

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Par

BOUNAAS Meryem

THÈME

Rétention de composés organiques toxiques par des biosorbants en batch: Étude expérimentale et modélisation.

Soutenue le 22/02/2020 devant le Jury:

NAMOUNE Fraid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BOUGUETTOUCHA Abdallah	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
CHEBLI Derradji	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
RIDA Kamel	Professeur	Univ. Md Seddik Ben Yahia, Jijel	Examineur
BOURMED Farida	Professeur	Univ. Md Seddik Ben Yahia, Jijel	Examineur

Dédicace

*Grace à notre bon dieu « ALLAH » le tout
puissant que nous avons pu aboutir à ce
modeste travail que je dédie:*

*A la source de tendresse, de patience, de
sacrifices et de générosité, A mes chers
parents*

*A mon autre moitié et mon soutien, mon
mari HAROUN*

*A mon ange, mon merveilleux et unique
enfant Yahia Abd errahmene*

*A mes frères CHOAIBE, ABDOU, RIDHA,
unique sœur AFAF et ma belle sœur Asma*

*Aux deux prunelles de mes yeux, mon neveu
Mosaab et ma nièce Riheb*

*A ma belle-famille, père, mère et frères
Abdellatif et Samir*

*A tous ceux qui m'ont soutenu tout au long
de ce travail*

*A toute ma famille et toutes mes amies et
tous ceux qui me sont chers*

Meryem

Remerciements

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la force qu'il m'a donné durant toutes mes années d'études.

Je souhaite exprimer ma gratitude et mon estime à mon directeur de Thèse **Mr Bouguettoucha Abdallah**, professeure à l'université Ferhat Abbas Sétif 1 et à mon co-directeur **Mr Chebli Derradji**, maître de conférence à l'université Ferhat Abbas Sétif 1. Je les remercie pour leur dévouement, leur motivation, leur aide et leurs conseils assez utiles et fructueux.

Je tiens également à remercier messieurs **Hilario Vidal** et **Jose Manuel Gatica** de l'université de Cadix (Espagne) pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire durant mon stage pour effectuer les caractérisations physicochimiques (MEB, Analyse élémentaire, BET et ATG) et pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances.

Je remercie vivement **Pr Namoune Fraïd** qui me fait l'honneur de présider mon jury. Je tiens aussi à remercier ceux qui m'ont fait l'honneur de lire ce manuscrit et de le juger et accepter de faire partie du jury: **Pr. Rida Kamel** et **Pr. Bouremmad Farida**.

Je tiens à remercier aussi monsieur **KHELIFI Aïssa**, chef du laboratoire de la chimie des surfaces l'USTHB Alger, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour préparer le charbon actif.

Mes remerciements vont également à **Mr A. Zertal**, professeur à l'université de Constantine, **Mr O. Baghriche**, Maître de conférence à l'université de Constantine, **Mr M.DAOUUD**, enseignant à l'université de Ghardaïa, **Mr B.BELHAMDI**, enseignant à l'USTHB et **M^{elle} H. Bakhti** doctorante à l'USTHB, pour leurs conseils et leur aide.

Merci à toute ma famille et surtout : **mon mari, mes parents et mes beaux-parents**, merci à tous qui m'aide sans exception. Je les remercie pour leur soutien permanent.

Je remercie tous les membres du laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), techniciens, chercheurs et ingénieurs qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution à l'élaboration de cette thèse. Je voudrais remercier particulièrement la doctorante **Agueniou fazia** pour son aide et pour ses nombreux services au cours du stage en Espagne.

Merci à tous

Bounaas Meryem

Sommaire

Sommaire

Publications, communications nationales et internationales

Nomenclature

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie A : La pollution due aux colorants textiles

I.1. La pollution de l'eau.....	4
I.1.1. Classification.....	4
I.1.1.1. Type de polluant.....	4
I.1.1.2. Origine de pollution.....	5
I.1.2. Cas des effluents aqueux de l'industrie textile.....	6
I.1.2.1. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile.....	7
I.1.2.2. Caractéristiques des effluents industriels textiles.....	7
I.2. Généralités sur les colorants.....	8
I.2.1. Définition.....	9
I.2.2. Classification des colorants.....	10
I.2.2.1. Classification chimique.....	10
I.2.2.2. Classification tinctoriale.....	10
I.2.3. Application des colorants.....	10
I.2.4. Toxicité des colorants.....	13
I.2.4.1. Dangers à court terme.....	13
I.2.4.2. Dangers à long terme.....	13
I.3. Procédés de traitement des colorants textiles.....	15
I.3.1. Procédés biologiques.....	15
I.3.2. Procédés chimiques.....	15
I.3.2.1. Les procédés d'oxydation classique.....	15
I.3.2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	16

I.3.3. Procédés physico- chimiques.....	16
I.3.3.1. Coagulation – floculation.....	16
I.3.3.2. Filtration membranaire.....	17
I.3.3.3. L'échange d'ions.....	17
I.3.3.4. L'adsorption.....	18
 Partie B : L'adsorption sur des supports biologiques : la biosorption	
I.1. Généralité sur l'adsorption.....	19
I.1.1. Définition de l'adsorption.....	19
I.1.2. Types d'adsorption.....	19
I.1.2.1. Adsorption physique ou Physisorption.....	19
I.1.2.2. Adsorption chimique ou Chimisorption.....	20
I.1.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	20
I.1.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants.....	21
I.1.4.1. Capacité d'adsorption.....	21
I.1.4.2. La cinétique adsorption.....	22
I.1.4.2.1. Définition.....	22
I.1.4.2.2. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	22
a. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	23
b. Modèle du pseudo seconde ordre.....	23
c. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	23
I.1.5. L'équilibre adsorption/désorption.....	24
I.1.5.1. Isothermes d'adsorption.....	24
I.1.5.1.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	24
I.1.5.1.2. Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	25
a. Modèle de Langmuir.....	25
b. Modèle de Freundlich.....	26
c. Modèle de Sips (Langmuir –Freundlich).....	27
d. Modèle de Redlich-Peterson.....	27
I.1.5.2. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	28
I.1.6. Les principaux adsorbants.....	29
I.2. Généralité sur la biosorption.....	29
I.2.1. Origines des biosorbants.....	30
I.2.1.1. Travaux relatifs aux déchets agricoles.....	31

Sommaire

I.2.1.2. Travaux relatifs aux déchets industriels.....	31
I.2.1.3. Travaux relatifs aux déchets d'algues et de fruits de mer.....	32
I.2.2. Propriétés des biosorbants.....	33
I.2.2.1. Propriétés physiques.....	33
I.2.2.1. Propriétés chimiques.....	35
I. 3. Modification des biosorbants.....	36
I.3.1. Modification par traitements chimiques.....	36
I.3.2. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques.....	37
I.3.2.1. Pyrolyse.....	38
I.3.2.2. L'Activation.....	39
I.3.2.2.1. L'Activation Physique.....	39
I.3.2.2.2. Activation chimique.....	40
I.3.2.3. Avantages et inconvénients des méthodes d'activation physique et Chimique.....	41

Chapitre II : Matériels et méthode

II.1. Origine des matériaux.....	43
II.1.1. Le caroubier sauvage.....	43
II.1.2. Le maclura pomifera.....	44
II.1.3. Le cupressus sempervirens.....	44
II.2. Préparation des matériaux.....	45
II.2.1. L'effet de la température de l'eau de lavage.....	45
II.2.2. L'effet de la modification chimique.....	46
II.2.3. L'effet de la modification thermique.....	47
II.3. Caractérisation des matériaux.....	48
II.3.1. Méthodes de caractérisation physique.....	48
II.3.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse.....	48
II.3.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)....	49
II.3.2. Méthodes de caractérisation chimique.....	49
II.3.2.1. Analyse élémentaire du matériau.....	49
II.3.2.2. pH au point de charge nulle.....	49
II.3.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....	50
II.3.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a	

transformée de Fourier (FTIR).....	50
II.3.3. La thermogravimétrie (ATG).....	51
II.4. Application à l'adsorption en milieux aqueux.....	51
II.4.1. Choix des molécules étudiées.....	51
II.4.1.1. Bleu de méthylène.....	51
II.4.1.2. Cristal Violet.....	52
II.4.2. Préparation des solutions de colorants BM et CV.....	53
II.4.3. Méthode de dosage.....	54
II.4.3.1. Spectroscopie UV-visible.....	54
II.4.3.2. Courbes d'étalonnage.....	55
II.4.3.3. Calcul des quantités adsorbées.....	55
II.4.4. Etude de l'élimination des colorants.....	56
II.4.4.1. Protocole expérimental d'adsorption.....	56
II.4.4.2. Etude des paramètres physico-chimique.....	56
II.4.4.2.1. Effet du pH.....	56
II.4.4.2.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en Colorant.....	57
II.4.4.2.3. Effet de la masse d'adsorbants.....	57
II.4.4.2.4. Effet de la force ionique.....	57
II.4.4.2.5. Effet de la température.....	58
II.4.4.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	58
II.4.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	58

Chapitre III: L'effet de la température de l'eau de lavage sur les performances d'adsorption des déchets lignocellulosiques bruts

III.1. Caractérisation des matériaux.....	59
III.1.1. Caractérisation physique.....	59
III.1.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse.....	59
III.1.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)....	60
III.1.2. caractérisation chimique.....	62
III.1.2.1. Analyse élémentaire du matériau.....	62
III.1.2.2. pH au point de charge nulle.....	62
III.1.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....	63

III.1.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	64
III.1.3. La thermogravimétrie (ATG)	64
III.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet sur les matériaux bruts	67
III.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques	67
III.2.1.1. L'effet du pH	67
III.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant	69
III.2.1.3. Effet de la masse d'adsorbants	72
III.2.1.4. Effet de la force ionique	74
III.2.1.5. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption	75
III.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption	78
III.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption	80
III.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	86
III.3 Conclusion	89

Chapitre IV: Adsorption des colorants cationiques sur les déchets lignocellulosiques modifiés chimiquement

Partie A : Adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet sur le caroubier sauvage et le *Maclura pomifera* modifiés chimiquement

IV.1. Caractérisation des matériaux	91
IV.1.1. Caractérisation physique	91
IV.1.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse.....	91
IV.1.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)....	93
IV.1.2. caractérisation chimique	96
IV.1.2.1. Analyse élémentaire du matériau	96
IV.1.2.2. pH au point de charge nulle	97
IV.1.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	98
IV.1.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	99

IV.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet sur les biosorbants modifiés chimiquement	101
IV.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques	101
IV.2.1.1. L'effet du pH	101
IV.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant	102
IV.2.1.3. Effet de la masse d'adsorbants	106
IV.2.1.4. Effet de la force ionique	108
IV.2.1.5. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption	109
IV.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption	113
IV.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption	115
IV.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	122
IV.3 Conclusion	128

Partie B : Adsorption du BM sur le Cupressus Sempervirens traité par H₂SO₄

IV.1. Caractérisation physicochimique du matériau	129
IV.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	129
IV.1.2. pH au point de charge nulle	129
IV.1.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	130
IV.1.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	130
IV.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur le Cupressus sempervirens traité par H ₂ SO ₄	131
IV.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques	131
IV.2.1.1. L'effet du pH	131
IV.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant	132
IV.2.1.3. Effet de la force ionique	133
IV.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption	134
IV.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	134
IV.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	135
IV.3. Conclusion	137

Chapitre V : Transformation du caroubier sauvage en charbon actif	
V.1. Caractérisation du matériau	139
V.1.1. Caractérisation physique	139
V.1.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse	139
V.1.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)...	141
V.1.2. caractérisation chimique	141
V.1.2.1. Analyse élémentaire du matériau	141
V.1.2.2. pH au point de charge nulle	142
V.1.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	142
V.1.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	143
V.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif synthétisé.	146
V.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques	146
V.2.1.1. L'effet du pH.....	146
V.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant	147
V.2.1.3. Effet de la masse d'adsorbants.....	148
V.2.1.4. Effet de la force ionique	149
V.2.1.5. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption	150
V.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption	152
V.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption	153
V.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	155
V.2.5. Mécanisme d'adsorption	156
V.3. Conclusion	158
Références bibliographiques	160
Conclusion générale	187

*Publications,
communications
nationales et
internationales*

PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES

Ce travail de thèse a fait l'objet de deux articles et de plusieurs communications dans des congrès nationaux et internationaux.

Articles publiés

Batch Adsorption of Synthetic Dye by *Maclura Pomifera*, a New Eco-Friendly Waste Biomass: Experimental Studies and Modeling. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, (2019) in press. **Bounaas M.**, Bouguettoucha A., Chebli D., Reffas A., Gatica J.M., Amrane A.

High efficiency of methylene blue removal using a novel low cost acid treated forest wastes, *Cupressus sempervirens* cones: experimental results and modeling. *Particulate Science and Technology*, 37 (4) (2019) 500-509. **Bounaas M.**, Bouguettoucha A., Chebli D., Reffas A., Harizi I., Rouabah F., Amrane A.

Congrès internationaux

3rd African conference on Research in Chemistry Education (ACRICE 2017), Université Ferhat ABBAS, Sétif. «Application of a new natural material «Wild Carob» treated with NaOH for the adsorption of crystal violet».

Congrès international sur la valorisation et la préservation de la biomasse (CI-VAPB 2017), Université M'Hamed Bougara Boumerdès. « Test d'un nouveau boisorbant, le caroubier sauvage, dans l'élimination du bleu de méthylène ».

3rd international symposium on materials and sustainable development (2017), Université M'Hamed Bougara Boumerdès. « Application d'un nouveau matériau naturel « le Caroubier Sauvage » traité par NaOH pour l'adsorption du bleu de méthylène ».

The first International Workshop on Environmental Engineering « IWEE 2019 », Université Ferhat ABBAS, Sétif. «Biosorption du Crystal Violet à partir de solutions aqueuses par un déchet végétal ».

Congrès nationaux

Conférence nationale, Risques industriels et environnement (CRIE 2018), université 20 août 1955 (Skikda). « Adsorption de colorant de l'industrie textile sur le caroubier sauvage ».

Séminaire national sur la chimie des matériaux (2017), Université M'Hamed Bougara Boumerdès. « Adsorption de bleu de méthylène sur Maclura Pomifera traité par NaOH ».

1^{ère} école d'automne sur les matériaux émergents (EAME 2017), Université Ferhat ABBAS, Sétif 1. « Etude de l'élimination du cristal violet par adsorption sur maclura pomifera : effet de la température de l'eau de lavage ».

Journée du Doctorant

8^{ème} journée du doctorant (2018), Université Ferhat ABBAS, Sétif 1. « Elimination d'un colorant cationique par un charbon actif synthétisé à partir d'un déchet végétal ».

8^{ème} journée du doctorant (2018), Université Ferhat ABBAS, Sétif 1. « Etude de l'élimination d'un colorant cationique par adsorption sur le caroubier sauvage : effet de la température de l'eau de lavage ».

7^{ème} journée du doctorant (2017), Université Ferhat ABBAS, Sétif 1. « Adsorption du cristal violet sur Maclura Pomifera brut ».

7^{ème} journée du doctorant (2017), Université Ferhat ABBAS, Sétif 1. « Application d'un nouveau matériau naturel « maclura pomifera » traité par NaOH pour l'adsorption d'un colorant cationique ».

6^{ème} journée du doctorant (2016), Université Ferhat ABBAS, Sétif 1. « adsorption du bleu de méthylène sur maclura pomifera brut ».

6^{ème} journée du doctorant (2016), Université Ferhat ABBAS, Sétif 1. « Maclura pomifera, un nouveau biosorbant pour l'élimination des colorants cationique en appliquant la méthode d'adsorption : Effet de la température de l'eau de lavage ».

Nomenclature

NOMENCLATURE

A	Absorbance d'une solution (Loi de Lambert-Beer)
ATG	L'analyse thermogravimétrique
BET	Analyse textural de calcul de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller
BM	Bleu de méthylène
C₀	Concentrations de l'adsorbat à l'état initial (mg L ⁻¹)
C_e	Concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg L ⁻¹)
C_t	Concentrations de l'adsorbat à l'instant t (mg L ⁻¹)
CA	Charbon actif
CAZ	Charbon actif à base de Caroubier sauvage
CC	Caroubier lavé à l'eau chaude (100°C)
CF	Caroubier lavé à l'eau froide
CH	Caroubier modifié avec l'acide phosphorique
CN	Caroubier modifié avec l'hydroxyde de sodium
CSH	Cupressus sempervirens modifié avec l'acide sulfurique
CT	Caroubier lavé à l'eau tiède (60°C)
CV	Cristal violet
CZ	Caroubier modifié avec le chlorure de zinc
D_p	Diamètre moyen des pores (nm)
DFT	Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité
E₀	Energie caractéristique de l'adsorption (J mol ⁻¹)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HCl	Acide chlorhydrique
H₃PO₄	Acide phosphorique
H₂SO₄	Acide sulfurique
I₀	Intensité du faisceau incident (A)
I	Intensité du faisceau émergent (A)
K₁	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min ⁻¹)
K₂	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
K_C	Constante d'équilibre
K_F	Capacité d'adsorption de Freundlich (L g ⁻¹)
k_{int}	Constante de diffusion intra-particulaire (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})
K_L	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg ⁻¹)
K_R	Constante de Redlich-Peterson (L g ⁻¹)
K_s	Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption de Langmuir-Freundlich (L g ⁻¹)
m_s	Paramètre d'hétérogénéité de Langmuir-Freundlich
MEB/EDX	Microscopie électronique à balayage muni d'un détecteur d'analyse par rayons X à

NOMENCLATURE

	dispersion d'énergie
MPC	Maclura Pomifera lavé à l'eau chaude
MPF	Maclura Pomifera lavé à l'eau froide
MPH	Maclura Pomifera modifié avec l'acide phosphorique
MPN	Maclura Pomifera modifié avec l'hydroxyde de sodium
MPT	Maclura Pomifera lavé à l'eau tiède
MPZ	Maclura Pomifera avec le chlorure de zinc
NaOH	Hydroxyde de sodium
1/n	Constantes de Freundlich
pH_{pzc}	Point de charge nulle
PPO	Modèle pseudo premier ordre
PSO	Modèle pseudo seconde ordre
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g ⁻¹)
Q_m	Capacité maximum d'adsorption (mg g ⁻¹)
Q_t	Quantité adsorbée au temps t (mg g ⁻¹)
R	Constante de gaz réels (8.314 Joule mol ⁻¹ K ⁻¹)
R²	Coefficient de corrélation
R%	pourcentage de la quantité adsorbée
r	rapport adsorbant/adsorbat (g L ⁻¹)
S_{BET}	surface spécifique calculée à l'aide de l'équation BET (m ² g ⁻¹)
S_{ext}	surface externe (m ² g ⁻¹)
S_{mic}	surface microporeuse (m ² g ⁻¹)
T	Température (K)
t	temps de contact (min)
V	Volume de solution (L)
V_{tot}	volume poreux total (cc g ⁻¹)
V_{mic}	volume microporeux (cc g ⁻¹)
ZnCl₂	Chlorure de Zinc
α_R	constante de Redlich-Peterson (L mg ⁻¹)
β	constante de Redlich-Peterson
ΔG°	Variation de l'enthalpie libre standard (J mol ⁻¹)
ΔH°	Variation de l'enthalpie standard d'adsorption (J mol ⁻¹)
ΔS°	Variation de l'entropie standard d'adsorption (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
λ_{max}	Longueur d'onde maximale (nm)

*Liste des
figures*

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Les étapes de l'adsorption	21
Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer	24
Figure I.3: Représentation schématique de différentes catégories de pores	33
Figure I.4: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	34
Figure I.5: Représentation schématique du procédé de fabrication classique des charbons actifs à partir de biomasses lignocellulosiques	41

Chapitre II

Figure II.1: Le caroubier sauvage	44
Figure II.2: Le maclura pomifera	44
Figure II.3: Le Cupressus sempervirens	45
Figure II.4: Montage utilisé pour la carbonisation	47
Figure II.5: Représentation schématique du montage utilisé pour la carbonisation	47
Figure II.6: La loi de Lambert-Beer	55

Chapitre III

Figure III.1: Isothermes à l'azote à 77 K des biosorbants bruts	59
Figure III.2: Image MEB du MPF	61
Figure III.3: Image MEB du MPC	61
Figure III.4: Image MEB du CF	61
Figure III.5: Image MEB du CC	62
Figure III.6: Points isoélectriques des adsorbants bruts	63
Figure III.7: Spectre FTIR des MPF, MPT et MPC	65
Figure III.8: Spectre FTIR des CF, CT et CC	65
Figure III.9: Pertes de masse (%) en fonction de la température (°C) obtenue par ATG sous atmosphère d'Hélium pour les biosorbants bruts	67
Figure III.10: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur le Maclura pomifera brut et le Caroubier sauvage brut	68
Figure III.11: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du CV sur le Maclura pomifera brut et le Caroubier sauvage brut	68
Figure III.12: Cinétique d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts	70
Figure III.13: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV	70
Figure III.14: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV	71
Figure III.15: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV	71
Figure III.16: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV	71
Figure III.17: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV	72
Figure III.18: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV	72
Figure III.19: Effet de la masse du MPF sur l'adsorption du BM et du CV	73
Figure III.20: Effet de la masse des MPC et CC sur l'adsorption du BM	73

Figure III.21: Effet de la masse du CF sur l'adsorption du BM et du CV	74
Figure III.22: Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM et du CV par les matériaux bruts	74
Figure III.23: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts	76
Figure III.24: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPF	77
Figure III.25: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPT	77
Figure III.26: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPC	77
Figure III.27: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CF	78
Figure III.28: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CT	78
Figure III.29: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CC	78
Figure III.30: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur MPF, MPT et MPC	80
Figure III.31: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur CF, CT et CC	80
Figure III.32: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPF	81
Figure III.33: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPT	82
Figure III.34: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPC	82
Figure III.35: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CF	82
Figure III.36: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CT	83
Figure III.37: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CC	83
Figure III.38: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPF	85
Figure III.39: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CF	85
Figure III.40: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MP.....	87
Figure III.41: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CF.....	87

Chapitre IV

Figure IV.1: Isothermes à l'azote à 77 K des biosorbants modifiés chimiquement ..	93
Figure IV.2: Image MEB du MPN	94
Figure IV.3: Image MEB du MPZ	94
Figure IV.4: Image MEB du MPH	95
Figure IV.5: Image MEB du CN	95
Figure IV.6: Image MEB du CZ	95
Figure IV.7: Image MEB du CH	95
Figure IV.8: points isoélectriques des adsorbants bruts et modifiés	97
Figure IV.9 : Spectre FTIR des matériaux bruts et modifiés chimiquement	99
Figure IV.10: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur les matériaux modifiés chimiquement	101
Figure IV.11: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du CV sur les matériaux modifiés chimiquement	101
Figure IV.12: Cinétique d'adsorption du BM et du CV sur maclura pomifera brut et modifié	103

Figure IV.13: Cinétique d'adsorption du BM et du CV sur le caroubier sauvage brut et modifié	104
Figure IV.14: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPN	104
Figure IV.15: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPZ	104
Figure IV.16: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPH	105
Figure IV.17: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CN	105
Figure IV.18: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CZ	105
Figure IV.19: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CH	106
Figure IV.20: Effet de la masse du MPN sur l'adsorption du BM et du CV	106
Figure IV.21: Effet de la masse du MPZ sur l'adsorption du BM et du CV	107
Figure IV.22: Effet de la masse du MPH sur l'adsorption du BM et du CV	107
Figure IV.23: Effet de la masse du CN sur l'adsorption du BM et du CV	107
Figure IV.24: Effet de la masse du CZ sur l'adsorption du BM et du CV	108
Figure IV.25: Effet de la masse du CH sur l'adsorption du BM et du CV	108
Figure IV.26: Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM et du CV par les matériaux modifiés chimiquement	108
Figure IV.27: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts et modifiés chimiquement	111
Figure IV.28: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPN	111
Figure IV.29: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPZ	112
Figure IV.30: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPH	112
Figure IV.31: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CN	112
Figure IV.32: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CZ	113
Figure IV.33: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CH	113
Figure IV.34: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur MPN, MPZ et MPH	115
Figure IV.35: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur CN, CZ et CH	115
Figure IV.36: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPN	116
Figure IV.37: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPZ	116
Figure IV.38: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPH	116
Figure IV.39: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CN	117
Figure IV.40: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CZ	117
Figure IV.41: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CH	117
Figure IV.42: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPN	118
Figure IV.43: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPZ	118

Figure IV.44: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPH	118
Figure IV.45: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CN	119
Figure IV.46: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CZ	119
Figure IV.47: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CH	119
Figure IV.48: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MPN	124
Figure IV.49: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MPZ	124
Figure IV.50: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MPH	124
Figure IV.51: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CN...125	125
Figure IV.52: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CZ...125	125
Figure IV.53: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CH...125	125
Figure IV.54: Image MEB du CSH	129
Figure IV.55 : points isoélectriques du CSH	130
Figure IV.56 : Spectre FTIR du CSH avant et après adsorption	131
Figure IV.57: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur CSH ...132	132
Figure IV.58: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM par CSH	133
Figure IV.59: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur CSH...133	133
Figure IV.60: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM sur CSH	136

Chapitre V

Figure V.1: Isothermes à l'azote à 77 K de charbon préparé CAZ	139
Figure V.2: Distribution de la taille des pores des CAZ et CF	139
Figure V.3: Image MEB du CAZ	141
Figure V.4: points isoélectriques de CF et CAZ	142
Figure V.5: Spectre FTIR des CF et CAZ	144
Figure V.6: Spectre FTIR des CF, CFA, CAZ et CAZA	144
Figure V.7: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur CF et CAZ	146
Figure V.8: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM par CAZ..148	148
Figure V.9: Cinétique d'adsorption du BM sur CAZ et CF	148
Figure V.10: Effet de la masse du CAZ sur l'adsorption du BM	149
Figure V.11: Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM par CAZ	150
Figure V.12: Isothermes d'adsorption du BM sur CAZ	151
Figure V.13: Isothermes d'adsorption du BM sur CF et CAZ	152
Figure V.14: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM sur CAZ	153
Figure V.15: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM sur CAZ	153
Figure V.16: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM sur CAZ	154
Figure V.17: modélisation non linéaire des isothermes du BM sur CAZ	155

*Liste des
tableaux*

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	9
Tableau I.2: Classification chimique des colorants	11
Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants.....	12
Tableau I.4: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....	20
Tableau I.5: Types de biomasse utilisés pour la préparation biosorbants	30
Tableau I.6: Les principales caractéristiques physiques de certains biosorbants	34
Tableau I.7: Composition élémentaire de quelques biosorbants	35

Chapitre II

Tableau II.1: Principales caractéristique physico-chimique du BM et CV	53
---	----

Chapitre III

Tableau III.1: Caractéristiques texturales des biosorbants bruts par l'adsorption à l'azote gazeux	60
Tableau III.2: Composition élémentaire des biosorbants bruts	62
Tableau III.3: Les points isoélectriques des adsorbants bruts	63
Tableau III.4: Teneur des fonctions de surface des échantillons bruts	63
Tableau III.5: Fonctions de surface des matériaux bruts identifiés par spectroscopie infrarouge	66
Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts	79
Tableau III.7: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts	84
Tableau III.8: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur MPF et CF	85
Tableau III.9: les résultats de la modélisation des isothermes du BM et du CV sur MPF et CF	88
Tableau III.10: Comparaison des capacités maximales d'adsorption du MB et du CV sur certaines biomasses brutes	89

Chapitre IV

Tableau IV.1: Caractéristiques texturales des biosorbants modifiés chimiquement par l'adsorption à l'azote gazeux	93
Tableau IV.2: Composition élémentaire des biosorbants bruts et modifiés	96
Tableau IV.3: les points isoélectriques des adsorbants bruts et modifiés	97
Tableau IV.4: Teneur des fonctions de surface des échantillons modifiés chimiquement	98
Tableau IV.5: Fonctions de surface des matériaux modifiés chimiquement identifiés par spectroscopie	100
Tableau IV.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du CV sur MP et CS modifiés chimiquement	114

Liste des tableaux

Tableau IV.7: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux modifiés chimiquement	120
Tableau IV.8: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur les matériaux modifiés chimiquement	121
Tableau IV.9: les résultats de la modélisation des isothermes du BM et du CV sur maclura pomifera modifié chimiquement	126
Tableau IV.10: les résultats de la modélisation des isothermes du BM et du CV sur le caroubier sauvage modifié chimiquement	127
Tableau IV.11: Teneur des fonctions de surface du CSH	130
Tableau IV.12: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur CSH ...	134
Tableau IV.13: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM sur CSH	135
Tableau IV.14: les résultats de la modélisation des isothermes du BM sur CSH ...	136
Tableau IV.15: Comparaison des capacités maximales d'adsorption du MB et du CV sur certaines biomasses traitées chimiquement	137

Chapitre IV

Tableau V.1: Caractéristiques texturales des CAZ et CF par l'adsorption à l'azote gazeux	140
Tableau V.2: Composition élémentaire du CAZ et du CF	142
Tableau V.3: Teneur des fonctions de surface du CF et CAZ	143
Tableau V.4: Fonctions de surface du matériau brut et carbonisé avant et après l'adsorption du BM	145
Tableau V.5: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur CAZ	152
Tableau V.6: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM sur CAZ	154
Tableau V.7: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM sur CAZ	155
Tableau V.8: Les résultats de la modélisation des isothermes du BM sur CAZ	156
Tableau V.9: Comparaison des capacités maximales d'adsorption du MB sur certains charbons actifs préparés à partir de résidus végétaux	157

Introduction

générale

Introduction générale

L'eau est une ressource tellement vitale qu'elle semble banale, mais sans elle, l'homme disparaîtrait !

L'eau est indispensable pour la survie de l'humanité et de toutes les espèces animales ou végétales sur terre et pour l'environnement d'une façon générale. En effet, tous les phénomènes vivants de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. Aucune substance liquide ne peut la remplacer.

L'augmentation de la population, l'urbanisation croissante, l'industrialisation, et l'intensification de l'agriculture conduit à un terrible accroissement de la consommation de l'eau. Ce développement s'est accompagné d'une inévitable augmentation des rejets agricoles, industriels, ménagers chargés de détergents et de lessives ainsi que l'infiltration de substances nocives qui ont déjà atteint les nappes phréatiques.

Les rejets de l'industrie textile en particulier, considérés comme l'une des plus importantes sources de pollution des eaux dans le monde entier (**Lairini et al., 2017**). En effet, les colorants et les adjuvants utilisés par cette industrie peuvent causer de sérieux problèmes car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et affectant les processus biologiques. Ils sont également reconnus très toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux. Ils peuvent provoquer des risques graves pour la santé, tels que : le cancer, des irritations de la peau, une diarrhée et une gastrite, un dysfonctionnement des reins, du foie, de la reproduction et du système nerveux central. Par ailleurs, les colorants possèdent généralement des structures aromatiques, ce qui les rend très récalcitrants à la biodégradation et plus persistants dans divers environnements (**Güzel et al., 2014; Khan et al., 2011**). Par conséquent, la réduction voire l'élimination de ces colorants s'avère nécessaire avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement.

Afin de réduire l'effet néfaste des effluents rejetés, plusieurs procédés de traitement sont habituellement utilisés, classés en trois groupes principaux : les procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, précipitation, coagulation, floculation, ...), les procédés chimiques (résine échangeuse d'ions,

oxydation par : oxygène, ozone,...) et les procédés biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Parmi ces procédés de dépollution, l'adsorption reste une technique relativement utilisée, très efficace et très facile à mettre en œuvre (**Aydin et al., 2009**). Le charbon actif commercial est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa forte capacité d'adsorption mais il est coûteux et nécessite une régénération (**Saygili et al., 2015; Liu et al., 2007**). Récemment beaucoup de recherches ont été faites pour tester l'adsorption sur des matériaux naturels alternatifs dites matériaux de remplacement. Ces matériaux naturels sont avantageux en raison de leur biodégradabilité, de leur faible valeur commerciale, de leur nature non toxique et de leur origine renouvelable (**Gündüz et Bayrak, 2017**).

La présente étude a été réalisée au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC). Elle a pour objectif la recherche de nouveaux matériaux naturels, abondants, pratiquement sans coût, non polluants et efficaces pour la dépollution des effluents par adsorption, elle s'inscrit aussi dans une démarche de développement des méthodes chimiques et thermiques visant à améliorer leur capacité de rétention, suite aux travaux déjà effectués au LGPC (**Agueniou et al, 2017; Bouguettoucha et al, 2016; Bouguettoucha et al, 2015; Chebli et al, 2015**). Ce travail a également pour objectif de mettre en évidence l'effet de la température de l'eau, utilisée lors du lavage des biomasses organiques brutes, sur leurs performances d'adsorption. Où, à notre connaissance, aucune étude antérieure n'avait examiné l'effet de ce paramètre.

Les nouveaux matériaux étudiés dans ce travail sont : le caroubier sauvage, le maclura pomifera et le Cupressus sempervirens. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption du cristal violet ou du bleu de méthylène à l'état brut ou après avoir subi des traitements consistant en des activations thermiques ou chimiques.

Le manuscrit présentant cette étude est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en illustrant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique relative à la pollution due aux colorants textiles, aux procédés de dépollution, à l'adsorption sur des supports biologiques et aux méthodes de fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques.

Le deuxième chapitre décrit les biosorbants utilisés, leurs origines, la méthodologie expérimentale suivie pour leur préparation et l'exposition des différents

traitements chimiques et thermiques appliqués, ainsi que les techniques de caractérisations physiques et chimiques permettant d'identifier la texture et la surface chimique des échantillons. Ce chapitre présente également le protocole expérimental d'adsorption des colorants utilisés et les méthodes d'analyse des échantillons contaminés.

Le troisième, le quatrième et le cinquième chapitre sont consacrés à la présentation et l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus. Ils sont structurés comme suit:

Chapitre III: il vise à étudier l'effet de la température de l'eau, utilisée lors du lavage des déchets lignocellulosiques bruts, sur leur capacité d'adsorption des colorants cationiques (le bleu de méthylène et le cristal violet) en solutions aqueuses.

Chapitre IV : il vise à étudier l'effet de la modification chimique des déchets lignocellulosiques sur leurs performances d'adsorption. Ce chapitre est organisé en deux parties:

- **Partie A** concerne l'étude comparative de l'influence d'une modification chimique par NaOH, H₃PO₄ et ZnCl₂ du *Maclura pomifera* et du caroubier sauvage sur leur capacité à éliminer le bleu de méthylène et le cristal violet.

- **Partie B** est consacrée à l'étude de performance d'adsorption du *cupressus sempervirens* modifié chimiquement par H₂SO₄ pour la récupération du bleu de méthylène.

Chapitre V : il a pour objectif de comparer les propriétés d'adsorption du charbon préparé à celle du précurseur brut afin de mettre en évidence l'effet de la carbonisation sur l'efficacité d'un biosorbant.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

Chapitre I

Etude

bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie A : La pollution due aux colorants textiles

L'eau est une ressource naturelle, Précieuse, parfois rare, indispensable à l'existence, au développement et la vie de l'homme. De sa conception à la réalisation de ses activités comme l'industrie ou l'agriculture. L'eau est renouvelable, mais c'est toujours la même eau qui court à la surface de la planète. Il est donc essentiel de préserver à la fois au niveau de sa quantité (sécheresses, inondations) et au niveau de sa qualité (pollution). C'est pourquoi il faut protéger et l'utiliser de façon responsable.

I.1. La pollution de l'eau

La pollution aquatique est une modification défavorable de sa qualité et de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique ou microbiologique), elle est le plus souvent anthropique, c'est à dire due directement ou indirectement à l'activité humaine. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Ces altérations peuvent perturber l'écosystème aquatique et changer profondément les communautés animales et végétales. Elles peuvent aussi rendre l'eau impropre à une quelconque utilisation (Khalfaoui, 2012 ; Sancey, 2011).

I.1.1. Classification

Les principaux modes de classification de la pollution de l'eau reposent soit sur le type de polluant ou bien sur l'origine de la pollution.

I.1.1.1. Type de polluant

➤ *Pollution physique*

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau; qui modifie sa structure physique et lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées, les matières flottables et les matières non séparables. La pollution physique désigne également autres types de pollution, telle que la pollution thermique: les rejets d'eau de réfrigération, le plus souvent non souillés, mais chargés de calorie qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux est peut être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire).

➤ *Pollution chimique*

Elle est due à la libération de substances chimiques, dont certaines sont non dégradables, dans les cours d'eaux tel que: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac, les

pesticides, les détergents et les colorants. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses.

➤ ***Pollution biologique***

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (toxines algales, bactéries, virus, parasites, champignons, les germes pathogènes, efflorescences planctoniques, etc.)

1.1.1.2. Origine de pollution

➤ ***Pollution naturelle***

On entend par pollution naturelle toute pollution modifiant de manière indésirable les différentes propriétés de l'eau, ceci de façon naturelle et non pas humaine. Par exemple, Le ruissellement dans les zones végétales emmène toutes sortes de matières organiques dans les cours d'eau et dans les lacs.

➤ ***Pollution domestique***

Elle est la conséquence d'une utilisation quotidienne de l'eau dans la maison (salle de bains, cuisine, tâches ménagères, entretien d'un jardin, toilette, etc....), il en résulte des ordures ménagères et de l'eau usée qui polluent l'océan.

➤ ***Pollution urbaine***

Ce sont les eaux usées des habitations, des commerces et des hôpitaux entraînent la pollution urbaine de l'eau, Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des rejets industriels rejetés par de petites entreprises, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques semblables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun (**Gérard, 1999**).

➤ ***Pollution agricole***

Cette pollution englobe à la fois celles qui ont trait aux cultures, à l'élevage, à l'aquaculture et à l'aviculture. Ils sont responsables du rejet de nombreux contaminants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces polluants comprennent des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles tel que les pesticides, des composés phosphorés ou azotés que l'on trouve en forte concentration dans les engrais commerciaux, mais aussi dans les purins d'élevage notamment des nitrates et des nitrites (**Atteia, 2005**).

➤ ***Pollution industrielle***

La pollution industrielle désigne la part de la pollution de l'environnement directement induite par l'industrie lorsqu'elle introduit des altéragènes biologiques, physiques ou chimiques affectant le fonctionnement de l'écosystème. Les eaux résiduaires de diverses

industries, qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour évacuer directement les déchets et pour faire refroidir leurs machines, transportent une importante quantité de matières organiques et de matières minérales, parfois toxiques, en solution, en suspension, sous forme d'émulsions ou dispersées. Le traitement de ces rejets présente nombreuses difficultés. La première provient de l'extrême diversité des polluants présents dans ces effluents (hydrocarbures, huiles, graisses, solvants, polymères, sels etc.) et de leur composition distincte selon les industries polluantes. De plus, la toxicité plus fréquente de ces effluents par rapport aux rejets domestique ou urbains peut impliquer de ce fait des traitements spécifiques. Une dernière difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine nécessitant une technique suffisamment flexible (Sancey, 2011). A cet égard, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

I.1.2. Cas des effluents aqueux de l'industrie textile

L'industrie textile est une industrie qui transforme en fil puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle, des matières fibreuses d'origine animale (la soie ou la laine), d'origine végétale (le chanvre, le coton, le lin), ou même synthétiques (polyester, rayonne) issues de la chimie. L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité: activité mécanique et activité d'ennoblissement (Brossard, 1997).

- *L'activité mécanique* regroupe les opérations de filature et de tissage :
 - *La filature* représente l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fils (lavage, cardage, peignage, puis fabrication);
 - *Le tissage* consiste à entrecroiser les fils perpendiculairement les uns aux autres pour en former des tissus.
- *La finition textile* rassemble les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts :
 - **Le blanchiment** est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles, de les rendre hydrophiles et de les dépouiller de toutes matières étrangères;
 - **La teinture** est une opération consistant à fixer, par pénétration, un colorant sur un support à structure fibreuse (un fil ou un tissu) d'une manière durable;
 - **L'impression** est un processus consistant à reproduire un décor blanc ou coloré à la surface des tissus selon des dessins ou des motifs;

- **Les apprêts** sont les divers traitements mécaniques ou chimiques qui servent à modifier ou à améliorer l'aspect final des tissus ou des tricotés après la teinture ou l'impression, afin de leur donner l'apparence, le toucher et les propriétés que requièrent la mode, la fonction et l'usage.

1.1.2.1. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile

Aux divers stades de la fabrication, l'industrie textile demande des quantités importantes d'eau qui sont l'objet des traitements suivants:

- Nettoyage des matières premières de leurs impuretés;
- Rinçage des textiles des différentes substances utilisées lors de la filature ou du tissage;
- L'application des colorants et des agents d'apprêt et d'impression;
- Génération de la vapeur pour sécher les textiles.

1.1.2.2. Caractéristiques des effluents industriels textiles

La quantité et la charge chimique significative des effluents engendrés par l'industrie textile constituent sa première préoccupation. L'effluent final, où se mélangent les différents flux issus de différents procédés, présente des caractéristiques résultant d'une combinaison complexe de plusieurs facteurs, tel que: le type de fibres à traiter (naturelles ou artificielles), les procédés de teinture (en bourre, en fil, en pièces, ...), les produits chimiques utilisés (colorants en particulier) mais également les changements saisonniers, les changements de la mode et les plannings de fabrication. Donc, Il est tout à fait difficile de standardiser et comparer ces émissions très polluantes. Les différents types de contaminants des effluents de l'industrie textiles sont:

➤ ***Matières décantables***

Ils désignent la fraction des solides en suspension susceptibles d'être séparées par décantation tel que: sables, soufre colloïdal, latex, fibres, adjuvants de filtration.... (**Bouafia, 2010**).

➤ ***Métaux lourds***

Les éléments-traces métalliques, ou ETM sont généralement définis comme des éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 gcm⁻³ ou parfois 4 g cm⁻³. Tous les ETM sont toxiques ou toxiques au-delà d'un certain seuil et certains sont radioactifs. Plusieurs procédés de teinture et d'apprêt peuvent entraîner la présence de cuivre, de chrome et de cobalt dans les eaux résiduaires.

➤ **Hydrocarbures**

Les hydrocarbures sont amenés pendant l'opération de lubrification qui confère aux fils des propriétés de lissage. D'autres particules proviennent des résidus des apprêts et d'impression

➤ **Composés organo-halogénés**

Les composés organohalogénés sont un autre polluant sérieux, ils sont considérés toxiques et très dangereux. Les sources principales de ces composés sont les chlorures blanchissants, les produits auxiliaires de teinture et de certains colorants, les apprêts antifeutnants de la laine, les réactifs chlorés et les savons contenant des solvants dérivés des hydrocarbures chlorés.

➤ **Agents de surface**

Les matières des agents de surface, les composés tensioactifs, constituent une charge polluante non moins négligeable. Leur utilisation commence lors de la production de fibres et se poursuit jusqu'à la finition. Il s'agit des agents de lavage, des additifs augmentant le lissage et la douceur des fibres, des émulsionnants et des mouillants, des correcteurs dans les procédés de teinture. La charge polluante des eaux attribuable aux composés tensioactifs n'est pas seulement due à sa charge organique, elle provient également de son effet tensioactif, qui tend à diminuer le pouvoir d'autoépuration des cours d'eau et met en danger la vie des micro-organismes et des poissons.

➤ **Colorants**

Les industries textiles, en particulier les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques nocifs pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et entraînent une pollution des eaux de surface et souterraines. Une forte coloration des eaux participe aussi au phénomène d'eutrophisation.

I.2. Généralités sur les colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été utilisés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture de la peau, du papier et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les matières colorantes appliquées n'étaient qu'une quinzaine et étaient naturelle extraites soit des végétaux comme l'alizarine, d'animaux comme la pourpre qui est extrait du mollusque (le murex) ou d'origine minérale (ocres). En 1856 William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu le premier colorant synthétique qu'il appela "mauve", c'est

l'aniline. Peu après, plusieurs chimistes ont découvert de nouvelles substances synthétiques et commencé la fabrication de très nombreuses familles de colorants (Welham, 2000). A la fin du 19^{ème} siècle, plus de 90 colorants ont été employés dans l'industrie alimentaire (McCann et al., 2007). Aujourd'hui, La plupart des colorants naturels sont encore utilisés mais ont été largement remplacés par les colorants synthétiques où la production mondiale des colorants est d'environ 7.10⁵ tonnes/ans (Lee et al., 2006).

I.2.1. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques insaturés, naturels ou synthétiques, qui possèdent deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre: la capacité à transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 400 à 800 nm), en lumière colorée (la couleur) et l'aptitude à être fixé durablement sur un support tel qu'une fibre. Cette dernière propriété est à l'origine résulte de l'interaction, qui peut être de nature physique ou chimique, entre la molécule du colorant et le substrat à teindre. Ces deux propriétés sont immanentes à leurs structures chimiques. Celles-ci se résument à des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et à des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes (Boucherit, 2016).

- Les groupements **chromophores** (littéralement : porteurs de couleur) sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition qui donnent lieu à une absorption dans le visible. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

- Les groupements **auxochromes** (littéralement : augmentent la couleur) sont des groupes d'atomes ionisables capables d'augmenter la conjugaison des chromophores et de modifier leur fréquence d'absorption. Ils permettent la fixation des colorants sur substrat ciblé.

Le **Tableau I.1** présente les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Bentahar, 2016).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.2. Classification des colorants

Les colorants possèdent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières. Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats : textile, papier, cuir, matières plastiques, etc. (Classification tinctoriale).

I.2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon la structure chimique est basé sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Nous distinguons 17 classes dont les plus répondues sont présentées dans le **Tableau I.2**. Cette classification présente un intérêt pour le fabricant des matières colorantes (**Boucherit, 2016**).

I.2.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale s'appuie sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Ainsi, elle s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres textiles et à la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type hydrogène, ionique, covalente ou de Van der Waals. 15 classes des colorants sont enregistrées selon le mode d'application (**Boucherit, 2016**), les plus importantes sont présentées dans le **Tableau I.3**.

