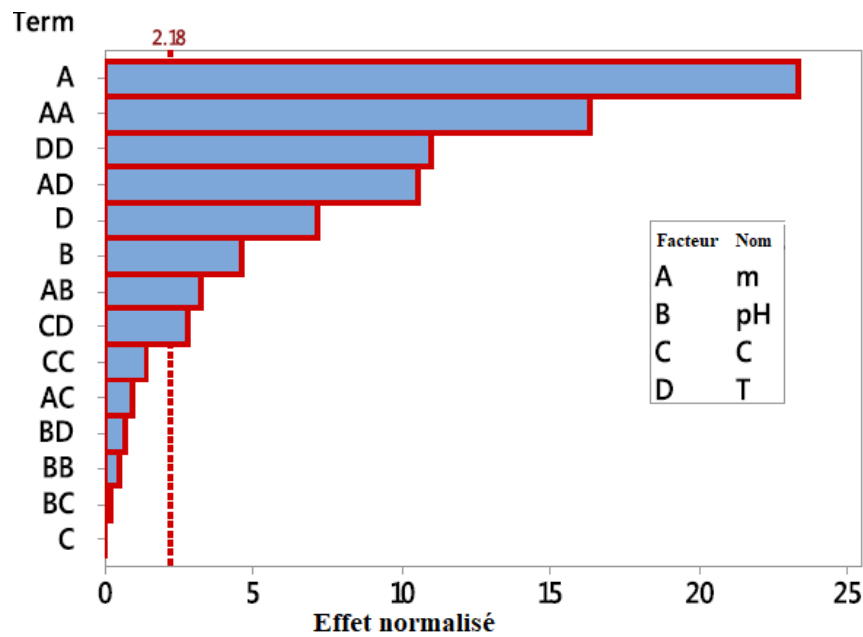


Figure V.7. Diagramme de Pareto des effets des différents facteurs et de leur interaction sur le taux d'élimination du Cr(VI) par les écorces de grenade sous l'effet des conditions opératoires (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{\text{Cr(VI)}}$ [10-100 mg L⁻¹] et température [20-50 °C]).

IV.2.3. Influence des principaux facteurs sur l'élimination du Cr(VI)

L'impact des écorces de grenade sur l'élimination a également été étudié, ce qui a permis d'obtenir les résultats suivants. Les données indiquent que l'efficacité de l'adsorption augmente avec la quantité de l'adsorbent, comme le montre la figure V.8. Pour cette raison, l'ajout d'une plus grande quantité d'adsorbant se traduit par une plus grande surface avec des espaces vides, ce qui améliore l'adsorption de l'anion. La réduction de l'efficacité de l'élimination peut être attribuée à la perturbation du gradient de dosage à des concentrations plus élevées d'anions et d'adsorbent, ce qui entraîne une diminution de l'élimination.

La valeur du pH du milieu est considérée comme cruciale pour augmenter le taux de biosorption à pH 1 puisqu'elle a un impact plutôt positif sur le processus d'élimination. On peut généraliser sur le comportement du chrome et ses réponses, malgré quelques valeurs aberrantes.

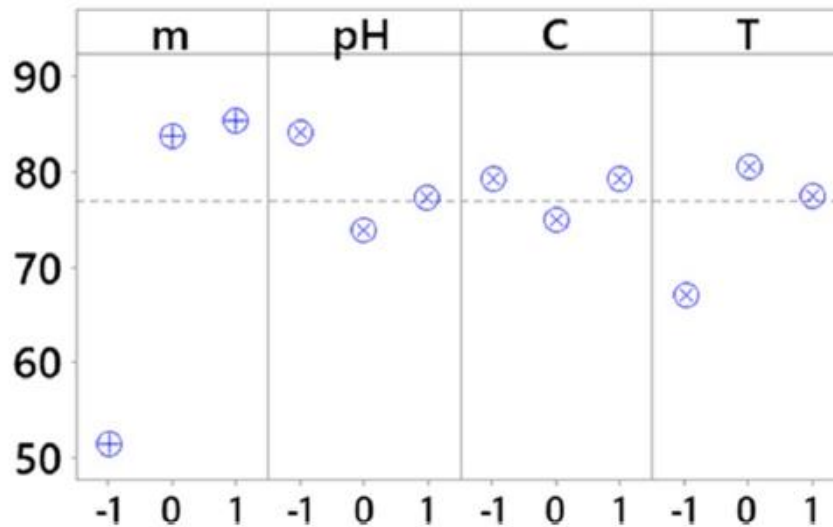


Figure V.8. Diagrammes illustrant les effets significatifs des facteurs d'exploitation sur l'élimination du Cr(VI) à l'aide des écorces de grenade sous l'effet des conditions de fonctionnement (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{\text{Cr(VI)}}$ [10-100 mg L⁻¹] et température du milieu [20-50 °C]).

IV.2.4. Effets d'interaction

A partir de la Figure V.9, nous pouvons déduire qu'il existe une interaction considérable entre la quantité de l'adsorbent et le pH du milieu et la concentration en chrome. En outre, la figure V.9, qui illustre les interactions entre les quatre valeurs et est soutenue par la courbe de Pareto avec une valeur de p inférieure à 0,05, indique que l'interaction entre la température et la concentration de Cr(VI) ($T^{\circ} * C_{\text{Cr(VI)}}$) est plus significative parce que les limites des effets ne sont pas parallèles.

Cependant, comme l'indiquent les limites presque parallèles de la figure V.9 avec des valeurs p supérieures à 0,05 selon le tableau V.2, et la courbe de Pareto au-delà de la ligne de base 2,18 les autres interactions $\text{pH} * C_{\text{Cr(VI)}}$, $m_{\text{ads}} * C_{\text{Cr(VI)}}$, et $\text{pH} * T^{\circ}$ ont montré des impacts négligeables.

Il est possible de comprendre les effets primaires et secondaires des facteurs d'essai à l'aide des diagrammes de surface tridimensionnels (3D) Figure V.10. Cela explique comment la réaction choisie et le groupe de circonstances qui l'influencent interagissent. Les diagrammes de surface de cette étude montrent que les quatre facteurs de fonctionnement (m_{ads} , pH, $C_{\text{Cr(VI)}}$ et T°) sont principalement liés aux valeurs d'efficacité d'élimination qui ont été obtenues. La moyenne ajustée la plus élevée a été produite par l'interaction de ces facteurs. Environ 90 % du processus d'élimination est achevé. Il est évident que les résultats optimaux ont été obtenus en appliquant les paramètres étudiés, en utilisant la plus grande quantité de matériau avec le pH le plus bas et un niveau initial plus élevé de Cr(VI). Pour appliquer les paramètres étudiés et obtenir les meilleurs résultats, on a utilisé la plus grande quantité de matériau avec la teneur initiale la plus élevée et le pH le plus bas.