I.2.3. Application des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes, il suffit d'examiner leurs nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-uns essentielles :

- Dans l'industrie textile (Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, teinture du cuir et des fourrures.....);
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment (couleurs pour les précolorations et enduits, peintures.....);
- Dans l'imprimerie (encre, papier, parchemin);
- Dans l'industrie pharmaceutique;
- Dans l'industrie des cosmétiques;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants

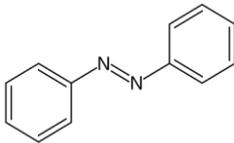
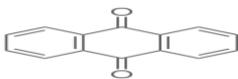
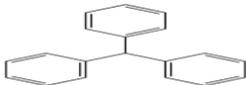
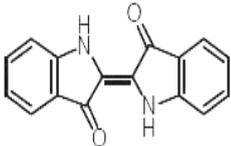
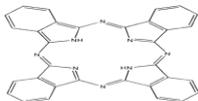
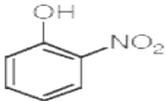
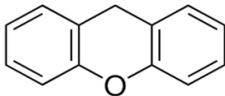
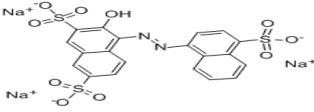
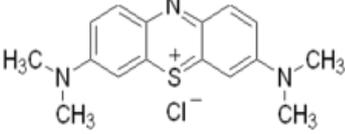
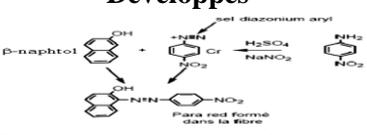
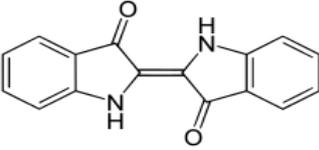
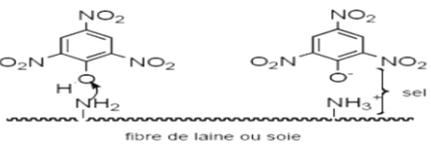
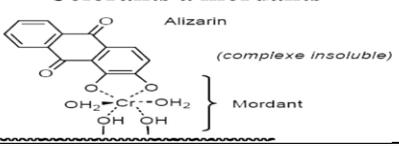
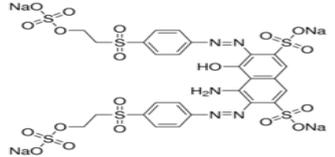
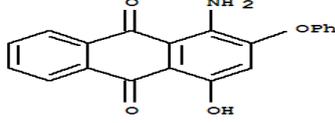
Colorants et structure	Caractéristiques et propriétés générales
<p>azoïques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel (chromophore) azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Ce groupement peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, ... etc.; - Tous les colorants azoïques sont synthétiques, il constituent 50 % de la production mondiale des colorants (CEAEQ, 2003; Guillard et al., 2003); - la plus répandue sur le plan de l'application, surtout dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène (Shu et Chang, 2005); - Se répartissent en plusieurs catégories : acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau (Gao et al, 2013); - Toxiques, cancérigènes, stables et très résistants à la biodégradation et récalcitrants aux traitements habituellement mis en œuvre (Djelloul, 2014 ; Brevet APG-RCC, 1999).
<p>Anthraquinoniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Ils existent à l'état naturel dans certaines plantes (la rhubarbe, le séné, la bourdaine, l'aloès) ; - Formule générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (Djelloul, 2014); - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
<p>Triphénylméthanes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthaniques (trois cycles phényle liés à un carbone central); - Couvrir la totalité de la gamme de nuances. - Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. - Très utilisés dans les industries papetières et textiles et dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (Barka, 2008).
<p>Indigoïdes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo ; - Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent des effets hypsochromes significatifs avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Djelloul, 2014) ; - Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo, le colorant exclusif des " denim jeans " dont les tons bleus intenses, s'atténuent progressivement d'une manière très appréciée (Errais, 2011); - Utiliser en textile, la confiserie, comme additifs en produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales (Bendjelloul, 2017) ; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - Faible solidité à la lumière.
<p>Phtalocyanines</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Barka, 2008); - Employés principalement dans la fabrication des encres, dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.
<p>nitrés et nitrosés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> -Présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyl ou groupes aminés) (Barka, 2008) ; - Structure simple, très limité en nombre et relativement ancien et pas cher; - la base des colorants anioniques dispersés ou des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun ; - moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.
<p>Xanthènes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène (composés organiques tricycliques); - Caractérisés par une intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines (Weber et Vanvliet, 1980); - Utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et impression (Weber et Vanvliet, 1980).

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<p>Acides ou anioniques</p>  <p>Exemple de colorant acide (C.I. Acid red 27)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates; - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide (Salleh et al., 2011); - Affinité élevée aux fibres textiles (résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles) (Kousha et al, 2012).
<p>Basiques ou cationiques</p>  <p>Exemple de colorant basique (Bleu de méthylène)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau; - Forment des liaisons solides entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres; - Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, le cuir, le papier et sur certains types de polyamides, de polyesters modifiés et les fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Shore, 1990).
<p>Développés</p>  <p>Exemple de colorant Azoïque insoluble.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Ce type de colorants est insoluble; - Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage (Errais, 2011); - Obtention des teintures très solides sur les fibres cellulosiques.
<p>Colorants de cuve</p>  <p>Exemple de colorant de cuve (Indigo)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau; - ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre après réduction en milieu alcalin ; - La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale ; - Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation; - Ils permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.
<p>Directs</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - solubles dans l'eau ; - Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres; - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (Djelloul, 2014); - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
<p>Colorants à mordants</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec des sels métalliques, qui ont été fixés après un traitement préalable sur la fibre, pour donner différents complexes colorés avec le textile. - Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable.
<p>Réactifs</p>  <p>Exemple de colorant réactif (Noir Réactif 5)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Constitués d'un chromophore, issu essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines, attaché à un groupe réactif capable de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres; - Il existe plusieurs types de groupes réactifs; les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone; - Solubles dans l'eau ; - capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides.
<p>Dispersés</p>  <p>Exemple de colorant dispersé (disperse red 60)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture; - La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals; - Application dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques.

I.2.4. Toxicité des colorants

La quantité de colorants produits dans le monde est estimée être supérieure à 10 000 tonnes par an. 1 à 2 % de cette quantité sont perdus à l'étape de la production et donc rejetés dans la nature (Smahi, 2017). Les industries textiles représentent un secteur économique conséquent, elles sont en revanche sévèrement critiquées d'un point de vue environnemental. Ces industries consomment 60% de la production totale des matières colorantes (Smahi, 2017) et elles déversent des bains chargés par des masses résiduelles dans les milieux aquatiques. Ces composés sont connus par: leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes, non biodégradabilité et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister la destruction par certains méthodes de traitement physico-chimiques, ils provoquent des dangers à court terme et d'autre à long terme.

I.2.4.1. Dangers à court terme

➤ *Eutrophisation*

La dégradation des colorants sous l'action des microorganismes libère des quantités importantes des nitrates et des phosphates, parfois toxiques, dans le milieu naturel. Cette dégradation fournit un apport excessif de substances nutritives. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'épuisement de l'oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les couches les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles (Walsh et al., 1980).

➤ *Sous-oxygénation*

Lorsque de grandes quantités de matière organique sont amenées au milieu aqueux via des décharges ponctuelles, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Ils ont évalué que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes est suffisante pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Djelloul, 2014).

➤ *Couleur, turbidité, odeur*

L'accumulation des effluents textiles dans les cours d'eau conduit à l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales.

I.2.4.2. Dangers à long terme

➤ *La persistance*

Les colorants organiques synthétiques sont des composés qui ne peuvent pas être purifiés par dégradations biologiques naturelles en raison de leur poids moléculaire élevé et de

leurs structures complexes (**Djelloul, 2014**). En conséquence, ils peuvent persister longtemps dans le milieu, provoquant ainsi des perturbations majeures dans les divers mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des plantes aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

➤ **Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour éviter la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'il est absorbé, cette substance se concentre dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que la coquille de la moule, la corne, l'écorce ou le bois de l'arbre, etc.). Les colorants sont des substances non ou peu dégradables donc ils sont persistants dans les organismes vivants, leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer ou de les stocker. Les espèces situées à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, sont exposées à des teneurs en matières toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (**Djelloul, 2014**).

➤ **Les maladies**

Bien que la plupart des colorants ne soient pas directement toxiques, une partie importante de leurs métabolites est, leurs effets tératogènes, mutagènes ou cancérigènes apparaissent après l'oxydation de la molécule initiale en sous-produits : amine cancérigène pour les azoïques (**Gottlieb et al., 2003**), leuco-dérivé pour les triphénylméthanés (**Ashrafi et al., 2013**).

L'utilisation de colorants à base d'arsenic provoque des troubles digestifs : nausées, diarrhée, digestion pénible (**Desoille et al., 1987**).

Certains colorants provoquent des irritations de la peau et des dermites. Ils développent également quelques réactions adverses chez certains individus tels que le prurit, l'urticaire et l'œdème. Des effets analogues avec la production d'eczéma et d'ulcères ont été constatés chez les ouvriers des usines de fabrication de colorants de la série du triphénylméthane (**Abouzaid, 2001**).

Les colorants synthétiques à base d'amines provoquent des réactions allergiques, asthme, rhinite quelquefois et surtout des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus particulièrement des tumeurs bénignes et malignes de la vessie (**Desoille et al., 1987**). Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru car ils sont presque tous liposolubles (**Bentahar, 2016**). Il a été constaté que l'augmentation du nombre

de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile était liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (**Bendjelloul, 2017**).

I.3. Procédés de traitement des colorants textiles

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ces rejets, comme déjà mentionné, sont dangereux, toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Dans les paragraphes suivants, seuls les processus les plus communs seront brièvement abordés, en prenant soin de rappeler à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

I.3.1. Procédés biologiques

Ils désignent la décomposition des polluants organiques dans l'eau par des microorganismes. Ces procédés biologiques se divisent en deux catégories : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitements en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène. C'est une technique économique, stable et extrêmement efficace pour le traitement des rejets industriels sans utilisation de réactifs chimiques. Cependant, cette technique connaît des limites :

- Si la biodégradation des polluants par voie biologique peut être complète, elle nécessite souvent des volumes de rétention importants (**Adosinda et al., 2003**).
- Cette méthode n'est pas toujours adéquate pour les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration en matière organique se produisent en raison de la lenteur d'adaptation des micro-organismes aux modifications de la toxicité (**Beccari et al., 1999**).
- Le processus engendre de grandes quantités de boues souvent très difficiles à traiter ou à stocker et peuvent garder une toxicité résiduelle (**Loehr, 1977**).
- Certains colorants tels que les colorants azoïques, acides et réactifs se sont avérés persistants à ce mode de traitement. La décoloration remarquée dans ces cas est revenue à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation (**Lin et al., 2002**).

I.3.2. Procédés chimiques

I.3.2.1. Les procédés d'oxydation classique

En raison de leur mise en œuvre relativement facile, l'oxydation chimique est couramment appliquée pour l'épuration d'effluents contenant des polluants, y compris des colorants, non biodégradables, toxiques et à de fortes concentrations que les autres méthodes ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables ou non toxiques. Les

procédés d'oxydation classiques utilisent des oxydants puissants et divers tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces procédés visent à modifier la forme chimique des polluants, soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les convertir en nouveaux produits solubles et moins toxiques (**Bouaziz, 2014; Khalfaoui, 2012**). Cette méthode présente certains inconvénients qui freinent leur utilisation dans l'industrie, tels qu'un coût élevé, mais aussi, avec l'un de ces oxydants, l'oxydation chimique n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants et les colorants dispersés (**Boucherit, 2016**). Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

1.3.2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Ces procédés combinent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques (**Ozcan et al., 2008**). Elles sont basées sur la dégradation des molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Les POA rassemblent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation grâce à des processus photocatalytiques pouvant générer des radicaux hydroxyles (OH) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. Outre les systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus Photo-Fenton, qui s'est révélés très efficaces pour l'oxydation de composés organiques, la photocatalyse hétérogène est également apparue depuis quelques années (**Imon et al., 2008**). Les POA sont coûteux à cause de la formation de radicaux libres OH à partir de rayonnement ultraviolet. Ils sont efficaces sur certains colorants cationiques, anioniques, réactifs ou directs, mais ont peu d'effet sur les colorants de cuve. En général, les traitements chimiques produisent des boues concentrées avec un stockage problématique ce qui peut engendrer une contamination chimique secondaire (**Smahi, 2017**).

1.3.3. Procédés physico- chimiques

1.3.3.1. Coagulation – flocculation

Il s'agit de tous les processus physicochimiques par lesquels des ions, des molécules, des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont rassemblés et transformés par des coagulants/floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (flocs). Les flocs formés sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Des coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que les sels d'alun et de fer, ou de produits cationiques organiques synthétiques, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine sont utilisés pour isoler les

colorants. Ils donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des rejets textiles contenant des colorants dispersés, soufrés ou des colorants de cuve, mais sont totalement inefficaces pour les colorants fortement solubles dans l'eau tel que les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (**Smahi, 2017; Enriquez et Pichat, 2001**). De plus, cette technique est fortement influencée par les prix des coagulants et contribue à augmenter les masses de boues (**Khalfaoui, 2012**).

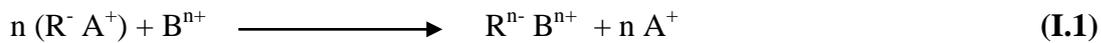
1.3.3.2. Filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression (ou de potentiel électrique). Elle permet la séparation des substances contenues dans l'eau, le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules. L'effluent traverse une membrane semi-perméable qui maintient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un retentât, fortement concentré en colorant, qu'il est nécessaire de gérer. La filtration sur membrane contrôlée par pression hydraulique regroupe la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination partielle de la couleur et des petites molécules organiques (**Deegan et al., 2011**). La nanofiltration est principalement utilisée au traitement des colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, alors que la microfiltration maintient les matériaux colloïdaux tels que les colorants de cuve ou les colorants dispersés (**Van Der Bruggen et al., 2003**). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension et ne se montre vraiment efficace qu'en combinaison avec d'autres traitements (**Bouafia, 2010**). Ces méthodes, malgré leur efficacité, présentent certains inconvénients, à savoir la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane, la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface extérieure de la membrane (**Robinson et al., 2001**) et le coût élevé des membranes à renouveler périodiquement en raison de ces problèmes de colmatage (**Kyzas et al., 2013**).

1.3.3.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire des ions positifs ou négatifs d'une solution et rejette une quantité équivalente d'autres ions de la même charge. Donc, les métaux nobles ou précieux, comme l'or, l'argent ou le cuivre et les substances nocives, tel que le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs.

Habituellement, les résines sont employées en aval des procédés d'électrolyse ou de précipitation. La forme générale de l'équation (I.1) sur laquelle est reposé le phénomène d'échange d'ions s'écrit :



Où : R^- : radical ionique incorporé à la résine échangeuse d'ions, A^+ : ion fixé sur la résine neuve et B^{n+} : ions en solution.

Le procédé d'échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants (Robinson et al., 2001).

I.3.3.4. L'adsorption

L'adsorption est une technique de séparation simple, très efficace et la plus utilisée dans le traitement des eaux usées (Boucherit, 2016). La méthode est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques ou inorganiques de la phase liquide (ou gazeuse). Il s'agit donc d'un transfert de matière de la phase liquide (ou gaz) vers la phase solide à laquelle le contaminant a tendance à se lier grâce à des interactions préférentielles. Le charbon actif commercial est l'adsorbant le plus couramment utilisé dans les filières de traitement d'eaux en raison de sa grande capacité d'adsorption (Bounaas et al., 2019). En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente plusieurs avantages: elle permet d'éliminer une large gamme de polluants, y compris divers types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les pesticides, les phénols, les détergents, les ions métalliques etc. ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. Contrairement à la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations (Kurniawant et al., 2006). Toutefois, ces charbons actifs commerciaux présentent quelques inconvénients, ils sont coûteux et nécessite une régénération (Bounaas et al., 2019). Par conséquent, une large gamme de biomasse abondant a été étudiée en tant que biosorbant ou précurseur pour la fabrication des nouveaux charbons actifs peu onéreux, nous pouvons citer : l'écorce de grenade (Gündüz et Bayrak, 2017), le caroubier sauvage (Reffas et al., 2016), le chitosane (Dotto et Pinto, 2011a), la paille de riz (Ossmana et al., 2014), la fibre de jute (Senthilkumaar et al., 2005) etc.

Partie B : L'adsorption sur des supports biologiques : la biosorption

I.1. Généralité sur l'adsorption

I.1.1. Définition de l'adsorption

Le terme générique « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour distinguer entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse (Barka, 2008). L'adsorption est un phénomène d'interface par lequel des molécules présentes dans les effluents liquides ou gazeux, se fixent spontanément sur la surface d'un solide adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses. On appellera « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe, « adsorbant » le solide sur lequel l'adsorption a lieu et « sites actifs » les sites où se fixent les molécules d'adsorbat. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

I.1.2. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui relient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique.

I.1.2.1. Adsorption physique ou Physisorption

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques non spécifiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals, les liaisons d'hydrogène et les forces d'interactions électrostatiques de polarisation; entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules du soluté (Senesi et al., 1989). Ce type d'adsorption produit à des températures basses et se caractérise par:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre qui est généralement limitée par les phénomènes de diffusion (Benaïssa, 2012);
- Une énergie d'interaction faible, il n'y a pas de formation de liaison chimique ni des altérations des molécules adsorbées (Benaïssa, 2012);
- Une réversibilité relativement facile, une absence de spécificité et la désorption peut être totale (Benaïssa, 2012);
- L'adsorption se fait en une ou plusieurs couches : les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième (Calvet et al., 1980);

I.1.2.2. Adsorption chimique ou Chimisorption

Dans ce cas, l'adsorption implique la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes ou ioniques entre la molécule adsorbée et les sites actifs de l'adsorbant (**Bouaziz, 2014**). La chimisorption est favorisée par les températures élevées et se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre, Le processus s'arrête quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec l'adsorbat;
- Une désorption difficile;
- Une modification des molécules adsorbées et le non réversibilité;
- Des interactions spécifiques et fortes, environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique (**Barka, 2008**);
- L'accumulation se fait en une seule couche (monocouche), la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires (**Calvet et al., 1980**).

Le Tableau I.4. ci-dessous récapitule les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau I.4. Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	Faible (5 à 20 kcal/mol)	Plus élevée (20 à 200 kcal/mol)
Température de processus	Relativement basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

I.1.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un simple transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus se déroule principalement en quatre étapes (**Noll, 1992**):

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant;
- 2) Diffusion externe : correspond au transfert des solutés à travers la couche limite vers la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant;

- 3) Diffusion interne : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs. Elle dépend de gradient de concentration du soluté;
- 4) fixation des molécules sur les sites actifs.

Ces étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes de résistance en série au transfert de matière de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant. La Figure I.1 suivante montre un matériau adsorbant avec les différentes zones où les molécules qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide peuvent se trouver.

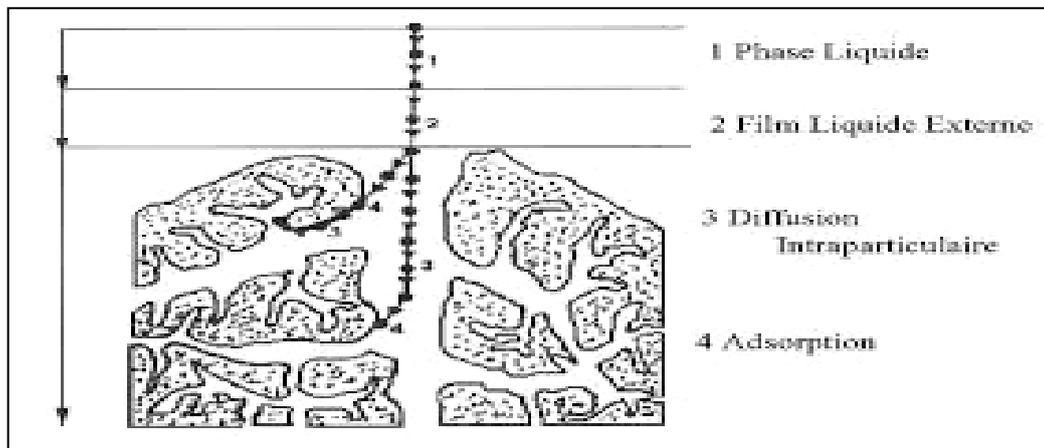


Figure I.1 : Les étapes de l'adsorption (Weber et Vanvliet, 1980).

I.1.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

Pour évaluer l'efficacité des adsorbants, il est nécessaire de déterminer leur capacité d'adsorption ainsi que les paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, alors que la cinétique permet d'estimer le temps de contact entre le sorbant et les polluants.

I.1.4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{x}{m} \quad (\text{I.2})$$

x : quantité d'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

m : masse de l'adsorbant.

Cette capacité est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, porosité, granulométrie, fonctions de surface...), de l'adsorbat (fonctions

chimiques présentes, solubilité, concentration dans la solution, taille, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (pH, température, agitation, force ionique, caractéristiques hydrodynamiques...) (Abouzaid, 2001).

1.1.4.2. La cinétique adsorption

1.1.4.2.1. Définition

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau. Sa connaissance présente un intérêt pratique significatif pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un processus industriel, ainsi que pour connaître les facteurs à optimiser pour la fabrication ou l'amélioration d'un adsorbant amenant à la cinétique la plus rapide possible (Koller, 2001; Whittaker et Grindstaff, 1974). Comme déjà mentionné auparavant, l'adsorption se produit principalement en quatre étapes, une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante. Étant donné que le transport du soluté au sein de la solution, en particulier lorsque le système est agité, est une étape rapide et que la vitesse de la réaction de surface est généralement élevée, certains auteurs (Cook et al., 2001; McKay, 1998) ont considéré que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire contrôlent la cinétique d'adsorption. Plus précisément, si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de la diffusion externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus commun, c'est l'étape de la diffusion interne qui limite la vitesse d'adsorption (Chiou et Li, 2002; Weber et Vanvliet, 1980).

1.1.4.2.2. Les modelés cinétiques d'adsorption

L'équation fondamentale de la cinétique d'adsorption est celle qui gouverne les phénomènes de transfert de masse en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée Q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . Il existe plusieurs modèles de cinétique d'adsorption. Les plus utilisés sont le modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren), le modèle du pseudo seconde ordre et celui de la diffusion intra-particulaire.

a. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par l'équation suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{I.3})$$

Où : k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}), Q_t et Q_e les capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre, respectivement (mg g^{-1}).

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{I.4})$$

b. Modèle du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo seconde ordre suggère l'existence d'une chimisorption. Il est représenté par la relation suivante (Ho et McKay, 1998; Ho et McKay, 1999):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.5})$$

Où :

k_2 La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), Q_t et Q_e les capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre, respectivement (mg g^{-1})

L'intégration de l'équation (I.5) donne:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (\text{I.6})$$

c. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Les multiples articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire se posent généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la concentration en adsorbat (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_{int}) (Weber et al., 1963).

Le modèle de diffusion intra-particulaire est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = k_{int} t^{0.5} + C \quad (\text{I.7})$$

Où : k_{int} la constante de la diffusion intraparticulaire en ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), elle est soustraite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. C est

l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

I.1.5. L'équilibre adsorption/désorption

I.1.5.1. Isothermes d'adsorption

I.1.5.1.1. Classification des isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'établit entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en solution. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu (l'existence des interactions entre les molécules adsorbées ou non, adsorption en monocouche ou multicouche.....), les propriétés de surface et sur les affinités adsorbant-adsorbat.

Les isothermes d'adsorption d'un composé peuvent présenter plusieurs formes ; elles sont divisées en six groupes selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale des ces isothermes est montrée sur **la Figure I.2 (Brunauer et al., 1940; Brunauer et al., 1938)**.

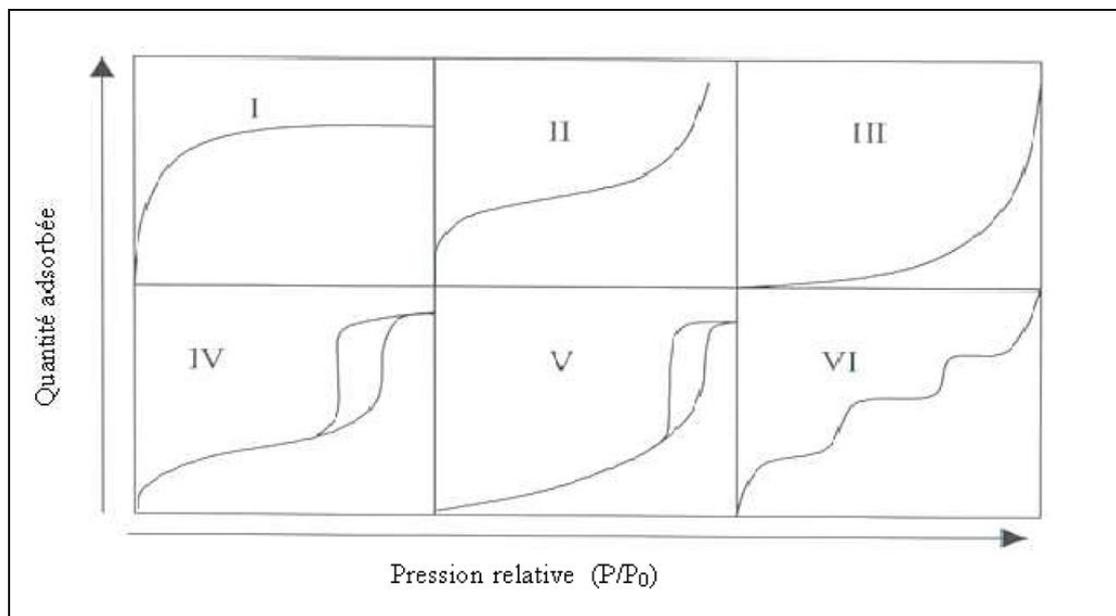


Figure I.2:Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer

➤ Les isothermes de type I sont caractérisées par l'existence d'un plateau qui reflète une adsorption monocouche. Cette isotherme est obtenue avec des solides microporeux qui se

remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. La quantité adsorbée, pour ce type, est importante même pour de faibles concentrations de polluant.

➤ Les isothermes de types II et III sont généralement observées pour des adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. Elles sont caractérisées par un accroissement très progressif de la quantité adsorbée en fonction de la pression. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire dans les mésopores ce qui montre que les interactions adsorbat/adsorbat sont plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant.

➤ Les isothermes de type IV et V se caractérisent par la présence de deux paliers pouvant résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Cela s'explique par le fait que les interactions adsorbat/adsorbant sont plus fortes que celles des molécules entre elles. Par conséquent, les sites d'adsorption de la deuxième couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée. Dans ces cas, l'adsorption est dite défavorable car elle nécessite une forte concentration de composé en phase liquide pour avoir des quantités adsorbées importantes. Ces deux types d'isotherme présentent des boucles d'hystérèses correspondant à l'isotherme de désorption.

➤ L'isotherme d'adsorption à marches du type VI a été remarquée dans le cas d'une adsorption sur des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées sont formées l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse.

1.1.5.1.2. Les modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et permet, dans la plupart des cas, de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse. Cependant, pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, nous pouvons appliquer des modèles à trois paramètres, dont les plus employés sont le modèle de Redlich-Peterson et le modèle de Sips (Langmuir – Freundlich).

a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918), initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, convient très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur des interactions chimiques entre les molécules de solutés et l'adsorbant. Il repose sur plusieurs hypothèses (Langmuir, 1918):

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m);

- Tous les sites actifs sont identiques, d'énergie équivalente, uniformément distribués sur la surface du solide;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule (adsorption monocouche);
- Il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées;
- La chaleur d'adsorption est indépendante de la surface et donc indépendante du nombre de molécules déjà adsorbées;
- La réaction d'adsorption est instantanée et réversible.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.8) :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.8})$$

Avec : Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), Q_m : Quantité maximale adsorbable (mg.g^{-1}), K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (L.mg^{-1}), C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Q_m est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, nous donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant (plus elle est élevée, plus l'affinité est forte).

b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (**Freundlich, 1906**) est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle ne peut être utilisé qu'en faible concentration car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption (les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents);
- Formation des multicouches d'adsorbat sur la surface du solide;
- Pas de phénomène de saturation;
- Possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Freundlich est représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.9})$$

Avec : Q_e Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre, K_F (Lg^{-1}) et $1/n$: constantes de Freundlich associés respectivement aux capacités et affinité d'adsorption.

Les constantes de Freundlich (K_F et $1/n$) dépendent du couple soluté-adsorbant. Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0.1 < 1/n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée ($0.5 < 1/n < 1$) ou défavorable ($1/n > 1$) (**Hamdaoui et Naffrerechoux, 2007**). La constante K_F représente l'affinité du solide pour les polluants (**Limousin, 2007**).

c. *Modèle de Sips (Langmuir –Freundlich)*

Ce modèle est basé sur les isothermes de Langmuir et de Freundlich en même temps (**Dotto et al., 2013**). Il décrit bien les adsorptions localisées sans interaction adsorbant-adsorbant (**Khelipa et al., 2001**), sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle à trois paramètres est exprimé comme suit:

$$Q_e = \frac{Q_m(K_S C_e)^{m_s}}{1+(K_S C_e)^{m_s}} \quad (\text{I.10})$$

Avec : **Q_e** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), **Q_m** : Quantité maximale adsorbable (mg.g^{-1}), **C_e** : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}), K_S constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption de Langmuir-Freundlich et m_s constante sans dimension (paramètre d'hétérogénéité), varie entre 0 et 1 (**Hamdaoui et Naffrerechoux, 2007**). Dans le domaine de faible concentration, cette équation se réduit à celle de Freundlich.

d. *Modèle de Redlich-Peterson (Redlich et Peterson, 1959)*

C'est le modèle à trois paramètres le plus utilisé et le plus cité dans la littérature parce que suggéré pouvoir être appliqué sur une large gamme de concentrations (**Gimbert et al., 2008; Karagag, 2007; Kumar et al., 2007**). C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Il a été utilisé initialement à l'adsorption en phase gazeuse et par analogie, son expression en phase liquide peut s'écrire sous la forme:

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1+\alpha_R C_e^\beta} \quad (\text{I.11})$$

Avec : **Q_e** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), **C_e** : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}), **K_R, α_R et β**: constantes de Redlich-Peterson. β doit varier entre zéro et un, il peut caractériser l'isotherme comme suit: si $\beta = 0$ l'isotherme est de Freundlich, si $\beta = 1$ l'isotherme est de Langmuir (**khaled et al., 2009**).

I.1.5.2. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont usuellement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans disposer d'informations sur la quantité d'énergie mise en jeu. Les variations de la température sont souvent importantes dans les processus d'adsorption industriels et peuvent être un facteur majeur de dégradation des performances. Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie lorsqu'elle approche de la surface pour atteindre un minimum à proximité d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle caractérisé par (Jozja, 2003):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.12})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique qui décrit les énergies d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, et un terme entropique qui décrit la modification et l'arrangement des particules dans la phase liquide et sur la surface.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques tel que: la variation de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH° (J mol^{-1}), la variation de l'entropie ΔS° ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et la variation de l'enthalpie standard libre ΔG° (J mol^{-1}) est indispensable dans la détermination de la nature du procédé de l'élimination. Ces paramètres peuvent être calculés (A partir de la constante d'équilibre K_C) en utilisant les équations suivantes (Bounaas et al., 2018):

$$K_C = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{I.13})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(\rho K_C) \quad (\text{I.14})$$

$$\ln(\rho K_C) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{I.15})$$

Avec: Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}), T : Température absolue (K), R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ Joule mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et ρ : la densité de l'eau (g.L^{-1}).

Le tracé de la droite $\ln(\rho K_C)$ en fonction de $1/T$ permet de déduire les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° à partir de la pente et de l'ordonnée.

I.1.6. Les principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants développant des surfaces spécifiques importantes (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. C'est sur cette surface que certaines substances et contaminants présents dans un fluide seront transférés (**Koller, 2001; Robert, 1999; Ruthven, 1984**). Les premiers adsorbants utilisés depuis des siècles étaient les argiles et les terres décolorantes. À la fin du XIXe siècle, des charbons actifs ont été mis au point. La première guerre mondiale voit l'apparition des gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, des alumines activées. En 1945, les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles ont été reconnues. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ont ouvert la voie au développement extraordinaire de tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. Outre ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, ont développé ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés (**Ming et Meunier, 2003**). Les matériaux adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés externes comme leur surface spécifique ou leur polarité. Une grande surface spécifique est préférable pour avoir une importante capacité d'adsorption. La taille des pores détermine l'accessibilité des particules adsorbables à la surface interne du solide. Ainsi, il est possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, sélectionnant ainsi les meilleurs adsorbants pour une séparation particulière (**Petit, 2007**). Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et pouvant atteindre quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (**Krou, 2010**). Ces matériaux sont certainement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores allant de 2 nm à 50 nm. Toutefois, ces matériaux fabriqués à l'échelle industrielle présentent des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est onéreuse. Actuellement de nombreux travaux scientifiques se dirigent vers le développement durable en utilisant de nouveaux matériaux assez abondants et pratiquement sans coût, issus pour la plupart de la nature et qu'on nomme « biosorbants ».

I.2. Généralité sur la biosorption

La biosorption consiste à utiliser des matériaux d'origines biologiques ou végétales pour piéger des contaminants organiques ou inorganiques par adsorption. Elle est considérée comme une alternative ou un complément aux méthodes classiques et généralement onéreuses, employées pour le traitement des rejets contenant des colorants. En effet, de nombreuses études publiées dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces

substances, largement disponibles à faible coût possèdent de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants, tels qu'à titre d'exemple : balle d'orge (**ud Din et al., 2016**), les déchets de thé (**Foroughi-Dahr et al., 2015**), bagasse de canne à sucre (**Sadaf et al., 2015**), son de blé (**Sulaka et Yatmaz, 2012**), déchets du café (**Baek et al., 2010**), etc.

I.2.1. Origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, composés principalement de polysaccharides. Leur formule générale est $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides indiquent une large gamme de polymères, appelés à l'origine hydrates de carbone, dont les principaux sont, comparés à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biomatériaux sont généralement disponibles au niveau des fermes et des installations industrielles, particulièrement les industries agro-alimentaires, de la pêche et du bois. Les biosorbants ont évolué grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de les produire à partir de matières premières renouvelables.

Les origines des matériaux, potentiellement disponibles pour la biosorption des colorants et bien d'autres polluants comme les métaux lourds par exemple, sont diverses, le **Tableau I.5** récapitule les différents types de biomasse utilisées pour la préparation du biosorbant.

Tableau I.5: Types de biomasse utilisés pour la préparation biosorbants

Catégorie	Exemples
Bactéries	Les cyanobactéries (Anabaena sp., Synechocystis sp., etc.), les bactéries Gram positif (Bacillus sp, Corynebacterium sp. etc) et Gram- négatif (Escherichia sp., Pseudomonas sp., etc.)
Fanges	Champignons (Agaricus sp., Trichaptum sp., etc.), moules (Aspergillus sp, Rhizopus sp, etc..) et levure (Saccharomyces sp., Candida sp., etc.)
Algues	Micro-algues (Chlorella sp., Chlamydomonas sp., etc.) et macro-algues (algues vertes (Enteromorpha sp., Codium sp., etc.), algues brunes (Sargassum sp, Ecklonia sp., etc.), et algues rouges (Gelidium sp., Porphyra sp., etc.)),
Les déchets industriels	Les déchets alimentaires / boissons, les déchets de fermentation, boues activées, boues anaérobies, etc....
Les déchets agricoles	Fruits / déchets végétaux, les pailles de riz, le son de blé, coquilles d'arachide, les coques de soja, etc.
Résidus naturels	Les résidus de plantes, les sciures, les écorces, les mauvaises herbes, etc.

Dans ce qui suit, nous allons mentionner quelques travaux qui ont utilisé la biomasse comme adsorbant pour le traitement des eaux colorées.

1.2.1.1. Travaux relatifs aux déchets agricoles

Pour l'élimination des colorants dans l'eau, de nombreux travaux ont été réalisés en utilisant comme adsorbants des coquilles de l'abricot, d'amande, de pêche, des noyaux de datte, d'olive etc. Chowdhury et Saha (2010), ont étudié le coquillage pour l'élimination d'un colorant basique (Malachite Green). Les graines de mangue ont été utilisées aussi avec succès pour l'élimination de bleu de méthylène (Kumar et Kumaran, 2005). Récemment, Lairini et al (2017), ont étudié l'élimination d'un colorant textile (cristal violet) de l'eau par l'épluchure de la pomme de terre (*Solanum tuberosum*). Quant à Vieira et al (2011), ils ont travaillé sur l'adsorption de colorants textiles à savoir: le Remazol bleu R160 (BR 160), le Ruby S2G (R S2G) et le Remazol rouge 5R (RR5), sur la coquille de noix de coco. Les écorces de grenade et d'orange sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économique. Benaissa (2012), a travaillé sur les capacités d'adsorption de quelques colorants sur la peau de grenade et d'orange. La feuille de papaye a été utilisée pour la rétention du bleu de méthylène (Krishni et al., 2014). Reffas et al (2016), ont étudié l'élimination de colorant (éthyle violet) de l'eau en utilisant le caroubier sauvage qui est un déchet naturel très répandu en Algérie. Annadurai et al (2002), ont examiné l'efficacité des peaux d'orange et de banane comme adsorbants pour six colorants de différentes familles (bleu de méthylène, méthylorange, rhodamine B, rouge Congo, méthyle violet et noir amido 10B). Arami et al (2006), ont étudié l'adsorption de colorants directs et acides à partir de solutions aqueuses avec des écorces de soya. ud Din et al (2016), ont étudié la capacités d'adsorption d'un colorant direct sur des balles d'orge. Enfin, Zhou et al (2010), ont étudié la rétention de colorant (rouge neutre) de l'eau en employant la coque de graine de coton qui est un déchet agricole très commun en chine. Quelques autres sous-produits agricoles ont été examinés comme adsorbants à faible coût (Wong et al., 2013; Djilani et al., 2012; Senthil Kumar et al., 2010; Han et al., 2007).

1.2.1.2. Travaux relatifs aux déchets industriels

Les déchets industriels ont de nombreuses utilisations et, pour chaque type d'industrie et de production, il existe une infinité d'applications possibles. Par exemple, les pneus présentent une grande importance compte tenu du risque élevé d'incendies et leur combustion incontrôlée pouvant entraîner une très grande quantité d'huiles, d'hydrocarbures

polyaromatiques (HPA) et de phénol dans l'atmosphère (ENDS, 1990). Gupta et al (2011), ont utilisé le caoutchouc dépouillé de pneus pour la fabrication de charbon pour l'adsorption de divers colorants. Les boues de traitement peuvent être réutilisées pour de nouveaux traitements; par exemple les boues générées par les industries papetières ont été étudiées comme adsorbants pour l'élimination du colorant orange G par Bhatnagar et al (2007). De même que la boue rouge, qui est un sous-produit industriel généré lors du traitement du minerai de bauxite et de la production d'alumine, peut avoir sa propre utilité. Bhatnagar et al (2011) ont étudié l'efficacité de l'élimination des contaminants sur la boue rouge et ils déduisent que c'est un bon adsorbant pour différents types de colorants. Récemment Bacioiu et al (2017) ont évalué la faisabilité de l'utilisation de la boue rouge pour le traitement des eaux colorée. Quant aux industries du sucre, elles produisent une importante quantité de polluants sous forme de solides en suspension, de boue, de matière organique et de cendre volante provenant de résidu de canne à sucre. Les cendres volantes de bagasse ont été utilisées comme adsorbant pour éliminer divers contaminants de l'eau. Gupta et Ali (2001) ont réussi à enlever avec succès sur ces cendres volantes de bagasse, des colorants basiques Bleu de méthylène et Rhodamine B des eaux usées. McKay et al (1997), ont travaillé sur l'adsorption de deux colorants acides (bleu acide 25 et Rouge acide 114) sur la moelle de bagasse, qui est un déchet significatif de l'industrie de sucre de canne.

1.2.1.3. Travaux relatifs aux déchets d'algues et de fruits de mer

Les algues forment une biomasse abondante. Plus de deux millions de tonnes sont récoltées ou cultivées annuellement dans la Région Asie-Pacifique. Les algues sont largement disponibles sur la plupart des côtes maritimes mondiales et sont groupées en algues rouges, brunes et vertes. Certaines entre elles telles que les algues brunes ont des propriétés d'échange ioniques significatif et cela est lié à leur teneur en polysaccharides. De nombreuses études ont porté sur l'utilisation de différents types d'algues et de fruits de mer pour le traitement d'effluents colorés. A titre d'exemple : Rathinam et al (2011) se sont intéressés à la préparation des charbons activés à partir des algues. Liu et al (2010) ont étudié la chitine comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène. Des algues vertes ont été également utilisées dans l'élimination de Bleu de méthylène (Lim et al., 2010). Walker et Weatherley (2000) et Mahdavi-Talarposhti et al (2001) ont montré que le processus d'élimination des colorants par les organismes vivants comporte à la fois l'adsorption et la dégradation.

I.2.2. Propriétés des biosorbants

I.2.2.1. Propriétés physiques

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux :

a. Le volume poreux

Le volume poreux d'un solide adsorbant, exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est défini comme étant le volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Les pores ouverts sont des pores accessibles à la surface des grains, ils sont donc accessibles au fluide. Ce volume poreux n'est donc caractéristique que de la porosité ouverte.

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont divisés en trois groupes (**Figure I.3**) :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm;
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm;
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque catégorie de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'atteindre la surface interne du solide. Les mésopores facilitent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites d'adsorption. Les micropores représentent presque toute la surface offerte à l'adsorption (**Krou, 2010**).

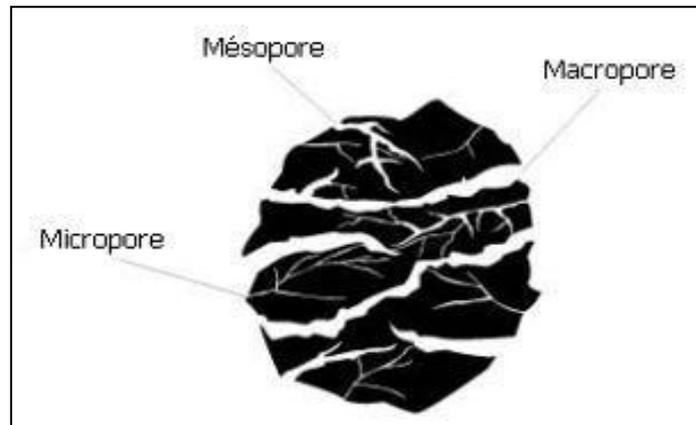


Figure I.3 : Représentation schématique de différentes catégories de pores.

b. La surface spécifique

La surface spécifique, exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, est la surface totale d'adsorbant accessible aux solutés par unité de masse. Toute la surface des particules de l'adsorbant, y compris la porosité ouverte, est considérée pour le calcul de la surface spécifique. La surface spécifique comprend la surface interne (microporeuse) et la surface externe (surface non-microporeuse)

qui comprend les parois des macropores et des mésopores, ainsi que la surface non poreuse) d'un adsorbant (**Figure I.4**). L'énergie d'adsorption sur la surface interne peut être jusqu'à deux fois plus grande que sur la surface externe. Ce fait est justifié par la présence de deux parois opposées proches générant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore (**Manole, 2007**).

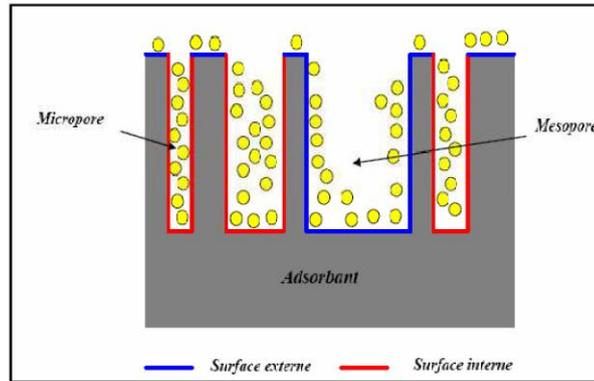


Figure I.4: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

Les principales caractéristiques physiques de certains biosorbants sont récapitulées dans le **Tableau I.6**. Ces données mettent en évidence le faible développement de la structure poreuse de ces biomatériaux, qui montre des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en comparant avec les valeurs de surface (S_{BET}) de 1006 et 1100 $m^2 \cdot g^{-1}$ obtenu par Swiatkowski et al. (**2004**) et Kang et al (**2007**), respectivement pour deux échantillons de charbon actif en poudre et en grains.

Tableau I.6 : Les principales caractéristiques physiques de certains biosorbants

Matériau	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_t (cm^3/g)	Référence
Son de riz	452	0.39	Singh et al., 2005
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	Pavan et al., 2006
Coque d'avoine	63	0.023	Banerjeet et al., 2016
Déchets de maïs	37-43	0.31-0.65	Elizalde et al., 2006
Ecorce de bois dur	25-32	-	Am et al., 2005
Ecorce de pin	22-26	-	Am et al., 2005
Ecorce de cyprès	11-18	-	Am et al., 2005
Carapace de crabe	13.4	-	An et al., 2001
Déchets de thé	4.6	0.0052	Shojamoradi et al., 2013
Ecorce de grenade	1.8	-	Gündüz et Bayrak, 2017
Fibre de jute	1.7	-	Phan et al., 2006
Fibre de noix coco	1.3	-	Phan et al., 2006
Enveloppe de riz	0.8	-	Aydin et al., 2008
Enveloppe de blé	0.7	-	Aydin et al., 2008
Sciure de bois d'eucalyptus	0.4	0.0084	Mane et Vijay, 2013
Enveloppe de lentille	0.2	-	Aydin et al., 2008

Le faible développement de la surface spécifique des biomatériaux laisse de présumer que les propriétés d'adsorption de ces solides sont peu affectées par leur structure poreuse. En effet, des investigateur ont obtenu des capacités d'adsorption pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du chrome et du cadmium respectivement 16, 26 et 59 fois plus élevée que celles d'un charbon actif en grain, estimées dans les même conditions opératoires, et dont la surface spécifique est 76 fois supérieure à celle de la carapace de crabe (**An et al., 2001**). La distribution du volume poreux total des biosorbants et des charbons actifs suggère que l'adsorption des contaminants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

1.2.2.1. Propriétés chimiques

a. Composition élémentaire

Le **Tableau I.7** regroupe les principaux éléments constituant certains biosorbants. Ces données montrent clairement la similarité de la composition élémentaire des biosorbants et des charbons actifs commerciaux. Néanmoins, les deux types de matériaux possèdent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs, et des teneurs en hydrogène et en oxygène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives dans la teneur en éléments constitutifs peuvent être dues notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un matériau adsorbant affectée fortement la chimie de sa surface. Kang et al (**2007**) ont rapporté que l'augmentation de la teneur en oxygène du charbon actif en grains, après un traitement acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbant suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces biomatériaux.

Tableau 1.7 : Composition élémentaire de quelques biosorbants

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Référence
Bagasse de canne (Cuba)	46.90	5.49	47.40	0.18	Erlich et al., 2005
Bagasse de canne (Brésil)	47.00	5.98	46.8	0.21	Erlich et al., 2005
Ecorce de bois dur	55.70	1.70	19.50	0.20	Am et al., 2005
Fibre de jute	44.10	6.73	45.70	0.10	Phan et al., 2006
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42.84	0.30	Phan et al., 2006
Coquilles de graine	36.62	5.79	49.50	1.63	Mohammad et al., 2008
Sciure de bois d'eucalyptus	47.78	8.18	-	5.00	Mane et Vijay, 2013
Déchet de maïs	46.10	6.10	-	1.20	Elizalde et al., 2006
Charbon actif	97.05	-	1.48	-	Kang et al., 2007
Charbon Actif Commercial	93.90	-	6.10	-	Morris et Newcombe, 1993
Charbon Actif Commercial	94.90	0.30	3.60	0.20	Faria et al., 2004

b. Chimie de surface

La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions basiques, acides ou neutres. En particulier, la présence de complexes oxygénés et de fonctions comprenant de l'oxygène comme les fonctions phénoliques, carboxyliques ou lactones, conduit à un caractère acide, tandis que l'existence de fonctions de type chromènes ou pyrones, engendre un caractère basique (**Lopez-Ramon et al., 1999**). Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions peuvent affecter la capacité d'adsorption, le point de charge nulle (pH_{PCZ}) d'un adsorbant. Ainsi, le caractère hydrophile/hydrophobe.

I.3. Modification des biosorbants

Afin de la libération de substances et l'amélioration de la capacité d'adsorption des supports biologiques, de nombreuses études ont examiné les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements effectués ont souvent conduit à une amélioration de la résistance mécanique, ainsi qu'une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des biomatériaux nécessite une modification substantielle de leurs propriétés physicochimiques. Les méthodes de modification les plus couramment utilisées sont la pyrolyse et les traitements chimiques.

I.3.1. Modification par traitements chimiques

Les traitements chimiques permettent de stabiliser les biosorbants, tout en améliorant leur capacité d'adsorption. Parmi ces traitements, la réticulation et la protonation sont souvent mentionnées dans la littérature (**Bailey et al., 1999**). La réticulation d'un biosorbant consiste en une transformation de ses chaînes de biopolymère en polymère tridimensionnel en créant des liaisons transversales intermoléculaires. Plusieurs études assez récentes relatives à la modification des biosorbants ont recouru à la réticulation en milieu acide, tel que la réticulation des écorces de pin « *Pinus sylvestris* » (**Taty-Costodes et al., 2003**) et « *Pinus pinaster* » (**Vazquez et al., 2002**) par contact avec le formaldéhyde combiné à l'acide sulfurique. En outre, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biomatériaux en contact avec différents types d'agents de modification tels que des solutions acides minérales et organiques (acide nitrique, acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide citrique, acide tartrique, acide thioglycolique), des solutions basiques (hydroxyde de sodium, carbonate de sodium, hydroxyde de calcium), des sels (chlorure de zinc, chlorure de sodium), des

composés organiques (éthylènediamine, épichlorhydrine, formaldéhyde, méthanol) ou des oxydants (peroxyde d'hydrogène) (Wan Ngah et Hanafiah, 2008). Selon l'adsorbant, ces prétraitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, auparavant obstrués par des cations échangeables se trouvant à la surface utile (Hawari et Mulligan, 2006), soit extraire les composés organiques solubles ou bien favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de quelques fonctions de surface (Lopez-Ramon et al., 1999). Ainsi, augmenter l'efficacité de l'élimination des polluants. De nombreuses études publiées concernant la modification des biosorbants par ce type de traitement. A titre d'exemple, De Souza et al (2012) ont montré que la capacité d'adsorption de la peau d'orange traitée à l'acide citrique vis-à-vis du plomb est environ deux fois supérieure à celle de la peau d'orange crue. Amode et al (2016) ont étudié l'élimination du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses par les déchets de sagou brut, traités par l'hydroxyde de potassium et par l'acide phosphorique. Ils ont constaté que le traitement alcalin améliore la texture et augmente le nombre de sites d'adsorption de cette biomasse. Ainsi, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène augmente de 83.5 mg g⁻¹ sur du sagou natif à 212.8 mg g⁻¹ sur du sagou traité par KOH. Cependant, elle est diminuée à 36.82 mg g⁻¹ sur du sagou traité par H₃PO₄. Lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur l'enveloppe de riz modifié au moyen d'hydroxyde de sodium, carbonate de sodium et de l'épichlorhydrine, des rendements de 97%, 97% et 80% ont obtenu respectivement, par comparaison à la performance du matériau brut (75%), tandis que le rendement du même matériau traité par une solution acide n'a atteint que 65% (Kumar et al., 2005).

I.3.2. Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux adsorbants composés essentiellement de matières carbonées. Ils sont dotés d'une porosité très développée qui leur donne la propriété de fixer sur sa surface de nombreuses molécules (Bastami et Entezari, 2012). Cette propriété est due à des millions des micropores créés lors de sa fabrication (Manocha et al., 2002). Ils se caractérisent en général par une grande surface spécifique pouvant dépasser 1500 m² g⁻¹ avec des volumes poreux très importants (González et al., 2009). Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent d'adsorber quelques composés de manière préférentielle dans un fluide (Dias et al., 2007). La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des CA commerciaux. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface. Les

qualités d'un CA varient en fonction du précurseur, de son mode de production, de agents d'activation et les conditions de traitement (température de pyrolyse, vitesse de chauffage, le temps de séjours, etc.). Beaucoup de travaux ont eu pour objectif d'évaluer l'aptitude d'une grande variété de biomatériaux pour la fabrication de CA. Parmi les plus récents, peuvent être cités le ziziphus lotus (**Msaada et al., 2018**), les flocons de chitosane (**Marrakchi et al., 2017**), le palmier dattier (**Daoud et al., 2017**), les noyaux d'abricot (**Djilani et al., 2015**), les coquilles de Macoré (**Aboua et al., 2015**), les déchets industriels de traitement du raisin (**Saygili et al., 2015**), la paille de riz (**Ossmana et al., 2014**), la paille de capsicum (**Shoua and Qiub, 2014**). Le processus de préparation de ces CA comporte deux grandes étapes : la pyrolyse et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du CA (**Malik et al., 2007**).

1.3.2.1. Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'une substance organique sous vide ou dans une atmosphère inerte à une température allant jusqu'à environ 1000 ° C (**Gueye, 2015**). Elle a pour but d'éliminer les composés volatils tels que l'eau, les gaz carboniques et les hydrocarbures liquides et gazeux pour obtenir un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire et planaire. Au cours de cette étape, la teneur en carbone du précurseur croît, les hétéroatomes étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation conduit également à une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite. En effet, Les atomes de carbone restants sont regroupés en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet qui s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux: c'est la porosité primaire du matériau carbonisé (**Joseph, 2009**). On peut diviser la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique en plusieurs étapes différentes (**Gueye, 2015**):

- jusqu'à 200°C, les réactions sont peu importantes, le précurseur perd surtout son humidité. C'est la période endothermique correspondant au séchage durant laquelle certains composés volatils entraînés par la vapeur d'eau peuvent être éliminés.

- Entre 200-260°C, l'hémicellulose se décomposent et donnent un dégagement de gaz oxygénés CO, CO₂, de vapeur d'eau, d'acide acétique et de méthanol.

- À partir de 240°C, la décomposition thermique de la cellulose commence, puis se produit une nette réaction exothermique, qui élève la température sans apport de chaleur externe jusqu'à environ 350-380°C. Des dégagements gazeux contenant toujours des gaz

oxygénés mais en quantités plus faibles ainsi que des hydrocarbures de poids moléculaire peu élevé (méthane, éthane, éthylène) se produisent. Parallèlement, la formation de méthanol, d'acide acétique, acétone etc. est accompagnée de celle des goudrons légers qui apparaissent également à cette étape. A cette étape, le résidu est un charbon mais sa teneur en carbone est inférieure à 80%.

- À partir de 350°C et jusqu' à 500°C, les gaz formés sont principalement constitués d'hydrocarbures et parallèlement le pyrolygneux (gaz condensables) s'enrichit en goudrons lourds. Le charbon obtenu contient alors environ 85% de carbone fixé. La dégradation de la lignine se produit entre 280 et 500°C.

Le produit obtenu possède une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et n'ont donc pas une grande capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue pendant le processus d'activation (Ayrat, 2009).

1.3.2.2. L'Activation

L'activation consiste à développer la surface spécifique et la structure poreuse obtenues au stade de pyrolyse, créant ainsi des fonctions de surface qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les espèces adsorbées afin d'augmenter la capacité d'adsorption du CA. Elle peut être physique, chimique ou mixte.

1.3.2.2.1.L'Activation Physique

Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen d'une atmosphère légèrement oxydante en présence d'air, de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau, ou d'un mélange de ces gaz, à des températures comprises entre 650 et 900°C (Malik et al., 2007; Syna et Valix, 2003). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du CA obtenu peut différer (Amoros, 1998), par exemple, Yang et Lua (2003) ont comparé l'activation du charbon préparé à partir de noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone. Ils concluent que le dioxyde de carbone favorise sélectivement le développement des micropores tandis que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des mésopores. Sophie Lautrette (2004) a montré que la température de gazéification influence le développement de la porosité du CA. À basse température, le développement de la microporosité sera favorisé au détriment de celui de la mésoporosité. Alors qu'à hautes températures, on obtient une proportion plus grande de mésopores. Lua et Guo (2000) ont confirmé que le débit de dioxyde de carbone a une influence considérable sur le développement de la surface spécifique des CA synthétisés à partir des noix de palme.

Pastor et al (1999) ont montré que dans certains cas, la carbonisation du précurseur entraîne une importante perte de masse (environ 80% par rapport au poids initial) et une perte considérable de flexibilité et de résistance. Afin de limiter ces effets négatifs, une méthode alternative a été proposée: l'activation chimique.

1.3.2.2.2. Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la pyrolyse sous atmosphère inerte entre 400°C et 800°C après imprégnation du précurseur par une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant. Les agents activant les plus couramment utilisés sont $ZnCl_2$ (Turkmen et al., 2015; Ozdemir et al., 2014; Ozcan et al., 2008), KOH (Fierro et al., 2007) et H_3PO_4 (Deng et al., 2009). Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau pour enlever toute trace d'agent chimique restant. Le procédé d'activation chimique varie en fonction de la nature de l'agent activant. Généralement, l'agent activant joue deux rôles importants durant les étapes d'imprégnation et de carbonisation. Au cours de la phase d'imprégnation, l'agent oxydant peut entraîner des réactions d'hydrolyse au sein des macromolécules constituant la biomasse, dissoudre certaines macromolécules amorphes et détruire la matrice lignocellulosique. Au cours de la phase de pyrolyse, l'agent activant inhibe la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...) (Molina-Sabio et al., 1996), favorise, de façon catalytique, la réorganisation structurale du produit, conduisant ainsi à un meilleur rendement. En effet, l'intercalation de l'agent activant au sein de la matrice carbonée empêche son rétrécissement avec l'augmentation de la température et contribue à la création de la porosité (Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006). Dans le cas de la viscose rayonne (ou cellulose régénérée), l'imprégnation par des agents chimiques provoque de nombreuses réactions contrebalançant la pyrolyse, et permet entre autre d'éviter la perte de masse trop importante remarquée durant l'activation physique (Freeman et al., 1988). De plus, les CA obtenus par cette méthode sont plus résistants et leur porosité est mieux développée.

Les propriétés du CA telle que la surface spécifique, la répartition poreuse, la résistance mécanique et la densité dépendent fortement de la matière première utilisée mais aussi des conditions opératoires de synthèse (pyrolyse et activation chimique). En effet, de nombreux chercheurs ont montré que la nature de la biomasse (Mohamed et al., 2010; Zuo et al., 2009), la température de pyrolyse (Nieto-Delgado et Rangel-Mendez, 2011; Xin-hui et al., 2011; Salman et Hameed, 2010; Azargohar et Dalai, 2008), la vitesse de chauffe (Lua et Yang, 2004), la nature de l'agent activant (Zhong et al., 2012; Nieto-Delgado et

Rangel-Mendez, 2011) et sa concentration (Yang et Qiu, 2010; Patnukao et Pavasant, 2008; Diao et al., 2002) sont les facteurs les plus importants à prendre en considération lors de la fabrication par voie chimique du CA.

La Figure I.5 résume le processus de production du CA obtenu à partir de biomasses lignocellulosiques. Le produit résultant possède un ensemble de propriétés en termes de sa texture (surface spécifique et porosité) ainsi qu'au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

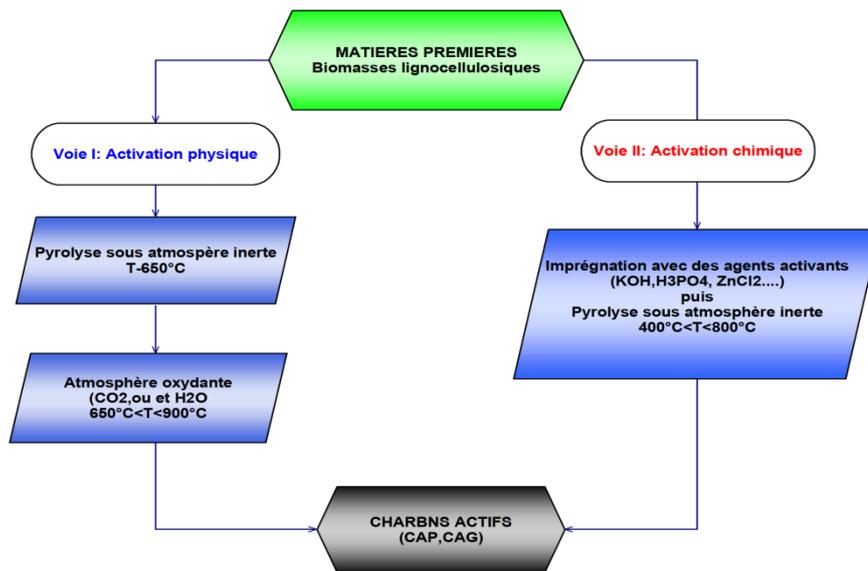


Figure I.5: Représentation schématique du procédé de fabrication classique des charbons actifs à partir de biomasses lignocellulosiques (Gueye, 2015).

I.3.2.3. Avantages et inconvénients des méthodes d'activation physique et chimique

Le lavage des CA pour enlever les traces de l'agent activateur est une difficulté rencontrée dans l'activation chimique. Cette opération est fastidieuse et nécessite d'énormes quantités d'eau mais génère également des rejets contenant des impuretés inorganiques liées à l'agent oxydant. Par contre, le processus d'activation physique évite l'incorporation d'impuretés résultant de l'agent activateur. Cependant, la méthode d'activation chimique est plus facile à mettre en œuvre et moins onéreuse en énergie que l'activation physique car elle exige des températures plus basses et des temps de séjours plus courts (Khezami et al., 2007; Budinova et al., 2006). En utilisant le procédé d'activation chimique, la porosité du CA peut être contrôlée en modifiant les paramètres de pyrolyse et d'activation. En outre, la méthode chimique présente également l'avantage de pouvoir fournir des CA à la fois microporeux et mésoporeux alors que l'activation physique donne quasi exclusivement des CA microporeux

(**Prauchner et Rodríguez-Reinoso, 2012**). Ainsi, les rendements obtenus par le processus d'activation chimique sont généralement supérieurs à ceux obtenus par la méthode d'activation physique pour des CA de porosité similaire (**Budinova et al., 2006; Macia-Agullo et al., 2004; Hayashi et al., 2000**). De plus, la méthode physique nécessite l'activation de la biomasse dans une atmosphère contrôlée afin de ne pas parvenir à une combustion complète. Par contre, lors du processus d'activation chimique, des économies d'énergie considérables sont réalisées, et de plus, une activation à moins 700°C évite souvent la combustion totale du charbon en gaz carbonique. Étant donné que la production de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques nécessite un coût réduit pour être une activité rentable, la méthode d'activation chimique semble être la meilleure. Elle est simple, facile à mettre en oeuvre et permet de fournir des CA à la fois micro, mésoporeux et / ou macroporeux ayant de très grandes surfaces spécifiques.

Chapitre II

Matériels et

méthodes

Chapitre II : Matériels et méthode

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption de colorants organiques contenues dans des solutions aqueuses sur des supports naturels. Une description des différentes biomasses utilisées pour l'adsorption ainsi que les méthodes de traitement physiques et chimiques appliquées sur ces dernières, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées seront présentées.

Principe

Dans le but de la recherche de nouveaux matériaux peu onéreux, non polluants et efficaces pour la dépollution des effluents par adsorption, des supports abondants et pratiquement sans coût ont été testés. Cette étude est basée sur la proposition de trois supports naturels qui sont le caroubier sauvage, le maclura pomifera et le cupressus sempervirens. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption du cristal violet ou du bleu de méthylène, à l'état brut ou après avoir subi des traitements consistant en des activations thermiques ou chimiques. Ceci a également permis d'étudier l'effet de ces traitements sur la performance des biomatériaux dans la décontamination des rejets liquide. Toutes les méthodes de traitement seront présentées dans ce qui suit.

II.1. Origine des matériaux

II.1.1. Le caroubier sauvage

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) est une espèce d'arbres à feuilles persistantes dioïque de la famille des fabacées, très répandue dans des régions telles que l'Espagne, le Maroc, la Turquie, Chypre, Liban, Palestine, Égypte, Algérie, Tunisie et Libye. Les gousses sont le fruit de l'arbre du même nom. Elles ressemblent beaucoup à la fève, tandis qu'elles sont les plus grands et brun foncé. Il existe plusieurs espèces de caroubier, la plus courante étant utilisée à la fois dans l'alimentation humaine et animale. Il a également des utilisations dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques. Une autre espèce est sauvage (**Figure II.1**) et très abondante en Algérie mais elle est inutilisable. Cela a incité à tester cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination des colorants dans la présente étude.



Figure II.1: Le caroubier sauvage

II.1.2. Le maclura pomifera

Maclura pomifera (**Figure II.2**), communément appelé « oranger des Osage » ou « bois d'arc », est un arbre caduc de petit à moyen développement. Il appartient à la famille des Moracées, répandu dans toutes les régions chaudes de la planète. Il a été planté dans les grandes plaines pour former des haies coupe-vent. Son bois extrêmement dur et presque imputrescible l'a rendu populaire, on en fait des objets décoratifs ou des piquets de clôture. Autrefois, on en faisait des arcs de grande qualité d'où le nom bois d'arc. Le fruit ressemble à un agrume avec sa peau vert clair, épaisse, grumeleuse, au parfum citronné. Sa forme sphérique et massive atteint 8 à 12 cm de diamètre. C'est un faux fruit constitué d'une grappe de plusieurs fruits secs dont la partie charnue soudée provient des sépales de chacune des fleurs, comme chez la mûre. Peu d'animaux s'intéressent à ce fruit dont l'abondance est importante dans notre pays et dont l'utilisation est souvent limitée à la consommation médicinale. En effet, ce fruit a été utilisé, dans cette étude, comme matériau pour la préparation des adsorbants de colorants textiles



Figure II.2 : Le maclura pomifera

II.1.3. Le cupressus sempervirens

Cupressus sempervirens (**Figure II.3**), encore appelé cyprès commun, cyprès sempervirent ou cyprès méditerranéen est un arbre de la famille des Cupressaceae. Il est originaire d'Asie, mais il a été acclimaté dans l'ensemble de l'hémisphère nord, en particulier

autour du bassin méditerranéen. Il est également présent dans l'hémisphère sud comme à Antananarivo où il est commun. Son bois imputrescible et aromatique a longtemps été fort recherché pour la confection des coffres de rangements et des meubles, il est également utilisé comme bois de charpente ou comme combustible lors des incinérations et dans l'encens. Il est abondant dans notre pays (pays méditerranéen) et l'utilisation de ses fruits est souvent limitée à la consommation médicinale et à l'extraction des huiles essentielle. Cela nous a encouragé à utiliser cette biomasse comme adsorbant pour la rétention des contaminants.



Figure II.3 : Le *Cupressus sempervirens*

II.2. Préparation des matériaux

En vue de réaliser les différentes expériences de caractérisation ainsi que d'adsorption, une importante quantité de différentes biomasses a été collectée à Sétif. Les matières premières utilisées sont lavées à l'eau du robinet pour éliminer les impuretés et plus particulièrement les boues de sol. Elles sont ensuite séchées à l'air libre et également dans une étuve à 60°C, afin d'éviter une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Après refroidissement, elles sont broyées.

II.2.1. L'effet de la température de l'eau de lavage

Afin de mettre en évidence l'effet de la température de l'eau utilisée lors du lavage d'une matière organique brute, sur sa capacité d'adsorption, le caroubier sauvage et le maclura pomifera ont été lavé sous agitation soit à l'eau distillée froide à température ambiante, à 60°C ou portée à l'ébullition (100°C). Ce lavage a été répété plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau résiduaire soit la plus claire possible. Les biomasses sont ensuite séchées dans une étuve à 60°C, broyées et finalement tamisées pour retenir la fraction comprise entre 250 et 500 µm. Les biomatériaux en poudre ont été stockés dans des récipients en plastique hermétique et utilisés pour l'analyse aussi bien que pour des expériences d'adsorption.

Dénomination des matériaux préparés

CF : Caroubier lavé à l'eau froide;
CT : Caroubier lavé à l'eau tiède (60°C);
CC : Caroubier lavé à l'eau chaude (100°C);
MPF: Maclura Pomifera lavé à l'eau froide;
MPT: Maclura Pomifera lavé à l'eau tiède;
MPC : Maclura Pomifera lavé à l'eau chaude.

II.2.2. L'effet de la modification chimique

En vue d'examiner l'influence du traitement chimique et de la nature de l'agent de modification sur le rendement et la capacité d'adsorption des adsorbants, six échantillons de 25g des matériaux préparés (Caroubier et Maclura Pomifera) sont mélangés avec 250 ml d'une solution de NaOH, H₃PO₄ ou ZnCl₂ de concentration 0.5 M. Le mélange réactionnel a été mis en agitation pendant 24 h à température ambiante.

Après ce traitement chimique, les poudres ont été filtrées et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'au pH constant (ou teste négatif du nitrate d'argent dans le cas du traitement avec ZnCl₂). Les supports ont été séchés dans l'étuve à 60°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant, broyés et tamisés pour obtenir à la fin des supports de diamètre des grains comprise entre 250 et 500 µm.

En ce qui concerne le cupressus, le même protocole expérimental est suivi, mais cette fois-ci en utilisant H₂SO₄ de 0.1 N pendant 1 heure.

Ces conditions opératoires (concentration de l'agent activant et durée du traitement) ont été fixées après certains tests.

Dénomination des matériaux préparés

CN : Caroubier modifié avec NaOH;
CH : Caroubier modifié avec H₃PO₄;
CZ : Caroubier modifié avec ZnCl₂;
MPN : Maclura Pomifera modifié avec NaOH;
MPH : Maclura Pomifera modifié avec H₃PO₄;
MPZ : Maclura Pomifera avec ZnCl₂;
CSH : Cupressus sempervirens modifié avec H₂SO₄.

II.2.3. L'effet de la modification thermique

Ce traitement consiste à préparer du charbon actif à partir du caroubier sauvage en utilisant le $ZnCl_2$ comme agent activant. Cette tâche a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie des surfaces de l'USTHB, dans un four spécifique « CARBOLITE » (**Figure II.4**). L'échantillon est préparé en mélangeant une masse donnée en gramme de poudre de caroubier sauvage avec $ZnCl_2$ (proportion 1 : 1 en masse) dans une nacelle en porcelaine. La technique utilisée est appelée « contact mécanique, ou imprégnation sèche » (**Bengoa et al., 2011**). La nacelle est introduite au centre d'un réacteur de carbonisation (tube en alumine) qui est lui-même placé dans un four électrique horizontal équipé d'un régulateur de température (**Figure II.5**). Il est soumis à un balayage d'azote ($6L h^{-1}$) pendant une heure afin de purger l'air du réacteur. Le mélange est chauffé sous courant d'azote avec une vitesse de $5^{\circ}C mn^{-1}$ jusqu'à la température de $450^{\circ}C$ et maintenu pendant une heure à cette température. Après la réaction de carbonisation, le carbonisât est refroidi sous courant d'azote pour empêcher toute réaction d'oxydation avec l'air. Le charbon actif sorti du four à la température ambiante (appelé CAZ) est lavé abondamment à l'eau distillée puis à l'acide chlorhydrique 0.1 N à reflux durant 3 heures et de nouveau à l'eau distillée bouillante afin d'éliminer toute trace de chlore (test, sur le filtrat, au nitrate d'argent négatif) (**Daoud et al., 2017; Temdrara et al., 2008**). L'échantillon est alors séché pendant 24 heures à $110^{\circ}C$ et tamisé pour obtenir à la fin des supports de diamètre des grains comprise entre 250 et $500 \mu m$.



Figure II.4: Montage utilisé pour la carbonisation.

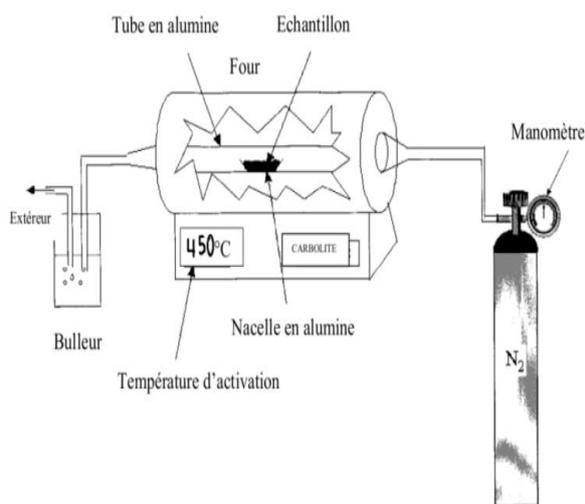


Figure II.5: Représentation schématique du montage utilisé pour la carbonisation.

II.3. Caractérisation des matériaux

L'utilisation des adsorbants dans le domaine du traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physicochimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation permet d'élucider les phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption des matériaux adsorbants utilisés.

II.3.1. Méthodes de caractérisation physique

II.3.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse

Dans la présente étude, la surface spécifique ainsi que les différents paramètres de la structure poreuse ont été identifiés à l'aide d'un appareil micromeritics ASAP 2020, au sein du laboratoire de science des matériaux et de génie métallurgique et de chimie inorganique de l'Université de Cadix. La mesure est basée sur l'adsorption physique de l'azote sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène. Cette méthode consiste à laisser entrer l'azote (l'adsorbat) dans une cellule contenant le matériau solide (l'adsorbant) de masse connue. Préalablement, un dégazage de l'échantillon est réalisé sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'adsorbant dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues d'azote dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système. La température du système est maintenue constante et égale à la température de liquéfaction de l'azote (77.35 K). Le traitement de cette isotherme permet de déterminer la quantité de gaz adsorbé en monocouche, puis de calculer l'aire de cette monocouche et donc la surface spécifique du solide.

Dans notre cas, le dégazage, d'une masse d'environ 100 mg d'échantillon, a duré 14 heures sous vide et à 170 °C (à l'exception du charbon CAZ résistant aux hautes températures: 4 heures de dégazage à 300 °C). Ce traitement a été envisagé pour débarrasser le solide de toute trace d'air ou d'autres gaz fixés sur sa surface, mais surtout de l'humidité excessive suspectée en raison de son origine biologique.

La surface spécifique (S_{BET}) a été calculée à l'aide de l'équation BET, la distribution de la taille des pores a été déterminée à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le volume poreux total (V_{tot}) a été estimé comme le volume liquide d'azote adsorbé à une pression relative de 0.95. Le volume microporeux (V_{mic}), la surface microporeuse (S_{mic}) et la surface externe (S_{ext}) ont été évalués par la méthode du t-plot. Le diamètre moyen des pores (D_p) et l'énergie d'adsorption (E_0) ont été déterminés par l'application du modèle de Dubinin – Radushkevich à l'isotherme d'adsorption.

II.3.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie reposée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

Basé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste à bombarder à l'aide d'un faisceau d'électrons, d'énergie de l'ordre de 10 à 40 kV, l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs permettant la reconstruction d'une image tridimensionnelle de la surface.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du μm^3 , dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon visé et de l'énergie du niveau initialement ionisé.

Dans le présent travail, les échantillons ont été analysés sur un MEB FEI Nova NanoSEM450 muni d'un détecteur EDX « université de Cadix », en dispersant la poudre d'adsorbant sur une pastille adhésive de carbone placée sur un support d'échantillon.

II.3.2. Méthodes de caractérisation chimique

II.3.2.1. Analyse élémentaire du matériau

L'analyse élémentaire des échantillons a été mise en œuvre par l'EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) du MEB mentionné auparavant. Cette analyse chimique consiste à détecter les photons émis lors du processus de désexcitation, à l'aide d'un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils proviennent, d'où la possibilité d'effectuer une analyse élémentaire. Nous obtenons un spectre de raies correspondant chacune à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé, cette analyse est en théorie quantitative. Cependant, il existe des facteurs de correction qui dépendent des paramètres expérimentaux et de la composition de l'échantillon, ce qui rend son calcul difficile. C'est pourquoi on parle plus souvent d'analyse semi-quantitative.

II.3.2.2. pH au point de charge nulle

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro, correspond à la valeur du pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle (Wibowo et al., 2007). Ainsi, la valeur

pH_{pzc} indique le caractère acide ou basique de notre matériau en fonction du pH de la solution. En effet, pour un pH inférieur à pH_{pzc} , la charge nette d'adsorbant est positive et la surface est attractrice des charges négatives, alors qu'elle est négative au-dessus de pH_{pzc} et la surface attire les charges positives (Bounaas et al., 2019). Par conséquent, Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, en particulier lorsque des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} consiste à placer 25 ml d'eau distillée dans des Erlen et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 11) par addition de solution de HCl ou NaOH (0.1M). 25 mg d'échantillon de matériau sont ensuite ajoutés à chaque Erlen. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Nous portons sur un graphe $pH_f = f(pH_i)$, l'intersection de la courbe avec la première bissectrice donne le point isoélectrique.

II.3.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

La détermination des fonctions de surface a été effectuée selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface (Khalfaoui, 2012). Environ 500 mg des échantillons de matériau à caractériser ont été mis en contact avec 50 ml de solution 0.5 M de HCl et de NaOH, pour le dosage des fonctions basiques et acides de surface, respectivement. La suspension est agitée pendant 24 h à une vitesse constante de 250 $tr\ min^{-1}$ à la température ambiante et puis centrifugée. L'excès d'acide ou de base a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution de NaOH ou d'HCl de concentration 0.5 M (Reffas et al., 2016), en présence de deux gouttes de phénolphthaléine en tant qu'indicateur de couleur (Al-Ghouti et Al-Degs, 2011). Ainsi, cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant.

II.3.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

Les groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Dans le but d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques des différents matériaux, nous avons fait appel à la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier. Cette spectroscopie repose sur les interactions rayonnement-matière. Les atomes et les ions vibrant autour de leur position d'équilibre impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe les radiations électromagnétiques de même

fréquence. L'analyse a été effectuée sur un spectromètre de type «FTIR 8400S SHIMADZU » à la température ambiante, utilisant la technique de la pastille fabriquée à partir de bromure de potassium (KBr) en ajoutant une masse de matériau finement broyé en respectant des proportions déterminées. Cette action est suivie d'une compression sous haute pression. L'analyse des pastilles a été faite sur une plage de longueur d'ondes variant entre 400 et 4000 cm^{-1} .

II.3.3. La thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température (Djilani et al., 2012). L'ATG permet de comprendre le comportement des adsorbants et d'évaluer grossièrement la quantité de fonctions de surface et leurs proportions à partir des températures caractéristiques de décomposition. Cette analyse a été réalisée sur une thermobalance SDT Q600 (V8.3 Build 101) de l'université de Cadix, sous atmosphère contrôlée (hélium) pour éviter la combustion du matériau. L'élévation thermique des matériaux (25 à 30 mg) est effectuée de la température ambiante jusqu'à 900°C suivant une rampe de 10°C min^{-1} .

II.4. Application à l'adsorption en milieux aqueux

II.4.1. Choix des molécules étudiées

Comme mentionné précédemment dans le premier chapitre, les rejets d'effluents des industries textiles chargés, en matières colorantes, dans les rivières, peuvent perturber l'écosystème aquatique et endommager considérablement les espèces animales, végétales ainsi que les divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Elles peuvent également rendre l'eau impropre à tout usage. Le traitement de ces effluents s'avère essentiel pour la sauvegarde de l'environnement. Les colorants basiques sont généralement très toxiques et résistent à l'oxydation (Güzel et al., 2014). Ainsi, nous avons choisi deux colorants cationiques (le bleu de méthylène et le cristal violet) pour mener nos études. Le choix de ces colorants est dû à leur potentiel d'utilisation, leur critère polluant ainsi que leur danger sur la santé et sur l'environnement.

II.4.1.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène « BM », ou chlorhydrate de tétraméthylthionine. C'est un colorant basique. Il fait partie de la famille des Xanthines qui sont des colorants sulfurés dans

lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de quatre atomes de carbone. Il est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore;
- Il est employé comme colorant;
- Comme antiseptique en aquariophilie ;
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.

Le bleu de méthylène est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Il est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0.1 mg L^{-1} et 2 mg L^{-1} , respectivement (**Meink et al., 1977**). Le choix de ce colorant pour ce genre d'études est justifié par :

- Sa solubilité importante;
- La stabilité appréciable de ses solutions (sauf exposition prolongée à une forte lumière);
- Son maximum d'absorption (665 nm) non affecté par la concentration, le pH ou la présence de sels (**Smahi, 2017**);
- " Large consensus " pour le considérer comme un produit de référence pour évaluer et comparer les performances des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier (**Smahi, 2017; Stavropoulos, 2005; Budinova et al., 1994**);
- Diversité du domaine d'application (d'où la nécessité de traiter les effluents chargés avec ce colorant)
- Son prix raisonnable.

II.4.1.2. Cristal Violet

Le cristal violet « CV », également appelé Méthyle violet 10B ou Chlorure de méthylrosaniline est un colorant basique. Il appartient à la famille des triphénylméthanés dans lesquels trois cycles phényle sont liés à un carbone central. Ce colorant est utilisé de différentes manières (**Güzel et al., 2014; Depci et al., 2012**):

- Colorant biologique;
- Agent dermatologique;
- Médicament vétérinaire;
- Additif alimentaire pour la volaille destiné à prévenir la propagation de moisissures, de parasites intestinaux et de champignons;
- Impression sur papier et coloration de divers produits tels que : fibres textiles, cuir, engrais, antigels, détergents.... ;

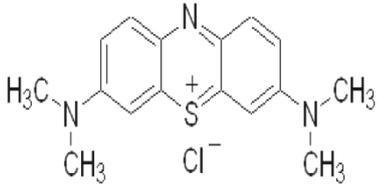
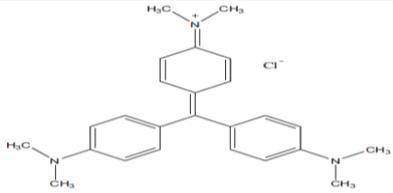
- Composant d'encre pour stylos à bille.

Cependant, le CV est non biodégradable, persiste dans l'environnement et très toxique pour les organismes vivants. Ainsi, un traitement de rejet chargé avec ce colorant est nécessaire. Le choix de ce colorant a été motivé par plusieurs facteurs :

- L'impact destructif de l'environnement;
- Solubilité dans l'eau;
- La stabilité appréciable de ses solutions;
- Son maximum d'absorption (590 nm) non affecté par la concentration ou le pH.

Le **Tableau II.1** représente les principales propriétés physico-chimiques du BM et CV.

Tableau II.1 : Principales caractéristique physico-chimique du BM et CV

Structure		
Nom commercial	Bleu de méthylène	Cristal violet
Nom chimique	3,7- bis-(diméthylamino) phenazathionium	Tris(4-(diméthylamino) phényl) methylum chloride
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium.	Chlorure de méthylrosaniline.
Famille	Colorants Basiques	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ SCl	C ₂₅ H ₃₀ Cl N ₃
C.I. nombre	52015	42555
C.I. nom	Basic Blue 9	Basic Violet 3
Masse molaire	320 (g mol ⁻¹)	408 (g mol ⁻¹)
λ_{max} (nm)	665	590
solubilité dans l'eau	Elevée (50 g L ⁻¹)	Elevée (16 g L ⁻¹)

II.4.2. Préparation des solutions de colorants BM et CV

Des solutions mères du BM et du CV avec une concentration de 1000 mg L⁻¹ ont été préparées en dissolvant un gramme de chaque colorant dans un litre de l'eau distillée. Diverses solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations initiales désirées qui vont de 0.5 à 800 ppm pour établir la courbe d'étalonnages (de 0.5 à 10 ppm) et pour les essais d'adsorption.

II.4.3. Méthode de dosage

Dans notre étude et après les testes d'adsorption, il n'y a qu'un seul composé à doser. La spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus simple. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer la densité optique ou l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV / VIS Axiom SP-8001 (Allemagne, Shimadzu) à une longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{\max} correspond a chaque colorant (voir **Tableau II.1**).

II.4.3.1. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux développements de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une solution colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible (voir **Figure II.6**). Cette absorption monochromatique suit la loi de *Lambert-Beer* qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kCl \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : absorbance ;

I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ;

C : concentration massique du composé dosé (g L^{-1}) ;

l : épaisseur de la cuve (cm).

Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire, à cause des formations de complexes, des interactions moléculaires, une insuffisance de résolution ou des problèmes instrumentaux (**Khalifaoui, 2012**).

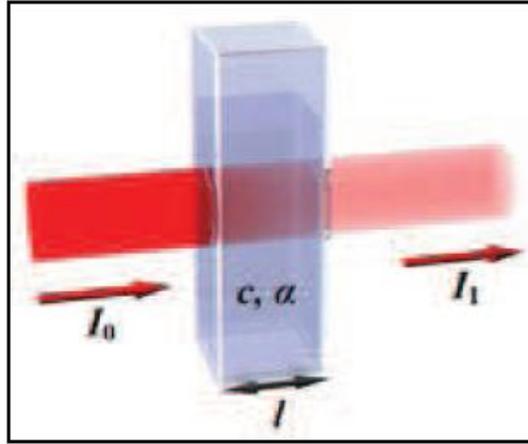


Figure II.6 : La loi de Lambert-Beer.

II.4.3.2. Courbes d'étalonnage

Pour déterminer les concentrations résiduelles du BM ou du CV dans les essais d'adsorption, les courbes d'étalonnages des deux colorants ont été établies. Nous traçons la droite d'étalonnage (Absorbance = $f(C)$) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser, pour différents pH.

Après l'adsorption, nous mesurons l'absorbance de la solution, et à partir de la droite d'étalonnage, nous déterminons sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

II.4.3.3. Calcul des quantités adsorbées

La quantité adsorbée Q_t du colorant a été calculée comme suit :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (\text{II.2})$$

Avec Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}), C_0 : Concentration massique initiale d'adsorbat (mg L^{-1}), C_t : Concentration d'adsorbat restante au temps t (mg L^{-1}), V : Volume de la solution de l'adsorbat (L) et m : Masse d'adsorbant (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R . Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t) * 100}{C_0} \quad (\text{II.3})$$

R : est le pourcentage de la quantité du BM ou du CV fixée.

II.4.4. Etude de l'élimination des colorants

Pour étudier la rétention des colorants par adsorption sur les différents matériaux, le plan de travail expérimental suivi a été comme suit:

- Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale, la nature du prétraitement appliqué au support, etc., sur le processus l'élimination du BM et du CV, en faisant varier un seul paramètre à la fois, maintenant les autres constants;
- Détermination de la cinétique d'adsorption;
- Détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption.

II.4.4.1. Protocole expérimental d'adsorption

L'adsorption des colorants, bleu de méthylène BM et cristal violet CV sur différents biosorbants étudiés a été effectuée en « batch », une masse de 25 mg des échantillons des différents adsorbants sont mis en suspension dans des solutions de 25 ml de BM ou CV de concentration initiale bien déterminée. La série d'erlenmeyers fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes à température ambiante, à une vitesse de 250 tr min⁻¹ pendant un temps de contact donné. L'agitation permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Le matériau adsorbant est ensuite séparé par centrifugation. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée à l'aide d'une spectrophotométrie à 665 nm pour le BM et à 590 nm pour le CV, et la quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule (II.2).

II.4.4.2. Etude des paramètres physico-chimique

De nombreux facteurs relatifs au biosorbant, au colorant et au milieu extérieur peuvent affecter de manière importante la biosorption. Dans ce contexte, l'influence de certains paramètres expérimentaux a été étudiée : le pH du milieu, le temps de contact, la concentration initiale en colorant, la masse de biosorbants, la température et la force ionique.

II.4.4.2.1. Effet du pH

Le pH initial des solutions est l'un des facteurs les plus importants dans le contrôle du processus d'adsorption du colorant (Tavlieva et al., 2013) en raison de son influence à la fois sur la charge de la surface de l'adsorbant, sur le degré d'ionisation de l'adsorbat ainsi que sur le degré de la dissociation des groupes fonctionnels participant au mécanisme d'adsorption (Nandi et al., 2009). En effet, l'étude de l'influence du pH initial sur l'adsorption des deux

colorants par les différents matériaux a été réalisée en faisant varier le pH de 2 à 11. Tous les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants (une concentration initiale de colorant de 100 mg L^{-1} , 1 g L^{-1} de biosorbant, une vitesse d'agitation de 250 tr min^{-1} et une température ambiante ($23 \pm 2 \text{ }^\circ \text{C}$) pendant 24 heures). Les valeurs de pH ont été ajustées en ajoutant quelques gouttes de NaOH ou de HCl (0.1 M).

II.4.4.2.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

Le temps d'équilibre est un facteur important de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées (Ghaedi et al., 2011). Afin de déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps et d'estimer le temps nécessaire pour éliminer la majeure partie des polluants, l'adsorption a été étudiée en fonction du temps à différentes concentrations. Une masse de 500 mg de matériau adsorbant est mise en suspension dans une solution de 500 ml de BM ou CV de concentration initiale C_0 ($25, 50, 100, 150$ et 200 mg L^{-1}). Les autres paramètres ont été maintenus constants (pH naturel, une vitesse d'agitation de 250 tr min^{-1} et une température ambiante). Des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps bien définis pour suivre l'évolution de la concentration résiduelle en colorant. Les échantillons prélevés sont centrifugés rapidement pour éviter la réaction d'adsorption en dehors de l'erenmeyer. Les filtrats sont ainsi analysés, comme mentionné auparavant, à l'aide d'un spectromètre UV/Visible.

II.4.4.2.3. Effet de la masse d'adsorbants

Pour étudier l'effet de la masse des biosorbants sur l'adsorption du BM et du CV, nous faisons varier le rapport adsorbant/adsorbat de 0.25 à 2 g L^{-1} , la concentration des deux colorants est 100 mg L^{-1} à pH naturel, à température ambiante et une vitesse d'agitation de 250 tr min^{-1} jusqu'à l'équilibre.

II.4.4.2.4. Effet de la force ionique

Différentes expériences ont été menées pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption de colorants, en utilisant des solutions de NaCl à des concentrations allant de 0 à 0.50 M . Les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants, notamment le pH naturel de la solution, une concentration initiale de 100 mg L^{-1} , 1 g L^{-1} d'adsorbant, une température ambiante et une vitesse d'agitation de 250 tr min^{-1} .

II.4.4.2.5. Effet de la température

Pour déterminer la nature du processus d'adsorption du BM et du CV (endothermique ou exothermique), nous avons étudié l'effet de la température (10, 20, 30 et 40°C) sur l'adsorption des deux colorants par les différents matériaux. Nous avons utilisé un rapport d'adsorbant de 1 g L⁻¹, une vitesse d'agitation de 250 tr min⁻¹, un pH naturel de la solution et une concentration initiale en colorant allant de 10 à 800 mg L⁻¹ pour le charbon actif (CAZ) et le cupressus sempervirens modifié avec H₂SO₄ (CSH) et de 10 à 300 mg L⁻¹ pour les autres.

II.4.4.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés pour interpréter les données expérimentales afin de fournir des informations essentielles pour l'utilisation de différents matériaux dans le domaine d'adsorption. Nos résultats ont été analysés par les trois modèles les plus répandus : pseudo premier ordre (**Lagergren, 1898**), pseudo seconde ordre (**Ho et McKay, 1999**) et la diffusion intraparticulaire (**Weber et al., 1963**). Ces trois modèles sont détaillés dans le **Chapitre I** (Etude bibliographique), nous rappelons leur équation ci-dessous:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Equation du pseudo premier ordre} \quad (\text{II.4})$$

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad \text{Equation du pseudo seconde ordre} \quad (\text{II.5})$$

$$Q_t = k_{int} t^{0.5} + C \quad \text{Equation de la diffusion intraparticulaire} \quad (\text{II.6})$$

II.4.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'écrire le mécanisme de rétention, et d'identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption du BM et du CV sur différents biosorbants, quatre modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Langmuir (**Langmuir, 1918**), Freundlich (**Freundlich, 1906**), Sips (**Dotto et al., 2013**) et Redlich-Peterson (**Redlich et Peterson, 1959**). Ces modèles sont détaillés dans le **Chapitre I** (Etude bibliographique), nous rappelons leur équation ci-dessous :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equation du modèle de Langmuir} \quad (\text{II.7})$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation du modèle de Freundlich} \quad (\text{II.8})$$

$$Q_e = \frac{Q_m (K_S C_e)^{m_S}}{1 + (K_S C_e)^{m_S}} \quad \text{Equation du modèle de Sips} \quad (\text{II.9})$$

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad \text{Equation du modèle de Redlich-Peterson} \quad (\text{II.10})$$

*Chapitre III:
L'effet de la
température de
l'eau de lavage sur
les performances
d'adsorption des
déchets
lignocellulosiques
bruts*

Chapitre III: L'effet de la température de l'eau de lavage sur les performances d'adsorption des déchets lignocellulosiques bruts

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés d'une part, à valoriser deux déchets solides: le caroubier sauvage et le maclura pomifera, disponibles en grande quantité dans notre environnement et d'autre part, à mettre en évidence l'effet de la température de l'eau, utilisée lors du lavage de ces matières organiques brutes, sur leurs performances d'adsorption pour la récupération de deux colorants cationiques (le bleu de méthylène et le cristal violet) en solutions aqueuses.

III.1. Caractérisation des matériaux

III.1.1. Caractérisation physique

III.1.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse

Les isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K sur différents biomasse (CF, CT, CC, MPF, MPT et MPC), sont présentées sur la **Figure III.1** et les propriétés poreuses sont données dans le **Tableau III.1**.

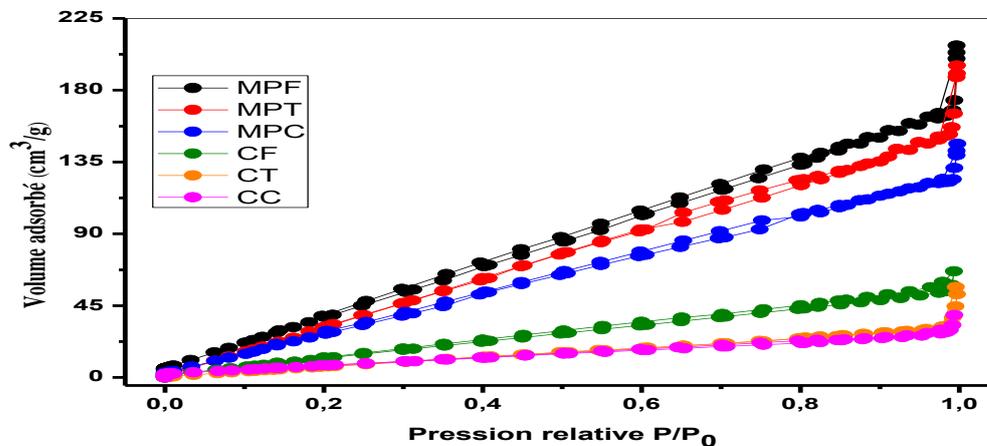


Figure III.1: Isothermes à l'azote à 77 K des biosorbants bruts

Le volume d'azote adsorbé sur les différents biosorbants bruts change graduellement avec la diminution de la température de l'eau de lavage pour les deux matériaux. Tous les biomasses présentent des isothermes de type V, en accord avec la classification IUPAC, relatives à des adsorbants mésoporeux. Elles révèlent également une faible interaction adsorbat / adsorbant et que les multicouches se forment à basse pression. Pour le maclura pomifera, les courbes d'adsorption montrent

que le volume d'azote adsorbé est nettement supérieur à celui du caroubier sauvage, ce qui suggère que le maclura pomifera possède une structure texturales plus développée. Cela est confirmé par les résultats présentés dans le **Tableau III.1** qui montrent que les deux biosorbants ont des propriétés texturales très différentes.