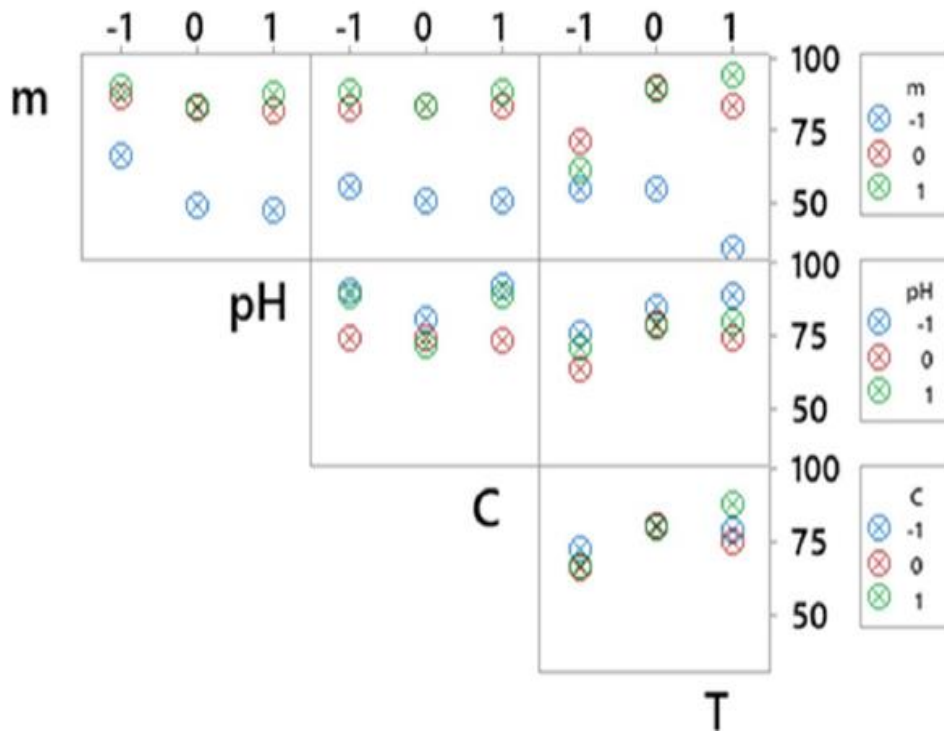
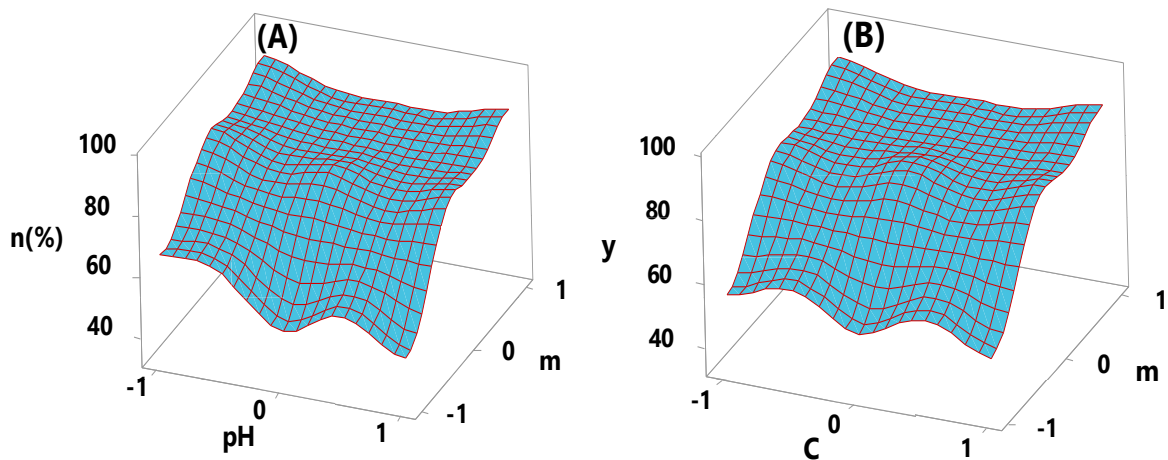


Figure V.9. L'effet des différentes interactions entre les paramètres opérationnels sur le taux d'élimination du chrome en utilisant les écorces de grenade sous l'effet des conditions de fonctionnement (pH [1-7], m_{ads} [20-200 mg], $C_{Cr(VI)}$ [10-100 mg L⁻¹] et température du milieu [20-50 °C]).



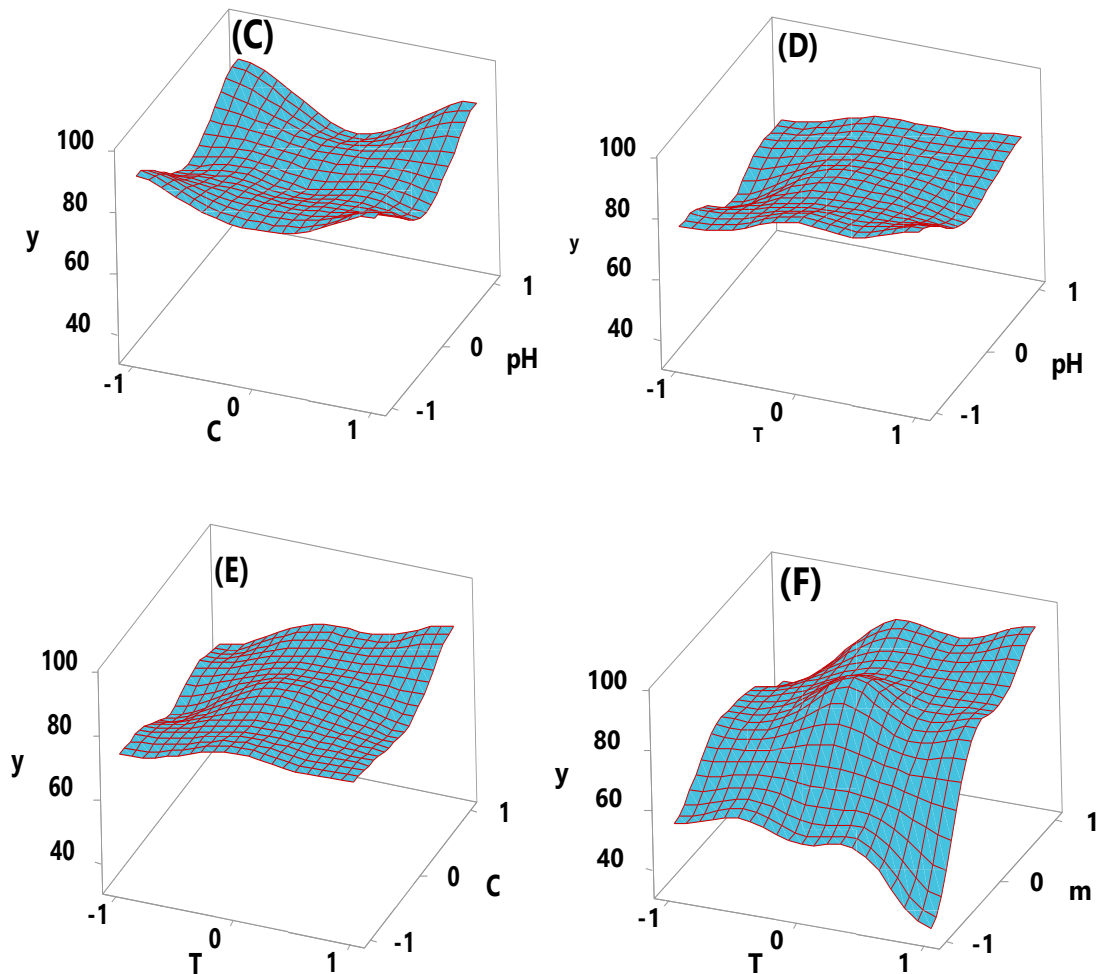


Figure V.10. Tracés de surface 3D de l'évolution de la réponse en fonction de $m_{\text{ads}} \cdot C_{\text{Cr(VI)}}$, $m_{\text{ads}} \cdot \text{pH}$, $\text{pH} \cdot T^\circ$, $\text{pH} \cdot C_{\text{Cr(VI)}}$, $m_{\text{ads}} \cdot T^\circ$ et $C_{\text{Cr(VI)}} \cdot T^\circ$ pour l'élimination du Cr(VI) à l'aide des écorces de grenade sous l'effet des conditions opératoires (pH [1-7], m_{ads} [20– 200 mg], $C_{\text{Cr(VI)}}$ à partir de [10-100 mg L⁻¹] et température du milieu [20-50 °C].

IV.2.5. Optimisation de la réponse

Pour atteindre un rendement d'élimination efficace de 100 % dans cette étude, les conditions idéales sont les suivantes : pH 1, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 50 \text{ °C}$, et $m = 152,08 \text{ mg}$. Ceci est basé sur les données analysées et vise à atteindre une efficacité d'élimination du Cr(VI) de 100% en réduisant la quantité de matériau.

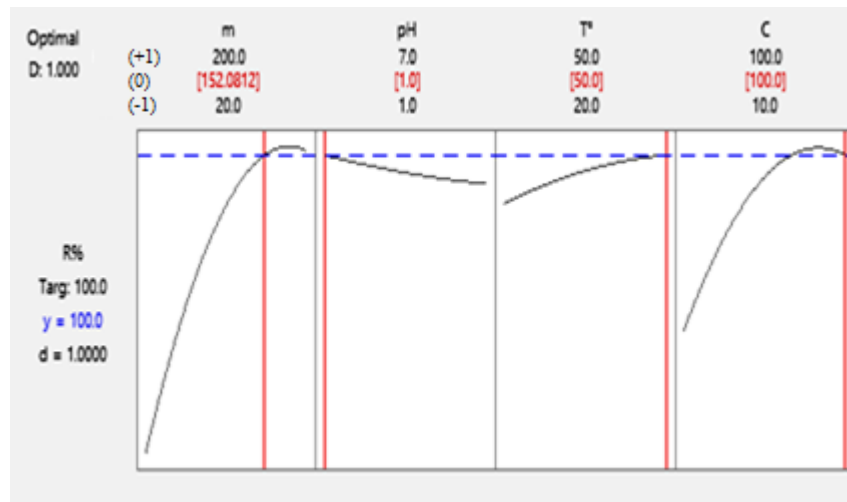


Figure V.11. Le diagramme d'optimisation des conditions d'élimination du Cr(VI) à l'aide d'écorces de grenade sous l'effet des conditions opératoires pH [1-7], m_{ads} [20– 200 mg], $C_{\text{Cr(VI)}}$ [10-100 mg L⁻¹] et T° [20-50 °C].

IV.3. Modélisation de la cinétique d'élimination

Les conditions idéales acquises précédemment ($m = 152,08$ mg, pH=1, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100$ mg L⁻¹, T° = 50 °C) ont été appliquées aux tests cinétiques en mode discontinu afin d'évaluer le comportement d'élimination et le mécanisme d'interaction du Cr(VI) avec le biomatériau. Les données acquises ont été affichées sous la forme d'un graphique cinétique, qui a montré comment la quantité d'adsorption variait dans le temps en fonction du contact. En moins de 30 minutes, $Q_e = 23,06$ mg g⁻¹ est adsorbé et augmente rapidement. Après 80 minutes, l'état d'équilibre a été atteint avec un Q_e supérieur à 25,45 mg g⁻¹, ce qui est cohérent avec le fait que la surface des écorces de grenade est complètement saturée en sites d'adsorption accessibles.

Afin de clarifier le mécanisme d'adsorption et d'identifier les variables clés qui influencent l'interaction des ions chromate avec la surface de l'adsorbant, un nombre important d'études expérimentales ont été menées en relation avec l'ajustement des données cinétiques d'adsorption du chrome par divers modèles cinétiques. Cependant, peu d'entre elles ont utilisé la technique d'ajustement non linéaire, qui est la plus réussie dans ce domaine car elle permet de prévoir les résultats de manière réaliste et fiable [3-5].

Il peut également être utilisé pour fournir une explication détaillée de nombreuses idées par rapport à l'approche de l'ajustement linéaire. Quatre modèles cinétiques, dont le modèle cinétique d'Elovich [6-8], la diffusion intraparticulaire, le modèle de pseudo-premier ordre [9] et le modèle de pseudo-second ordre, ont été ajustés aux données expérimentales de cette étude à l'aide d'une technique non linéaire. La régression non linéaire fournit l'équation (éq II.8), (éq II.10) comme formule de référence

Selon les modèles cinétiques PFO et PSO [10], les coefficients de la vitesse d'adsorption sont représentés par les symboles k_1 (min⁻¹) et k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹). La quantité adsorbée (en mg g⁻¹) mesurée à

un moment précis (t ; min) est représentée par Q_t et Q_e , tandis que la durée d'adsorption est représentée par t (min). Les paramètres cinétiques essentiels, y compris les valeurs Q_e et k_2 , peuvent être trouvés en ajustant de manière non linéaire le tracé du terme Q_t (en mg g^{-1}) en fonction du temps de contact t (en min).

En outre, l'équation cinétique PSO a été utilisée pour calculer le taux initial d'adsorption ($h_{0,2}$), qui a la définition suivante : L'équation cinétique PSO a été utilisée pour calculer le taux initial d'adsorption ($h_{0,2}$), qui est défini comme suit :

$$h_{0,2} = K_2 Q_e^2 \quad (\text{éq V.5})$$

Le demi-temps de sorption ($t_{1/2}$) est le temps nécessaire pour obtenir la moitié de la sorption ($t_{1/2}$). Il est défini comme suit :

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (\text{éq V.6})$$

Le tableau V.4 résume les valeurs $h_{0,2}$ et $t_{1/2}$ recueillies.

- Modèle d'Elovich et modèle de diffusion intraparticulaire avec des équations représentées dans le chapitre II (Éq. II.12) et (Éq. II.13). Le tableau V.3 présente également les quatre types de modèles cinétiques qui ont été ajustés aux données cinétiques expérimentales, comme le montre la figure V.12. Par rapport au R^2 du modèle PFO (0,9658), la valeur la plus élevée du R^2 non linéaire (0,9906) est obtenue, ce qui correspond à l'équation du pseudo-second ordre suggérant que la cinétique d'adsorption suit ce modèle (Tableau V.3, Figure V.12).

En comparaison avec les données des autres exemples, les valeurs estimées de Q_e de l'équation du second ordre (26,385 mg g^{-1}) coïncidaient avec les données expérimentales (25,7411 mg g^{-1}). Cela suggère que le mécanisme cinétique d'adsorption obéit davantage au modèle du pseudo-second ordre qu'aux autres modèles étudiés. Des données cinétiques similaires pour de nombreux polluants dans différents systèmes d'adsorption ont été rapportées dans la littérature [8,11,12]. Le modèle PSO s'est avéré avoir une valeur RMSE inférieure de 0,963, ce qui indique un accord supérieur avec ce modèle et fournit une explication approfondie du phénomène d'adsorption. Une équation cinétique du pseudo-second ordre a également été utilisée pour déterminer le taux d'adsorption initial (voir tableau V.3)

La régression non linéaire d'Elovich présente un coefficient de corrélation R^2 (0,9680) plus faible que le modèle du pseudo-second ordre (Figure V.12C et Tableau V.3). Un modèle PSO a spécifié les paramètres cinétiques d'adsorption avec plus de précision que tout autre modèle cinétique utilisé, selon une analyse des données du modèle. Le mécanisme d'adsorption a également été étudié à l'aide d'un modèle de diffusion intraparticulaire, qui permet de mieux comprendre les différentes opérations qui se déroulent dans un système d'adsorption.

Essentiellement, en observant comment les espèces de solutés migrent des phases liquides vers les pores accessibles de la surface de l'adsorbant, nous pouvons calculer le taux d'adsorption, ce qui conduit à la

fois aux taux de transfert de masse de la couche liquide et aux diffusivités intraparticulaires. La figure V.12D qui en résulte montre les trois étapes fondamentales du mécanisme d'adsorption : Cela implique qu'il existe d'autres étapes limitant la vitesse du processus d'adsorption en dehors du mécanisme de diffusion des ions chrome à l'intérieur des particules. Il s'agit de l'étape initiale du processus d'adsorption, représentée par une section linéaire du graphique qui ne passe pas par l'origine mais correspond bien à l'ajustement non linéaire ($R^2 = 0,7621$). L'étape finale représente l'équilibre entre l'adsorption et la désorption.