Tableau III.1 : Caractéristiques texturales des biosorbants bruts par l'adsorption à l'azote gazeux.

Echantillon	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Mic} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{tot} ($cc g^{-1}$)	V_{mic} ($cc g^{-1}$)	V_{mic}/V_{tot} (%)	D_p (nm)	E_0 ($kJmol^{-1}$)
MPF	237.3	166.2	71.1	0.347	0.089	24.42	6.13	4.25
MPT	234.0	157.0	77	0.332	0.081	34.37	6.35	4.10
MPC	182.4	129.8	52.6	0.215	0.074	28.60	6.34	4.10
CF	79.4	61.2	18.2	0.103	0.029	28.15	5.95	4.37
CT	46.2	32.6	13.6	0.069	0.018	26.12	6.19	4.20
CC	38.0	26.7	11.3	0.061	0.017	28.07	5.31	4.90

D'après les résultats illustrés dans le **Tableau III.1**, nous remarquons que pour les échantillons examinés, les valeurs des surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux associés sont très variables. Les adsorbants issus du maclura pomifera (MPF, MPT et MPC) sont plus poreux que ceux de caroubier (CF, CT et CC). Il est important de noter aussi que, dans notre cas, la température de l'eau utilisée lors du lavage affecte négativement la porosité des biosorbants, ce qui peut s'expliquer par la destruction de la structure à haute température. Les données du tableau confirment également l'existence d'une mésoporosité très développée pour les différents matériaux étudiés. L'énergie d'adsorption E_0 est comparable pour les différents échantillons examinés.

La surface spécifique BET de nos matériaux est bien supérieure à celle de nombreuses biosorbants. A titre d'exemple, nous pouvons citer: les résidus de maïs (Elizalde et al., 2006), l'écorce de pin (Am et al., 2005) et la carapace de crabe (An et al., 2001) avec des surfaces spécifiques respectives de 43, 26 et 13.4.

III.1.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le balayage microscopique réalisé sur MPF, MPC, CF et CC est représenté respectivement sur les **Figures III.2, III.3, III.4 et III.5**. Les **Figures III.4 et III.5** montrent qu'à différents grossissements, le caroubier possède une structure de

vaisseau parfaitement enroulé en ressort cylindrique. Par contre, les images MEB des MPF et MPC montrent une morphologie plus lisse, une surface relativement hétérogène, ainsi que la présence de cavités. Le constat effectué lors de l'observation de la structure poreuse montre que le lavage à l'eau chaude affecte la structure des biosorbants. En revanche, il faut noter que les clichés obtenus ne montrent que les cavités de la surface et les ouvertures externes des macropores.

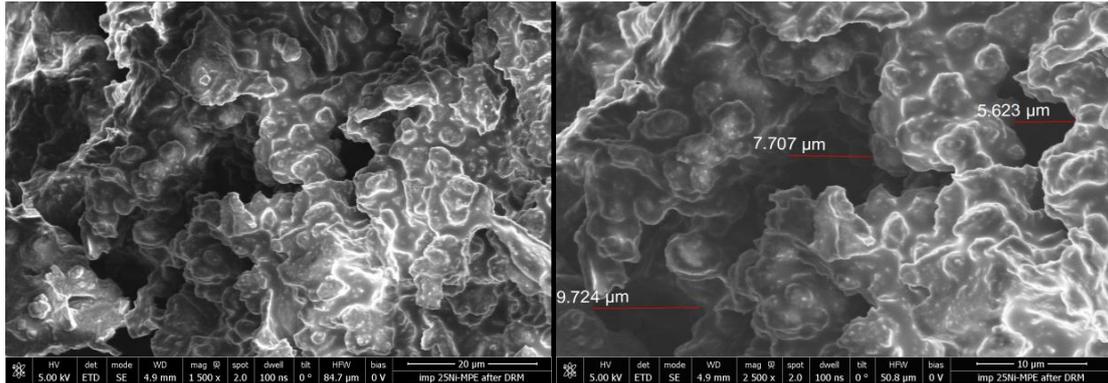


Figure III.2: Image MEB du MPF

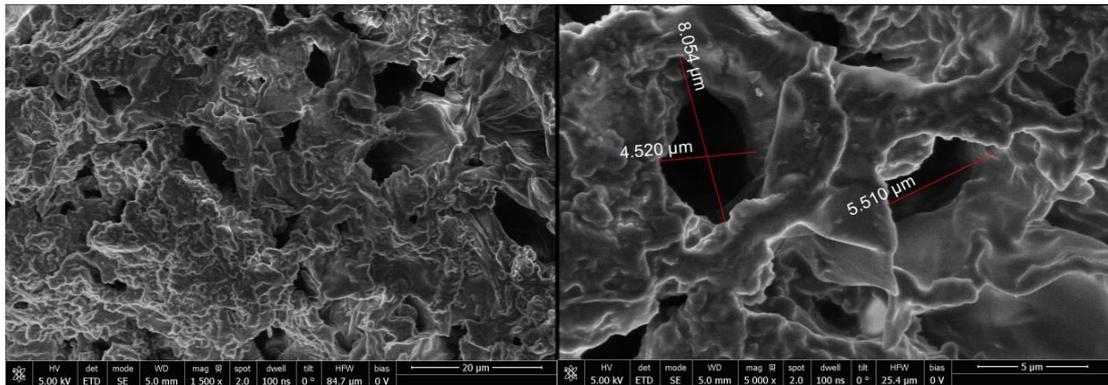


Figure III.3: Image MEB du MPC

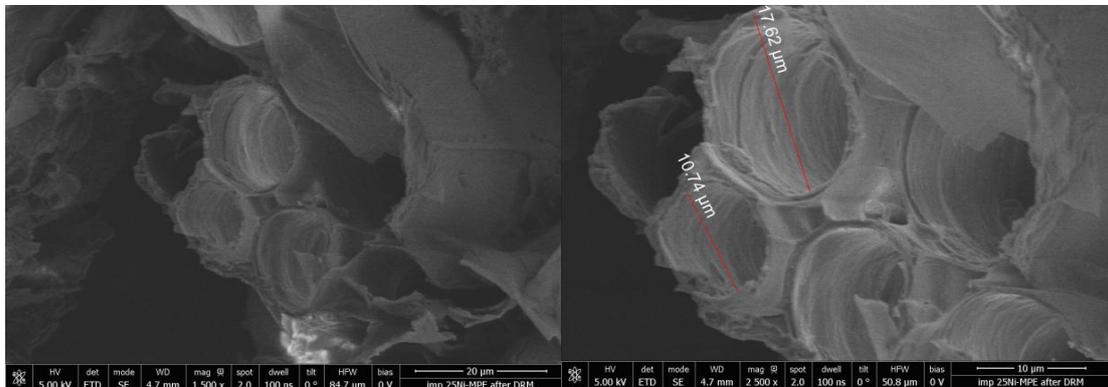


Figure III.4: Image MEB du CF

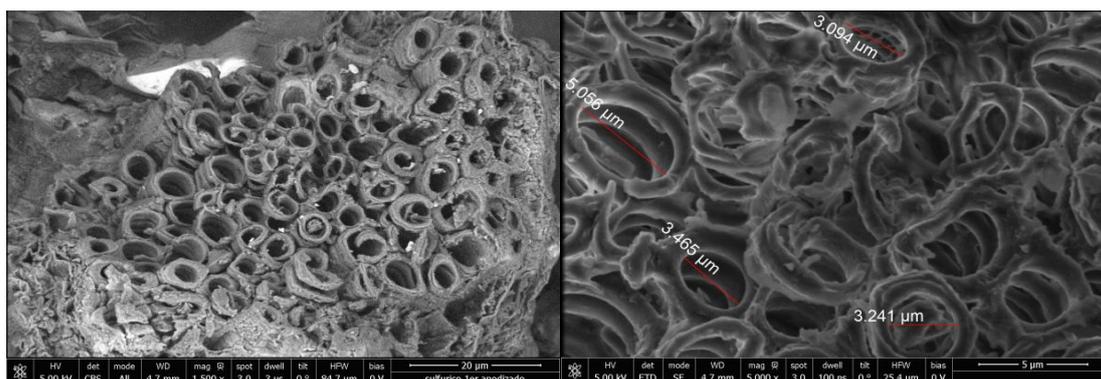


Figure III.5: Image MEB du CC

III.1.2. caractérisation chimique

III.1.2.1. Analyse élémentaire du matériau

Le **Tableau III.2** présente la composition élémentaire du maclura pomifera et du caroubier sauvage lavés à l'eau froide et chaude. Il ressort de ces résultats que la composition centésimale des adsorbants est révélée, typique de matériau lignocellulosique et recoupe les résultats souvent cités par d'autres auteurs (**Ozdemir et al., 2014; Djilani et al., 2012; Aydin et Baysal, 2006**). Il convient toutefois de noter que MPC et CC contiennent une proportion plus élevée de carbone et une teneur plus faible en hétéroatomes. Cela peut s'expliquer par l'élimination des impuretés solubles à haute température. Diverses conséquences peuvent résulter de cette modification de la composition élémentaire des biosorbants, en rapport avec le comportement de ces derniers en solution aqueuse, notamment une baisse de l'acidité des MPC et CC résultant de la diminution de la teneur en oxygène (**Reffas, 2010**).

Tableau III.2 : Composition élémentaire des biosorbants bruts.

Echantillon	Analyse élémentaire (% massique)									
	C	O	Ca	S	Si	K	Al	N	Mg	P
MPF	45.4	40.2	1.5	1.0	-	0.9	4.1	5.2	0.7	1.0
MPC	62.4	36.1	0.6	0.4	-	-	0.5	-	-	-
CF	40.4	48.1	8.9	0.5	0.4	0.8	0.9	-	-	-
CC	52.6	47.2	-	0.2	-	-	-	-	-	-

III.1.2.2. pH au point de charge nulle

Les valeurs des pH_{pzc} obtenues (**Tableau III.3**) permettent de déterminer le caractère acide ou basique d'un adsorbant et de connaître, en fonction du pH de la solution, sa charge nette de surface.

Nous distinguons une famille de courbes sur la **Figure III.6**, où nous remarquons que tous les supports ont une surface de caractère acide qui a diminué avec l'augmentation de la température de l'eau de lavage. Ces résultats sont cohérents avec les constatations précédentes relatives à l'analyse élémentaire (la diminution de la teneur en oxygène, après lavage à l'eau chaude, entraîne une diminution de l'acidité des matériaux).

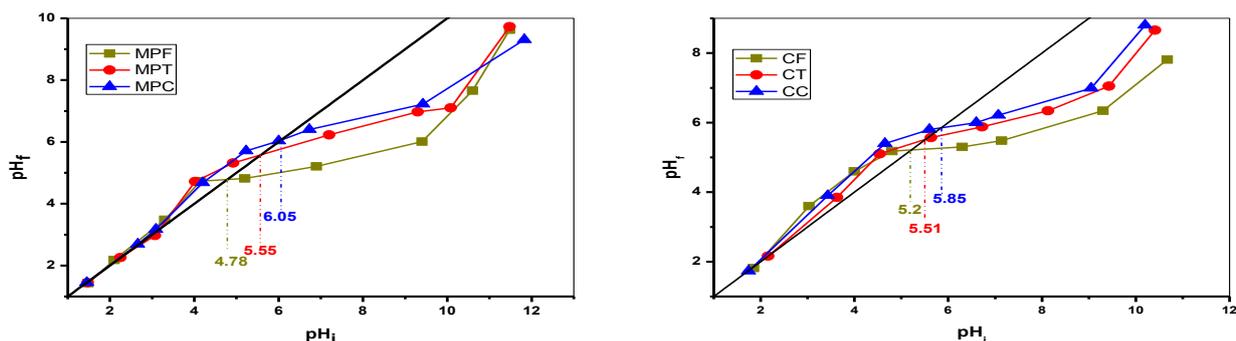


Figure III.6 : Points isoélectriques des adsorbants bruts.

($m=25\text{mg}$, $V=25\text{ml}$, $\text{vit}=250\text{tr/min}$ et $t=24\text{h}$).

Tableau III.3: Les points isoélectriques des adsorbants bruts.

Adsorbants	MPF	MPT	MPC	CF	CT	CC
pH_{PZC}	4.78	5.55	6.05	5.20	5.51	5.85

III.1.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Les résultats de titrage de Boehm (**Tableau III.4**) montrent moins de groupes basiques que de groupes acides pour l'ensemble des matériaux, confirmant ainsi leur caractère acide. La chimie de surface des deux matériaux est affectée par la température de l'eau de lavage, où nous remarquons une diminution de l'acidité totale et la basicité totale, et par conséquent, une diminution des groupes fonctionnels de la surface. Les données montrent que la variété CS a un caractère acide mais plus faible que celui du MP, plus de sites acides indiquent plus de groupements oxygénés qui permettent une grande adsorption des colorants cationiques. Les résultats sont similaires à ceux trouvés en bibliographié (**Altenor et al., 2009**).

Tableau III.4 : Teneur des fonctions de surface des échantillons bruts.

Echantillon	MPF	MPT	MPC	CF	CT	CC
Acidité totale (mmol g^{-1})	6.45	6.12	5.37	3.02	2.97	2.71
Basicité totale (mmol g^{-1})	2.21	2.12	2.08	2.62	2.54	2.57

III.1.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface des biosorbants bruts et de mettre en évidence l'effet de la température de l'eau de lavage sur la chimie de surface de ces matériaux, leurs structures ont été observées par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus pour les deux matériaux lavés à l'eau froide, tiède et chaude sont représentés sur les **Figures III.7** et **III.8**. Le **Tableau III.5** résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux bruts avec leurs natures et longueurs d'ondes. D'après les **Figures III.7** et **III.8**, nous remarquons que:

- Les spectres infrarouges montrent une distribution de pics similaire pour les deux variétés MP et CS;
- L'analyse des spectres du maclura pomifera et du caroubier sauvage montre que les groupements fonctionnels actifs à la surface de deux variétés sont constitués principalement par les liaisons –OH des polymères et polysaccharides, ainsi que les liaisons du type –CH₂ et –COOH. Très connues pour leur implication dans l'adsorption des matières colorantes;
- Les trois spectres de chaque variété sont quasi-identiques. La seule différence observée entre eux est l'intensité relative des pics;
- La bande des vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H (observée à ~ 3428 cm⁻¹) et celles des vibrations d'élongation de C=O (1740, 1649 et 1628) diminuent avec l'augmentation de la température de l'eau de lavage, et cela pour les deux matériaux, comme prévu par la diminution de l'acidité précédemment observée par la mesure de PH_{PZC} et les titrages de « Boehm ». Cette constatation peut s'expliquer probablement par la rupture de certaines liaisons chimiques à haute température ou par la destruction de la structure qui peut limiter l'accessibilité à certaines fonctions chimiques de surface.

III.1.3. La thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Les résultats d'analyse thermique des quatre matériaux bruts MPF, MPC, CF et CC sont représentés sur la **Figure III.9**. Les deux courbes de chaque variété sont comparables. L'évolution de la perte en masse des MPF, MPC, CF et CC durant le traitement thermique peut être divisée en quatre étapes:

1. Au-dessous de 200°C, la perte de masse est due à la disparition de l'eau physisorbé, où nous remarquons une perte de masse de 2.76, 3.55, 4.22 et 4.88% pour MPC, CC, MPF et CF, respectivement;
2. La deuxième étape qui correspond à la carbonisation primaire où les principales matières volatiles et les goudrons sont éliminés, se traduit par une plus grande perte de masse: 45.83% pour MPF, 48.91% pour MPC, 43.05% pour CF et 41.05% pour CC (maximum valeur à 349, 359, 327 et 354°C respectivement) ;
3. Dans la troisième étape, la perte de masse est due à la carbonisation des biosorbants;
4. Au-dessus de 680°C, nous n'observons aucune perte de masse car le matériel est presque totalement carbonisé (la perte de masse atteinte est égale à 79% pour le caroubier et à 85% pour le maclura pomifera).

Ainsi, la température de décompositions dépend du matériau utilisé.

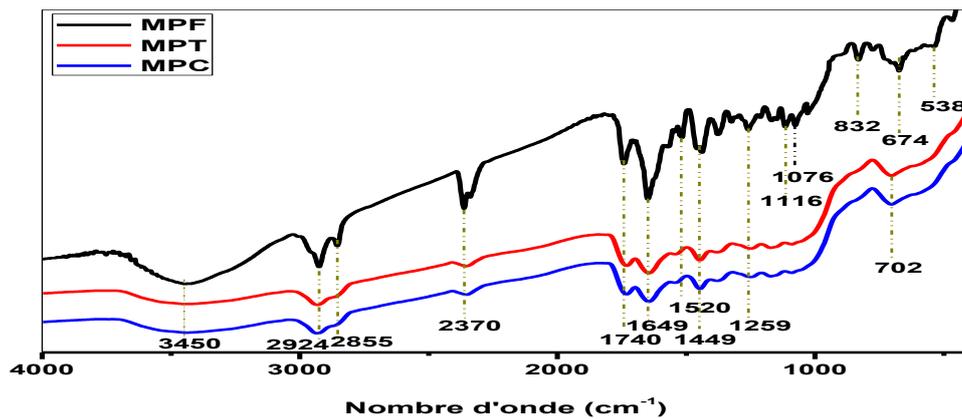


Figure III.7 : Spectre FTIR des MPF, MPT et MPC

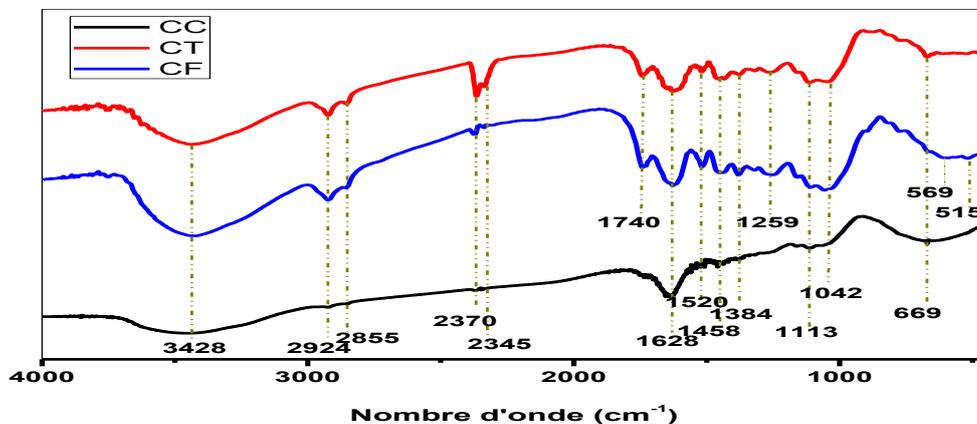


Figure III.8 : Spectre FTIR des CF, CT et CC.

Tableau III.5 : Fonctions de surface des matériaux bruts identifiés par spectroscopie infrarouge

Nombre d'onde (cm ⁻¹)						Interprétation de FTIR		
Dans ce travail						Dans la bibliographie	Type de vibration	Références
MPF	MPT	MPC	CF	CT	CC			
3450	3450	3450	3428	3428	3428	3600-3300	Vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H (acides carboxyliques, alcools, phénols, cellulose, pectine, eau absorbée et la lignine)	Liang et al., 2010; Liou, 2010; Durán-Valle et al., 2005
2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2920, 2850	Vibration d'élongation asymétrique et symétrique de C-H aliphatique	Park et al., 1997
2370	2370	2370	2370, 2345	2370, 2345	2370, 2345	2350, 2339	Vibrations d'élongation de la liaison C≡C du groupe alcyne	Daoud et al., 2017; Njoku and Hameed, 2011
1740	1740	1740	1740	1740	-	1730	Vibrations d'élongation de C=O (cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques)	Zawadzki, 1980
1649	1649	1649	-	-	-	1642	Vibrations d'élongation de C=O dans les amides cycliques	Socrates, 1994
-	-	-	1628	1628	1628	1637 - 1606	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique de C=O dans les groupes carboxyliques ioniques (COO ⁻)	Djilani et al., 2012
1520	1520	1520	1520	1520	1520	1600-1500	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques condensés.	Moreno-Castilla et al., 1997
1449	1449	1449	1458	1458	1458	1458	Vibrations d'élongation de C=O dans l'éther	Socrates, 1994
-	-	-	1384	1384	1384	1384	Vibrations de déformation de la liaison CH ₃	Ahmad et al., 2007
1259, 1116, 1076	1259	1259	1259, 1113, 1042	1259, 1113, 1042	1113, 1042	1350-900	Vibrations d'élongation des liaisons C-O dans les alcools, les phénols, les acides, les éthers ou les esters	Liou, 2010; Durán-Valle et al., 2005
832,674	702	702	-	669	669	858-615	Vibrations de déformation des C-H aromatiques	Cengiz et al., 2014
538	-	-	569, 515	-	-	500-600	Vibration des cycles aromatiques	Cengiz et al., 2014

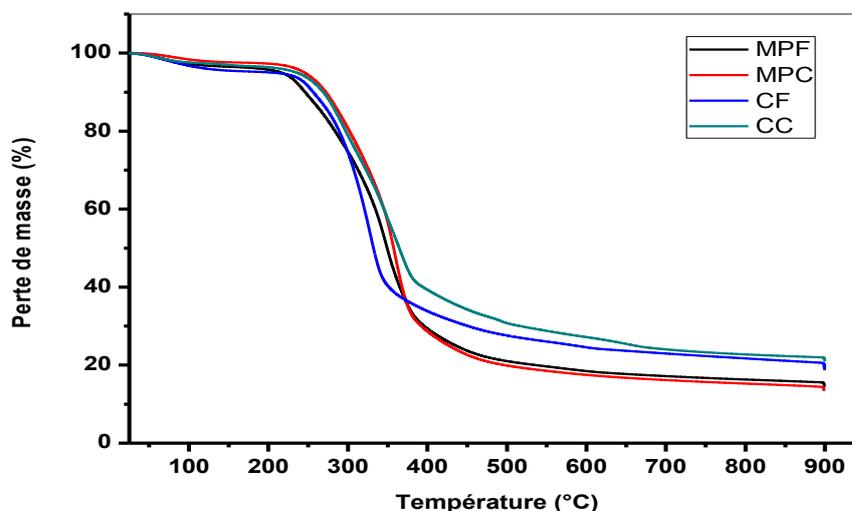


Figure III.9: Pertes de masse (%) en fonction de la température (°C) obtenue par ATG sous atmosphère d'Hélium pour les biosorbants bruts.

III.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet sur les matériaux bruts

III.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques

III.2.1.1. L'effet du pH

Le pH est un facteur important dans les études de l'adsorption, il peut affecter à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est donc judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH. La variation de la capacité d'adsorption du BM et du CV par le maclura pomifera et le caroubier sauvage est représentée sur les **Figures III.10 et III.11**, respectivement. Les données présentées sur **ces Figures** indiquent que l'évolution de l'adsorption du BM et du CV avec le pH des deux variétés (MP et CS) est très semblable. Le changement de la charge de la surface est le principal facteur contrôlant l'adsorption du BM et du CV, car il est noté que pour les six matériaux, une amélioration nette de la capacité d'adsorption des colorants avec l'augmentation du pH, qui devient ensuite sensiblement constante. Un comportement similaire a été observé dans de nombreux travaux (**Marrakchi et al., 2017; Bentahar, 2016; Deng et al., 2009**). Cela peut être expliqué du fait que lorsque le pH est supérieur au pH_{pzc} ,

la surface des biosorbants est chargée négativement et les molécules des colorants cationiques (BM et CV) sont chargées positivement (Wang et al., 2005). L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des adsorbants et des colorants. En même temps, à des faibles valeurs du pH, la surface du sorbant est entourée par les ions H^+ ce qui réduit l'interaction des cations des colorants avec les sites de l'adsorbant, tandis qu'au pH élevé, la concentration en H^+ diminue, engendrant ainsi une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

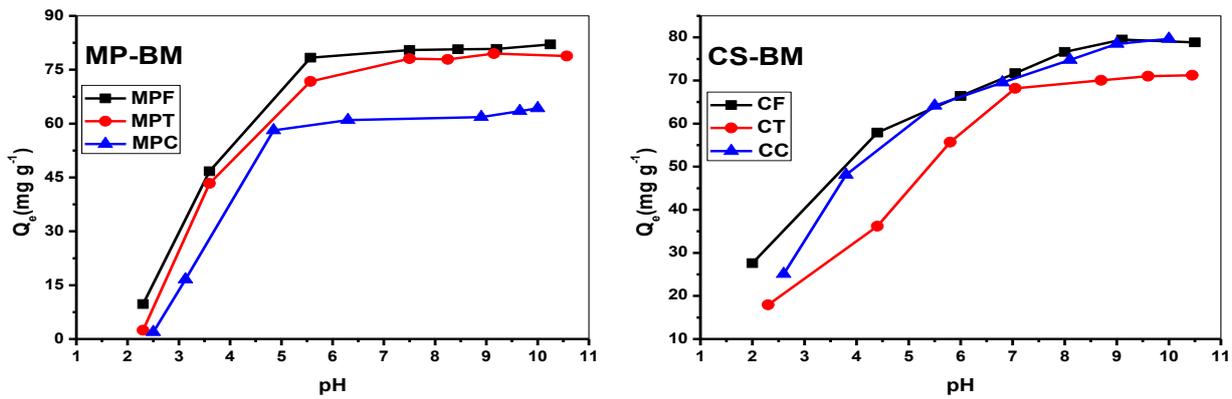


Figure III.10: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur le Maclura pomifera brut et le Caroubier sauvage brut.

($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

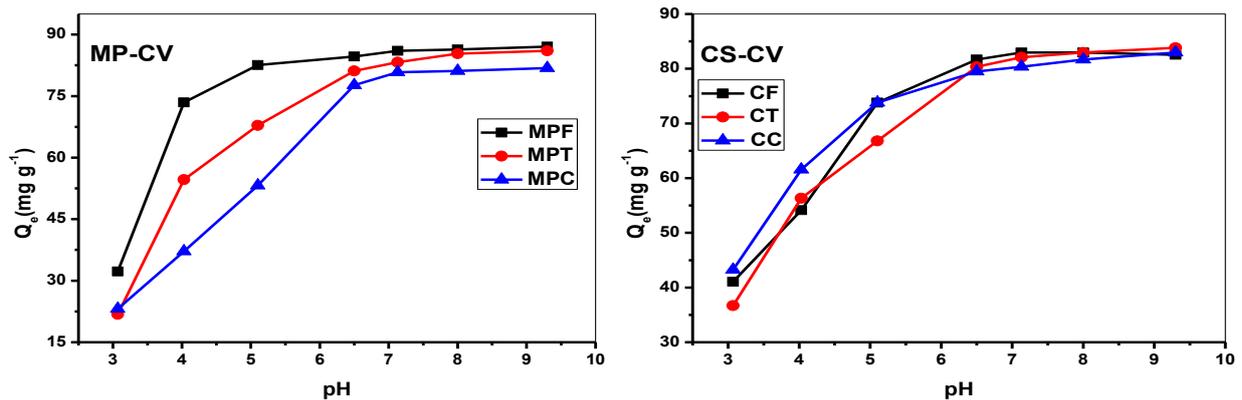


Figure III.11: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du CV sur le Maclura pomifera brut et le Caroubier sauvage brut.

($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

III.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

Afin de comparer les performances des adsorbants bruts et de mettre en évidence l'effet de la température de l'eau de lavage sur la capacité d'adsorption des biosorbants, nous avons représenté sur la **Figure III.12** les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts. D'après ces expériences, nous remarquons que les deux variétés (MP et CS) exhibent un comportement similaire. Alors que les cinétiques d'adsorption de maclura pomifera sont plus rapides que celles de caroubier sauvage. Le temps d'équilibre est atteint après 60 min de contact pour l'adsorption du BM sur MP, après 120 min pour l'adsorption du CV sur MP et après 240 min pour l'adsorption du BM et du CV sur CS. Ces différences sont liées aux propriétés des biomatériaux et aux structures des molécules colorantes. Les quantités adsorbées par MPF sont légèrement supérieures à celles par CF, elles sont respectivement de 80.1 et 72.1 dans le cas du BM et de 84.9 et 81.2 dans le cas du CV. Les capacités d'adsorption du MP et CS sont affectées négativement par l'augmentation de la température de l'eau de lavage. Ces résultats sont cohérents avec les prévisions extraites des propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Les **Figures III.13 à III.18** présentent l'étude de la cinétique d'adsorption des matériaux bruts en fonction de la concentration initiale du BM et du CV. Ces cinétiques d'adsorption montrent un comportement souvent rencontré pour l'adsorption de colorants cationiques. Toutes ces courbes exhibent une augmentation rapide de la quantité adsorbée pendant la phase initiale du temps de contact. Cette augmentation ralentit ensuite et chaque courbe tend vers une asymptote parallèle à l'axe des temps. La pente à l'origine est presque infinie synonyme d'une très bonne affinité adsorbant/adsorbat (**Bentahar, 2016**). Ce comportement peut être interprété par le fait qu'au début de l'adsorption, les sites disponibles à la surface de l'adsorbant sont très nombreux. La plupart de ces sites seront occupés rapidement et le reste deviendra de plus en plus difficilement accessible en raison de la présence de forces répulsives entre les molécules adsorbées sur la surface des biosorbants et les molécules en solution. Des observations similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs (**Marrakchi et al., 2017; Albarelli et al., 2011**). Les **Figures** montrent également que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en BM et en CV. Ce résultat assez conventionnel s'explique généralement par le fait que l'augmentation de la concentration initial augmente la force d'entraînement,

dû au gradient de concentration, accroissant ainsi la rétention. En outre, une concentration initiale importante génère un grand nombre de collisions entre les ions de colorants et la surface de l'adsorbant, ce qui améliore le processus d'adsorption (Khanday et al., 2017). Même observation par d'autres recherches (Auta et Hameed, 2014). Pour tous les matériaux, nous notons que le temps d'équilibre est atteint plus rapidement pour les faibles concentrations, car les solutions colorées concentrées prendront plus de temps de contact pour atteindre l'équilibre en raison de la quantité plus élevée de molécules à adsorber.

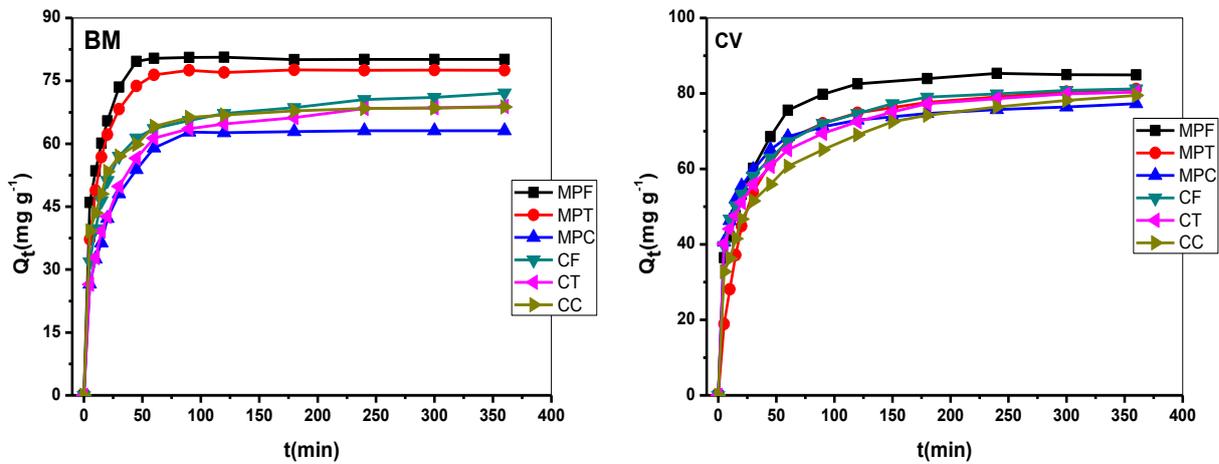


Figure III.12: Cinétique d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts.
($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

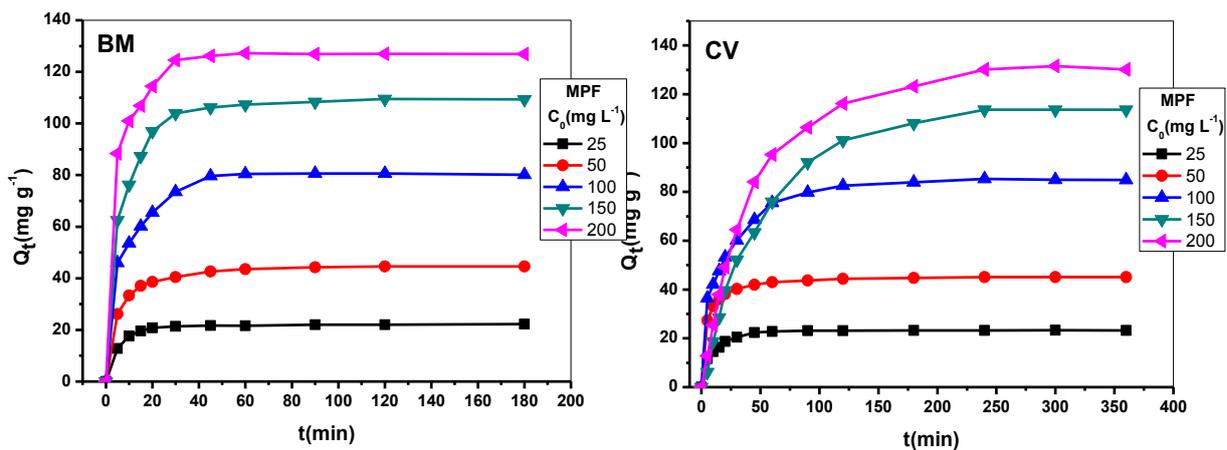


Figure III.13: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPF (pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

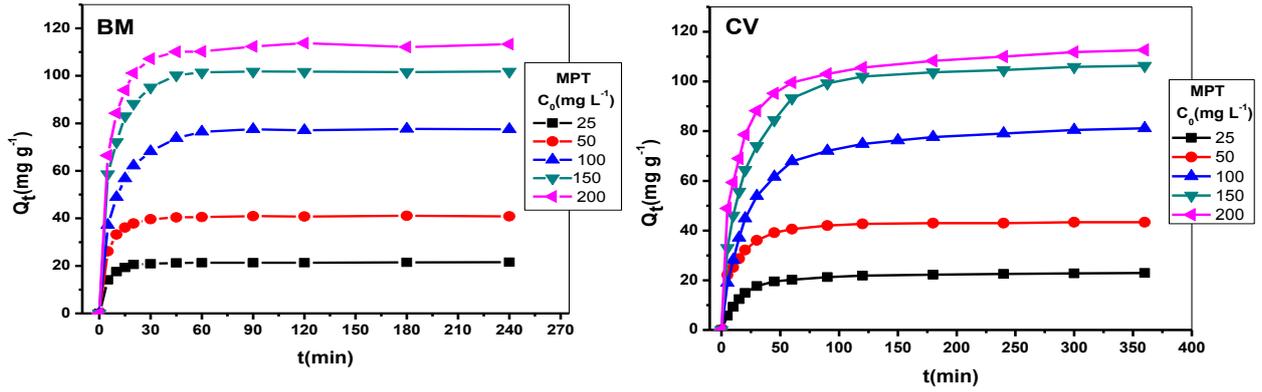


Figure III.14: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPT (pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

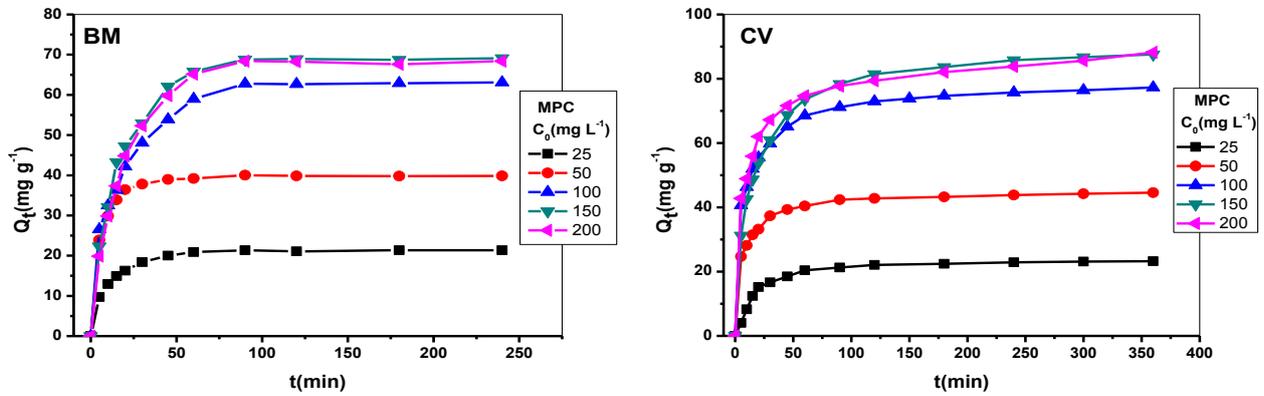


Figure III.15: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPC (pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

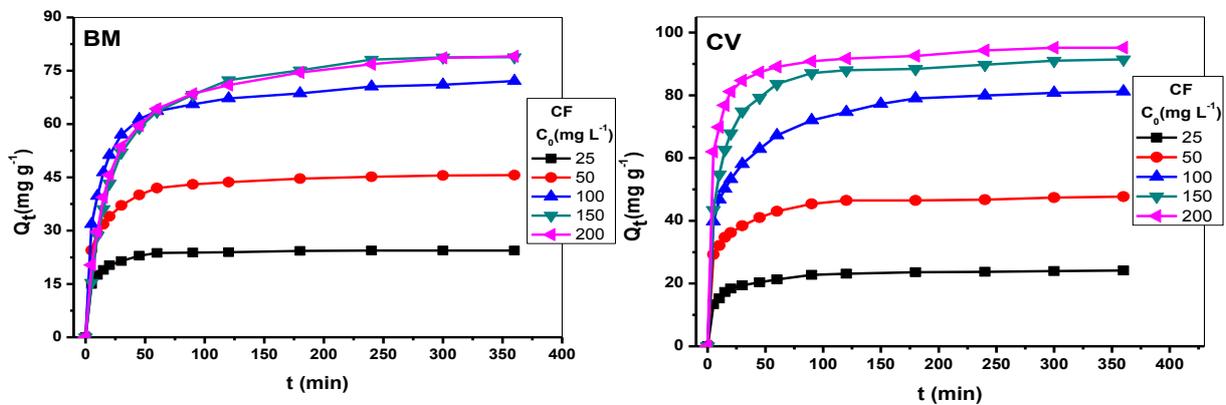


Figure III.16: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CF (pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

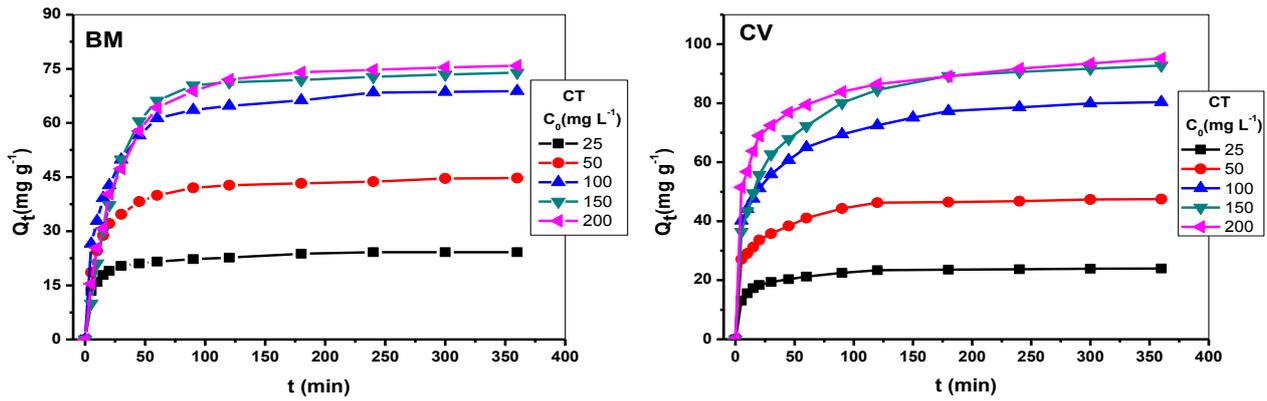


Figure III.17: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CT (pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

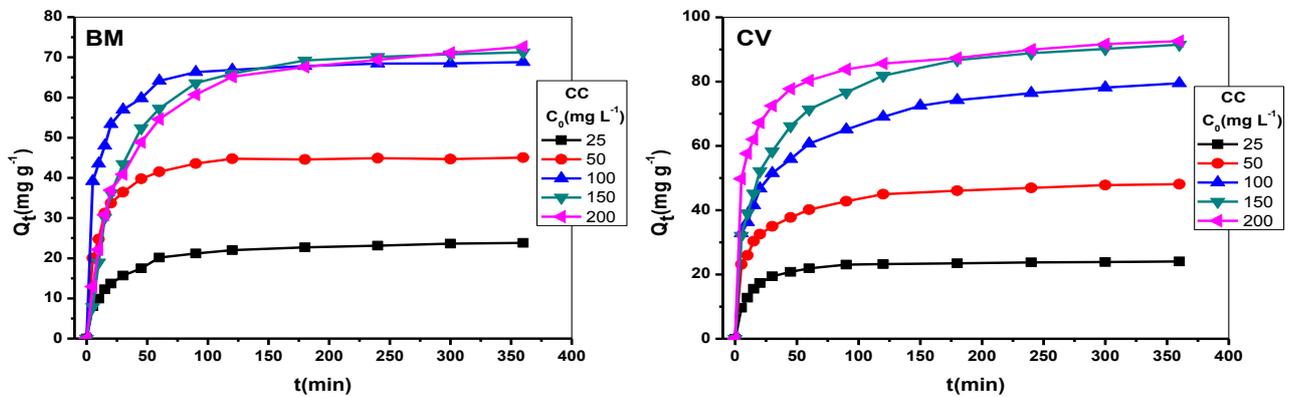


Figure III.18: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CC (pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

III.2.1.3. Effet de la masse d'adsorbants

Afin d'étudier son influence, le rapport solide-liquide a été varié, donnant les résultats présentés sur les **Figures III.19 à III.21**. Où il peut être remarqué que dans tous les cas, le rendement d'élimination des deux colorants augmente lorsque le rapport solide/liquide augmente. Ceci est aisément compréhensible, car l'augmentation de la dose de biosorbants augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites d'adsorption (Senthil Kumar et al., 2014; Hameed, 2010) ce qui augmente par conséquent la quantité de colorant adsorbé. Tandis que le pourcentage de décoloration augmente avec l'augmentation du rapport solide/liquide, la quantité adsorbée par unité de masse (mg g⁻¹) diminue. De nombreux chercheurs ont tenté d'expliquer ce phénomène. En effet, Vadivelan et Vasanth Kumar (2005) interprètent

cette diminution de Q_e par une scission du gradient de concentration entre le cœur de la solution et la surface de l'adsorbant. Alors qu'Ertas et al. (2010), attribuent la diminution de la quantité adsorbée au fait qu'une particule de l'adsorbat à la même concentration initiale C_0 , est partagée par davantage de particules de l'adsorbant lorsque le rapport solide/liquide augmente; chaque particule du solide voit ses chances de fixer le polluant diminuées et la capacité d'adsorption s'en trouverait réduite. Une autre possibilité d'interprétation de ce phénomène est rajoutée par Ofomaja et Ho (2007): "Avec l'augmentation du rapport solide/liquide, il existe une possibilité d'agglomération des particules, qui a pour résultat la réduction de la surface spécifique de l'adsorbant et l'allongement des chemins de diffusion".