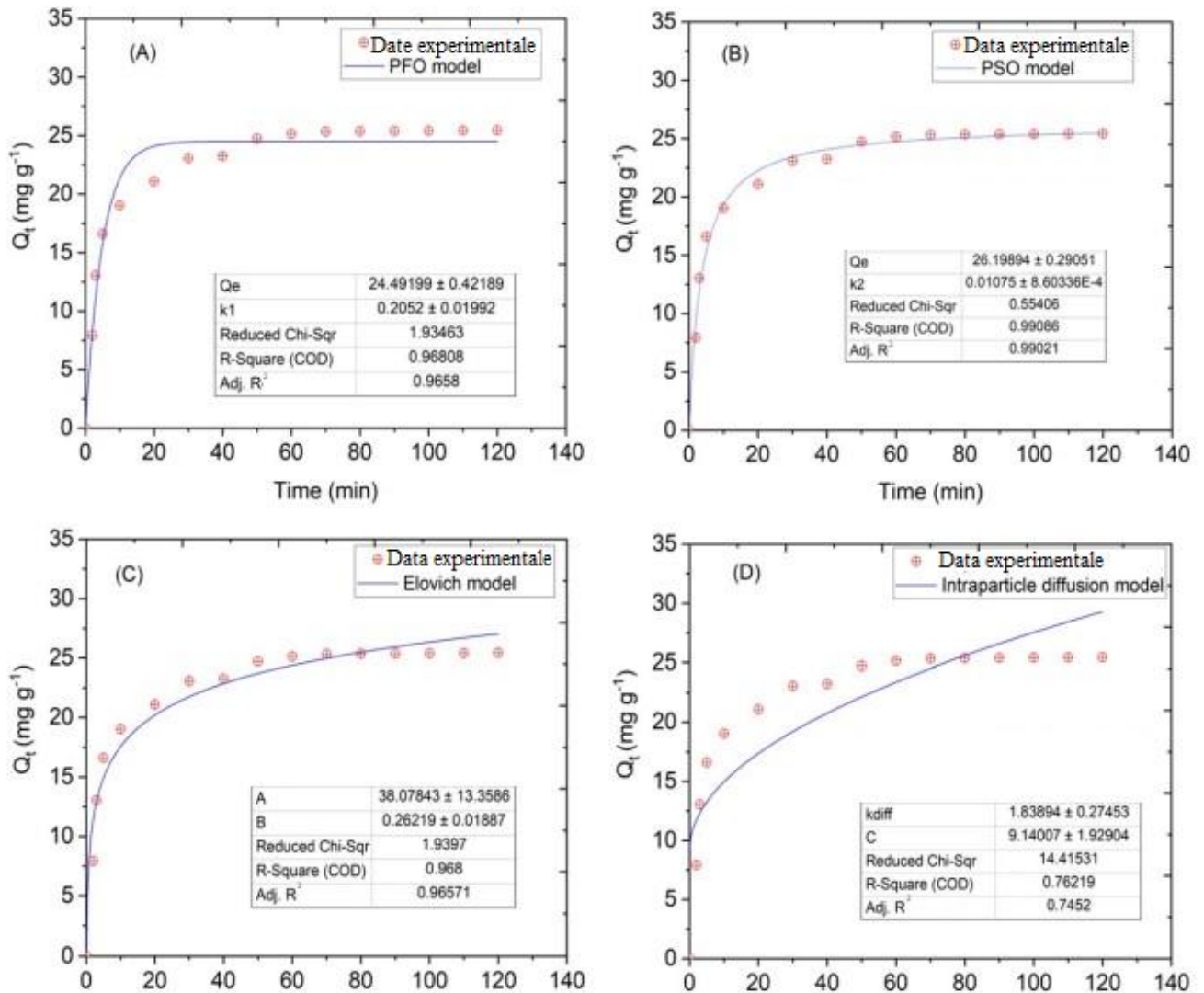


Figure V.12. Tracés cinétiques : A pseudo-premier ordre, B pseudo-second ordre, C Elovich, et D diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cr(VI) par les écorces de grenade dans des conditions optimales ($m_{ads} = 152,08$ mg, pH 1, $C_{Cr(VI)} = 100$ mg L^{-1} , $T=50$ °C).

Tableau V.3. Principaux paramètres de différents modèles cinétiques pour l'élimination du Cr(VI) de l'eau avec de l'écorce de grenade dans des conditions optimales ($m_{ads} = 152,08$ mg, pH 1, $C_{Cr(VI)} = 100$ mg L⁻¹, T = 50 °C).

Modèles cinétiques	Facteurs	Unités	Valeurs
Résultats exp	Q_e Exp	mg g ⁻¹	25,7411
Pseudo-premier ordre	Q_e Cal	mg g ⁻¹	24,4919 ± 0,4218
	k_1	min ⁻¹	0,2052 ± 0,0199
	R^2	–	0,9680
Pseudo-second ordre	Q_e Cal	mg g ⁻¹	26,1989 ± 0,29052
	k_2	g mg ⁻¹ min ⁻¹	0,0107 ± 0,00008
	R^2	–	0,9906
	$h_{0,2}$	mg g ⁻¹ min ⁻¹	0,2803
	$t_{1/2}$	min	3,5672
Elovich	A	mg g ⁻¹ min ⁻¹	38,0784 ± 13,3586
	B	g mg ⁻¹	0,2621 ± 0,01887
	R^2		0,9680
Diffusion intraparticulaire	k_{diff}	mol g ⁻¹ min ^{-0.5}	1,8389 ± 0,27453
	R^2	–	0,7621

IV.4. Étude thermodynamique

L'évaluation thermodynamique a été réalisée dans une plage de température de 20 à 50 °C avec un intervalle T = 10 °C dans des conditions optimales pour les autres paramètres. Les équations suivantes peuvent être utilisées pour déterminer le changement d'enthalpie (ΔH° , kJ mol⁻¹), le changement d'entropie (ΔS° , J mol⁻¹K⁻¹), l'énergie libre de Gibbs (ΔG° , kJ mol⁻¹) et Ln K_d en fonction de $\frac{1}{T}$ (K⁻¹) [13,14] :

$$Lnk_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{éq V.7})$$

$$\Delta G^\circ = -RTLnk_d \quad (\text{éq V.8})$$

Dans ce cas, T est la température absolue (Kelvin), K_d est le rapport de Q_e/C_e , et Q_e est la concentration d'équilibre ou la capacité d'adsorption de C_e [15,16]. Après les calculs pour trouver la pente de la courbe Figure V.13, les valeurs de ΔS° , ΔG° et ΔH° obtenues sont indiquées dans le tableau V.4. L'élimination spontanée du Cr(VI) des matériaux naturels est impliquée par des valeurs d'énergie libre de Gibbs négatives, ce qui est favorable d'un point de vue thermodynamique. L'entropie positive et l'enthalpie

négative, qui représentent la nature exothermique du processus d'adsorption, suggèrent une diminution du caractère aléatoire de la migration des anions Cr(VI) de la phase liquide à l'état solide [13,2,17].

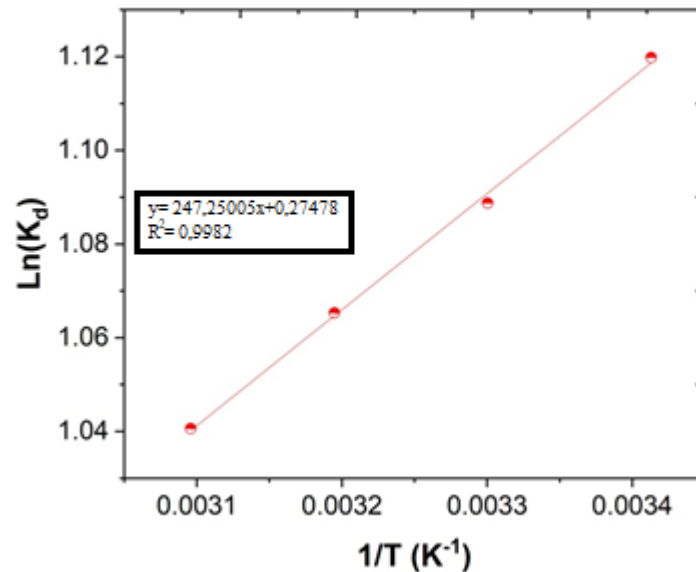


Figure V.13. Évolution de $\text{Ln } K_d$ vers $1/T$ pour l'adsorption du Cr(VI) en utilisant les écorces de grenade dans des conditions optimales ($m_{\text{ads}} = 152,08$ mg, $\text{pH}=1$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100$ mg L⁻¹).