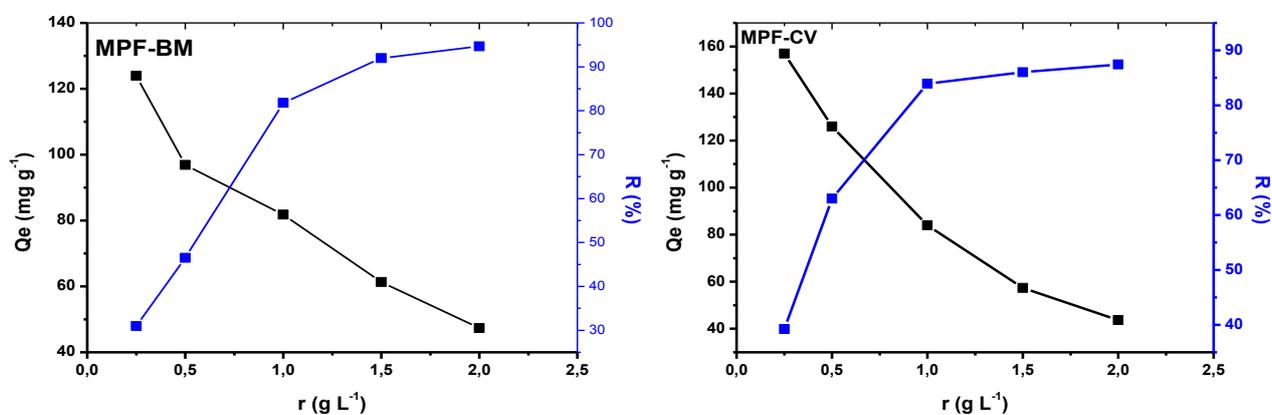


Figure III.19: Effet de la masse du MPF sur l'adsorption du BM et du CV.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$)

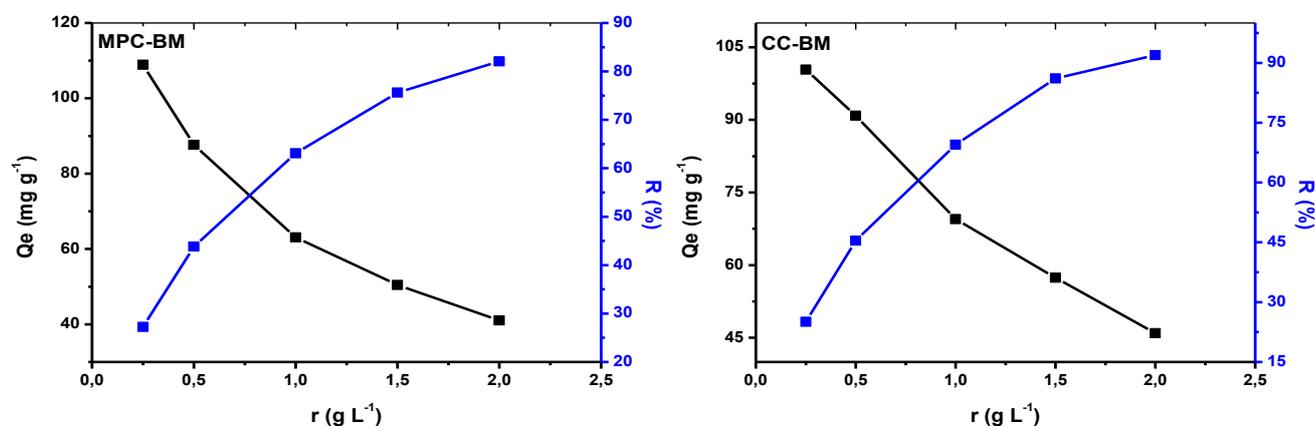


Figure III.20: Effet de la masse des MPC et CC sur l'adsorption du BM.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$)

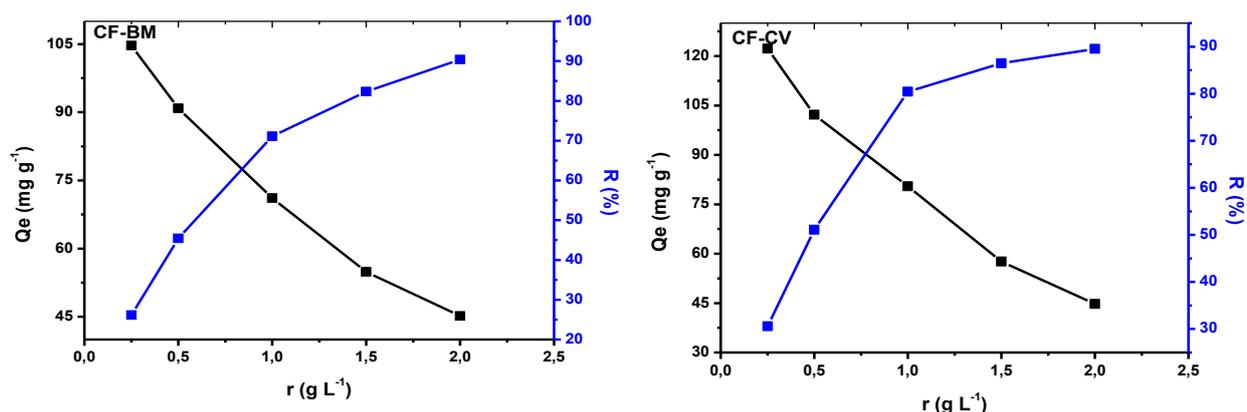


Figure III.21: Effet de la masse du CF sur l'adsorption du BM et du CV.
($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$)

III.2.1.4. Effet de la force ionique

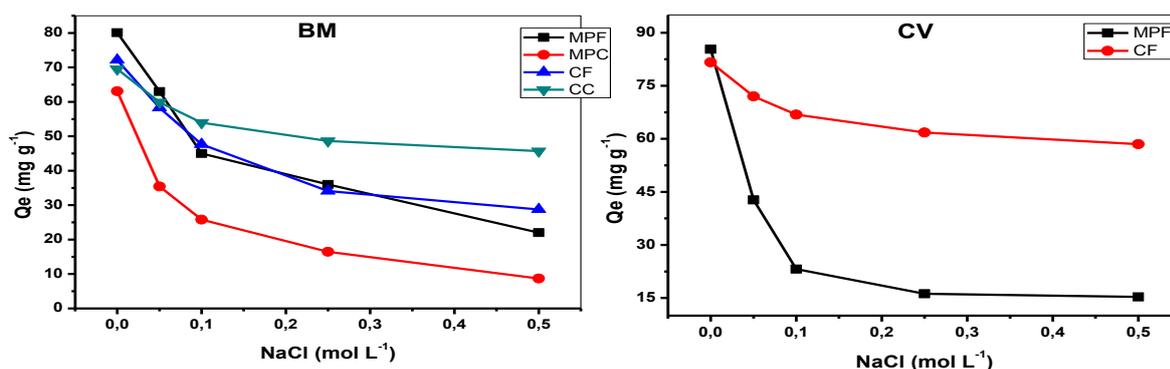


Figure III.22: Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM et du CV par les matériaux bruts.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

Les rejets des industries textiles contiennent, outre les colorants, de nombreux produits chimiques, y compris les sels utilisés dans les étapes précédant la teinture. La présence de ces sels peut affecter de manière significative l'adsorption des colorants lors du traitement de ces rejets. Les courbes de la **Figure III.22** illustrent l'impact de la présence du NaCl sur l'adsorption du BM et du CV par les matériaux bruts. À partir de ces courbes, nous pouvons constater que pour tous les matériaux bruts, toute augmentation de la quantité de sel dissous entraîne une diminution de la quantité adsorbée des colorants. Newcombe et Drikas (1997) ont interprété cette diminution par un effet d'écran provoqué par les ions du sel, vis-à-vis de l'attraction

électrostatique entre la surface négative de l'adsorbant et les cations du colorant. Alors que Janos et al. (2009) et Han et al. (2007) ont attribué cet effet au phénomène de compétition entre les cations des colorants et les cations du sel. Wang et al. (2008) ont ajouté à la compétition entre les cations du colorant et du sel, un phénomène de compression de la double couche électrique (causé par l'augmentation de la force ionique) ; néanmoins Chen, H. et al. (2011) ont évoqué une expansion de la double couche électrique lorsque la force ionique augmente afin d'expliquer la diminution de l'adsorption du BM.

III.2.1.5. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg L^{-1}). Les résultats des isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts sont illustrés à la **Figure III.23**. Pour tous les matériaux étudiés, les isothermes d'adsorption apparaissent dans les stades initiaux avec une inclinaison plus forte à des concentrations plus faibles. Les quantités adsorbées évaluées indiquent qu'initialement, il existe de nombreux sites facilement accessibles (**Pavan et al., 2014**). Tandis qu'un autre plateau est atteint dans toutes les courbes qui montrent finalement que le sorbant est saturé à ce niveau. Selon la classification des isothermes d'adsorption de Brunauer (**Brunauer et al., 1940**), les isothermes sont de type I montrant une grande affinité entre les colorants étudiés et les biosorbants utilisés. D'après la même **Figure**, nous notons que la capacité maximale d'adsorption du BM et du CV est tributaire de la nature des biosorbants. Elle est beaucoup plus importante pour le MPF que pour le CF (deux fois plus élevée). Le grand pouvoir adsorbant du maclura pomifera MPF est logiquement lié à la structure développée et la teneur élevée en fonctions basiques par rapport au caroubier sauvage CF. Ces caractéristiques lui confèrent la capacité de retenir les colorants cationiques. Nous remarquons également que la température de l'eau de lavage affecte sensiblement la capacité d'adsorption du MP, où la quantité maximale adsorbée du BM et du CV diminue respectivement de 133.4 et 136.6 mg g^{-1} pour MPF à 117.2 et 117.7 mg g^{-1} pour MPT et 67.1 et 90.5 mg g^{-1} pour MPC. Cela peut s'expliquer par la destruction de la structure ou la rupture de certaines liaisons chimiques à haute température. Ces résultats sont entièrement compatibles avec les propriétés texturales et chimiques de ces matériaux. Toutefois, dans le cas du caroubier sauvage, la température de l'eau de

lavage n'a pas d'effet notable sur la performance des biosorbants, où nous remarquons que les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre du CF, CT et CC sont très voisines. Cela indique que l'effet de la température de l'eau de lavage dépend de la nature de matériau utilisé.

Les **Figures III.24 à III.29** représentent l'influence de la température sur l'isotherme d'adsorption du BM et du CV sur les MP et CS bruts. A partir de ces **Figures**, nous remarquons que pour tous les matériaux et pour les faibles concentrations initiales, la température n'a pas d'influence sur la quantité du BM et du CV adsorbée. Par contre, elle affecte sensiblement cette quantité à des concentrations initiales élevées. Selon les **Figures III.24, III.25 et III.26**, le BM et le CV présentent un comportement différent. Nous observons que la quantité du BM adsorbée sur MPF, MPT et MPC diminue avec l'augmentation de la température ce qui reflète la nature exothermique de l'adsorption. Par contre pour le CV elle augmente avec l'augmentation de température en accord avec un processus endothermique. Les **Figures III.27, III.28 et III.29** montrent que la température a un effet positif sur l'adsorption des deux colorants par CF, CT et CC. Ce qui indique une nature endothermique d'adsorption. L'influence de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été examiné dans des nombreuse études dont la plupart ont noté un effet positive de la température sur la capacité d'adsorption (**Smahi, 2017; Bentahar, 2016; Doğan et al., 2007**). Car l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules adsorbantes en diminuant la viscosité de la solution (**Doğan et al., 2006**).

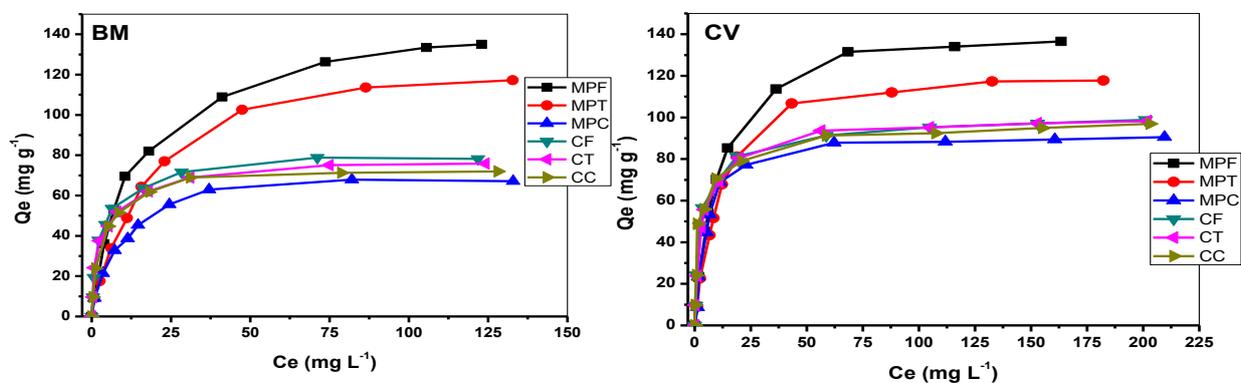


Figure III.23: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts.

(pH naturel, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

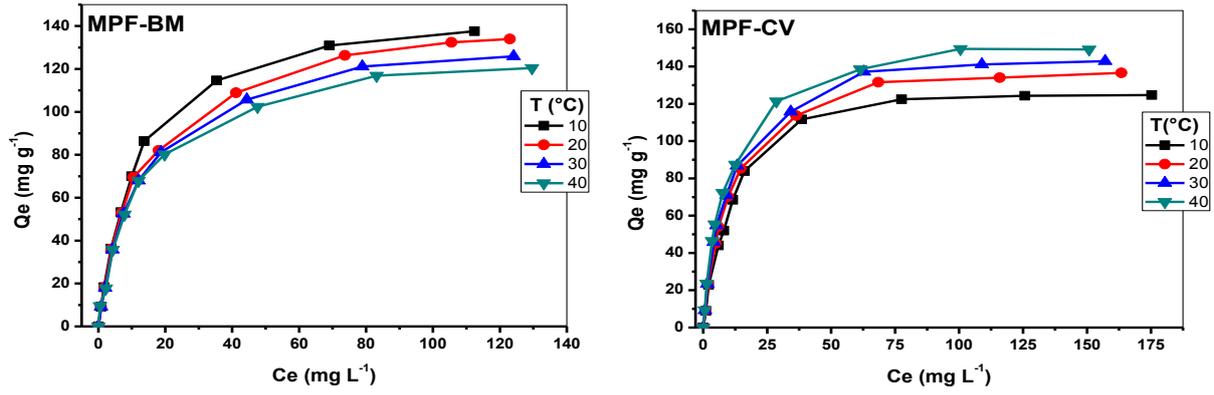


Figure III.24: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPF.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

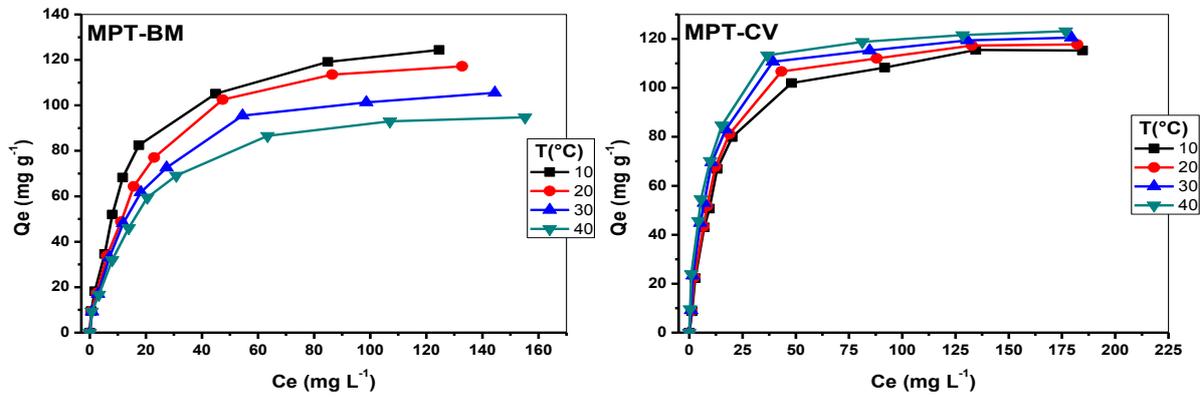


Figure III.25: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPT.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

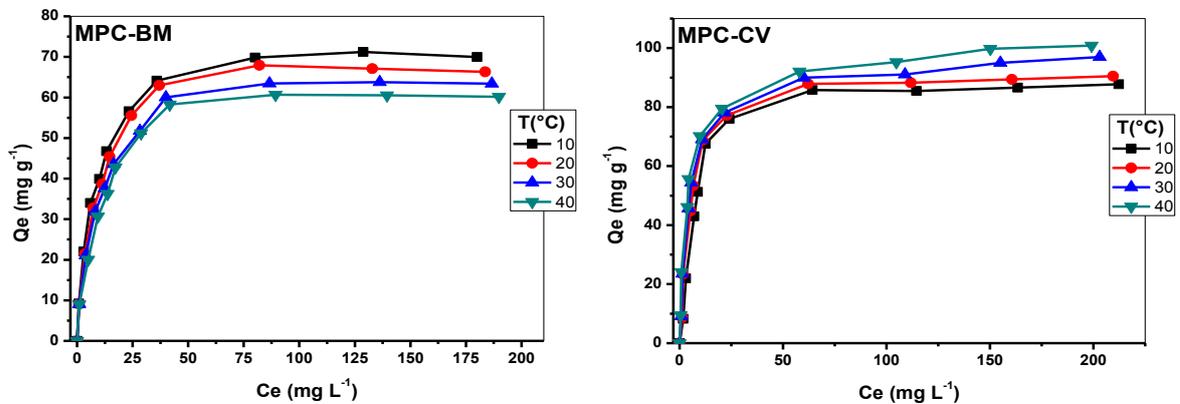


Figure III.26: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPC.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

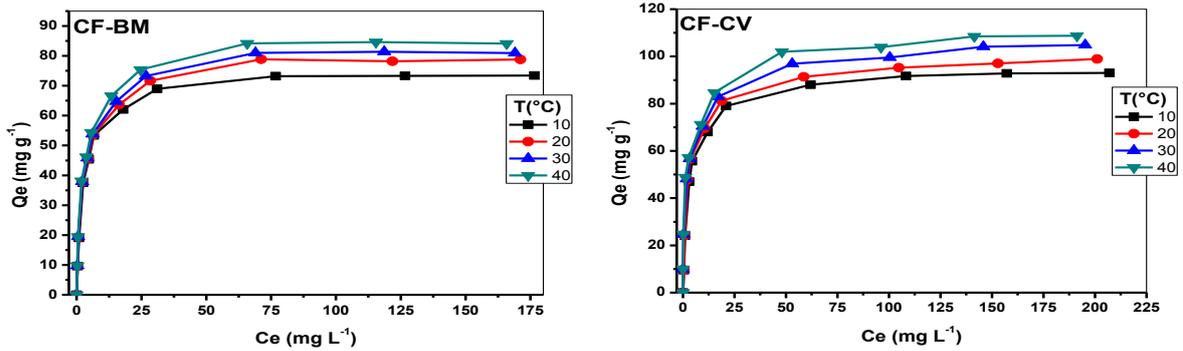


Figure III.27: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CF.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

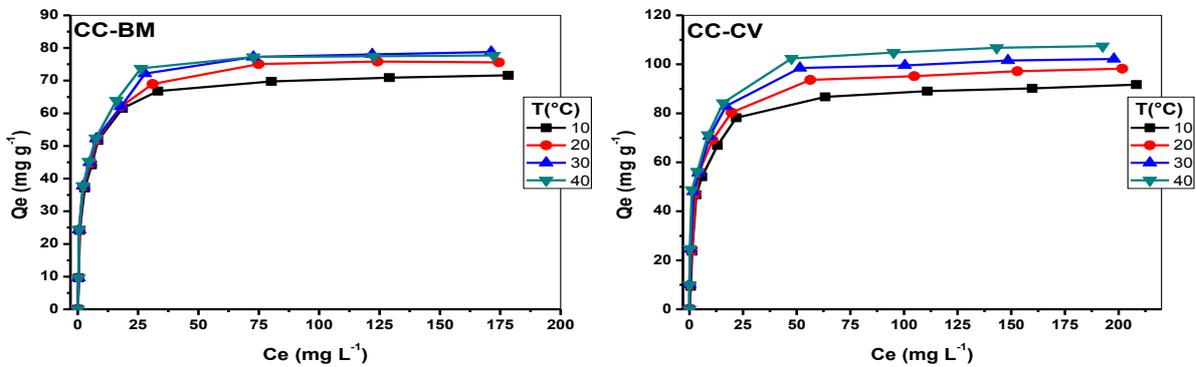


Figure III.28: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CT.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

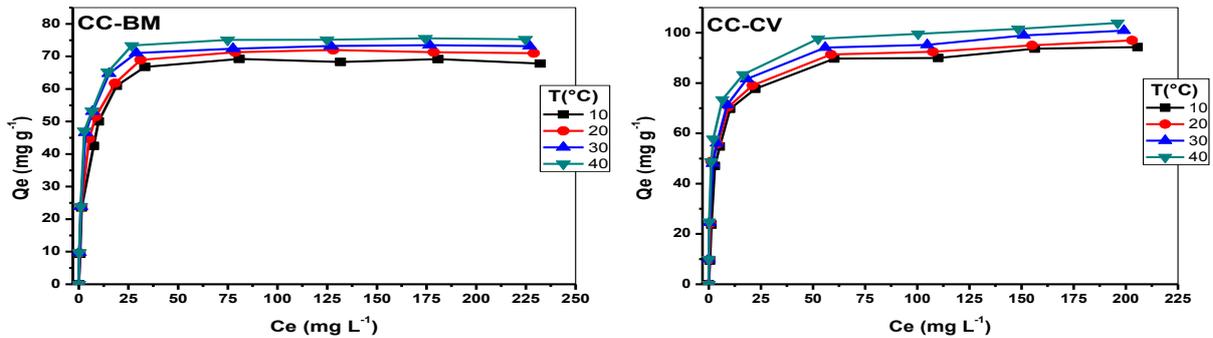


Figure III.29: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CC.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

III.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Les **Figures III.30 et III.31** présentent le tracé de $\ln \rho K_c = f(1/T)$ pour les MP bruts et les CS bruts, respectivement. Les pentes des droites obtenues ainsi que leur ordonnées à l'origine

correspondent aux $\Delta H^\circ/R$ et $\Delta S^\circ/R$, respectivement. Enfin l'enthalpie libre ΔG° est calculée à partir de la relation (I.14). Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour les phénomènes d'adsorption du BM et du CV sur les MP bruts et CS bruts sont regroupées dans le **Tableau III.6**. D'après ces résultats, nous remarquons que les valeurs de la variation de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du BM et du CV sur les MP et CS bruts est spontanée et favorable quelque soit la température (**Choumane, 2015**). Le signe positif des valeurs de la variation de l'entropie standard ΔS° montre que les molécules du BM et du CV restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours de processus d'adsorption (**Nasuha et Hameed, 2011; Colak et al., 2009**). Les valeurs négatives de l'enthalpie standard ΔH° trouvées dans le cas de l'adsorption du BM sur MPF, MPT et MPC confirment que le processus de l'adsorption est exothermique ainsi qu'une température plus faible favorise l'adsorption. Tandis que, pour les autres cas, ΔH° est positive, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique, ce qui suggère que le processus est favorable à haute température (**Bentahar, 2016**). Les faibles valeurs absolues des ΔH° des différents matériaux, confirment que les interactions adsorbant-adsorbât sont de nature physique ($|\Delta H^\circ| \leq 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) (**Bounaas et al., 2019**).

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts.

Colorants adsorbants	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)				
			283K	283K	283K	283K	
BM	MPF	-7.43	36.52	-17.76	-18.14	-18.48	-18.86
	MPT	-6.44	37.48	-17.02	-17.46	-17.80	-18.15
	MPC	-5.91	31.60	-14.86	-15.16	-15.49	-15.80
	CF	5.74	73.23	-14.97	-15.75	-16.45	-17.17
	CT	2.86	62.99	-14.95	-15.63	-16.25	-16.84
	CC	3.59	64.70	-14.71	-15.39	-16.02	-16.65
CV	MPF	9.60	95.44	-17.36	-18.42	-19.37	-20.22
	MPT	5.21	77.22	-16.64	-17.42	-18.18	-18.96
	MPC	4.76	71.77	-15.56	-16.25	-16.95	-17.73
	CF	6.04	77.32	-15.86	-16.60	-17.38	-18.18
	CT	7.61	82.55	-15.74	-16.59	-17.38	-18.23
	CC	4.64	72.08	-15.78	-16.46	-17.16	-17.95

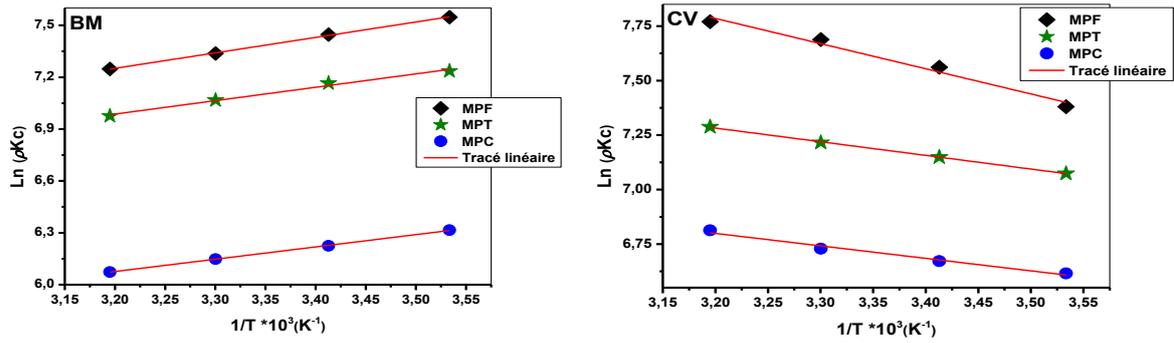


Figure III.30: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur MPF, MPT et MPC.

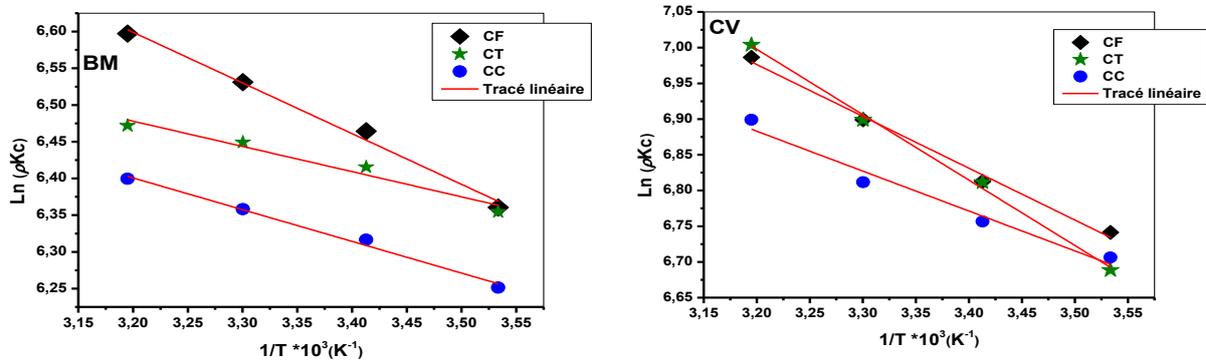


Figure III.31: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur CF, CT et CC.

III.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est associée à la diffusion externe des molécules des colorants dans la solution, à la diffusion interne et aux réactions d'adsorption. Il a été établi que le mécanisme d'adsorption des polluants en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes:

1. Diffusion externe du polluant à travers la couche limite située au voisinage du solide;
2. Diffusion interne du polluant (diffusion intraparticulaire) dans la structure poreuse de l'adsorbent;
3. Adsorption du polluant sur un site actif de la surface de l'adsorbant.

Comme nos expériences ont été réalisées sous agitation, le mécanisme de la diffusion externe est limité, voire négligé. Les modèles les plus communément utilisés pour décrire les cinétiques d'adsorption et le mécanisme de la réaction sont le modèle

du pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898), le modèle du pseudo-second ordre (Ho et McKay, 1999) et le modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris, 1963). Ces modèles sont détaillés dans le chapitre I (Etude bibliographique), nous rappelons leur équation ci-dessous :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Equation du pseudo premier ordre} \quad \text{(III.1)}$$

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad \text{Equation du pseudo seconde ordre} \quad \text{(III.2)}$$

$$Q_t = k_{int} t^{0.5} + C \quad \text{Equation de la diffusion intraparticulaire} \quad \text{(III.3)}$$

Le tracé non linéaire du modèle du pseudo-premier ordre (PPO) et du pseudo-second ordre (PSO) des matériaux bruts est présenté sur les Figures III.32 à III.37. Les paramètres de cinétiques obtenus à partir de ces modèles sont illustrés dans le Tableaux III.7. Le meilleur modèle applicable sera évaluer à partir du coefficient de corrélation R^2 et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir de ces deux modèles et celle obtenue expérimentalement.

Il est vrai que l'examen du Tableau III.7 montre que les deux modèle de cinétique d'adsorption d'écrivent bien les résultats d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts à différentes concentrations avec un coefficient de corrélation R^2 proche de l'unité et un écarts faible entre les valeurs expérimentales des quantités d'adsorption à l'équilibre $Q_{e,exp}$ et celles calculées par les deux modèles. Cependant, le modèle de PSO reste le plus adéquate pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du BM et du CV par les matériaux bruts sur toute la gamme des concentrations étudiées avec ses coefficients de corrélation R^2 supérieurs à ceux du PPO.

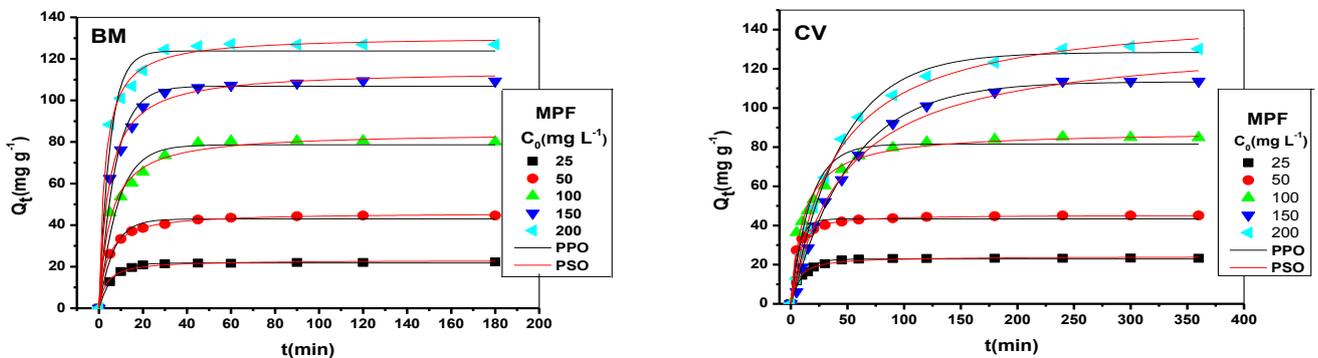


Figure III.32: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPF

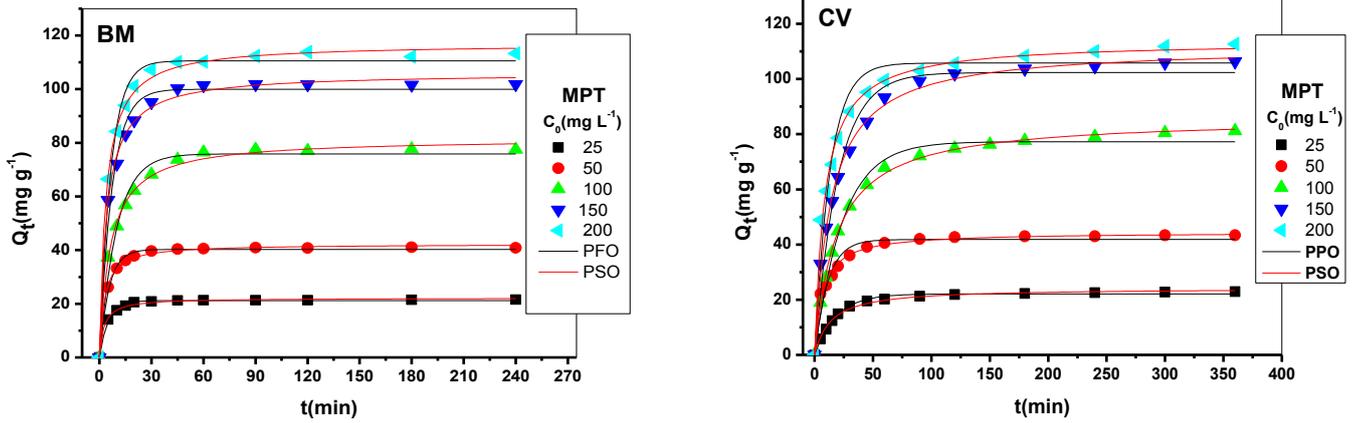


Figure III.33: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPT

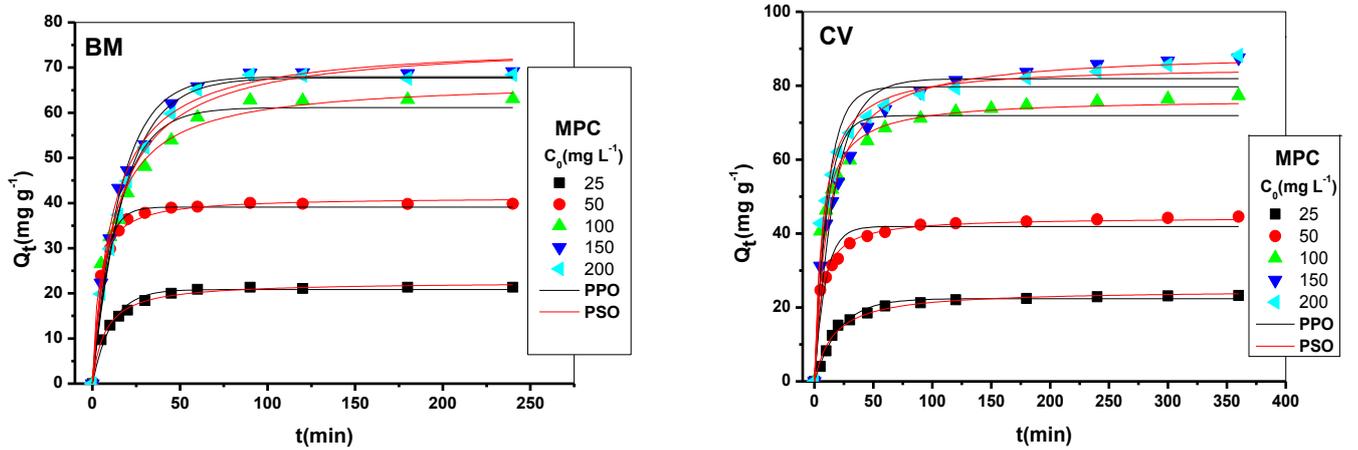


Figure III.34: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPC

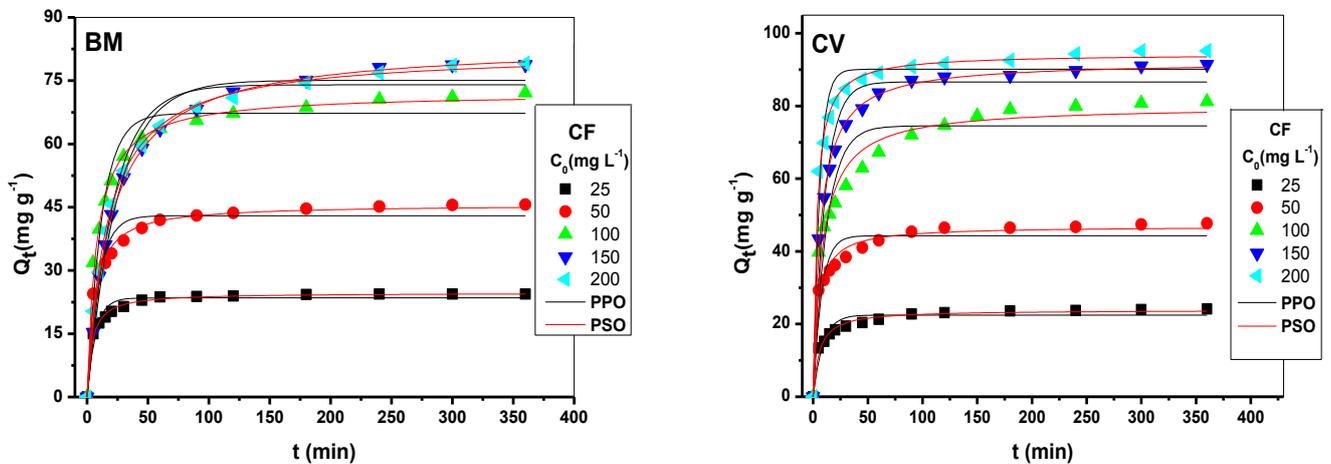


Figure III.35: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CF

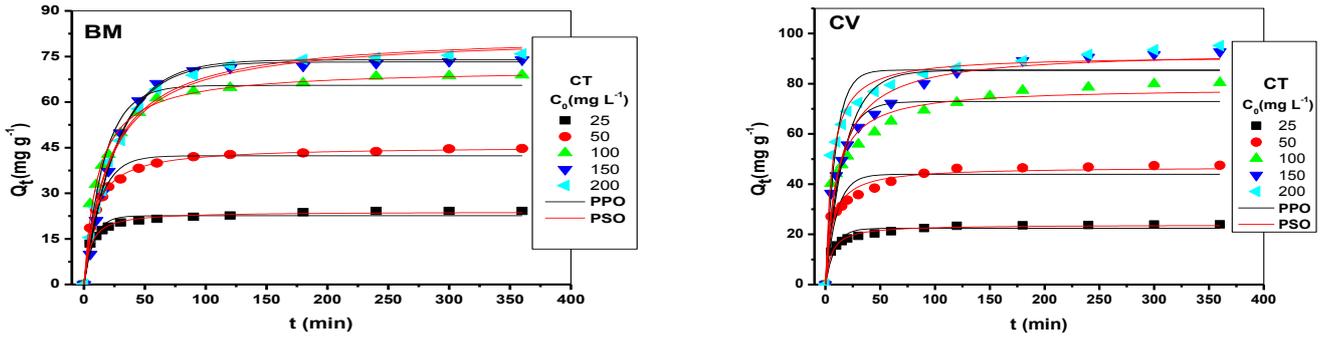


Figure III.36: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CT

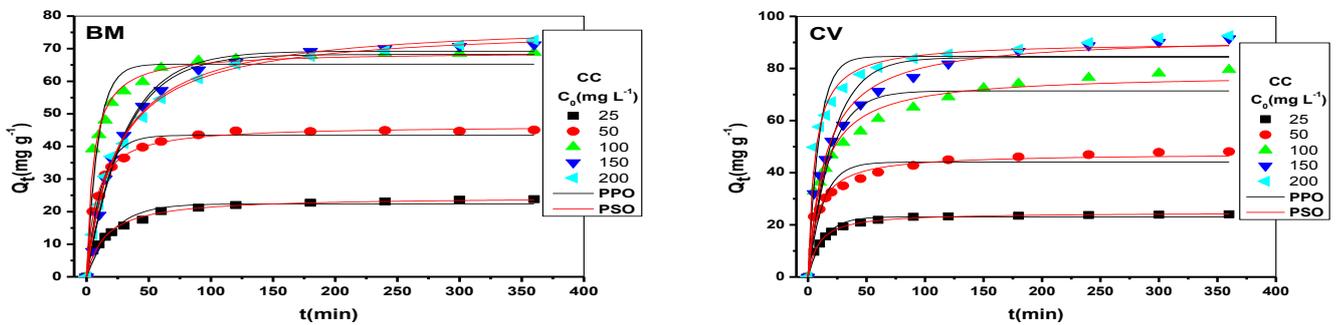


Figure III.37: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CC

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est communément appliqué afin d'identifier les mécanismes impliqués dans l'adsorption. Généralement, pour que le modèle de la diffusion intraparticulaire soit impliqué dans les phénomènes de fixation de l'adsorbat, il faut que la courbe de Q_t en fonction de $t^{0.5}$ soit linéaire. De plus, si cette droite passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est impliquée totalement et seule dans le processus d'adsorption et la vitesse de diffusion intraparticulaire est l'étape limitante de l'interaction (Ely, 2010). Toutefois dans certains cas le tracé de ce modèle peut prendre une forme multilinéaire justifiant que le phénomène de fixation de l'élément adsorbé est contrôlé par plusieurs étapes (Dawood et Sen, 2012; Dotto et Pinto, 2011b). Pour l'adsorption du BM et du CV par MPF et CF (Figure III.38 et III.39 respectivement), deux sections linéaires ont été obtenues, ce qui signifie que l'adsorption de ces colorants par les biosorbants bruts est contrôlée par deux étapes: la diffusion des colorants dans le solide suivie d'un équilibre d'adsorption où la réaction a lieu.

Tableau III.7: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts.

Matériaux	Colorants	C ₀ (mg L ⁻¹)	Q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
				Q _e (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
MPF	BM	25	22.24	21.77	0.169	0.998	23.11	0.013	0.991
		50	44.58	42.94	0.157	0.981	45.94	0.006	0.999
		100	80.09	78.65	0.119	0.962	84.65	0.002	0.989
		150	109.37	106.85	0.137	0.983	114.45	0.002	0.995
		200	126.91	123.83	0.200	0.972	130.83	0.003	0.995
	CV	25	23.25	22.89	0.098	0.975	24.20	0.007	0.992
		50	45.11	43.34	0.153	0.967	45.50	0.006	0.999
		100	84.92	81.59	0.059	0.940	88.16	0.001	0.982
		150	113.69	113.41	0.019	0.998	135.16	0.0002	0.993
		200	130.17	128.37	0.023	0.997	150.12	0.0002	0.995
MPT	BM	25	21.52	21.17	0.197	0.994	22.14	0.018	0.995
		50	40.84	40.26	0.186	0.992	42.26	0.009	0.997
		100	77.51	75.89	0.101	0.982	81.67	0.002	0.996
		150	101.85	99.98	0.138	0.982	106.08	0.002	0.996
		200	113.32	110.56	0.152	0.987	116.98	0.002	0.997
	CV	25	22.91	22.11	0.054	0.994	24.20	0.003	0.993
		50	43.37	41.83	0.089	0.954	44.46	0.003	0.990
		100	81.15	77.28	0.041	0.989	85.97	0.001	0.998
		150	106.33	102.32	0.050	0.979	111.85	0.001	0.997
		200	112.66	105.79	0.076	0.958	113.62	0.001	0.994
MPC	BM	25	21.36	20.85	0.091	0.979	22.55	0.006	0.995
		50	39.83	39.12	0.158	0.989	41.31	0.007	0.996
		100	63.08	61.14	0.065	0.958	67.21	0.002	0.986
		150	69.13	68.00	0.062	0.990	75.36	0.001	0.992
		200	68.38	67.73	0.054	0.995	75.73	0.001	0.990
	CV	25	23.25	22.40	0.048	0.988	24.75	0.003	0.987
		50	44.54	41.93	0.110	0.939	44.41	0.004	0.990
		100	77.29	71.94	0.097	0.925	76.46	0.002	0.985
		150	87.55	81.88	0.058	0.953	89.08	0.001	0.994
		200	88.21	79.70	0.091	0.928	85.26	0.002	0.985
CF	BM	25	24.40	23.50	0.145	0.957	24.68	0.011	0.995
		50	45.61	42.99	0.107	0.939	45.63	0.004	0.991
		100	72.13	67.27	0.083	0.958	72.06	0.002	0.996
		150	78.84	75.09	0.040	0.984	83.74	0.001	0.999
		200	79.08	74.01	0.046	0.976	81.89	0.001	0.999
	CV	25	24.16	22.47	0.115	0.927	23.87	0.008	0.986
		50	47.69	44.31	0.135	0.910	46.91	0.005	0.978
		100	81.22	74.53	0.080	0.890	80.02	0.002	0.968
		150	91.48	86.64	0.094	0.960	92.30	0.002	0.997
		200	95.20	90.12	0.175	0.959	94.35	0.003	0.996
CT	BM	25	24.19	22.60	0.125	0.943	23.94	0.009	0.992
		50	44.70	42.33	0.079	0.966	45.44	0.003	0.998
		100	68.86	65.49	0.059	0.961	70.96	0.001	0.992
		150	73.95	73.19	0.036	0.998	82.07	0.001	0.977
		200	75.87	73.90	0.036	0.994	82.59	0.001	0.994
	CV	25	23.95	22.42	0.117	0.931	23.82	0.008	0.988
		50	47.51	43.95	0.101	0.879	46.89	0.003	0.962
		100	80.35	72.93	0.076	0.871	78.45	0.002	0.956
		150	92.79	85.31	0.056	0.916	93.13	0.001	0.978
		200	95.20	85.46	0.109	0.902	91.16	0.002	0.974
CC	BM	25	23.82	22.40	0.048	0.956	24.55	0.003	0.991
		50	45.02	43.44	0.084	0.970	46.43	0.003	0.996
		100	68.80	65.26	0.111	0.933	69.11	0.003	0.987
		150	71.28	69.23	0.033	0.994	78.29	0.001	0.991
		200	72.66	68.22	0.033	0.980	76.86	0.001	0.998
	CV	25	24.02	23.05	0.076	0.977	24.75	0.005	0.998
		50	48.08	44.08	0.081	0.907	47.43	0.003	0.976
		100	79.48	71.41	0.055	0.894	77.98	0.001	0.965
		150	91.48	84.21	0.048	0.932	92.57	0.001	0.984
		200	92.58	84.64	0.108	0.918	90.08	0.002	0.982

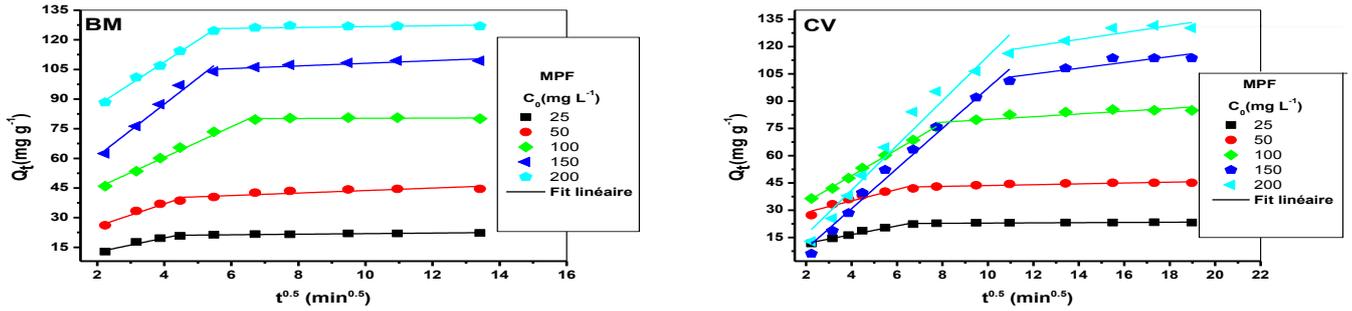


Figure III.38: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPF.

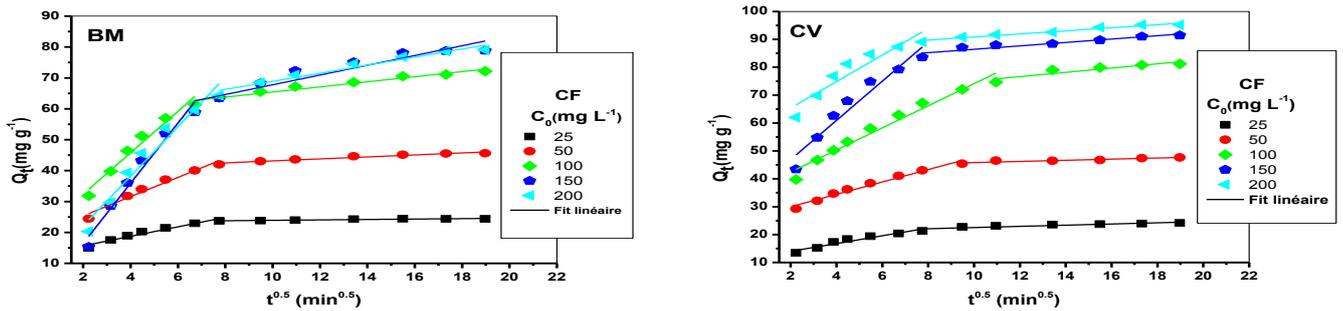


Figure III.39: Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CF.

Tableau III.8: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur MPF et CF.

Matériaux	colorants	C ₀ (mg L ⁻¹)	Etape 1			Etape 2		
			K ₁ (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C (mg g ⁻¹)	R ²
MPF	BM	25	3.555	5.498	0.928	0.146	20.458	0.806
		50	5.653	14.375	0.942	0.630	37.424	0.708
		100	7.721	29.675	0.986	0.048	79.806	0.760
		150	13.191	34.679	0.969	0.665	101.472	0.785
		200	11.008	64.737	0.993	0.224	124.440	0.796
	CV	25	2.410	6.929	0.967	0.058	22.345	0.758
		50	3.148	22.544	0.887	0.233	41.236	0.789
		100	7.226	20.046	0.998	0.760	72.296	0.726
		150	11.042	13.304	0.982	1.597	85.738	0.770
		200	12.282	8.082	0.960	1.882	97.591	0.783
CF	BM	25	1.537	12.586	0.943	0.068	23.230	0.873
		50	3.106	19.169	0.966	0.322	39.929	0.939
		100	6.706	18.965	0.958	0.824	57.204	0.953
		150	9.726	2.987	0.964	1.578	51.992	0.877
		200	8.000	6.171	0.950	1.305	55.848	0.950
	CV	25	1.395	11.208	0.920	0.213	20.397	0.782
		50	2.221	25.544	0.972	0.203	43.793	0.848
		100	3.960	34.510	0.964	0.768	67.434	0.806
		150	7.035	32.812	0.928	0.610	80.357	0.882
		200	4.751	55.871	0.865	0.551	85.354	0.959

Les coefficients dépendant de la diffusion du BM et du CV dans les matériaux bruts (**Tableau III.8**) diminuent d'une façon remarquable avec le temps. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à l'état initial la grande diffusion de ces colorants à l'intérieur de la structure des adsorbants entraîne une diminution importante du nombre des pores disponibles pour la diffusion ce qui diminue le mouvement des molécules dans les pores et par la suite la diffusion du soluté (**Gil et al., 2011**).