Tableau V.4. Paramètres thermodynamiques pour la sorption du Cr(VI) sur les écorces de grenade dans des conditions optimales ($m_{\text{ads}} = 152,08$ mg, $\text{pH } 1$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 100$ mg L⁻¹)

T K	Ln K_d	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	R^2
293	1,1198	$-2,72652 \pm 0,0013$	$-2,0546 \pm 0,0617612$	$2,2834 \pm 0,225891$	0,9982
303	1,0887	$-2,74127 \pm 0,0012$			
313	1,0653	$-2,77088 \pm 0,0013$			
323	1,0406	$-2,79311 \pm 0,0012$			

IV.5. Recyclage et réutilisation des écorces de grenade

La biosorption des polluants par les feuilles de plantes, comme discuté dans un article de revue par Adewale George et al [18] , met en avant l'importance de la réutilisation des adsorbants afin de prolonger leur durée de vie. Cette méthode permet de récupérer les polluants adsorbés par les feuilles végétales, évitant ainsi leur élimination sous forme de déchets. Cela a conduit à une augmentation des recherches sur la régénération des adsorbants. Pendant le processus de désorption, les biosorbants utilisés sont traités avec une solution chimique dans des conditions spécifiques de pH, de température

et de réactifs.

Dans notre étude sur l'adsorption et la réutilisation, nous avons tout d'abord déterminé les conditions idéales grâce à l'approche de réponse de surface (BBD). Après séchage du matériau, nous avons expérimenté quatre agents de désorption différents : de l'eau distillée, une solution basique de NaOH (1 M), une solution acide HCl (1 M), et une solution de KCl (1 M). Ces processus ont été répétés sur trois cycles d'adsorption/désorption. Comme le montre la Figure V.14, la capacité de désorption augmente progressivement avec chaque cycle. La solution de NaOH s'est avérée être le désorbant le plus efficace pour le chrome hexavalent, avec un taux de désorption de 91 % au troisième cycle. Cette efficacité peut être expliquée par le remplacement des ions chromates adsorbés par des ions hydroxydes dans le milieu. Du point de vue de la réutilisation, l'adsorbant a montré une perte de performance lorsqu'il était traité avec de l'eau distillée et du KCl et HCl. Le déclin était plus important avec le traitement au NaOH. Cette diminution de l'efficacité du NaOH peut être liée au risque de destruction des groupes fonctionnels à la surface du matériau par les conditions fortement alcalines.

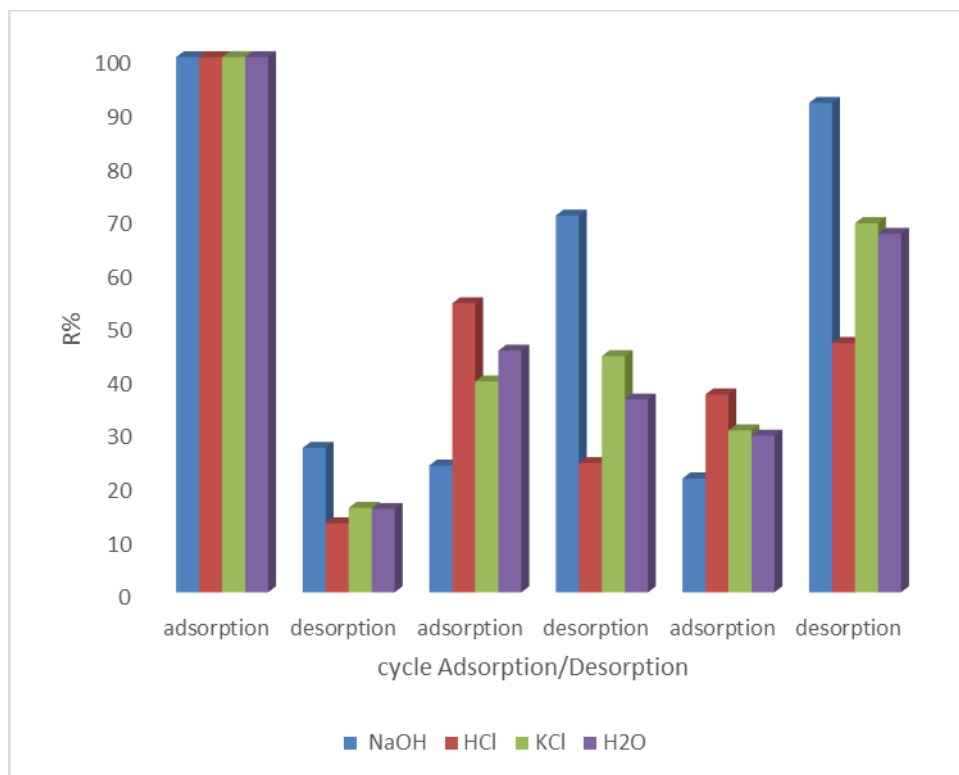


Figure V.14. Influence des agents de désorption sur l'efficacité de la récupération de la poudre d'écorce de grenade.

IV.6. Application des matrices réelles pour le traitement

L'exploration de l'impact de la nature de la matrice d'eau a été peu considérée dans les recherches scientifiques. Cependant, il existe de nombreuses études portant sur l'élimination du chrome dans des

solutions synthétiques. Ainsi, l'évaluation de l'influence des composés organiques et inorganiques présents dans des échantillons d'eau réelle tels que l'eau de mer, l'eau de robinet, l'eau minérale et l'eau de source sur l'adsorption du Cr (VI) revêt un intérêt particulier. Pour évaluer ces effets, des expériences ont été menées en utilisant quatre solutions contaminées, préparées en dissolvant du bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau minérale, de l'eau de robinet, de l'eau de source et de l'eau de mer. Les résultats ont montré que le taux d'élimination du chrome dans l'eau distillée était le plus élevé par rapport aux autres types d'eau, atteignant jusqu'à 100%. De plus, le rendement d'élimination dans le cas de l'eau de source était supérieur à celui de l'eau de robinet et de l'eau de mer. Cette disparité s'explique par la présence de sels en grande quantité dans l'eau de mer, qui entravent l'élimination du chrome, contrairement aux autres types d'eau où la concentration de sels est moindre. Cette observation est attribuable à la présence de divers composés organiques et inorganiques dans l'eau de mer, notamment le chlorure, le sulfate et le nitrate de sodium. Il convient de noter que la présence d'ions chlore et sulfate exerce une influence significative sur l'efficacité globale du processus d'élimination, car ces sels ont tendance à se lier à la surface du biomatériau par adsorption, recouvrant ainsi les sites actifs et affectant négativement l'élimination du Cr(VI).

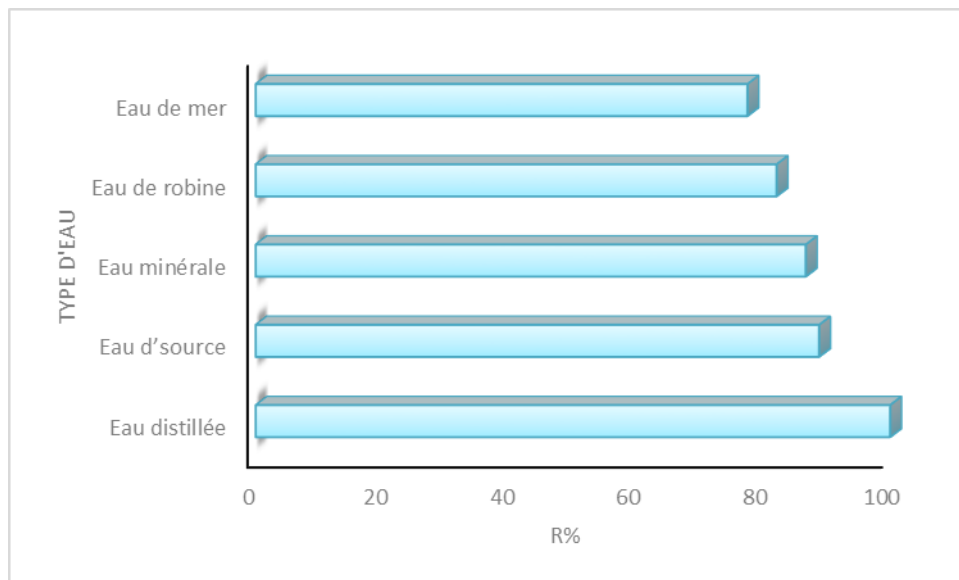


Figure V.15. Impact de la composition de l'eau sur la réduction du Cr (VI).