III.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus communément utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich. A titre de rappel, l'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat au-dessus d'une surface homogène (**Yu et Luo, 2014**). Alors que l'isotherme de Freundlich suppose que la surface du sorbant est hétérogène avec une répartition non uniforme de la chaleur de l'adsorption au-dessus de la surface et où une adsorption multicouche peut être montrée. Mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, nous pouvons utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Sips (Langmuir-Freundlich) et le modèle de Redlich-Peterson. D'autres modèles seront applicables ou non, selon que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Pour évaluer l'applicabilité des modèles choisis, nous avons utilisé ce coefficient de corrélation.

A partir de la représentation graphique de chaque isotherme (**figure III.40 et III.41**) et du **tableau III.9** résumant les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, nous constatons que les quatre modèles peuvent bien représenter les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPF et CF avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.9$. Néanmoins, dans l'ensemble, les modèles de Sips et de Redlich-Peterson sont les modèles les plus crédibles qui décrivent mieux nos résultats expérimentaux sur toute la gamme des températures étudiées.

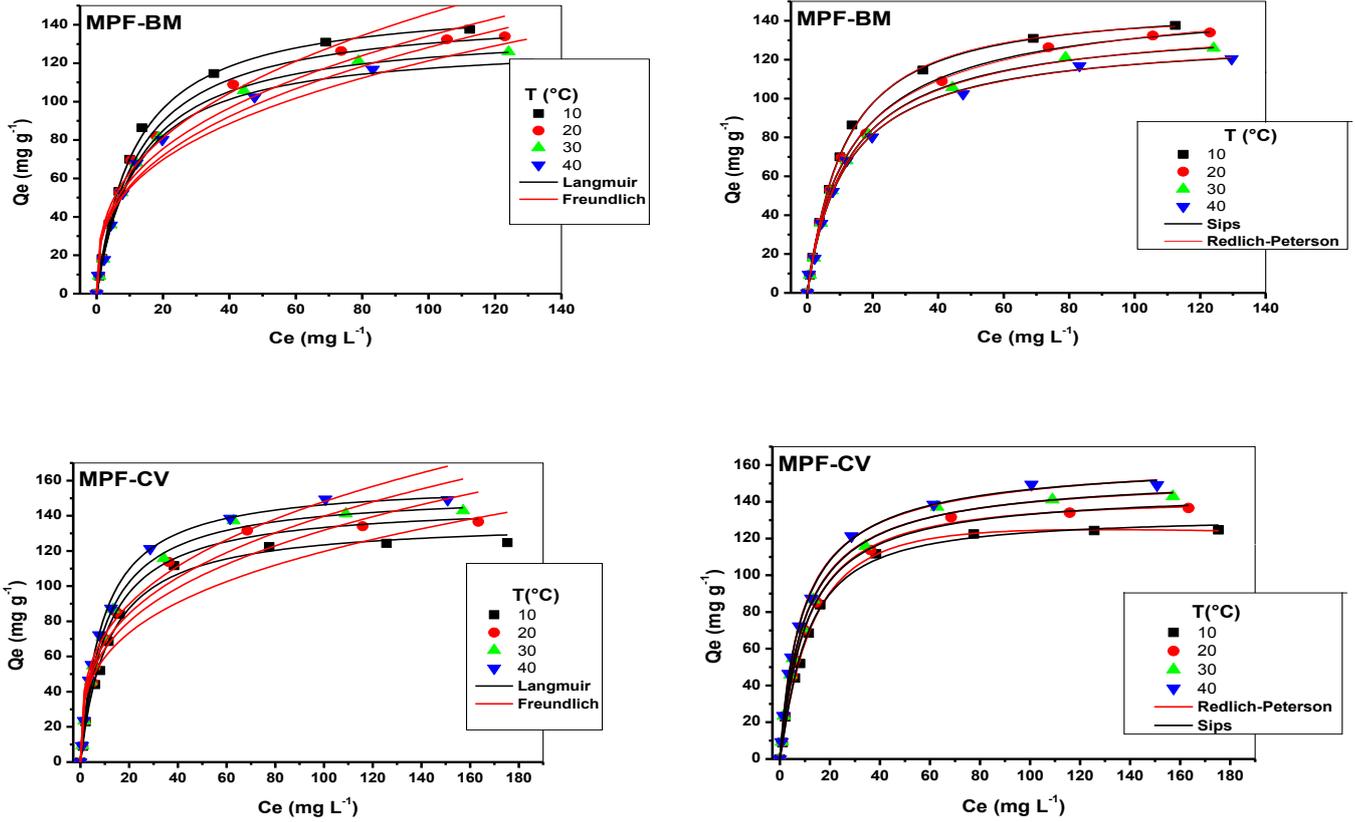


Figure III.40: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MPF

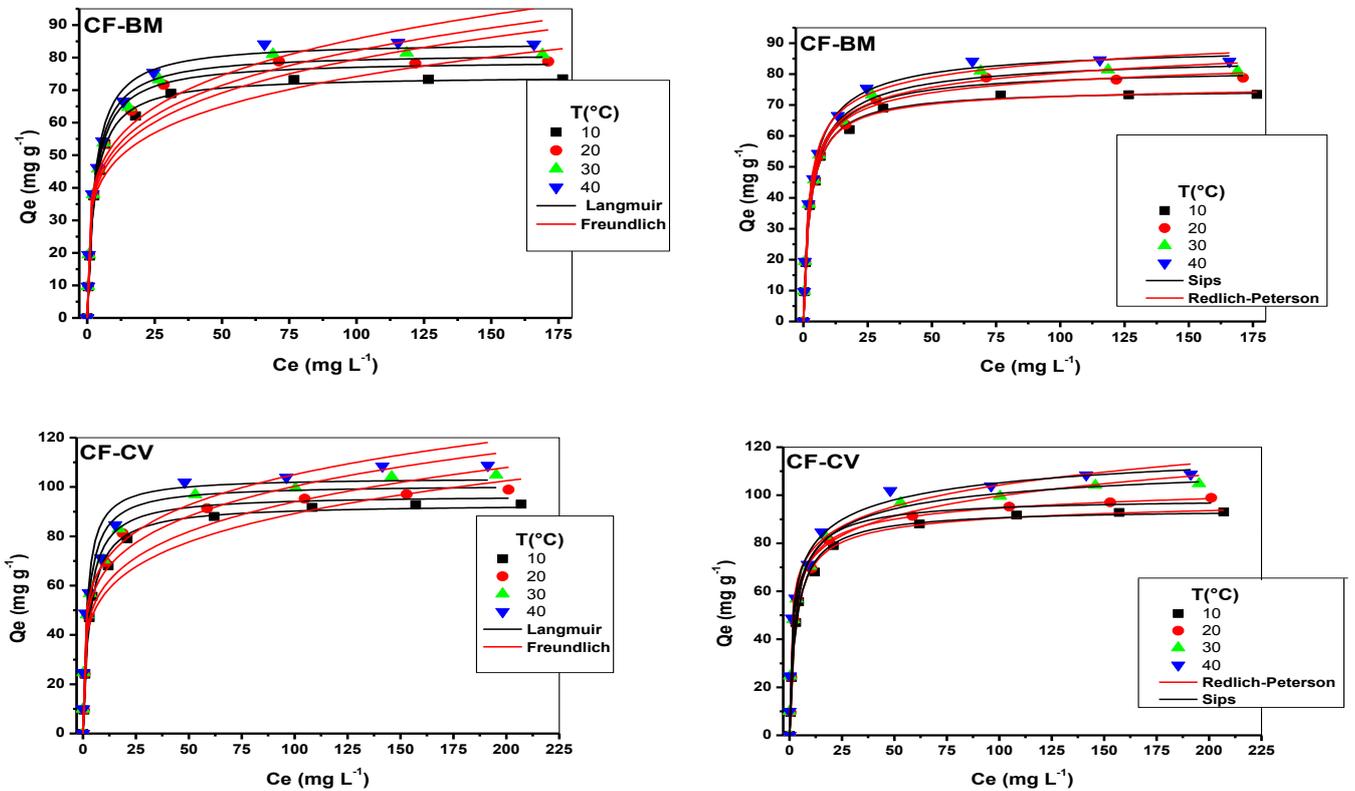


Figure III.41: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CF

Tableau III.9: les résultats de la modélisation des isothermes du BM et du CV sur MPF et CF

Matériaux colorants	Température (°C)	Q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich			Sips			Redlich-Peterson					
			Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R ²	Q _m (mg g ⁻¹)	K _S (L mg ⁻¹)	m _s	R ²	K _R (L g ⁻¹)	α _R (L mg ⁻¹)	β	R ²	
MPF	BM	10	137.61	153.01	0.085	0.999	27.21	2.74	0.938	149.05	0.091	1.07	0.999	12.19	0.067	1.04	0.999
		20	134.43	146.92	0.079	0.998	25.79	2.79	0.961	153.01	0.070	0.91	0.998	13.19	0.120	0.94	0.999
		30	125.87	138.50	0.079	0.999	24.46	2.78	0.949	140.66	0.076	0.97	0.999	11.58	0.095	0.97	0.999
		40	120.41	131.31	0.084	0.997	24.96	2.91	0.949	133.47	0.080	0.96	0.997	11.57	0.098	0.98	0.997
	CV	10	124.65	137.62	0.087	0.994	29.66	3.30	0.905	132.07	0.096	1.17	0.996	9.65	0.040	1.11	0.998
		20	136.59	147.46	0.094	0.999	31.46	3.22	0.926	146.04	0.097	1.03	0.999	13.20	0.080	1.02	0.999
		30	142.88	153.78	0.099	0.998	33.06	3.20	0.932	155.42	0.096	0.97	0.998	15.45	0.103	1.00	0.998
		40	149.16	159.56	0.110	0.998	35.42	3.22	0.936	163.62	0.102	0.93	0.998	18.62	0.131	0.98	0.998
CF	BM	10	73.43	74.46	0.371	0.998	30.66	5.21	0.884	75.31	0.362	0.94	0.998	29.69	0.428	0.98	0.998
		20	78.79	79.19	0.354	0.993	31.49	4.98	0.901	82.35	0.321	0.83	0.997	34.99	0.536	0.96	0.996
		30	80.93	81.48	0.358	0.989	32.50	4.96	0.913	86.70	0.307	0.76	0.997	41.74	0.674	0.94	0.995
		40	84.14	84.87	0.362	0.990	33.60	4.91	0.910	89.96	0.312	0.77	0.997	42.55	0.649	0.94	0.995
	CV	10	93.01	93.17	0.308	0.994	35.53	5.00	0.896	94.59	0.295	0.92	0.994	33.03	0.409	0.97	0.995
		20	98.88	96.76	0.363	0.990	37.59	5.03	0.901	99.08	0.335	0.88	0.990	42.85	0.540	0.96	0.993
		30	104.80	100.99	0.419	0.965	42.40	5.35	0.956	119.12	0.254	0.53	0.998	154.52	2.662	0.88	0.993
		40	108.73	103.85	0.524	0.950	45.81	5.55	0.963	130.18	0.229	0.46	0.995	218.24	3.655	0.88	0.988

Le **Tableau III.10** regroupe les capacités maximales d'adsorption du BM et du CV sur certains biosorbants bruts, y compris nos échantillons MPF et CF. La comparaison montre que nos biomatériaux ont une capacité d'adsorption du MB et du CV supérieure à celle de plusieurs autres adsorbants rapportés. Ainsi, les matériaux choisis sont d'excellents adsorbants pour l'élimination des colorants cationiques.

Tableau III.10: Comparaison des capacités maximales d'adsorption du MB et du CV sur certaines biomasses brutes.

Adsorbant	Adsorbat	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)	Référence
Palmier de Macauba	BM	27.8	Vieira et al. 2012
Graine de pastèque	BM	57.1	Akkaya et Guzel, 2014
Ecorce d'arachide	BM	72.1	Song et al.,2011
Déchets de sagou	BM	83.5	Amode et al., 2016
Caroubier sauvage brut	BM	84.1	Cette étude
Ecorce de pommier	BM	95.2	Jain et Jayaram, 2010
Epluchures de concombre	BM	111.1	Akkaya et Guzel, 2014
Maclura pomifera brut	BM	137.6	Cette étude
Déchets de coco	CV	2.56	Namasivayam et al., 2001
Canne à sucre	CV	13.9	Ho et al., 2005
Ecorces de conifères	CV	32.8	Rais, 2009
Peau d'amande	CV	85.5	Atmani et al., 2009
Déchets de café	CV	125.0	Lafi et al., 2014
Caroubier sauvage brut	CV	108.7	Cette étude
Ecorce de pommier	CV	129.9	Jain et Jayaram, 2010
Maclura pomifera brut	CV	149.2	Cette étude

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la rétention du bleu de méthylène et du Cristal violet sur le maclura pomifera et le caroubier sauvage bruts lavés par l'eau froide, tiède ou chaude.

Il ressort des résultats de la caractérisation physicochimique des biomasses brutes que la température de l'eau de lavage affecte négativement la texture des biosorbants. Elle diminue également le caractère acide et l'intensité des groupements fonctionnels actifs à la surface des deux variétés.

Les résultats de l'adsorption du BM et du CV sur ces biosorbants montrent que la capacité maximale d'adsorption est dépend de la nature des biosorbants. Où nous notons qu'elle est beaucoup plus importante pour le MPF que pour le CF. La

température de l'eau de lavage affecte négativement les performances d'adsorption du MP, alors qu'elle n'a pas d'effet remarquable sur la capacité d'adsorption du CS. Cela montre que l'effet de la température de l'eau de lavage tributaire de la nature du matériau utilisé. L'adsorption du BM et du CV sur les biosorbants brut est affectée positivement par l'augmentation du pH, du temps de contact ou de la concentration initiale en colorant et négativement par l'augmentation de la dose d'adsorbant ou de la force ionique. L'étude thermodynamique révèle que le processus de biosorption du BM et du CV sur les biosorbants bruts est physique, favorable et spontané. Il est exothermique dans le cas de l'adsorption du BM sur MPF, MPT et MPC. Alors qu'il est endothermique dans les autres cas. Les cinétiques d'adsorption des colorants par CS sont plus lentes que celles trouvées pour MP. Le temps d'équilibre est atteint après 240 min de contact pour l'adsorption du BM et du CV sur CS, après 120 min pour l'adsorption du CV sur MP et après 60 min pour l'adsorption du BM sur MP. L'analyse des données cinétiques montre que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante de l'adsorption du BM et du CV sur nos matériaux bruts, elle existe, mais elle se fait en même temps que la cinétique du second ordre. Les modèles de Sips et de Redlich-Peterson sont les modèles les plus fiables pour décrire nos isothermes d'adsorption du BM et du CV sur tous les biosorbants bruts à différentes températures étudiées.

Chapitre IV:
Adsorption des
colorants cationiques
sur les déchets
lignocellulosiques
modifiés
chimiquement

Chapitre IV: Adsorption des colorants cationiques sur les déchets lignocellulosiques modifiés chimiquement

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le potentiel d'utilisation du caroubier sauvage, du maclura pomifera et du cupressus sempervirens modifiés chimiquement pour le traitement d'effluents contenant des colorants, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicable au traitement des eaux usées. Ce chapitre est structuré de la manière suivante:

- La première partie (A) concerne l'étude comparative de l'influence d'une modification chimique par H_3PO_4 , $NaOH$ et $ZnCl_2$ du caroubier sauvage et du Maclura pomifera sur leur capacité à éliminer les colorants BM et CV.
- La seconde partie (B) est consacrée à l'étude de la performance d'adsorption du cupressus sempervirens modifié chimiquement par H_2SO_4 pour la récupération du bleu de méthylène BM.

Partie A : Adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet sur le caroubier sauvage et le Maclura pomifera modifiés chimiquement

IV.1. Caractérisation des matériaux

IV.1.1. Caractérisation physique

IV.1.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse

Les isothermes d'adsorption d'azote mesurées sur le caroubier et le maclura pomifera modifiés chimiquement sont illustrées à la **Figure IV.1**.

À première vue, les six isothermes sont de type V en accord avec la classification de l'IUPAC, ce qui est caractéristique d'une adsorption dans les mésopores. Il convient de noter que la quantité adsorbée par la variété MP (maclura pomifera) est toujours supérieure à celle adsorbée par la variété CS (caroubier sauvage) dans les mêmes conditions de préparation. Notez également que MPN, MPZ et MPH possèdent pratiquement la même structure poreuse. De même pour CN, CZ et CH qui ont une porosité très proches.

Les paramètres de texture des biosorbants bruts et modifiés chimiquement sont consignés dans le **Tableau IV.1**. Il ressort des valeurs de ce tableau que:

- Tous les biosorbants étudiés sont plus ou moins mésoporeux;
- La variété MP possède une structure plus développée que celle du CS;
- Les énergies caractéristiques E_0 de tous les échantillons sont du même ordre de grandeur;
- Pour les deux biomasses, le traitement à l'acide phosphorique réduit considérablement les valeurs des paramètres de texture (S_{BET} , V_{mic} , V_{tot}). Cette chute significative des trois paramètres peut être attribuée à la destruction partielle des cloisons des micropores des matériaux bruts (**Khelifi et al., 2010**). Ceci est confirmé par l'augmentation du diamètre moyen des pores D_p et la diminution des valeurs de l'énergie d'adsorption E_0 . La réduction du volume microporeux, et de la surface équivalente peut être aussi attribuée à la fixation de groupements oxygénés de surface introduits au cours du traitement acide. Ces groupement fonctionnels sont probablement fixés sur la plus part des sites actifs, c'est-à-dire à l'entrée des pores ; ce qui gêne bien évidemment l'accessibilité des molécules d'azote à l'intérieur de la microporosité et par conséquent, le volume d'adsorption diminue (**Ania et al., 2002; Donnet, 1968**);
- MPF et MPN possèdent approximativement la même surface spécifique, alors que le volume total est légèrement plus élevé pour MPN en raison de la création de nouveaux micropores pendant le traitement (justifiée par l'augmentation du volume et de la surface des micropores);
- Après traitement avec $ZnCl_2$, la surface spécifique du MPZ augmente alors que son volume totale et microporeux diminuent (probabilité de fixation des molécules de l'agent activant ou des groupements de surface sur certains sites actifs). Cependant, pour CZ, le traitement réduit légèrement certaines valeurs des paramètres texturaux (S_{BET} , S_{mic} , V_{mic}) tout en augmentant le volume total, ce qui peut être justifié par la réaction de $ZnCl_2$ avec la structure interne de la cellulose, ce qui conduit à une augmentation du volume de pore et donc à une expansion du volume global;
- Le traitement du caroubier avec NaOH améliore légèrement les propriétés texturales.

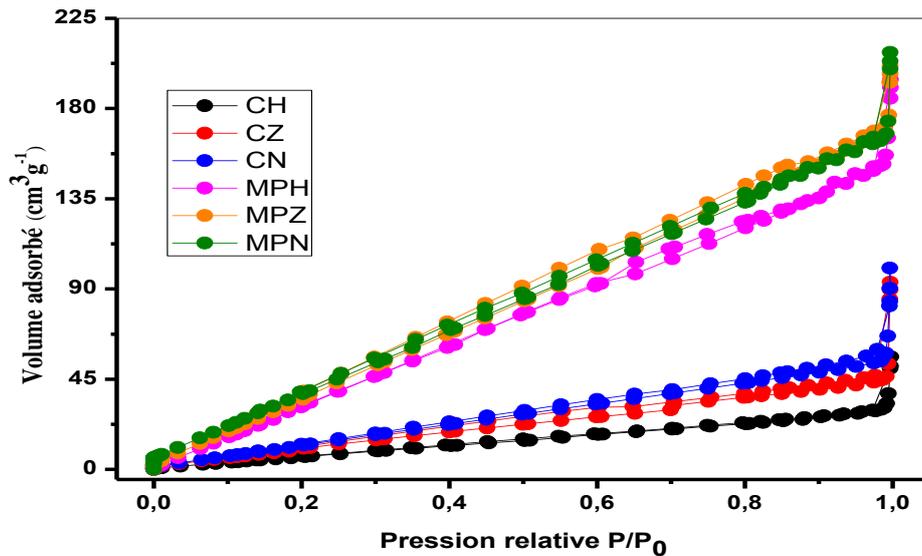


Figure IV.1 : Isothermes à l'azote à 77 K des biosorbants modifiés chimiquement

Tableau IV.1 : Caractéristiques texturales des biosorbants modifiés chimiquement par l'adsorption à l'azote gazeux.

Echantillon	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Mic} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{tot} ($cc g^{-1}$)	V_{mic} ($cc g^{-1}$)	V_{mic}/V_{tot} (%)	D_p (nm)	E_0 ($kJ mol^{-1}$)
MPF	237.3	166.2	71.1	0.347	0.089	24.42	6.13	4.25
MPN	238.4	169.7	68.7	0.382	0.112	29.34	5.85	4.44
MPZ	250.4	175.7	74.7	0.299	0.087	29.13	6.13	4.25
MPH	190.1	132.4	57.7	0.205	0.071	34.58	6.31	4.15
CF	79.4	61.2	18.2	0.103	0.029	28.15	5.95	4.37
CN	85.4	64.9	20.5	0.112	0.034	30.36	5.20	5.00
CZ	63.6	50.4	13.2	0.132	0.024	18.25	6.17	4.51
CH	41.8	29.1	12.7	0.078	0.017	21.79	6.23	4.17

IV.1.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de la structure poreuse du Maclura Pomifera et du Caroubier Sauvage par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de faire ressortir le contraste entre le développement et la dimension des pores des biosorbants natifs et ceux des biosorbants traités chimiquement. Ainsi, les images MEB du MPF, MPN, CF et CN (Figures III.2, IV.2, III.4 et IV.5 respectivement) confirment les résultats de l'analyse BET concernant le meilleur développement de la surface spécifique du matériau traité avec NaOH comparé au matériau natif. En effet, Après avoir été traité

avec de l'hydroxyde de sodium, MPN et CN ont des structures très irrégulière et plus poreuse que MPF et CF, et donc un volume poreux plus grand, justifiant une meilleure capacité d'adsorption. Cependant, ce n'est pas le cas après traitement avec l'acide phosphorique (**Figure IV.4 et IV.7**). En effet après traitement par H_3PO_4 , un changement de la structure des MPF et CF a été observé et elles semblent avoir une surface rugueuse des pores. Cette constatation est probablement due à la fixation des molécules de l'agent de traitement sur les pores, confirmant les mesures de la surface BET.

Comme mentionné auparavant, Pour le CZ, le $ZnCl_2$ réagit avec la structure interne, ce qui entraîne une augmentation du volume des pores et donc une expansion du volume global (cf. **Tableau IV.1**). Ces mesures de la surface BET rejoignent le constat effectué lors de l'observation de la structure poreuse du CZ par microscopie électronique à balayage, illustré à la **Figure IV.6**. La morphologie externe de la surface du MPZ est différente de celle du MPF (**Figure IV.3 et III.2** respectivement). La figure **IV.3** montre que MPZ a une surface irrégulière et poreuse.

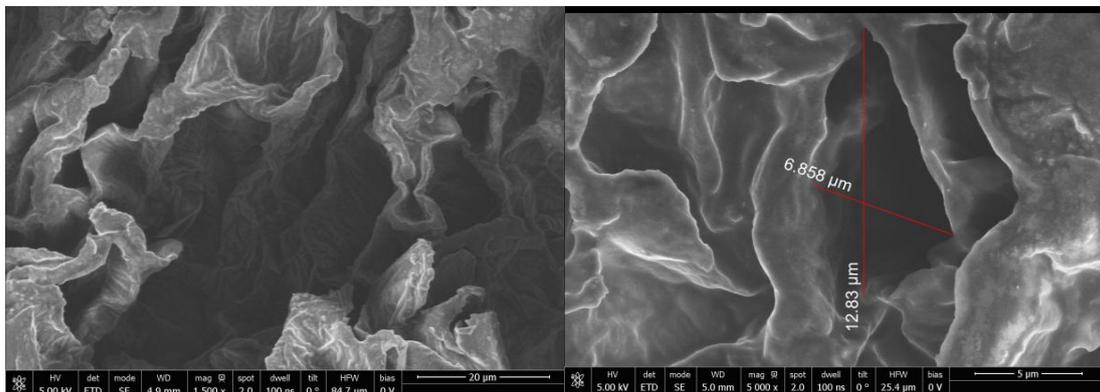


Figure IV.2 : Image MEB du MPN

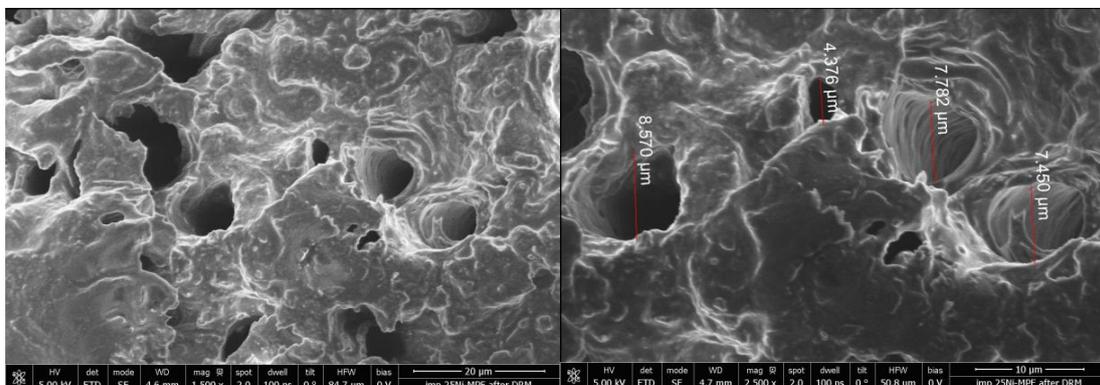


Figure IV.3 : Image MEB du MPZ

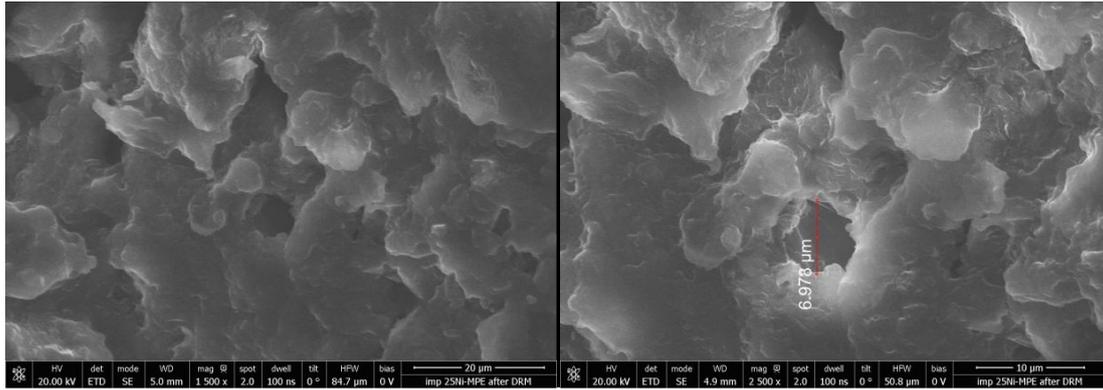


Figure IV.4: Image MEB du MPH

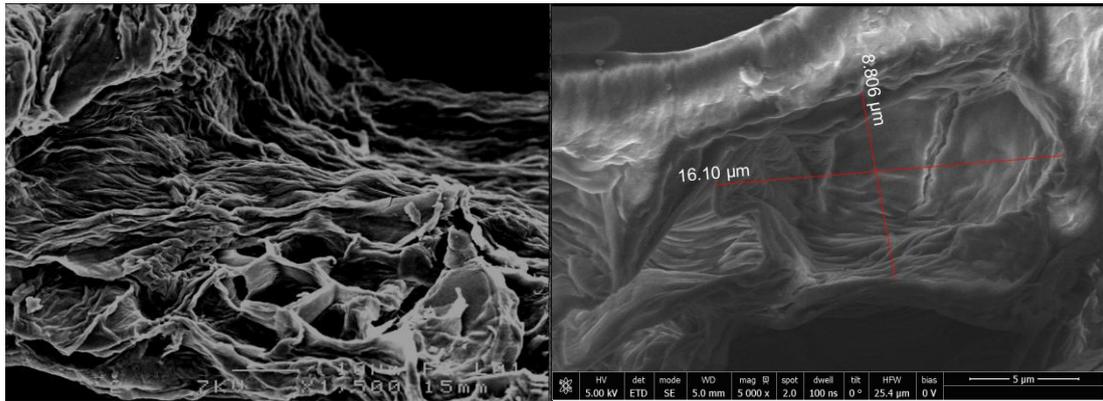


Figure IV.5: Image MEB du CN

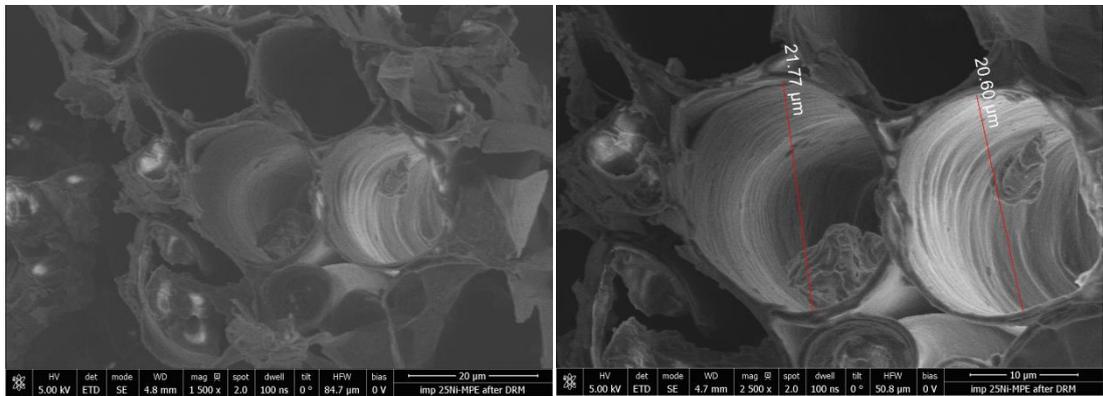


Figure IV.6: Image MEB du CZ

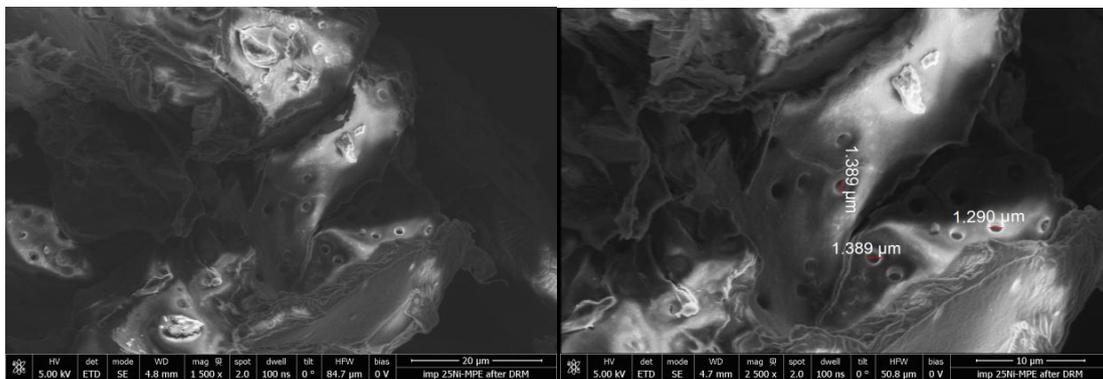


Figure IV.7 : Image MEB du CH

IV.1.2. caractérisation chimique

IV.1.2.1. Analyse élémentaire du matériau

Afin d'étudier l'effet du traitement chimique sur la composition élémentaire, les différentes compositions centésimales des biosorbants bruts et modifiés ont été évaluées par microscopie électronique à balayage MEB FEINova NanoSEM450 muni d'un détecteur EDX. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau IV.2**. A travers ces résultats, nous pouvons noter que :

- Les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide des matériaux;
- Le traitement chimique agit sur la composition élémentaire des biosorbants obtenus;
- Une diminution de la teneur de la plupart des hétéroatomes après traitement chimique;
- Malgré un lavage poussé, une légère apparition du phosphore (0.2%) pour le CH et du sodium (1.3 et 1.6 %) pour MPN et CN, respectivement. La présence de l'élément sodium (phosphore) ne peut pas être expliquée par le résidu de lavage du NaOH (H_3PO_4) mais est probablement due aux atomes de sodium (phosphore) liés à la surface de l'oxygène, ou aux atomes de carbone en raison de la réaction de l'hydroxyde de sodium (l'acide phosphorique) avec ces éléments durant le traitement.
- Suite au traitement par l'acide phosphorique, la teneur en oxygène a augmenté de 35% pour maclura pomifera et de 23% pour le caroubier sauvage, et celle en carbone a baissé de 2 % et 4% respectivement.
- Pour les deux matériaux, les proportions de carbone et d'oxygène ont augmenté après traitement par $ZnCl_2$.
- Après traitement avec NaOH, la teneur en carbone a augmenté pour MP et a diminué pour CS, tandis que celle en oxygène a augmenté pour les deux matériaux.

Tableau IV.2 : Composition élémentaire des biosorbants bruts et modifiés.

Echantillon	Analyse élémentaire (% massique)										
	C	O	Ca	Na	S	Si	K	Al	N	Mg	P
MPF	45.4	40.2	1.5	-	1.0	-	0.9	4.1	5.2	0.7	1.0
MPN	52.1	44.5	1.0	1.3	-	0.2	-	-	-	0.9	-
MPZ	46.1	53.5	-	-	0.2	-	-	0.2	-	-	-
MPH	44.6	54.4	-	-	0.2	0.3	-	0.3	-	-	0.2
CF	40.4	48.1	8.9	-	0.5	0.4	0.8	0.9	-	-	-
CN	37.2	57.6	3.6	1.6	-	-	-	-	-	-	-
CZ	40.9	58	-	-	0.3	0.4	-	0.2	-	0.2	-
CH	38.1	59.2	1.9	-	0.2	0.2	-	0.2	-	-	0.2

IV.1.2.2. pH au point de charge nulle

Le point de charge nulle est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels. Les valeurs de pH_{PZC} pour chaque échantillon des matériaux bruts et modifiés sont représentées dans le **Tableau IV.3** et illustrées par la **Figure IV.8**. D'après ces valeurs, nous pouvons remarquer que:

- Le traitement chimique affecte sensiblement le pH_{PZC} ;
- Tous les adsorbants modifiés chimiquement ont un caractère acide;
- Les valeurs de pH_{PZC} des MPZ et CZ sont très semblables et autour de 6,3;
- L'activation chimique par NaOH entraîne une augmentation de la valeur de la charge nulle;
- Les échantillons MPH et CH présentent un caractère fortement acide qui reflète le nombre important de sites acides introduits lors du traitement avec H_3PO_4 ;
- Les pH_{PZC} des MPZ, CZ et CN correspondent à des valeurs acides très proches du milieu neutre. Donc, nous pouvons dire qu'ils se comportent comme base, puis comme acide (comportement amphotère).

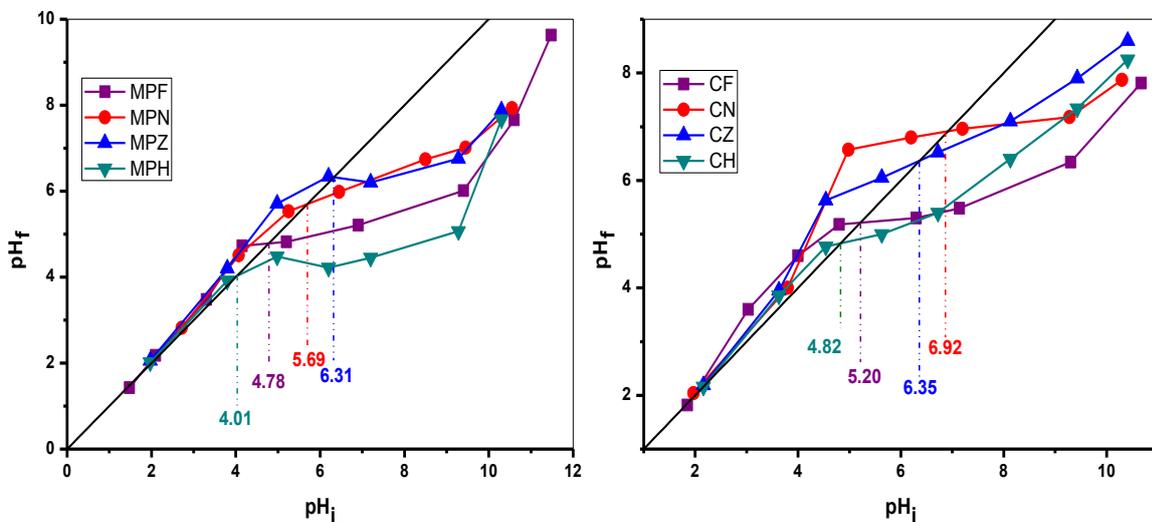


Figure IV.8: points isoélectriques des adsorbants bruts et modifiés.

($m=25\text{mg}$, $V=25\text{ml}$, $\text{vit}=250\text{tr/min}$ et $t=24\text{h}$).

Tableau IV.3: les points isoélectriques des adsorbants bruts et modifiés.

Adsorbant	MPF	MPN	MPZ	MPH	CF	CN	CZ	CH
pH_{PZC}	4.78	5.69	6.31	4.01	5.20	6.92	6.35	4.82

IV.1.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Les résultats de la caractérisation des fonctions de surface des matériaux par la méthode de Boehm sont résumés dans le **Tableau IV.4**. Il ressort de ces données que l'agent chimique de traitement influe sur la surface chimique des biosorbants. La chimie de surface des deux biomasses brutes est fortement affectée par le traitement avec NaOH. En effet, des groupements fonctionnels basiques ont été créés à la surface des biosorbants traités avec NaOH, parallèlement à l'accroissement des fonctions acides. Ces groupes fonctionnels peuvent augmenter la capacité d'adsorption du MPN et du CN vis-à-vis des colorants. Plusieurs chercheurs ont également mis l'accent sur l'implication directe des groupements fonctionnels de surface dans la fixation des polluants. A titre d'exemple, en raison de leur charge négative, les fonctions carboxyliques participent activement dans la fixation des ions métalliques et des complexes formés entre ces derniers et les colorants (Vijayaraghavan et Yun, 2008). Le traitement avec ZnCl₂ a engendré une augmentation de la teneur en groupements basiques et une diminution de l'acidité de la surface. Par conséquent, une élévation du caractère basique est notée. La variation de la concentration des groupes acides observée pour le MPH et le CH est probablement due aux modifications de la surface chimique et de la texture poreuse survenues durant le traitement. En effet, il a été signalé que ces transformations physicochimiques conditionnent la titration chimique, c'est-à-dire qu'elles limitent l'accessibilité à certaines fonctions chimiques de surface (Domingo-Garcia et al., 2002). La diminution des fonctions acides du MPH et les fonctions basiques des deux matériaux traités par l'acide phosphorique peut être due également aux atomes de phosphore liés à la surface de l'oxygène, ou aux atomes de carbone en raison de la réaction de l'acide phosphorique avec ces éléments durant le traitement.

Comme prévu, il existe une certaine cohérence entre les valeurs de pH_{PZC} obtenues (**Tableau IV.3**) et les proportions dans les fonctions acides et basiques.

Tableau IV.4 : Teneur des fonctions de surface des échantillons modifiés chimiquement

Echantillon	MPF	MPN	MPZ	MPH	CF	CN	CZ	CH
Acidité totale (mmol g ⁻¹)	6.45	7.15	4.95	3.24	3.02	4.34	2.81	3.72
Basicité totale (mmol g ⁻¹)	2.21	4.04	3.55	1.23	2.62	4.31	2.75	2.23

IV.1.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges du MP et du CS bruts et modifiés chimiquement sont représentés sur la **Figure IV.9**. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le **Tableau IV.5**.

Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées, tandis que la teneur des matériaux traités en groupements fonctionnels a augmenté, à l'exception du MPH où nous observons une diminution de l'intensité des groupes fonctionnels après traitement. Les changements les plus importants des spectres infrarouges sont observés après traitement avec l'hydroxyde de sodium. Il s'agit, d'une part, du développement des groupes hydroxyle et carbonyle (une intensification des bandes à 3450, 1649 et 1637 cm^{-1}) et, d'autre part, de l'augmentation de la teneur de la liaison C-O (bandes à 1350-900). L'intensité de ces bandes augmente au fur et à mesure par rapport au nombre de sites acides, et en accord avec les résultats des titrages de « Boehm » (**Tableau IV.4**). Ce fait nous montre clairement que le traitement du CS et MP avec l'hydroxyde de sodium a permis d'introduire des groupements fonctionnels à leurs surfaces. Il convient également de noter que les bandes à 2370 et 2345 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ du groupe alcyne sont plus visibles sur le spectre de CZ que sur celui du CF, de même pour l'épaule à 2920-2850 cm^{-1} , attribué aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de C-H aliphatique, qui est observé clairement dans le spectre du MPZ.

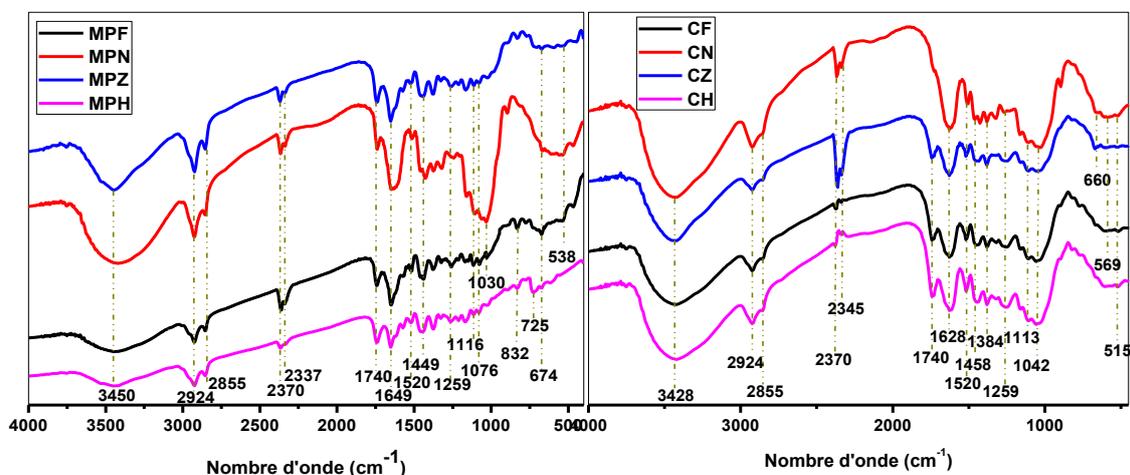


Figure IV.9 : Spectre FTIR des matériaux bruts et modifiés chimiquement.

Tableau IV.5 : Fonctions de surface des matériaux modifiés chimiquement identifiés par spectroscopie

Nombre d'onde (cm ⁻¹)						Interprétation de FTIR		
Dans ce travail						Dans la bibliographie	Type de vibration	Références
MPN	MPZ	MPH	CN	CZ	CH			
3450	3450	3450	3428	3428	3428	3600-3300	Vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H (acides carboxyliques, alcools, phénols, cellulose, pectine, eau absorbée et la lignine)	Liang et al., 2010; Liou, 2010; Durán-Valle et al., 2005
2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2920, 2850	Vibration d'élongation asymétrique et symétrique de C-H aliphatique	Park et al., 1997
2370, 2337	2370, 2337	2370, 2337	2370, 2345	2370, 2345	2370, 2345	2350, 2339	Vibrations d'élongation de la liaison C≡C du groupe alcyne	Daoud et al., 2017; Njoku and Hameed, 2011
1740	1740	1740	1740	1740	1740	1730	Vibrations d'élongation de C=O (cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques)	Zawadzki, 1980
1649	1649	1649	-	-	-	1642	Vibrations d'élongation de C=O dans les amides cycliques	Socrates, 1994
-	-	-	1628	1628	1628	1637 - 1606	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique de C=O dans les groupes carboxyliques ioniques (COO ⁻)	Djilani et al., 2012
1520	1520	1520	1520	1520	1520	1600-1500	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques condensés.	Moreno-Castilla et al., 1997
1449	1449	1449	1458	1458	1458	1458	Vibrations d'élongation de C=O dans l'éther	Socrates, 1994
-	-	-	1384	1384	1384	1384	Vibrations de déformation de la liaison CH ₃	Ahmad et al., 2007
1259, 1116, 1076, 1030	1259, 1116, 1076	1259, 1116, 1076	1259, 1113, 1042	1259, 1113, 1042	1259, 1113, 1042	1350-900	Vibrations d'élongation des liaisons C-O dans les alcools, les phénols, les acides, les éthers ou les esters	Liou, 2010; Durán-Valle et al., 2005
674	674	832, 725, 674	660	660	-	858-615	Vibrations de déformation des C-H aromatiques	Cengiz et al., 2014
538	538	-	569-515	569-515	515	500-600	Vibration des cycles aromatiques	Cengiz et al., 2014

IV.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet sur les biosorbants modifiés chimiquement

IV.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques

IV.2.1.1. L'effet du pH

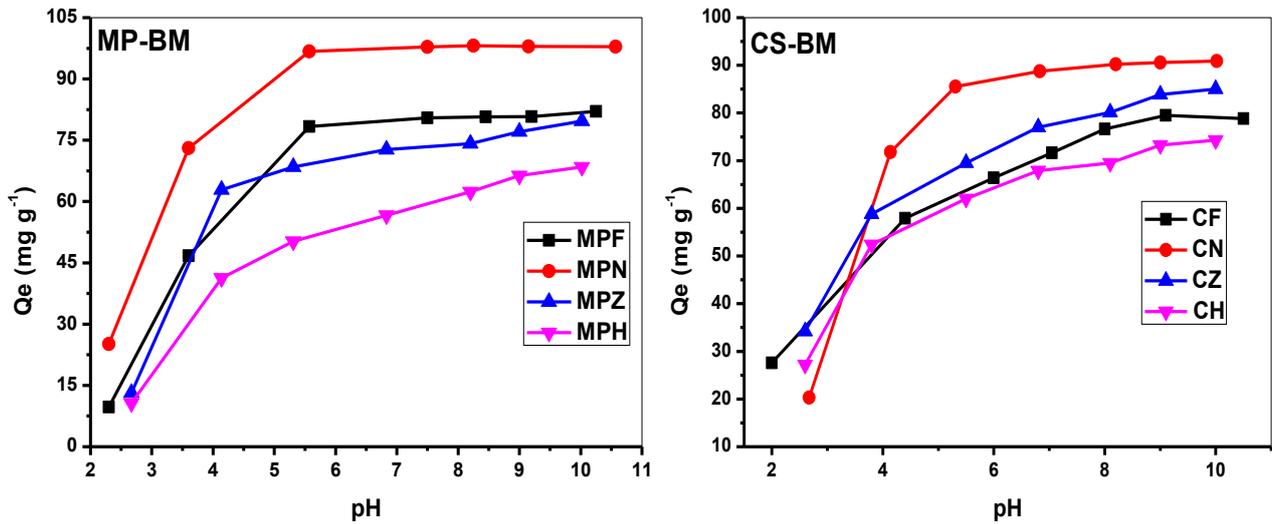


Figure IV.10: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur les matériaux modifiés chimiquement.

($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

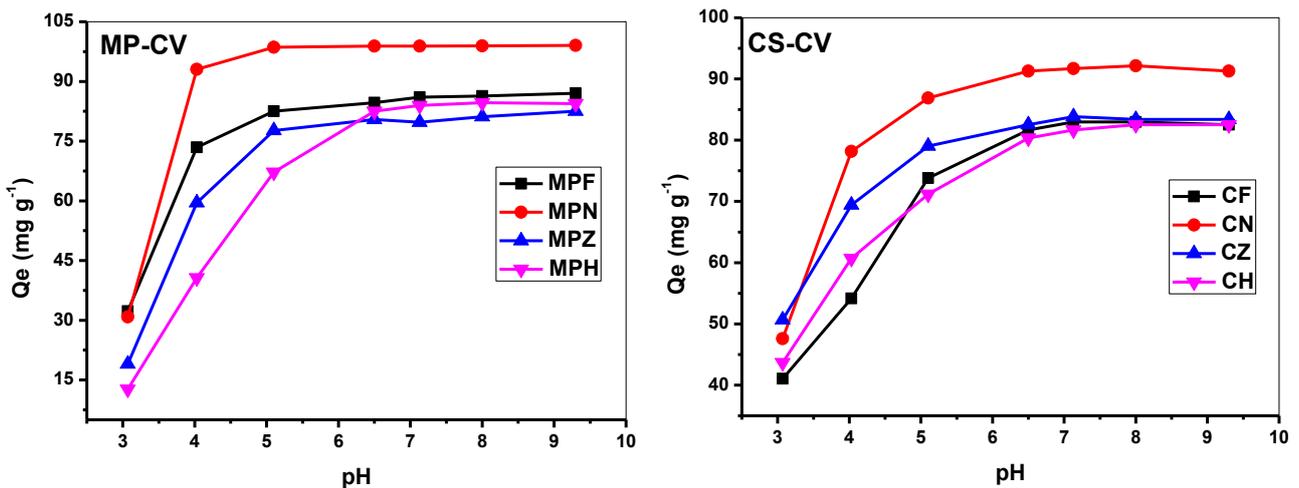


Figure IV.11: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du CV sur les matériaux modifiés chimiquement.

($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

Sur les **Figures IV.10** et **IV.11**, nous avons présenté les variations de la quantité de colorant adsorbée en fonction du pH du milieu. La même constatation de l'effet du pH sur l'adsorption du BM et du CV par les matériaux bruts a été observée. Où, nous notons que les quantités des colorants adsorbées par les matériaux modifiés chimiquement augmentent dans l'intervalle du pH 3-6, puis elles deviennent pratiquement constantes. En général, l'occupation des sites de surface est à l'origine d'un phénomène de concurrence entre les cations des colorants et les protons de la solution. Le pH affecte fortement l'adsorption: lorsque le pH augmente, la quantité de protons en solution diminue et la compétition entre protons et cations colorés pour occuper les sites de surface devient moins puissante. Ainsi, l'équilibre est déplacé en faveur de l'absorption des cations colorés. Dans le même temps, le caractère négatif de la charge superficielle s'appuie et attire plus fortement les cations du BM et du CV. Inversement, lorsque le pH diminue, la présence de protons dans la solution perturbe l'absorption des cations colorés par le biosorbant. Pour tous les matériaux, les meilleurs résultats d'adsorption sont obtenus dès que le pH initial atteint la valeur de 6, c'est-à-dire sans nécessiter un apport de base pour ajuster le pH : un avantage supplémentaire de l'utilisation possible de ces biosorbants dans le traitement de la contamination par des colorants basiques.

IV.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

Pour mettre en évidence l'effet du traitement chimique sur l'efficacité d'un biosorbant, nous avons présenté sur la **Figure IV.12** et **IV.13** respectivement, les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM et du CV sur le maclura pomifera et le caroubier sauvage bruts et modifiés chimiquement. D'après **ces Figures**, nous remarquons que le traitement chimique n'a pas d'effet notable sur le temps d'équilibre et l'allure des courbes. Cependant, il affecte sensiblement la capacité d'adsorption. En effet, nous notons que pour les deux variétés MP et CS, le traitement avec NaOH améliore notablement les performances d'adsorption, où la capacité d'adsorption du macula pomifera et du caroubier sauvage augmente respectivement de 126.9 à 149.4 et de 79.1 à 124.8 dans le cas du BM et de 130.2 à 187.4 et de 95.2 à 152.8 dans le cas du CV. Le traitement avec $ZnCl_2$ affecte négativement la capacité d'adsorption de nos matériaux, ce qui peut s'expliquer par la probabilité d'attachement des molécules d'agent activant ou des groupes de surface sur certains sites actifs. Ces résultats sont cohérents avec les caractéristiques texturales du MPZ et du CZ. Le traitement du MP

par H_3PO_4 améliore légèrement la capacité d'adsorption du CV, alors que cette capacité diminue sensiblement dans le cas du BM. Cette différence est liée à la structure et aux propriétés des molécules colorantes. Dans le cas du CS, le traitement par H_3PO_4 n'a pas d'effet notable sur la capacité d'adsorption du CV, tandis qu'il affecte négativement la capacité d'adsorption du BM. De ces résultats, nous pouvons conclure que la capacité d'adsorption est liée au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les propriétés texturales et les fonctions de surface jouent un rôle très important dans les phénomènes d'adsorption.

L'étude de la cinétique d'adsorption du MP et du CS modifiés chimiquement en fonction de la concentration initiale en BM et en CV est représentée sur les **Figures IV.14 à IV.19**. Il ressort des résultats que pour tous les matériaux, l'élimination des deux colorants est rapide durant la phase initiale du temps de contact puis elle se stabilise au temps d'équilibre. Ceci peut être expliqué (comme mentionné auparavant dans le chapitre III) par le fait que dans la phase initiale d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface des biosorbants, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Les **Figures** montrent également que la variation de la concentration initiale est proportionnelle à la capacité d'adsorption. Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la concentration initiale en ces colorants affecte la diffusion des molécules de colorant vers la surface du matériau absorbant, où une éventuelle augmentation, entraîne une accélération de la diffusion. Ceci est dû à l'augmentation des forces d'attractions du gradient de concentration (**Dotto et Pinto, 2012**). Ainsi que le transfert de masse interne est favorisé à des concentrations élevées (**Dotto et Pinto, 2011 b**). En outre, l'adsorption de ces solutés à faibles concentrations est plus rapide que celle à fortes concentrations. Ceci est dû à la quantité importante de molécules à adsorber.

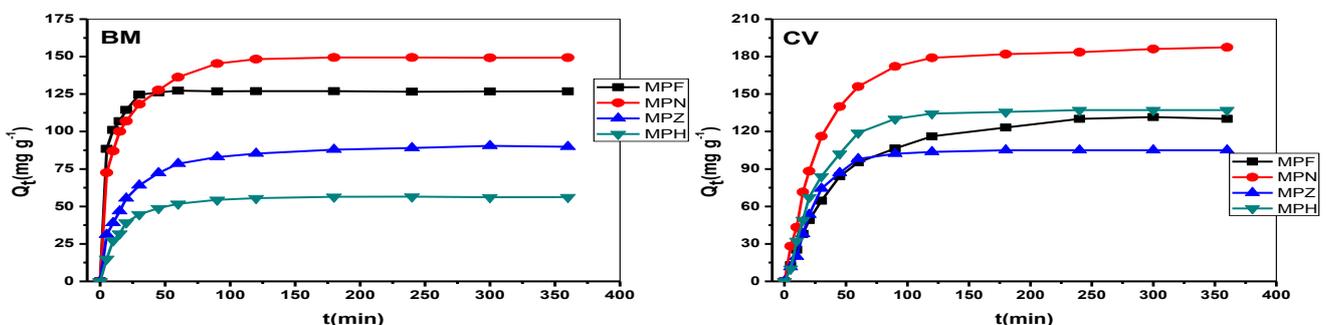


Figure IV.12: Cinétique d'adsorption du BM et du CV sur maclura pomifera brut et modifié. ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

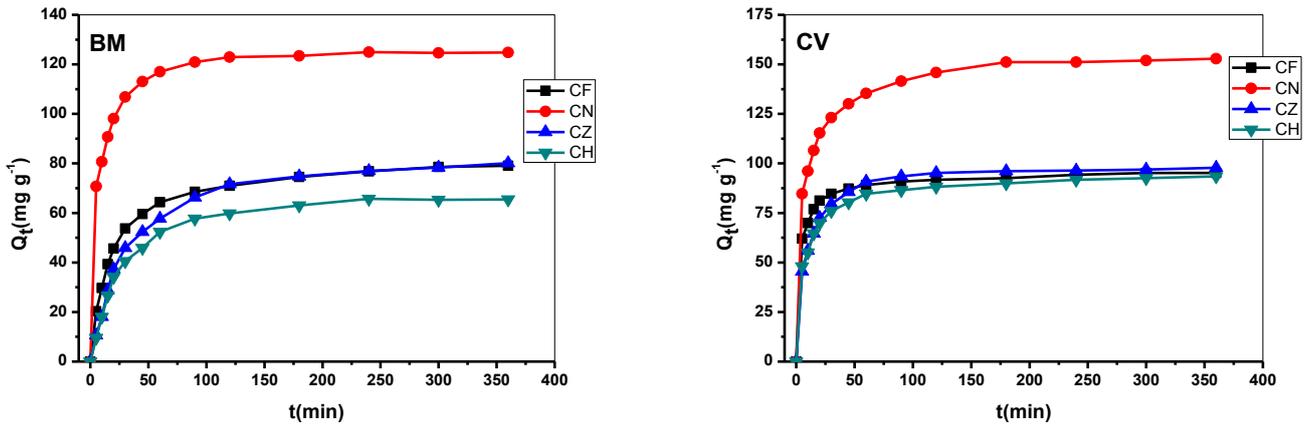


Figure IV.13: Cinétique d'adsorption du BM et du CV sur le caroubier sauvage brut et modifié.
($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

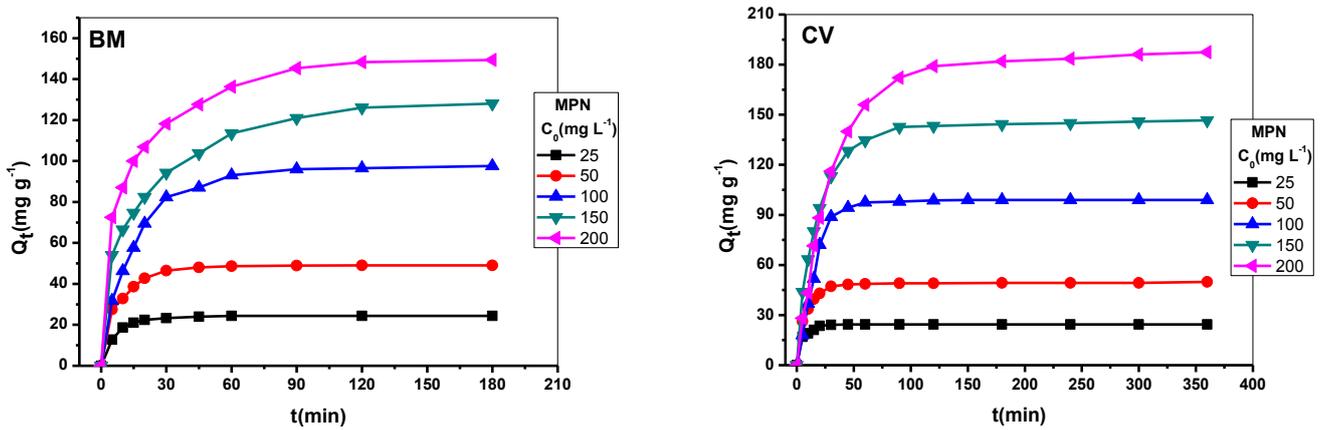


Figure IV.14: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPN
(pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

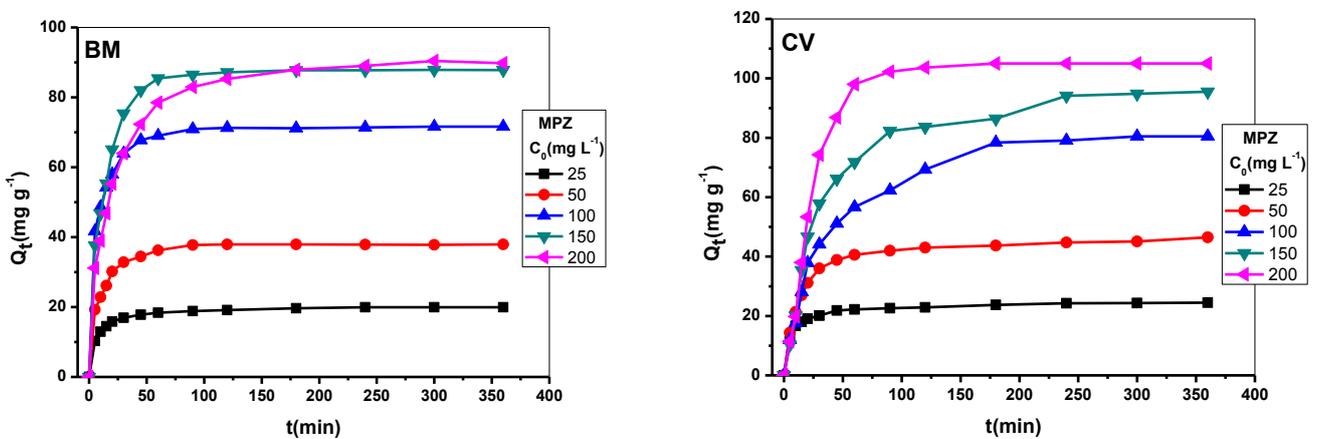


Figure IV.15: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPZ
(pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

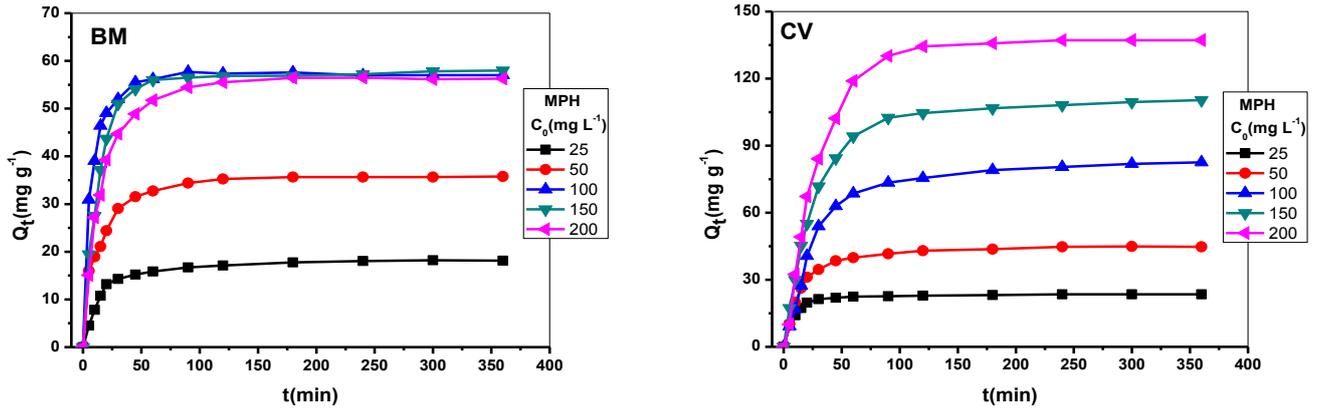


Figure IV.16: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par MPH (pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

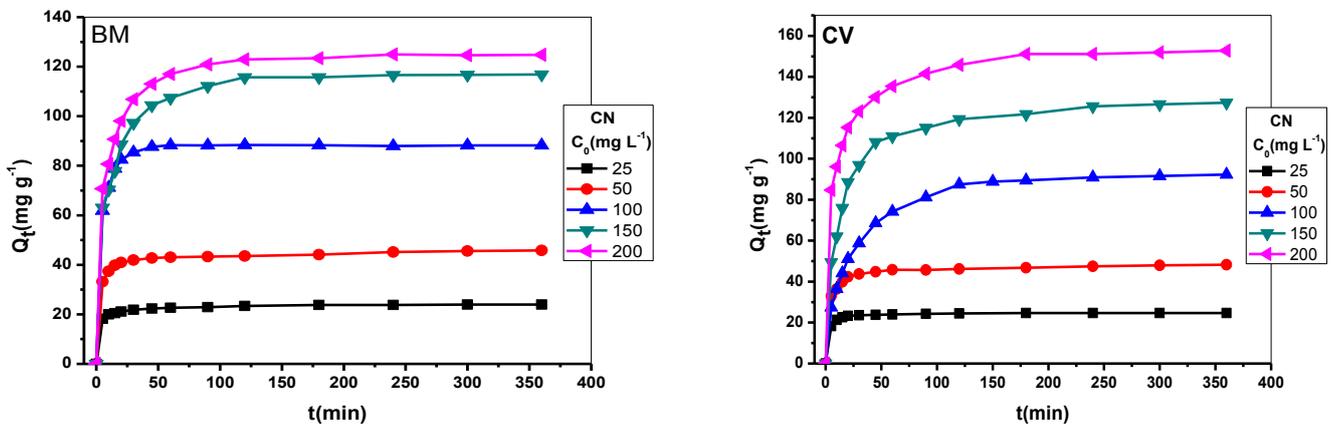


Figure IV.17: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CN (pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

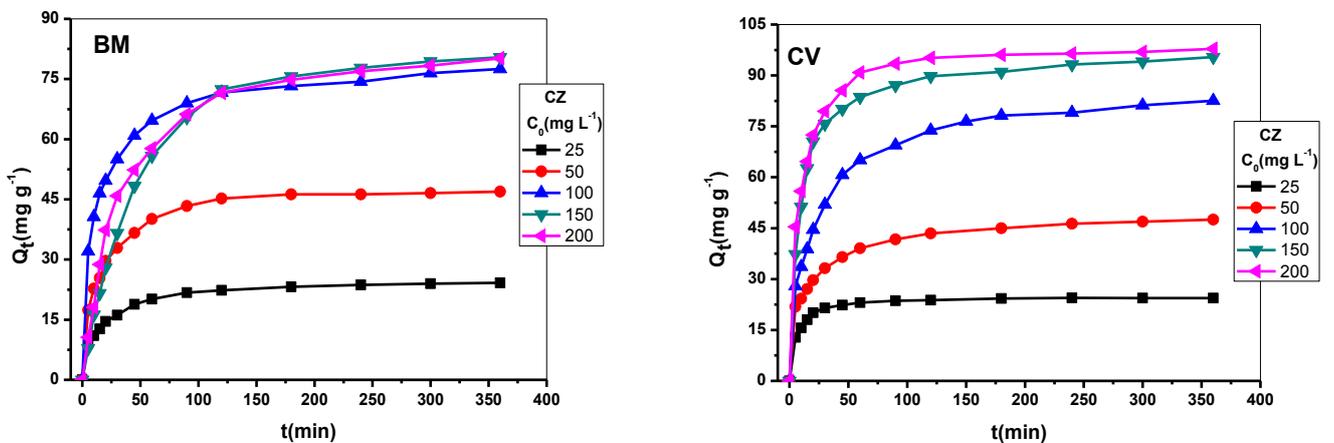


Figure IV.18: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CZ (pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

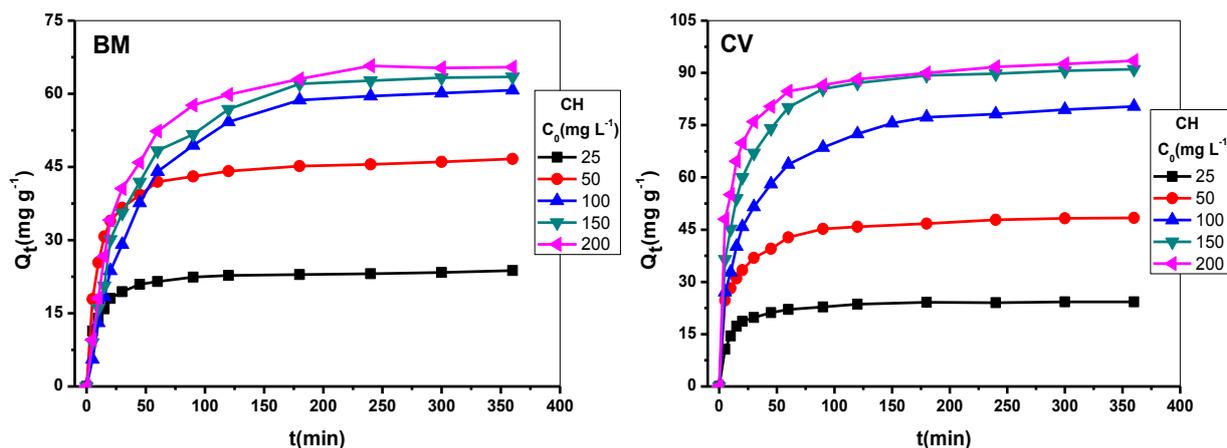


Figure IV.19: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM et du CV par CH (pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

IV.2.1.3. Effet de la masse d'adsorbants

Afin d'examiner l'influence du rapport solide-liquide sur l'adsorption des colorants, nous avons varié ce rapport pour tous les supports modifiés chimiquement, les résultats obtenus sont présentés sur les **Figures IV.20 à IV.25**. Il ressort de ces résultats que toute augmentation du rapport solide/liquide provoque une augmentation du rendement d'élimination et une diminution de la quantité adsorbée. Ainsi, une dose plus importante d'adsorbant offre davantage de sites actifs et l'élimination est plus élevée (Senthil Kumar et al., 2014; Hameed, 2010). La diminution de la quantité adsorbée Q_e pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption (Patil et Shrivastava, 2010).

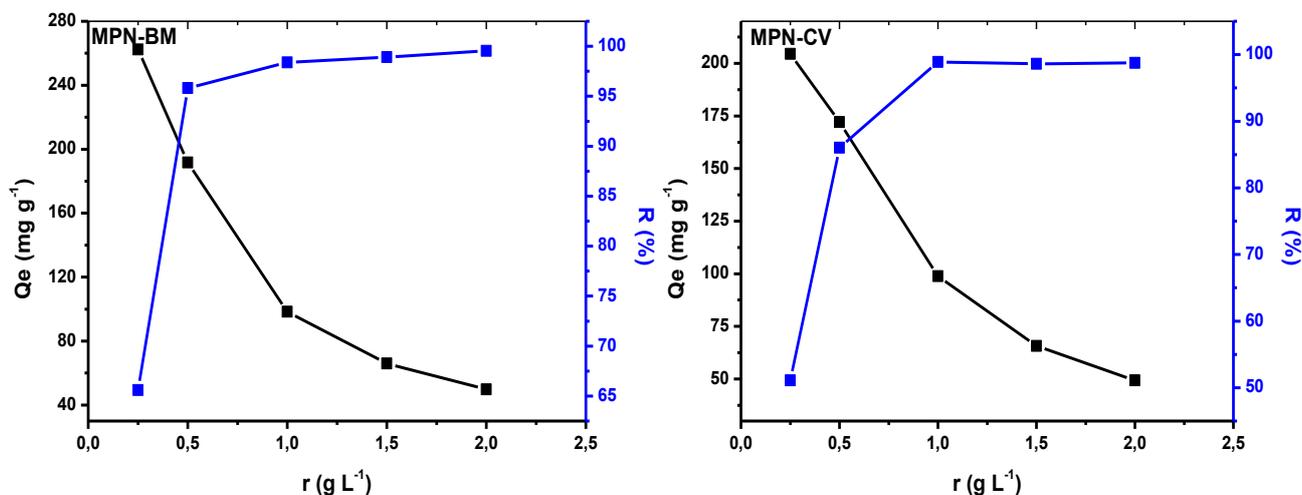


Figure IV.20: Effet de la masse du MPN sur l'adsorption du BM et du CV.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$)

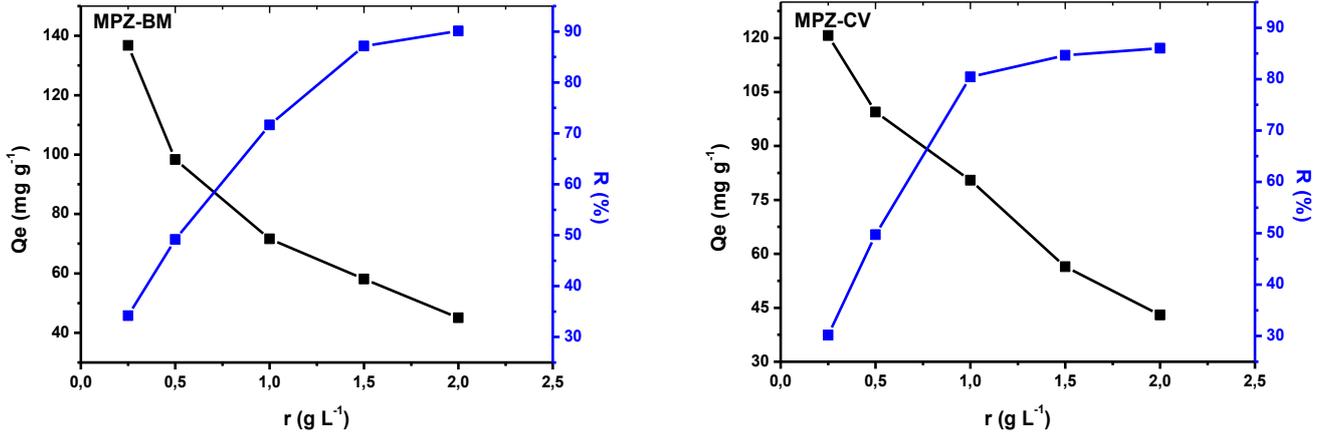


Figure IV.21: Effet de la masse du MPZ sur l'adsorption du BM et du CV.

($C_0=100$ mg L⁻¹, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250$ tr min⁻¹)

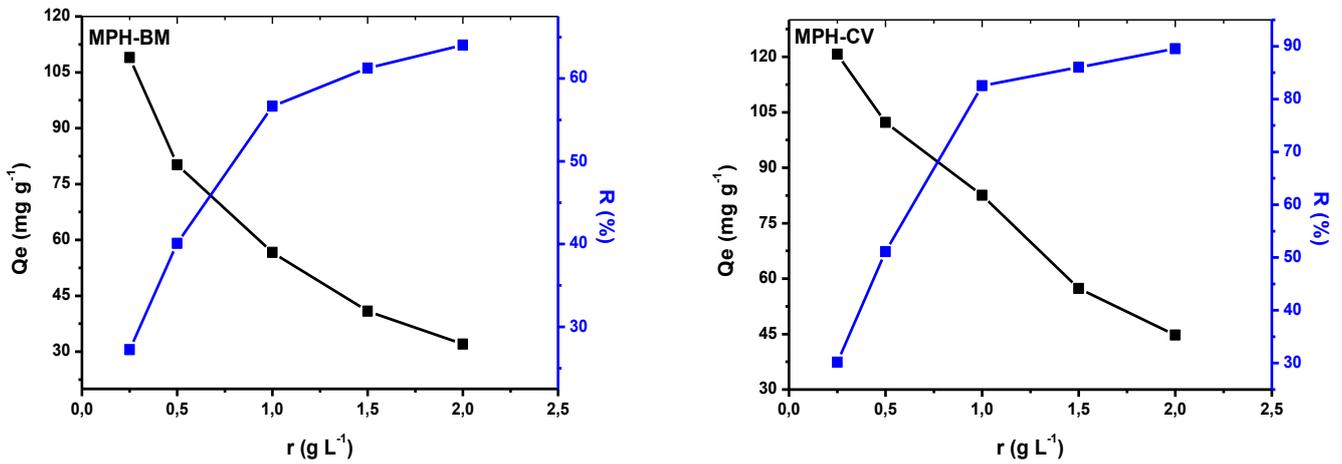


Figure IV.22: Effet de la masse du MPH sur l'adsorption du BM et du CV.

($C_0=100$ mg L⁻¹, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250$ tr min⁻¹)

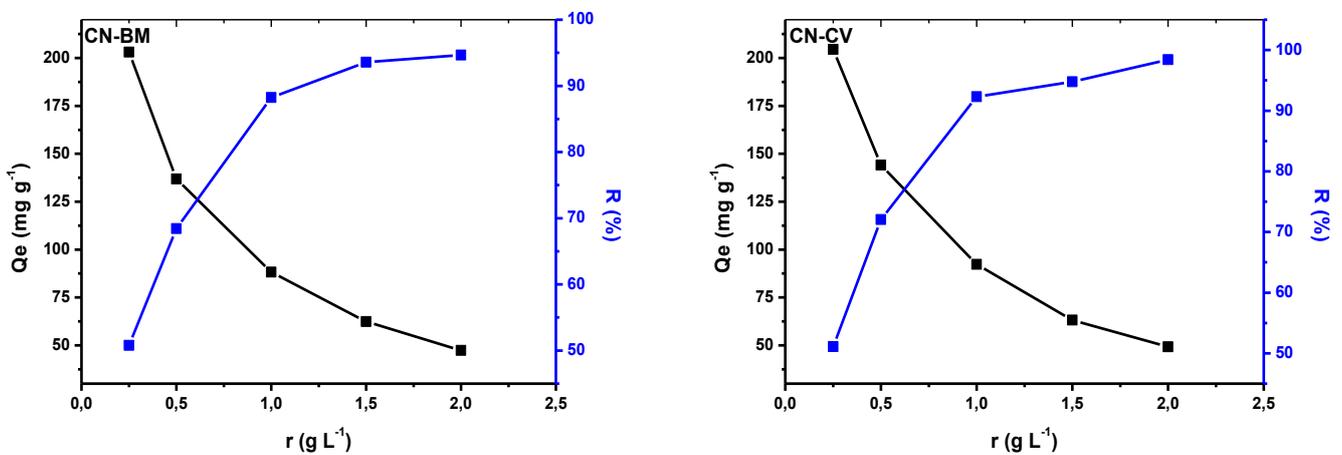


Figure IV.23: Effet de la masse du CN sur l'adsorption du BM et du CV.

($C_0=100$ mg L⁻¹, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250$ tr min⁻¹)

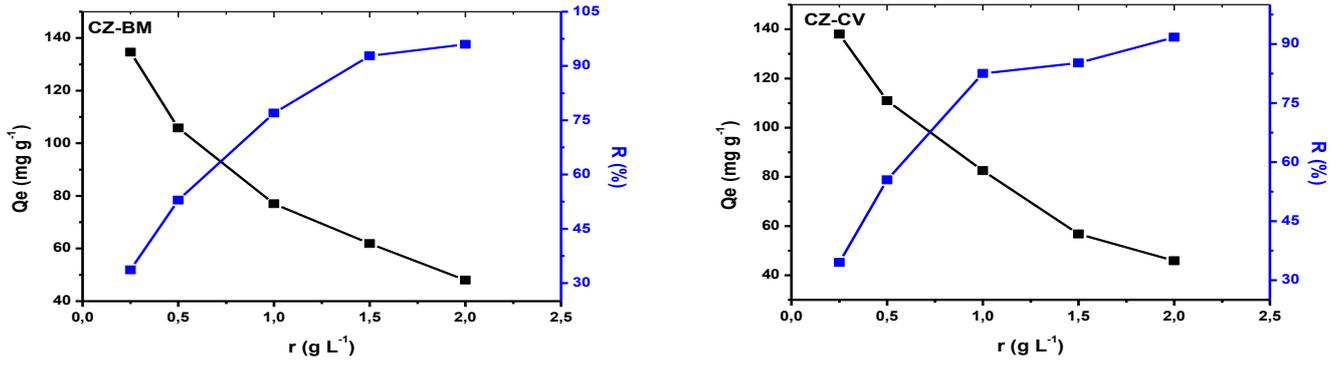


Figure IV.24: Effet de la masse du CZ sur l'adsorption du BM et du CV.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$)

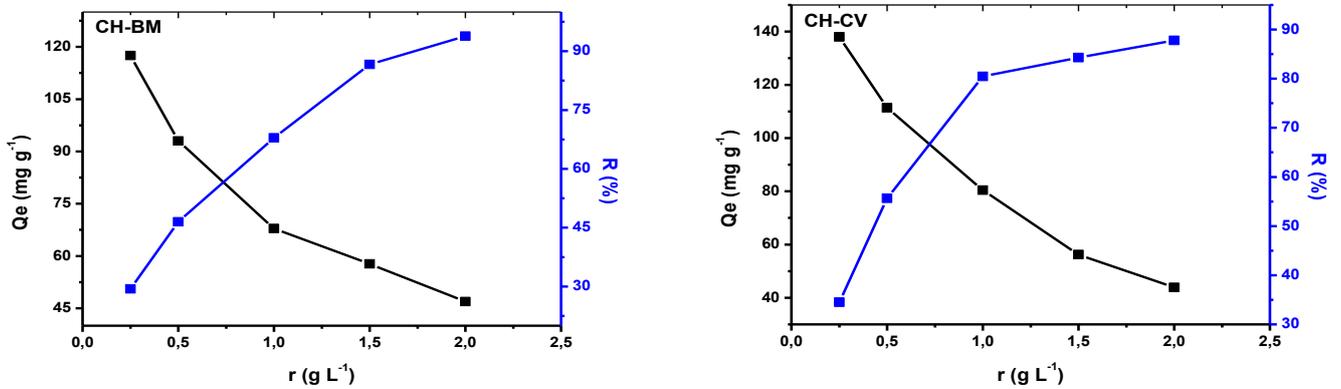


Figure IV.25: Effet de la masse du CH sur l'adsorption du BM et du CV.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$)

IV.2.1.4. Effet de la force ionique

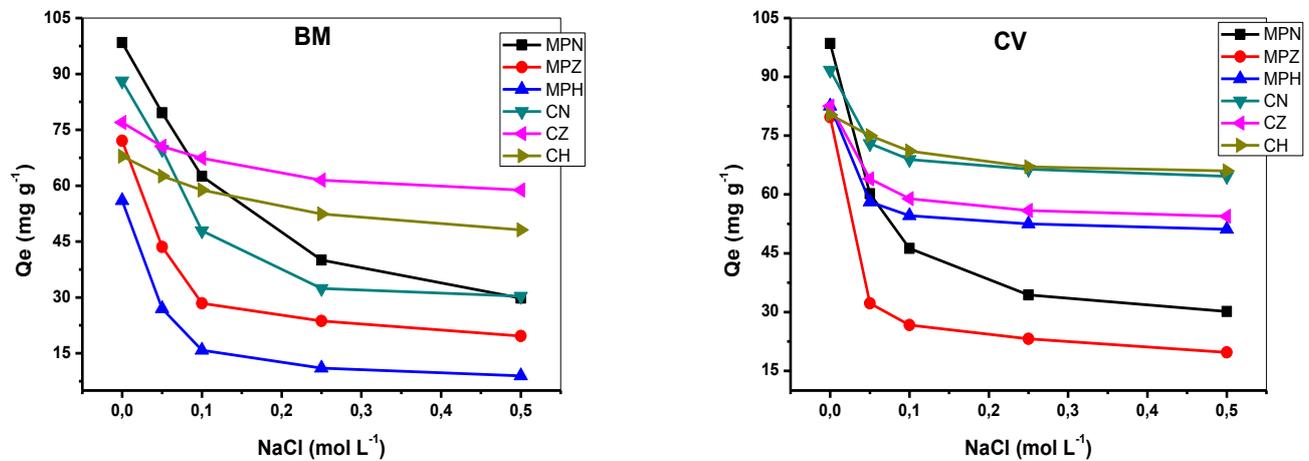


Figure IV.26: Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM et du CV par les matériaux modifiés chimiquement.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

La **Figure IV.26** illustre l'effet de la force ionique sur l'adsorption du BM et du CV par les matériaux modifiés chimiquement. **Cette Figure** montre que la quantité de colorants adsorbée sur nos matériaux diminue lorsque la quantité du NaCl dissous augmente. Ceci est dû, d'une part, à l'effet d'écran causé par les ions du NaCl ajouté, vis-à-vis de l'attraction électrostatique entre les cations du colorant et la surface négative de l'adsorbant (**Newcombe et Drikas, 1997**). Et d'autre part, au phénomène de compétition entre les cations du colorant et du sel (**Janos et al., 2009; Han et al., 2007**).

IV.2.1.5. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et afin d'accéder au meilleur adsorbant en vue d'une application à grande échelle (**Lou et al., 2010**). Ces isothermes fournissent des informations sur l'affinité et sur l'énergie des liaisons des couples adsorbant/adsorbat. Les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les biosorbants modifiés chimiquement sont représentées sur **la Figure IV.27**. Selon les courbes illustrées par **cette Figure**, nous notons que les isothermes d'adsorption montrent les mêmes allures caractérisées par une forte augmentation de la capacité d'adsorption suivie d'une stabilisation (isotherme type I selon la classification proposée par Brunauer (**Brunauer et al., 1940**)). La première étape peut être interprétée par la grande affinité entre le BM ou le CV et les biosorbants étudiés, ainsi que par le grand nombre de sites actifs disponibles et aisément accessibles à la surface de ces matériaux adsorbants (**Pavan et al., 2014**). Cependant, pour les fortes concentrations, nous remarquons une saturation des sites disponibles. Ce type d'isotherme est caractérisé par des valeurs significatives de la quantité adsorbée même pour des faibles concentrations en polluant. En se référant toujours à la **Figure IV.27**, nous observons que le maclura pomifera traité par NaOH 'MPN' présente la plus grande capacité d'adsorption du BM (160.4 mg g^{-1}) suivi par MPF (134.4 mg g^{-1}), CN (124.3 mg g^{-1}), MPZ (92.2 mg g^{-1}), CZ (81.7 mg g^{-1}), CF (78.8 mg g^{-1}), CH (68.9 mg g^{-1}) et MPH (57.2 mg g^{-1}). Cela montre clairement que le traitement des MP et CS avec la soude caustique améliore sensiblement la capacité d'adsorption. L'illustration obtenue de l'analyse des fonctions de surface des biosorbants par la méthode de Boehm témoigne ces derniers résultats. Où, nous avons noté qu'après traitement par NaOH, la quantité des fonctions acides augmente. Ces fonctions adsorbent préférentiellement les

polluants cationiques et par conséquent le bleu de méthylène. Nous observons également que le traitement avec H_3PO_4 et $ZnCl_2$ affecte négativement la capacité d'adsorption du BM par les deux variétés MP et CS. Cela peut être dû à la fixation des molécules de l'agent d'activation ou des groupements de surface sur certains sites actifs. Ces résultats sont cohérents avec la littérature. En effet, Amode et al (2016) ont étudié l'élimination du BM par les déchets de sagou brut, traités par KOH ou par H_3PO_4 . Ils ont constaté que le traitement alcalin améliore la porosité, augmente la surface spécifique et le nombre de sites d'adsorption de ce biomatériau. Ainsi, la capacité d'adsorption du BM augmente de 83.5 mg g^{-1} sur du sagou natif à 212.8 mg g^{-1} sur du sagou traité par KOH. Tandis qu'elle est diminuée à 36.82 mg g^{-1} sur du sagou traité par H_3PO_4 . L'adsorption du CV par les huit matériaux révèle un comportement similaire à celui de l'adsorption du BM avec le même ordre de classement de la capacité maximale d'adsorption à l'exception du CN et MPH. Où, CN présente, dans ce cas, une quantité adsorbée plus importante que celle du MPF. Ainsi que, la capacité ultime d'adsorption du CV sur MPH (159.6 mg g^{-1}) est beaucoup plus importante que celle du BM (57.3 mg g^{-1}). La capacité ultime d'adsorption du CV sur MPN est CN est deux fois plus élevée que celle sur MPF et CF, respectivement. Ainsi, nous pouvons conclure que les modifications apportées aux supports par le traitement avec la soude caustique sont les plus efficaces pour augmenter la rétention des colorants cationiques. Cela peut être dû aux groupements fonctionnels caractérisant la structure des supports, tels que les carboxyles, les hydroxyles et les amines (Zhu et al., 2008).

La température a un effet particulièrement marqué. En fait, les phénomènes de transport ainsi que de l'adsorption et de la fixation de l'adsorbât sur les parois des pores d'adsorbant vont dépendre de la température. Les Figures IV.28 à IV.33 montrent l'influence de la température sur l'isotherme d'adsorption du BM et du CV sur MP et CS modifiés chimiquement. Les Figures montrent que, dans la plupart des cas, la température n'a pas d'effet important sur l'adsorption des deux colorants à des faibles concentrations initiales, alors qu'elle affecte considérablement la capacité d'adsorption à des concentrations initiales élevées. D'après les courbes illustrées par les Figures IV.28 et IV.31, nous notons que les deux colorants cationiques montrent un comportement différent. En effet, la quantité du BM adsorbée sur MPN et CN décroît avec l'augmentation de la température ce qui reflète la nature exothermique de

l'adsorption. Par contre, pour le CV, cette quantité augmente avec l'augmentation de la température en accord avec un processus endothermique. Les **Figures IV.29 et IV.30** montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre des deux colorants par MPZ et MPH augmente lorsque la température diminue. Ceci est dû à la nature exothermique de ce processus ou bien l'élévation de la température peut ne pas être en faveur de toute agglomération des cations colorés sur la surface solide (**Khalfaoui, 2012**). En revanche, les **Figures IV.32 et IV.33** montrent que la fixation des deux colorants sur CZ et CH est améliorée aux températures élevées, traduisant ainsi un caractère endothermique de l'adsorption. L'augmentation de la température permet également d'augmenter la mobilité des molécules des colorants (**Salleh et al., 2011**).

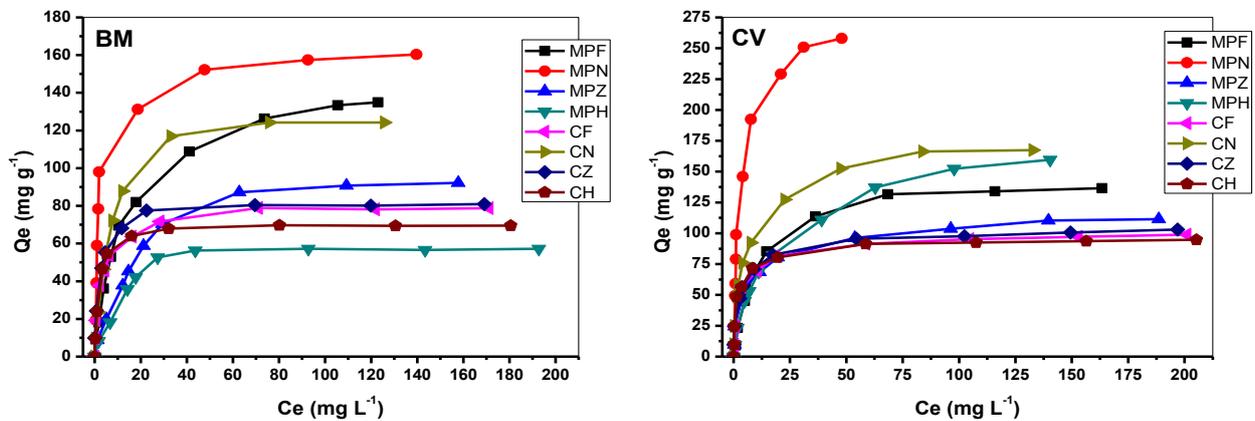


Figure IV.27: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux bruts et modifiés chimiquement.

(pH naturel, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

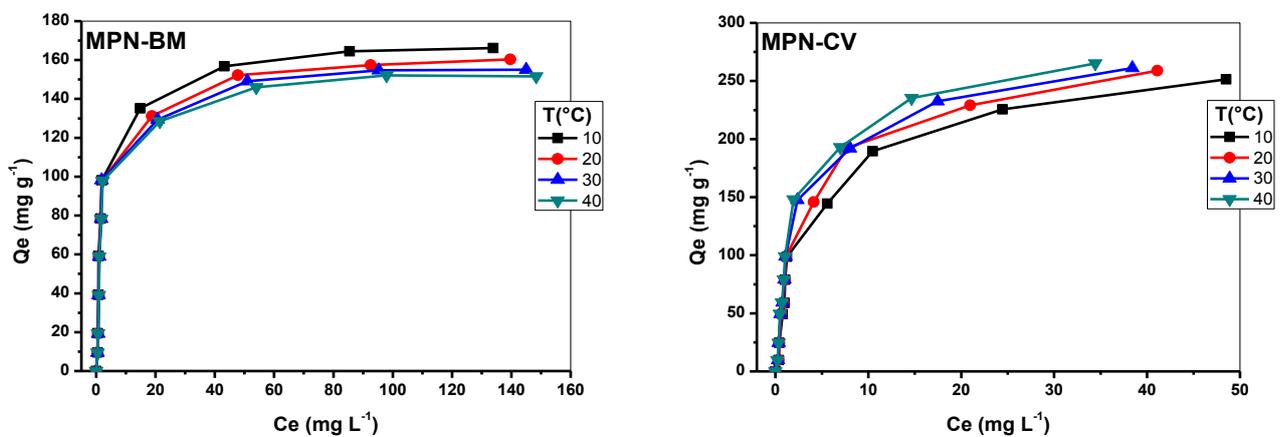


Figure IV.28: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPN.

(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

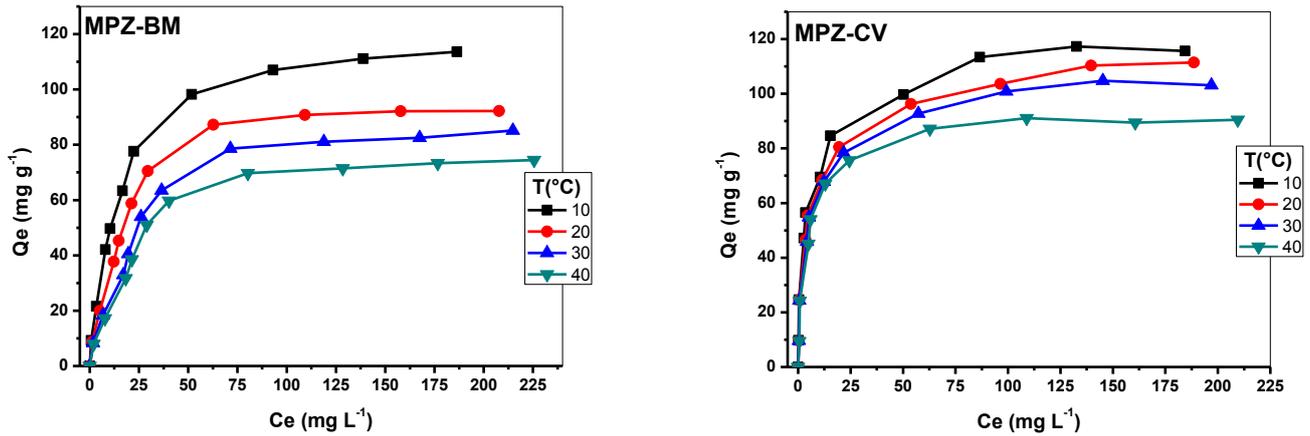


Figure IV.29: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPZ.