V.Conclusion :

Cette étude a optimisé l'adsorption de Cr(VI) par les pelures de grenade en utilisant le modèle de Box–Behnken, montrant que la température et la quantité d'adsorbant augmentent significativement l'efficacité de retrait. La modélisation statistique valide le modèle adopté ($R^2 = 98,96 \%$), et l'optimisation a permis d'atteindre un rendement de 100 % dans des conditions spécifiques. La cinétique suit un modèle pseudo-second ordre, et les tests sur des matrices d'eau réelles confirment une efficacité élevée d'élimination du Cr(VI).

Références

- [1] T. Metidji, H. Bendjeffal, A. Djebli, H. Mamine, H. Bekakria, Y. Bouhedja, Bio-Reduction of Hexavalent chromium using *Punica Granatum* leaves: optimization, kinetic and thermodynamic study, *Res. J. Chem. Environ.* 25 (2021) 83–90.
- [2] H. Bendjeffal, H. Mamine, T. Metidji, A. Djebli, R. Diaf, Y. Bouhedja, A Box-Behnken design-based chemometric approach to optimize the removal of phosphate ions from water using *Punica granatum* shells, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 0 (2023) 1–13. <https://doi.org/10.1080/10426507.2023.2174542>.
- [3] G. Lente, Facts and alternative facts in chemical kinetics: remarks about the kinetic use of activities, termolecular processes, and linearization techniques, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 21 (2018) 76–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.03.007>.
- [4] T.B. da Costa, T.L. da Silva, C.S.D. Costa, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Chromium adsorption using *Sargassum filipendula* algae waste from alginate extraction: Batch and fixed-bed column studies, *Chem. Eng. J. Adv.* 11 (2022) 100341. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2022.100341>.
- [5] M. Szabó, J. Kalmár, T. Ditrói, G. Bellér, G. Lente, N. Simic, I. Fábián, Equilibria and kinetics of chromium(VI) speciation in aqueous solution – A comprehensive study from pH 2 to 11, *Inorganica Chim. Acta.* 472 (2018) 295–301. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2017.05.038>.
- [6] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 366–373. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.
- [7] O. Segun Esan, O. Nurudeen Abiola, O. Owoyomi, C. Olumuyiwa Aboluwoye, M. Olubunmi Osundiya, Adsorption of Brilliant Green onto *Luffa Cylindrical Sponge*: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies, *ISRN Phys. Chem.* 2014 (2014) 1–12. <https://doi.org/10.1155/2014/743532>.
- [8] O. Duman, E. Ayranci, Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.058>.
- [9] E.M. Iboustaten, R. Bertani, K. Tanji, I. El Mrabet, Y. Fahoul, P. Sgarbossa, M. Ezzejjari, A. Kherbeche, Adsorption behavior of methylene blue using purified moroccan clay/alginate beads: response surface methodology optimization, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2023 1363. 136 (2023) 1563–1588. <https://doi.org/10.1007/S11144-023-02408-W>.
- [10] Ç. Sarıcı Özdemir, Equilibrium, kinetic, diffusion and thermodynamic applications for dye adsorption with pine cone, *Sep. Sci. Technol.* 54 (2019) 3046–3054.

- <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1565769>.
- [11] O. Duman, S. Tunç, T. Gürkan Polat, Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent, *Microporous Mesoporous Mater.* 210 (2015) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.040>.
- [12] S.N.A.S.A.B. Mandal, Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass, (2013) 231–242. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0112-0>.
- [13] R. Diaf, H. Bendjeffal, A. Djebli, H. Mamine, T. Metidji, H. Bekakria, Z. Hattab, Y. Bouhedja, α -FeOOH@Luffa Composite Used as a Cost-Effective, Robust, and Eco-Friendly Adsorbent Material to Remove Methyl Violet 10B From Water, *Chem. Africa.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00455-9>.
- [14] H. Bendjeffal, H. Mamine, T. Metidji, A. Djebli, R. Diaf, Y. Bouhedja, A Box-Behnken design-based chemometric approach to optimize the removal of phosphate ions from water using *Punica granatum* shells, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 198 (2023) 632–644. <https://doi.org/10.1080/10426507.2023.2174542>.
- [15] F. Zhu, T. Liu, Z. Zhang, W. Liang, Remediation of hexavalent chromium in column by green synthesized nanoscale zero-valent iron/nickel: Factors, migration model and numerical simulation, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 207 (2021) 111572. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.111572>.
- [16] S.T. El-Wakeel, E.K. Radwan, H.H.A. Ghafar, A.S. Moursy, Humic acid-carbon hybrid material as lead(II) ions adsorbent., *Desalin. Water Treat.* 74 (2017) 216–223.
- [17] E.K. Radwan, H.H. Abdel Ghafar, A.S. Moursy, C.H. Langford, A.H. Bedair, G. Achari, Adsorptive removal of hazardous organic water pollutants by humic acid-carbon hybrid materials: Kinetics and isotherm study, *Desalin. Water Treat.* 80 (2017) 297–305. <https://doi.org/10.5004/DWT.2017.20930>.
- [18] A.G. Adeniyi, J.O. Ighalo, Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103100. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103100>.

Conclusion générale

Cette étude représente une avancée significative dans le domaine de la dépollution environnementale, en exploitant efficacement les déchets naturels pour éliminer les polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux contaminées. L'utilisation des fibres de luffa et des écorces de grenade, des matériaux abondants et localement disponibles, a permis de valoriser ces ressources dans le processus d'adsorption des polluants, notamment le MV10B et le chrome hexavalent.

Dans le cadre de cette recherche novatrice, la méthode d'adsorption a été soigneusement sélectionnée comme approche principale pour traiter les polluants. Les principaux paramètres régissant ce processus ont été minutieusement examinés et optimisés. Pour le MV10B, les variables essentielles, telles que le pH, la concentration initiale du colorant, la quantité de composite utilisée, la température, la durée de contact et la taille des particules, ont été rigoureusement prises en compte. De même, pour le chrome hexavalent, une attention particulière a été portée à des facteurs cruciaux tels que la température, le pH, la concentration initiale de chrome hexavalent et la quantité d'adsorbant employée. Ces variables ont été ajustées avec précision en utilisant un plan factoriel fractionnaire pour le MV10B et un plan de Box-Behnken pour le chrome hexavalent.

Les résultats obtenus ont indubitablement mis en évidence l'efficacité remarquable de la méthode d'adsorption, se traduisant par des taux d'élimination significatifs pour les deux polluants étudiés. Dans le cas du MV10B, les paramètres tels que C_0 , m_c , pH et P_s se sont avérés être d'une importance capitale, tandis que pour le chrome hexavalent, ce sont les variables m_{ads} , T et pH qui ont exercé une influence déterminante. Les analyses de régression menées ont pleinement corroboré la validité des modèles établis, avec des coefficients de détermination (R^2) remarquables, atteignant 97,77% pour le MV10B et 98,96% pour le chrome hexavalent. Ces résultats soulignent l'efficacité et la fiabilité de l'approche d'adsorption adoptée dans cette étude pour le traitement de ces polluants.

Par ailleurs, cette étude a démontré la faisabilité de recycler et de réutiliser les matériaux adsorbants pour plusieurs cycles d'essais successifs, mettant ainsi en lumière leur durabilité et leur potentiel économique. De plus, les essais d'efficacité effectués avec divers éléments et matrices réelles ont pleinement validé l'applicabilité pratique de la méthode d'adsorption. Cette constatation renforce la viabilité et la pertinence de l'approche proposée dans des situations concrètes de dépollution environnementale.

En conclusion, cette étude ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de

solutions durables de dépollution, soulignant l'importance cruciale de valoriser les déchets naturels dans la préservation de l'environnement. Les résultats obtenus constituent une avancée significative, offrant un potentiel considérable pour répondre aux défis environnementaux contemporains. Ils incitent à envisager des recherches futures visant à élargir cette approche à d'autres polluants, ainsi qu'à explorer son application dans diverses industries et contextes environnementaux. Ce faisant, cette étude contribue de manière significative à la promotion de pratiques durables et à la préservation de notre précieux écosystème

AN.1. pH-mètre

Les évaluations du pH ont été réalisées en utilisant un appareil de mesure-pH de marque "HANNA" doté d'une électrode en verre combinée. Avant utilisation, l'appareil de mesure a été calibré en utilisant des solutions tampons acide et neutre.



Figure AN.1. pH-mètre utilisée lors de notre travail.

AN.2. Mesure des masses

Pour peser les masses des réactifs, nous avons employé une balance analytique d'une grande précision ($\pm 10^{-4}$ mg), comme prouvé dans la Figure AN.2.



Figure AN.2. Balance utilisée lors de notre travail.

AN.3. L'agitateur

Pour homogénéiser le milieu, nous avons utilisé un agitateur magnétique chauffant de la marque Scilogex, modèle MS-H-S, comme indiqué dans la Figure AN.3.



Figure AN.3. L'agitateur utilisé lors de notre travail.

AN.4. Spectrophotomètre UV-VIS

Nous avons employé un spectrophotomètre (SPECORP 200 plus) avec un logiciel dédié.

Ce dispositif à double faisceaux, facilitant ainsi de mesurer la transmittance, et l'absorbance et ainsi que son suivi dévolution en mode cinétique. Il couvre une vaste plage de longueurs d'onde, couvrant de 190 à 1100 nm, offrant une compensation automatique intégrée. Les longueurs d'onde préétablies sont précises à 0,1 nm avec une reproductibilité de 0,2 nm. Les mesures d'absorbance sont réalisées avec une précision de l'ordre de 10^{-3} et une reproductibilité comparable, couvrant une plage d'absorbance de 0,3 à 3. La source de lumière comprend deux lampes interchangeables : une à filament de bromure de tungstène et une à base de deutérium. Les échantillons sont placés dans des cuvettes d'une épaisseur standard de 0,1 dm, comme illustré dans la Figure AN.4.

De manière générale, un spectrophotomètre se compose de trois éléments distincts : La source lumineuse, le système optique et le détecteur, bien qu'ils puissent être décrits individuellement, sont habituellement intégrés dans un seul boîtier dans les appareils d'analyse chimique conventionnels. L'échantillon est positionné le long du trajet optique, soit avant, soit après le système optique, en fonction du détecteur utilisé.



Figure AN.4. Diagramme optique d'un spectrophotomètre (SPECORP 200 plus).

AN.5. Identification de la longueur d'onde d'absorption maximale

AN.5.1.MV10B

Afin de préparer des solutions filles par dilution appropriée d'une solution mère violette de MV10B, 50 mg de cette solution mère ont été dissous dans 500 mL d'eau distillée avec agitation jusqu'à dissolution totale des cristaux colorants. La figure AN.5 montre un spectre de balayage d'une solution de 10 mg L^{-1} dans la plage du spectre visible (400-800 nm) pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

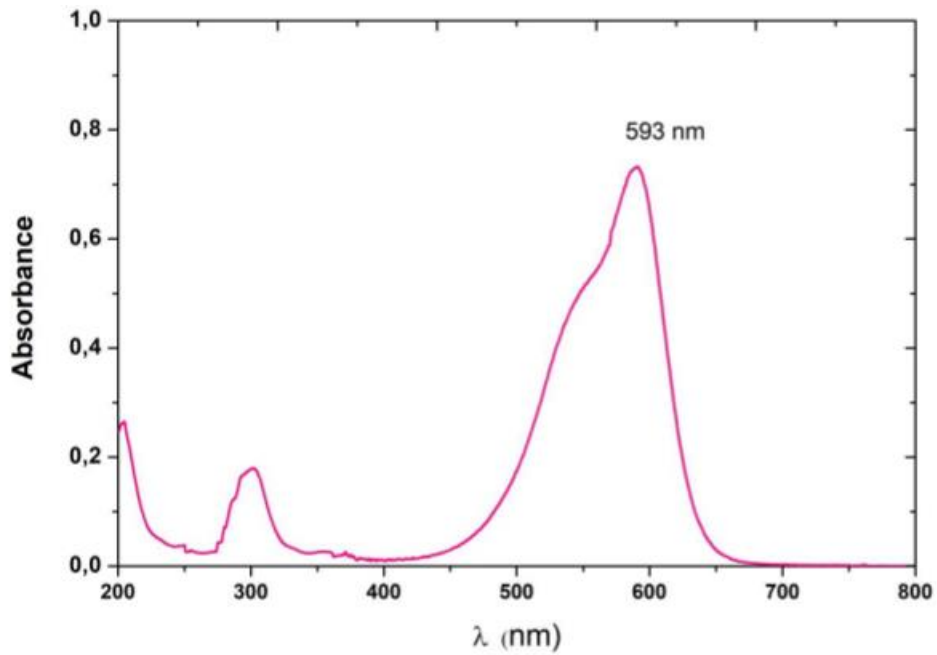


Figure AN.5.1. Spectre d'absorption UV-Visible du MV10B à 10 mg L⁻¹.

AN.5.2. Chrome hexavalent

Un balayage spectral dans la plage 400-800 nm a été enregistré pour une solution complexe de chrome hexavalent-diphénylcarbazine, présentant un pic maximal à 540 nm, comme indiqué dans la figure AN.5.2, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption ultime.

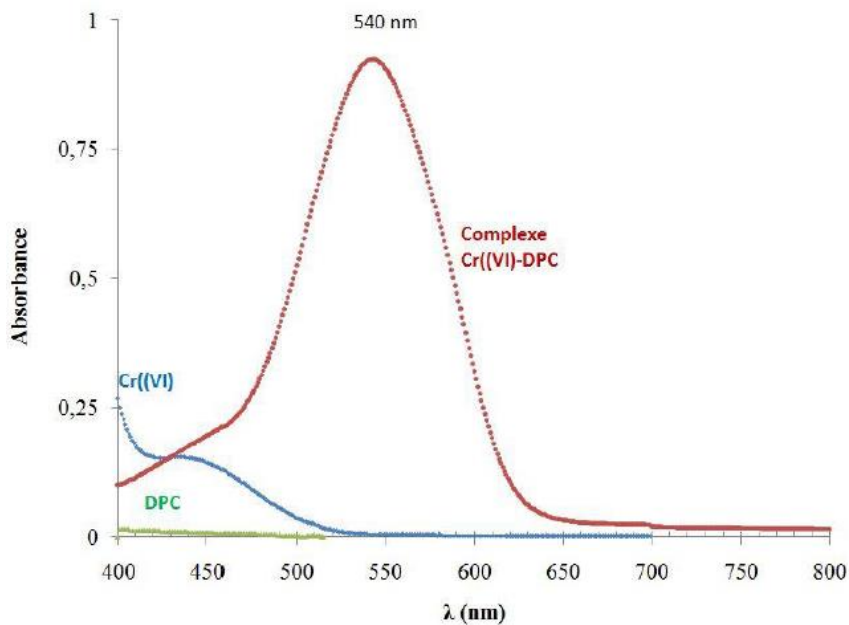


Figure AN.5.2. Courbes d'absorption pour le chrome hexavalent, le 1,5-diphénylcarbazine et leur complexe.

AN.6.Courbe d'étalonnage

AN.6.1.MV10B

Les concentrations de Méthyl violet 10B dans les différentes solutions ont été déterminées en utilisant une courbe $\int(A) = C_{MVB10}$ établie de concentrations variées (1 mg L⁻¹ et 10 mg L⁻¹) du produit, voir Figure AN.6.1, en accord avec la loi de Beer-Lambert.

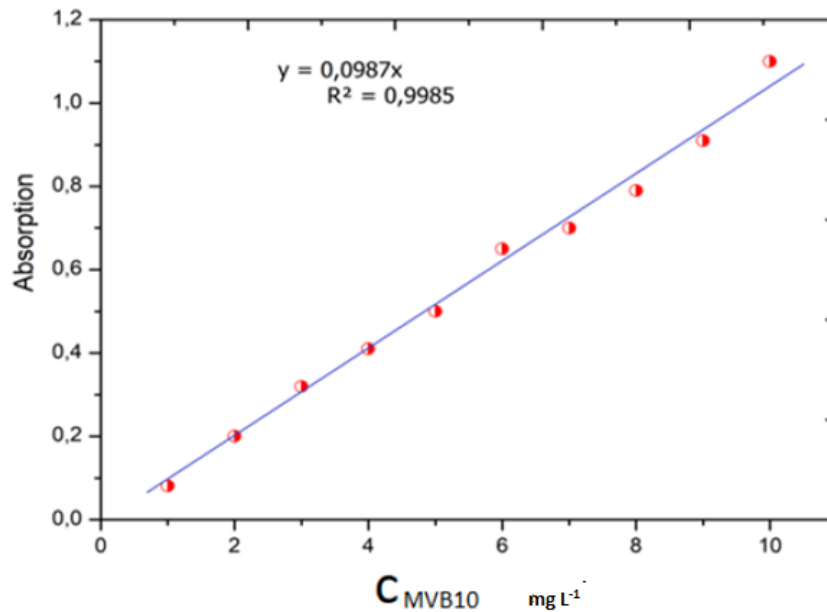


Figure AN.6.1. Courbe d'étalonnage du méthyl violet 10B, mesurée à 593 nm.

AN.6.2. chrome hexavalent

La courbe d'étalonnage, comme illustré dans la Figure AN.6.2, a été établie en explorant différentes concentrations de chrome hexavalent à λ_{max} de 540 nm.

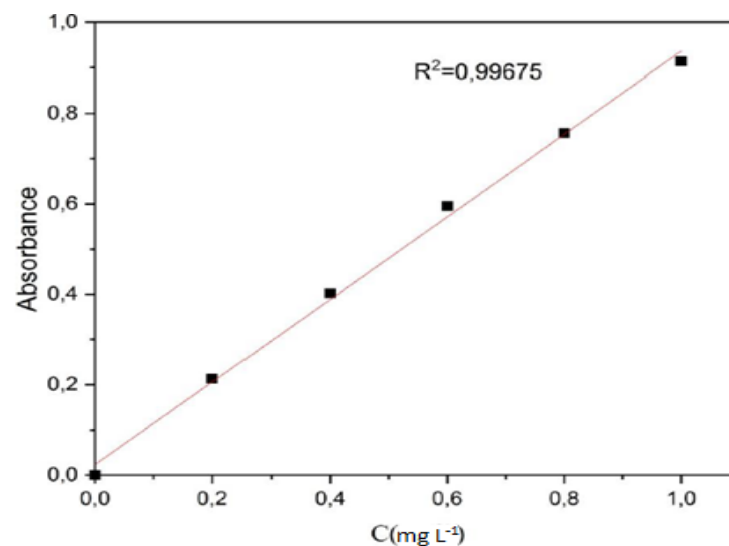


Figure AN.6.2. Trajectoire de l'intégrale de l'absorbance en fonction de la concentration de chrome hexavalent.

AN.7.Méthode de dosage du chrome hexavalent

AN.7.1.Caractéristique du réactif

Le 1,5-diphénylcarbazine présente une bonne solubilité dans les milieux alcooliques et autres solvants organiques, mais il est peu miscible avec l'eau. En mélange, le diphénylcarbazine présentant une teinte orangée en dessous d'un pH de 7 et rouge à pH supérieur à 7. En milieu acide, il réagit pour former un complexe violet avec les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La colorimétrie du complexe est effectuée à 540 nm. Le coefficient d'absorption molaire est de $1,36 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La teinte obtenue reste constante. La structure du complexe ainsi que son spectre d'absorption sont illustrés dans la Figure AN.7.1.

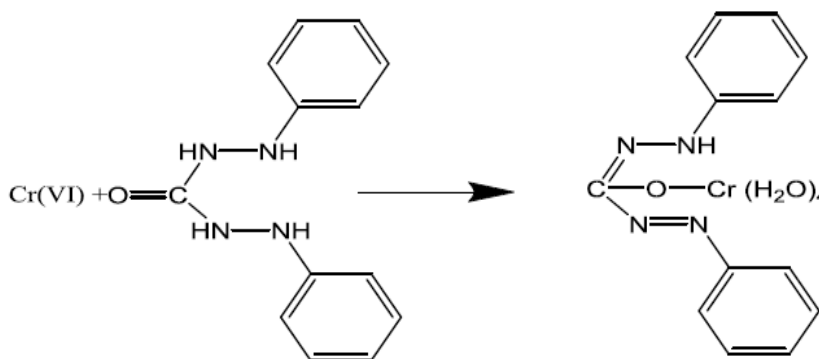


Figure AN.7.1. Illustration de la réaction de Formation de complexe Cr(VI)@DPC.

AN.7.2. Élaboration de la solution du ligand

La préparation de mélange-ligand s'est déroulée comme suit : 250 mg de 1,5-diphénylcarbazine ont été dissous dans 0,1 L d'acétone. Par la suite, 0,4 L d'une solution d'acide sulfurique à $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ont été ajoutés. La préparation a été transférée dans un récipient coloré et entreposée au réfrigérateur, conservant ainsi sa stabilité pendant environ 30 jours.

AN.7.3. Protocole de dosage du Cr hexavalent

La quantification du chrome hexavalent est réalisée en utilisant le protocole opératoire : Dans un récipient calibré de 0,025 L, on verse 1 mL d'une solution de diphénylcarbazine, suivi de 1 mL de l'échantillon à tester, puis le récipient est complété avec une solution tampon de pH 2. Après un laps de temps de 10 min, les absorptions des liaisons formées sont évaluées par rapport à une solution de référence contenant 1 mL de diphénylcarbazine et 24 mL de solution tampon. (Voir Figure AN.7.3).

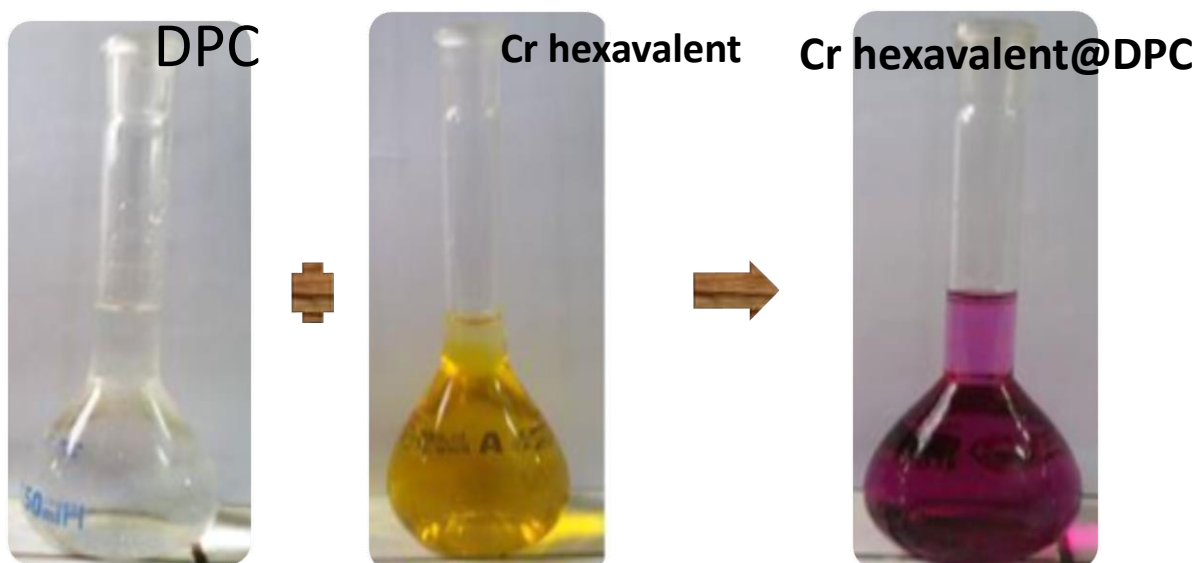


Figure AN.7.3. Illustration schématique de la création du complexe Cr(VI)-DPC.