(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

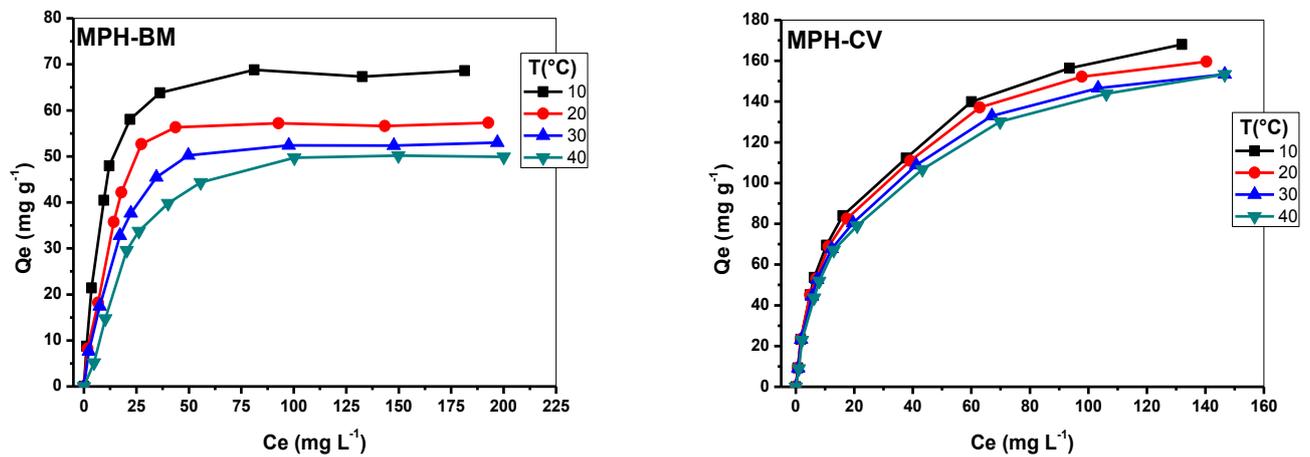


Figure IV.30: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur MPH.

(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

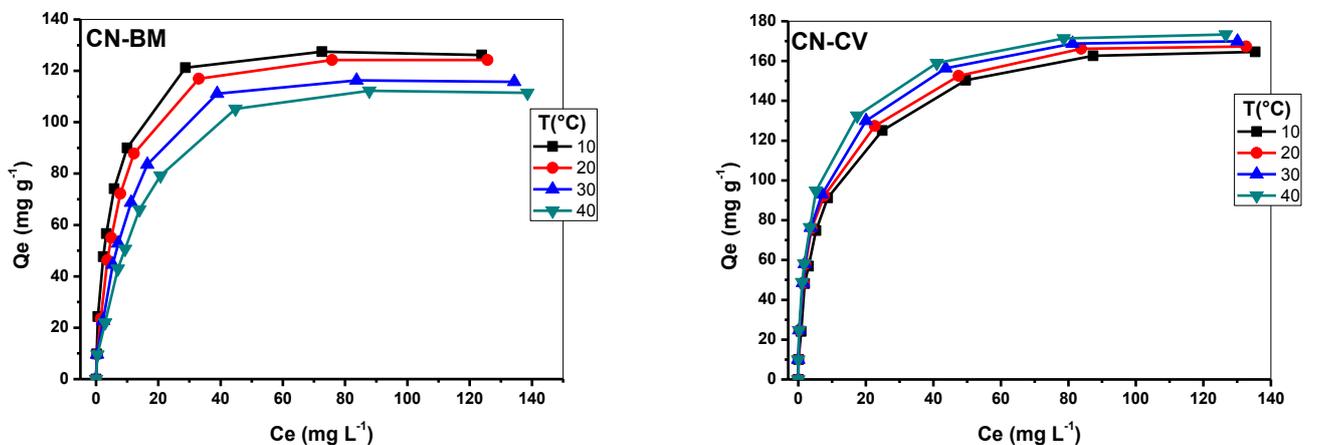


Figure IV.31: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CN.

(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

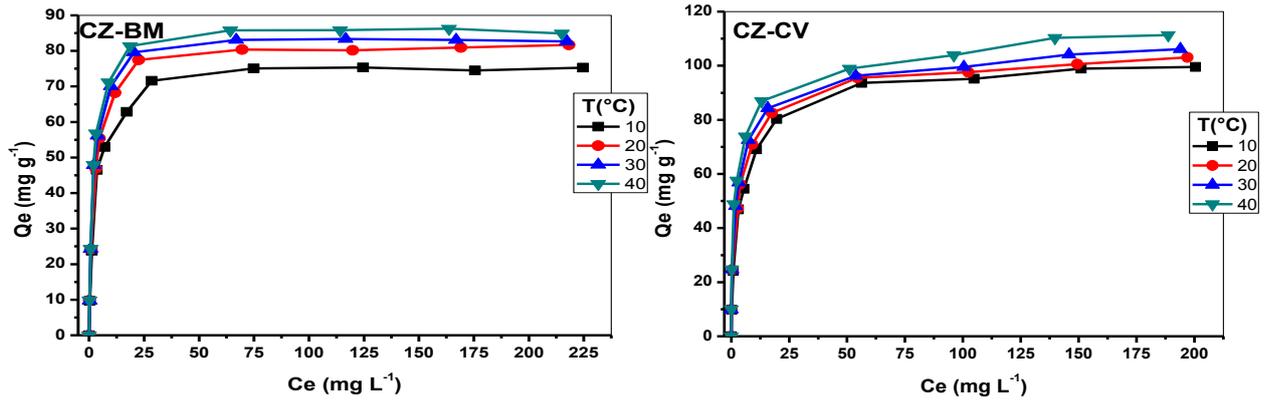


Figure IV.32: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CZ.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

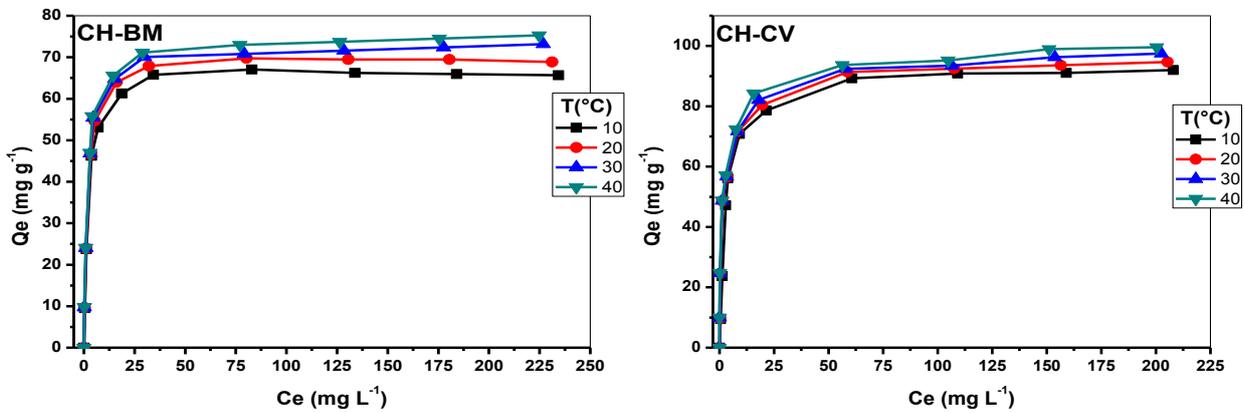


Figure IV.33: Isothermes d'adsorption du BM et du CV sur CH.
(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$).

IV.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie, la variation de l'entropie et la variation de l'enthalpie libre de l'adsorption des colorants par les biosorbants modifiés chimiquement sont déterminés par les équations (I.13 – I.15). Les droites réalisées de la fonction $\ln pK_c = f(1/T)$ sont représentées dans les **Figures IV.34 et IV.35** et les paramètres thermodynamiques sont illustrés dans le **Tableau IV.6**. D'après le **Tableau**, nous notons que les valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption du BM sur MPN, MPZ, MPH et CN et du CV sur MPZ et MPH sont négatives ce qui confirme que le processus d'adsorption est exothermique. Par contre, il est endothermique dans les autres cas ($\Delta H^\circ > 0$) (**Bentahar, 2016**). Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 40 kJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre

de 80 à 400 kJ mol⁻¹. Dans notre cas, les valeurs de l'enthalpie sont comprises entre 2 et 18 kJ mol⁻¹, ce qui signifie que l'adsorption du BM et du CV par les biosorbants modifiés chimiquement est de nature physique (Bounaas et al., 2019). Le signe positif des valeurs de la variation de l'entropie standard ΔS° (à l'exception de l'adsorption du BM sur MPZ) montre l'augmentation de la répartition aléatoire des molécules d'adsorbat à l'interface solide-liquide, synonyme d'une bonne affinité des colorants vis-à-vis des biosorbants (Bentahar, 2016; Nasuha et Hameed, 2011; Colak et al., 2009). L'adsorption du BM sur MPZ est accompagnée par une entropie négative, ce qui suggère qu'il y a un ordre du milieu, ce résultat indique que les molécules du BM adsorbées sur la surface du MPZ sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse (Choumane, 2015). Cette valeur négative reflète également qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne du MPZ lors de l'adsorption du BM (Ada et al., 2009; Alkan et al., 2007). Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives pour tous les matériaux, ce qui suggère que le processus d'adsorption est spontané et favorable quelque soit la température (Choumane, 2015).

Tableau IV.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et du CV sur MP et CS modifiés chimiquement.

Colorant	adsorbant	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
				283K	283K	283K	283K
BM	MPN	-7.15	42.80	-19.28	-19.65	-20.11	-20.56
	MPZ	-17.56	-3.69	-16.58	-16.38	-16.44	-16.45
	MPH	-10.13	15.80	-14.66	-14.68	-14.87	-15.13
	CN	-8.07	33.68	-17.58	-17.99	-18.23	-18.62
	CZ	5.33	72.17	-15.07	-15.85	-16.56	-17.23
	CH	4.00	65.75	-14.60	-15.29	-15.93	-16.58
CV	MPN	7.82	110.21	-23.33	-24.50	-25.64	-26.61
	MPZ	-10.71	21.73	-16.89	-17.00	-17.32	-17.51
	MPH	-5.63	44.60	-18.24	-18.73	-19.13	-19.60
	CN	6.04	87.98	-18.86	-19.72	-20.61	-21.50
	CZ	3.57	69.21	-16.03	-16.71	-17.39	-18.11
	CH	2.17	63.59	-15.82	-16.46	-17.10	-17.73

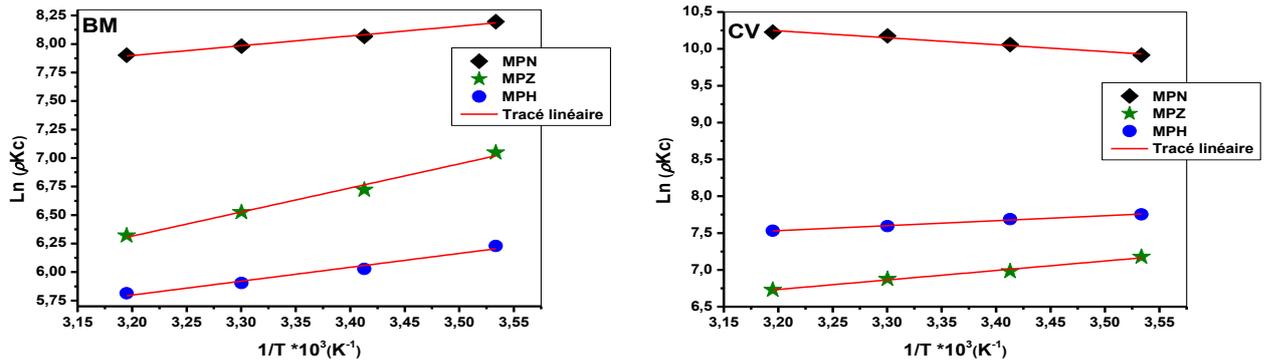


Figure IV.34: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur MPN, MPZ et MPH.

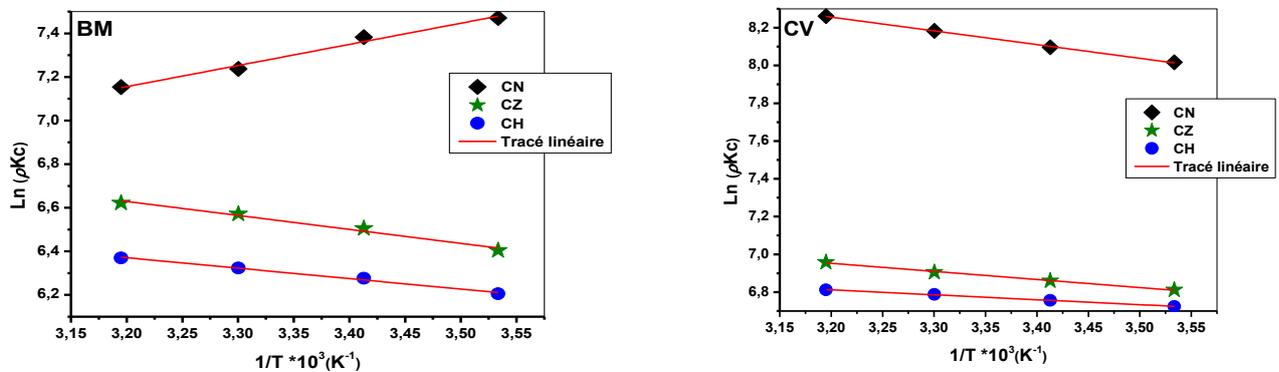


Figure IV.35: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM et du CV sur CN, CZ et CH.

IV.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Trois modèles cinétiques : pseudo premier ordre (PPO), pseudo second ordre (PSO) et diffusion intraparticulaire ont été appliqués afin de spécifier le mécanisme d'adsorption du BM et du CV sur les biosorbants modifiés chimiquement. Les **Figures IV.36 à IV.41** montrent la représentation du modèle cinétique de PPO et PSO. Nous notons que l'adsorption de ces deux colorants par les biosorbants modifiés chimiquement répond au modèle cinétique du PSO, à l'exception de l'adsorption du BM et du CV sur MPH et du CV sur MPN où nous remarquons que le modèle de PPO est le plus fiable pour représenter leurs cinétiques d'adsorption.

Les différents paramètres cinétiques calculés à partir de ces deux modèles sont regroupés dans le **Tableau IV.7**. Les résultats obtenus confirment que le modèle PSO est le plus adéquat pour décrire l'adsorption du BM et du CV par MPZ, CN, CZ et CH et l'adsorption du BM par MPN sur toute la gamme des concentrations étudiées. Les

valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont proches de 1 et les quantités d'adsorption calculées par ce modèle sont plus proches de celles trouvées expérimentalement. En revanche, dans les autres cas, le coefficient de corrélation de PPO est généralement supérieur à celui de PSO et la capacité maximale d'adsorption déterminée à partir de ce modèle est très proche de la capacité maximale d'adsorption déterminée expérimentalement ce qui confirme que la cinétique de fixation du BM et du CV sur MPH et du CV sur MPN suit bien une cinétique de PPO.

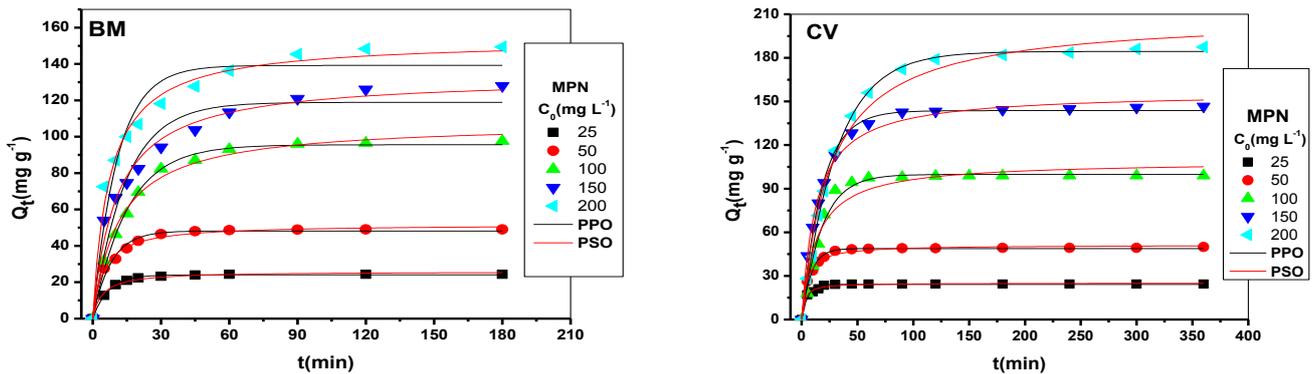


Figure IV.36: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPN

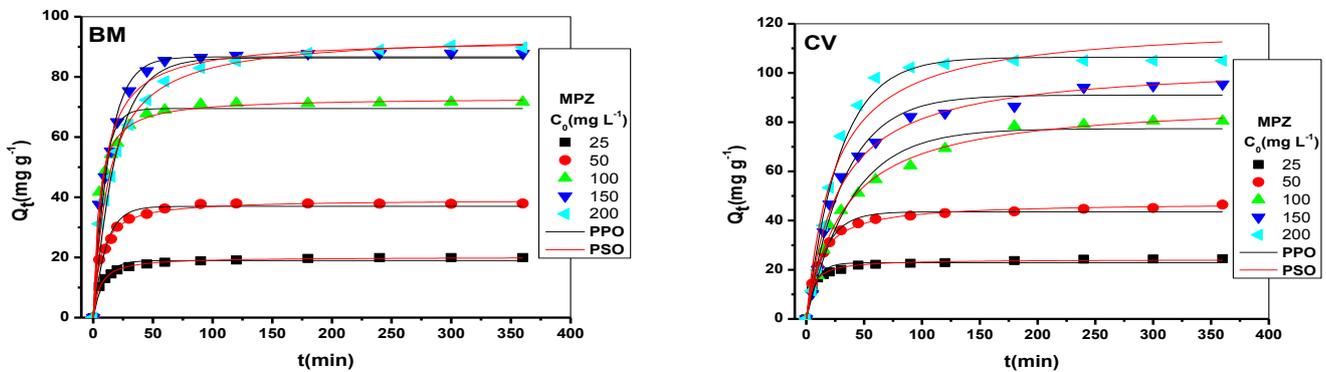


Figure IV.37: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPZ

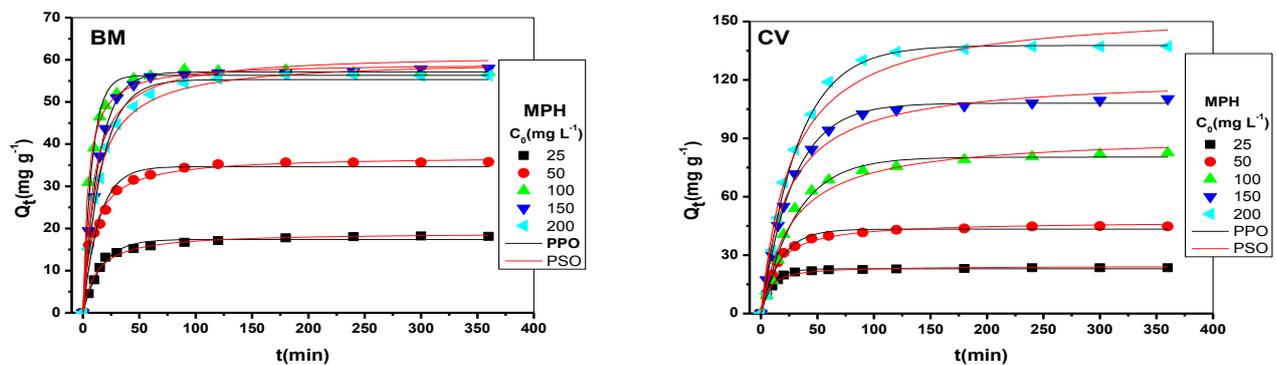


Figure IV.38: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur MPH

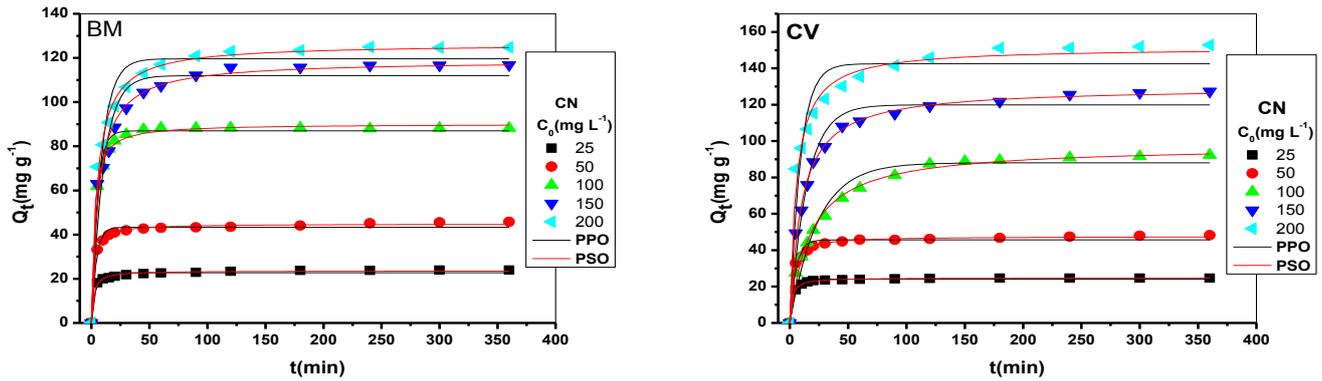


Figure IV.39: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CN

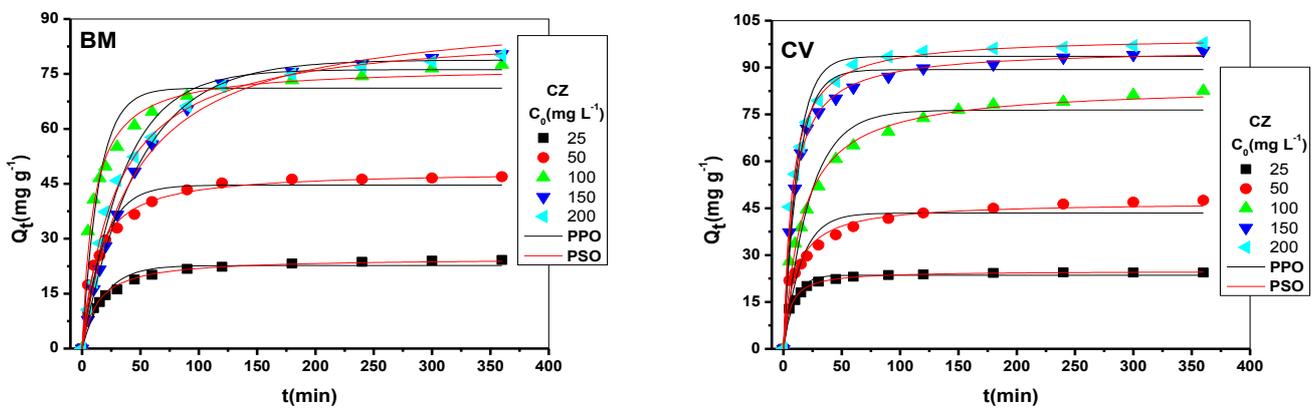


Figure IV.40: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CZ

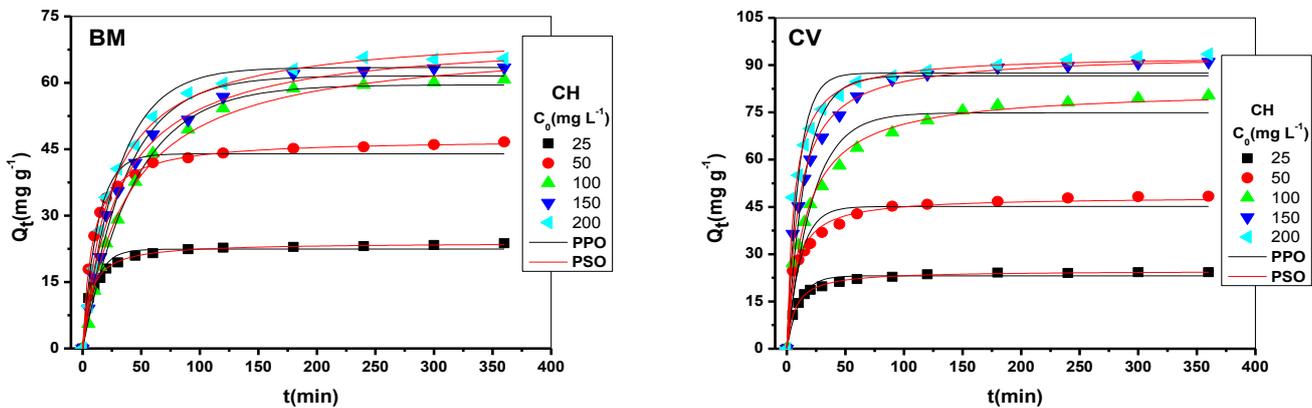


Figure IV.41: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM et du CV sur CH

Le tracé du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur les biosorbants modifiés chimiquement est illustré dans les **Figure IV.42 à IV.47**, Deux sections linéaires ont été clairement observées pour l'absorption des deux colorants. Cela indique que le mécanisme d'adsorption dans ce cas est contrôlé

par deux étapes. La première étape figure la diffusion des molécules dans le solide. En général, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape figure l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction. Les paramètres cinétiques déterminés par ce modèle sont présentés dans le **Tableau IV.8**. A l'étape initiale de la réaction, les constantes de diffusion du CV sont généralement supérieures à celles du BM, ce qui signifie la rapidité du processus de diffusion du CV vers les sites d'adsorption.

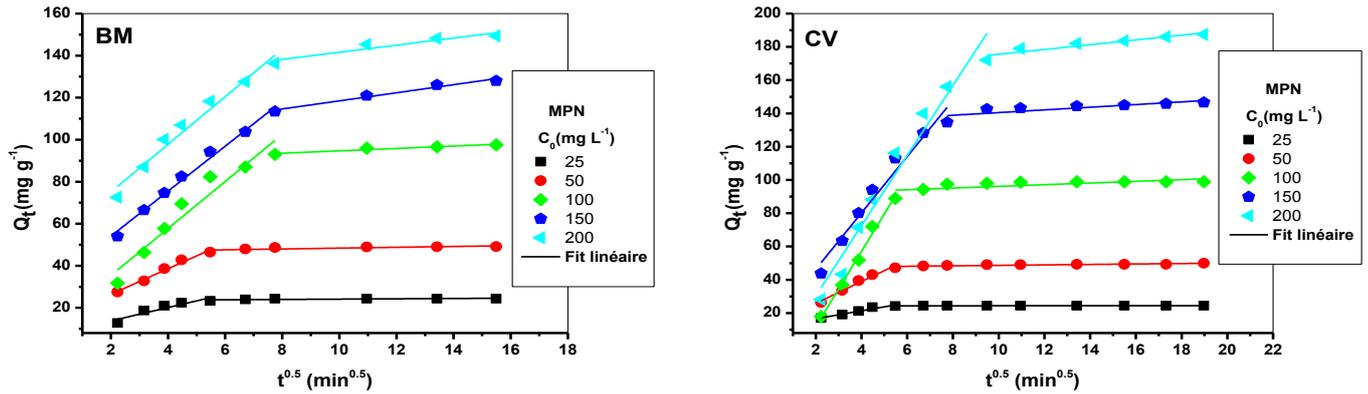


Figure IV.42. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPN.

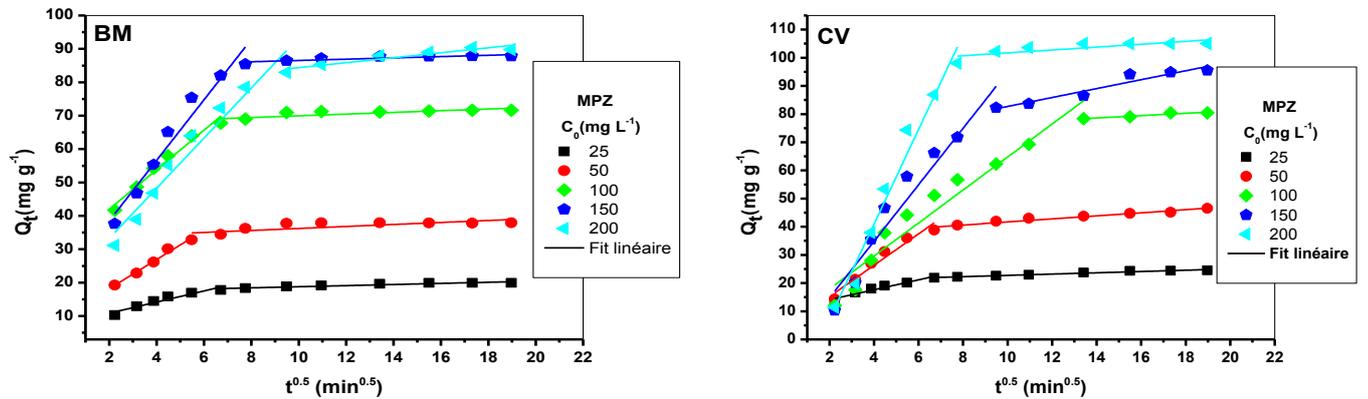


Figure IV.43. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPZ.

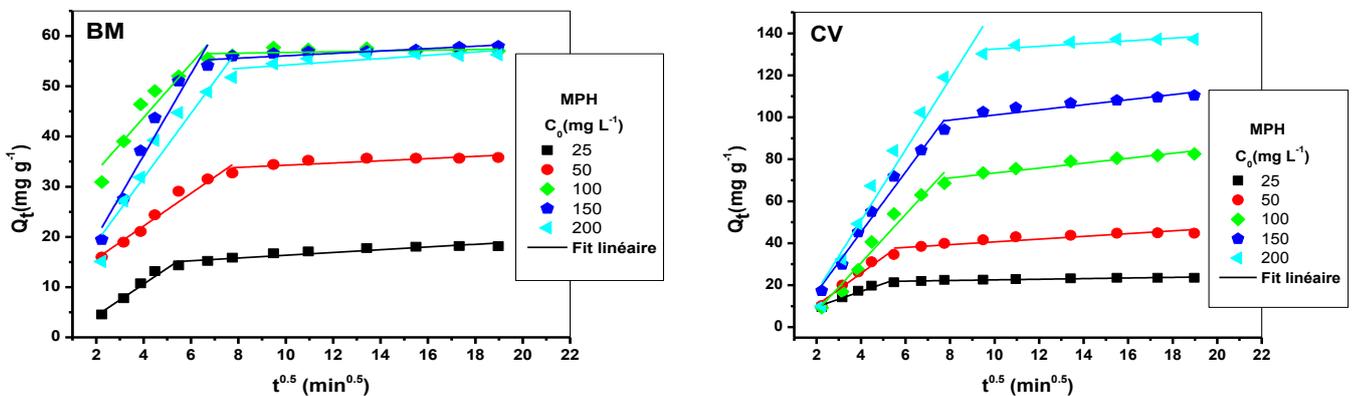


Figure IV.44. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur MPH.

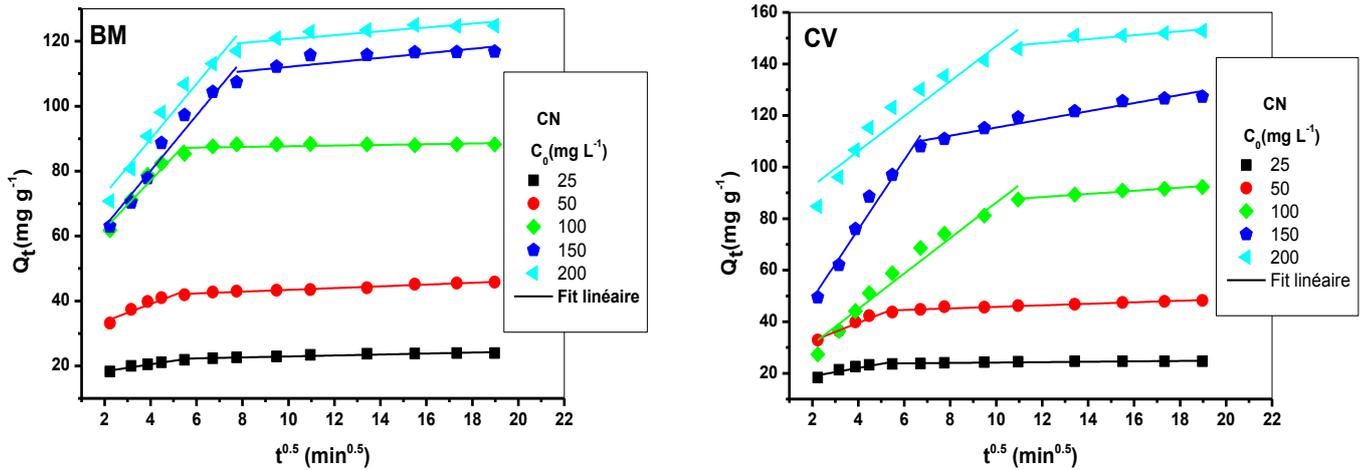


Figure IV.45. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CN.

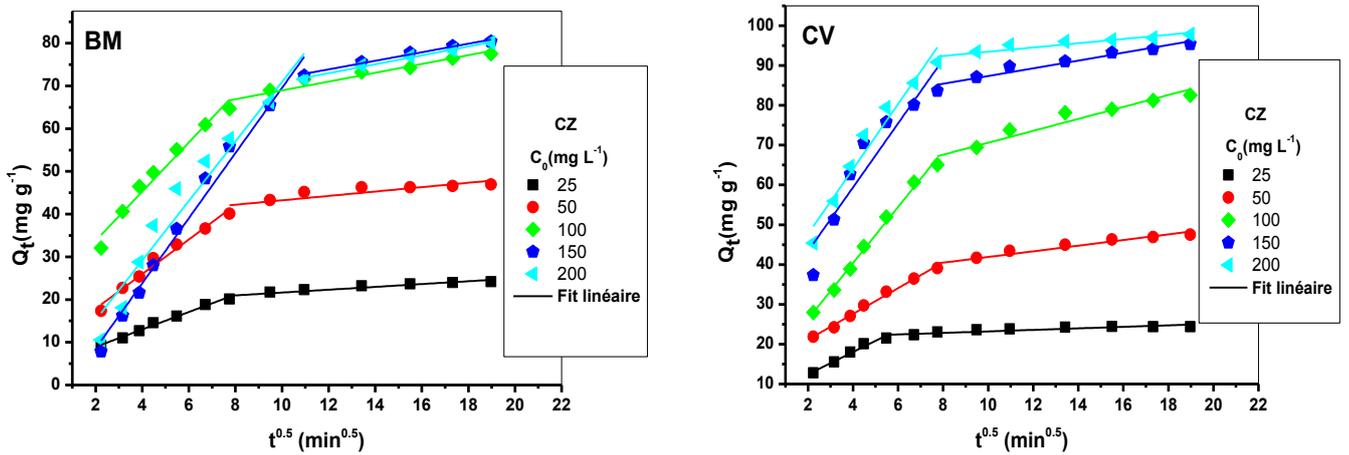


Figure IV.46. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CZ.

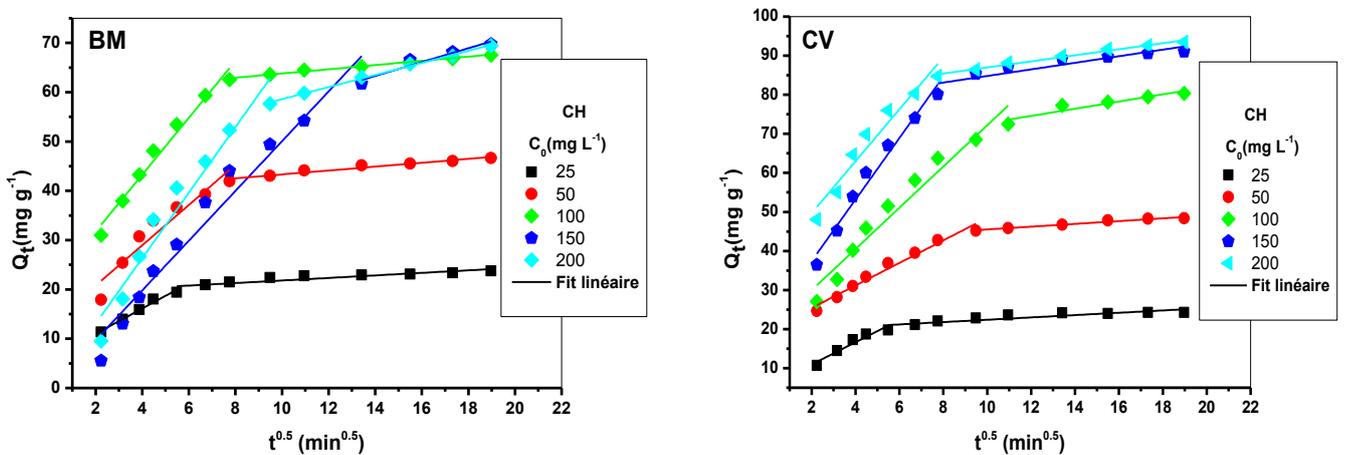


Figure IV.47. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM et du CV sur CH.

Tableau IV.7: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM et du CV sur les matériaux modifiés chimiquement.

Matériaux	Colorants	C ₀ (mg L ⁻¹)	Q _{e.exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
				Q _e (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
MPN	BM	25	24.36	24.06	0.146	0.998	25.89	0.009	0.989
		50	49.08	48.20	0.126	0.981	51.76	0.004	0.992
		100	97.57	95.58	0.065	0.995	107.87	0.001	0.992
		150	128.01	118.91	0.069	0.938	133.05	0.001	0.983
		200	149.37	139.21	0.092	0.940	153.20	0.001	0.988
	CV	25	24.44	24.19	0.193	0.981	25.06	0.016	0.991
		50	49.90	48.84	0.123	0.990	51.28	0.004	0.992
		100	98.95	99.82	0.056	0.987	108.87	0.001	0.948
		150	146.58	143.68	0.055	0.994	156.31	0.001	0.991
		200	187.43	184.38	0.032	0.998	208.89	0.0002	0.986
MPZ	BM	25	19.92	18.97	0.112	0.963	20.10	0.009	0.998
		50	37.93	36.98	0.096	0.967	39.21	0.004	0.993
		100	71.63	69.50	0.124	0.961	73.12	0.003	0.994
		150	87.83	86.66	0.076	0.983	92.53	0.001	0.988
		200	89.78	86.33	0.052	0.972	94.22	0.001	0.995
	CV	25	24.51	22.86	0.126	0.945	24.20	0.009	0.993
		50	46.51	43.55	0.064	0.986	47.28	0.002	0.997
		100	80.45	77.35	0.026	0.979	88.89	0.0003	0.994
		150	95.53	90.99	0.030	0.986	104.02	0.0003	0.989
		200	105.03	106.38	0.034	0.986	120.19	0.0003	0.954
MPH	BM	25	18.14	17.42	0.061	0.985	19.02	0.004	0.989
		50	35.79	34.68	0.071	0.961	37.18	0.003	0.988
		100	57.03	56.32	0.125	0.985	59.20	0.004	0.995
		150	57.97	57.12	0.071	0.997	61.37	0.002	0.981
		200	56.29	55.31	0.059	0.993	60.11	0.001	0.992
	CV	25	23.53	22.96	0.097	0.995	24.40	0.006	0.990
		50	44.76	43.35	0.058	0.991	47.35	0.002	0.991
		100	82.54	80.34	0.032	0.991	91.49	0.0004	0.977
		150	110.41	108.07	0.035	0.999	121.52	0.0004	0.988
		200	137.15	137.68	0.031	0.995	156.56	0.0002	0.975
CN	BM	25	23.92	22.75	0.278	0.966	23.59	0.024	0.994
		50	45.77	43.32	0.251	0.977	44.87	0.012	0.997
		100	88.21	86.99	0.207	0.985	90.11	0.005	0.997
		150	116.83	111.98	0.096	0.942	118.84	0.001	0.987
		200	124.77	119.59	0.115	0.949	126.39	0.002	0.993
	CV	25	24.65	24.08	0.259	0.990	24.83	0.024	0.999
		50	48.25	45.68	0.198	0.965	47.61	0.008	0.996
		100	92.32	88.07	0.042	0.968	97.37	0.001	0.995
		150	127.30	119.92	0.069	0.968	129.56	0.001	0.996
		200	152.84	142.50	0.111	0.924	151.45	0.001	0.985
CZ	BM	25	24.19	22.67	0.053	0.945	24.71	0.003	0.987
		50	46.95	44.65	0.056	0.953	48.53	0.002	0.991
		100	77.53	71.14	0.070	0.932	76.86	0.001	0.988
		150	80.44	78.79	0.021	0.999	92.79	0.0003	0.995
		200	80.15	76.18	0.028	0.989	87.16	0.0004	0.996
	CV	25	24.37	23.56	0.112	0.973	24.91	0.008	0.997
		50	47.51	43.46	0.067	0.903	46.95	0.002	0.972
		100	82.53	76.39	0.044	0.948	84.24	0.001	0.988
		150	95.41	89.31	0.081	0.972	96.01	0.001	0.998
		200	97.82	93.57	0.086	0.964	99.82	0.001	0.996
CH	BM	25	23.77	22.44	0.094	0.963	23.89	0.006	0.996
		50	46.63	43.97	0.079	0.974	47.27	0.003	0.999
		100	67.52	59.55	0.023	0.997	69.47	0.0004	0.996
		150	69.74	61.57	0.027	0.989	70.51	0.001	0.996
		200	69.45	63.46	0.033	0.991	71.70	0.001	0.995
	CV	25	24.30	23.15	0.094	0.969	24.74	0.006	0.999
		50	48.38	45.13	0.087	0.915	48.24	0.003	0.980
		100	80.35	74.87	0.046	0.947	82.43	0.001	0.989
		150	91.05	86.59	0.064	0.957	93.56	0.001	0.993
		200	93.45	87.46	0.100	0.947	93.02	0.002	0.992

Tableau IV.8: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM et du CV sur les matériaux modifiés chimiquement.

Matériaux	colorants	C ₀ (mg L ⁻¹)	Etape 1			Etape 2		
			K ₁ (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C (mg g ⁻¹)	R ²
MPN	BM	25	3.178	7.412	0.824	0.077	23.348	0.563
		50	6.095	14.224	0.977	0.198	46.407	0.629
		100	11.188	12.982	0.923	0.565	89.055	0.900
		150	10.699	32.696	0.989	1.926	99.219	0.963
		200	11.338	52.423	0.965	1.695	124.640	0.861
	CV	25	2.382	11.821	0.936	0.012	24.259	0.473
		50	6.563	12.689	0.969	0.137	47.290	0.700
		100	22.571	-33.256	0.988	0.507	91.067	0.451
		150	16.938	12.452	0.959	0.802	132.481	0.632
		200	21.074	-11.759	0.954	1.437	161.172	0.875
MPZ	BM	25	1.666	7.519	0.910	0.167	17.109	0.869
		50	4.375	9.427	0.979	0.299	33.241	0.523
		100	5.929	30.091	0.967	0.256	67.400	0.602
		150	9.075	20.304	0.947	0.194	84.590	0.728
		200	7.511	18.233	0.945	0.742	76.967	0.867
	CV	25	1.763	10.572	0.931	0.229	20.454	0.963
		50	5.572	4.041	0.941	0.544	36.249	0.935
		100	5.855	6.198	0.930	0.418	72.761	0.866
		150	10.025	-5.257	0.927	1.583	66.885	0.912
		200	16.795	-26.245	0.968	0.511	96.614	0.602
MPH	BM	25	3.160	-2.030	0.943	0.274	13.599	0.859
		50	3.256	9.144	0.958	0.220	32.085	0.608
		100	5.365	22.308	0.884	0.074	55.986	0.777
		150	8.151	3.601	0.929	0.238	53.687	0.741
		200	6.421	6.072	0.908	0.327	50.936	0.559
	CV	25	3.686	2.270	0.942	0.150	21.019	0.847
		50	7.667	-5.032	0.944	0.653	34.094	0.781
		100	11.553	-15.633	0.959	1.175	61.678	0.913
		150	14.317	-12.053	0.979	1.215	88.924	0.790
		200	16.907	-16.916	0.952	0.650	126.009	0.696
CN	BM	25	1.085	16.157	0.942	0.150	21.421	0.876
		50	2.700	28.264	0.878	0.274	40.675	0.972
		100	7.444	47.303	0.916	0.106	86.592	0.884
		150	8.564	45.777	0.948	0.696	105.155	0.619
		200	8.515	55.774	0.943	0.598	114.692	0.714
	CV	25	1.605	15.648	0.807	0.078	23.386	0.795
		50	3.504	25.568	0.947	0.297	42.796	0.930
		100	6.869	17.494	0.957	0.610	81.040	0.967
		150	13.461	21.996	0.961	1.582	99.520	0.940
		200	6.780	79.078	0.902	0.769	138.857	0.722
CZ	BM	25	2.039	4.848	0.990	0.332	18.322	0.888
		50	4.049	9.770	0.977	0.514	38.085	0.710
		100	5.753	22.259	0.966	1.032	58.634	0.918
		150	7.625	-6.700	0.984	1.003	61.854	0.979
		200	6.967	1.282	0.938	1.042	60.497	0.989
	CV	25	2.798	6.840	0.966	0.191	21.291	0.758
		50	3.236	14.659	0.991	0.711	34.787	0.924
		100	7.039	12.240	0.992	1.500	55.602	0.921
		150	8.029	27.284	0.862	0.973	77.627	0.936
		200	8.164	31.342	0.948	0.534	88.121	0.839
CH	BM	25	2.570	5.852	0.973	0.258	19.224	0.781
		50	4.084	12.619	0.892	0.394	39.385	0.948
		100	5.767	20.204	0.972	0.427	59.521	0.986
		150	5.046	-0.398	0.956	1.405	43.631	0.909
		200	6.647	-0.256	0.937	1.225	46.340	0.995
	CV	25	2.853	5.233	0.907	0.298	19.415	0.766
		50	2.885	19.640	0.969	0.355	41.964	0.963
		100	5.279	19.401	0.948	0.919	63.560	0.865
		150	7.872	21.676	0.972	0.843	76.377	0.791
		200	6.658	36.341	0.937	0.777	79.220	0.980

IV.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'identifier le mécanisme de rétention et de déterminer l'isotherme qui représente mieux l'adsorption du BM et du CV sur les matériaux modifiés chimiquement, quatre modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson. Les représentations graphiques de l'analyse des résultats expérimentaux selon ces modèles sont illustrées aux **Figures IV.48 à IV.53**. Ces **Figures** montrent que les modèles de Langmuir, Sips et Redlich-Peterson ont donné une bonne corrélation pour l'adsorption des deux colorants. Tandis que l'accord du modèle de Freundlich avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant. Le **Tableau IV.9** récapitule toutes les constantes des isothermes appliquées ainsi que leurs facteurs de corrélation qui confirment les présentes conclusions.

Le modèle de Langmuir montre la formation d'une monocouche du BM ou du CV sur la surface homogène de nos échantillons (**Yu et Luo, 2014**). Dans tous les cas, les valeurs de n du modèle de Freundlich sont comprises entre 2 et 7, ce qui montre que l'adsorption est favorable (**Hamdaoui et Naffrerechoux, 2007**) et physique (**Dawood et Sen, 2012**). Pour le modèle de Redlich-Peterson, les valeurs de β proche de 1 confirment que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes d'adsorption du BM et du CV sur les biosorbents modifiés chimiquement que le modèle de Freundlich (**khaled et al., 2009**).

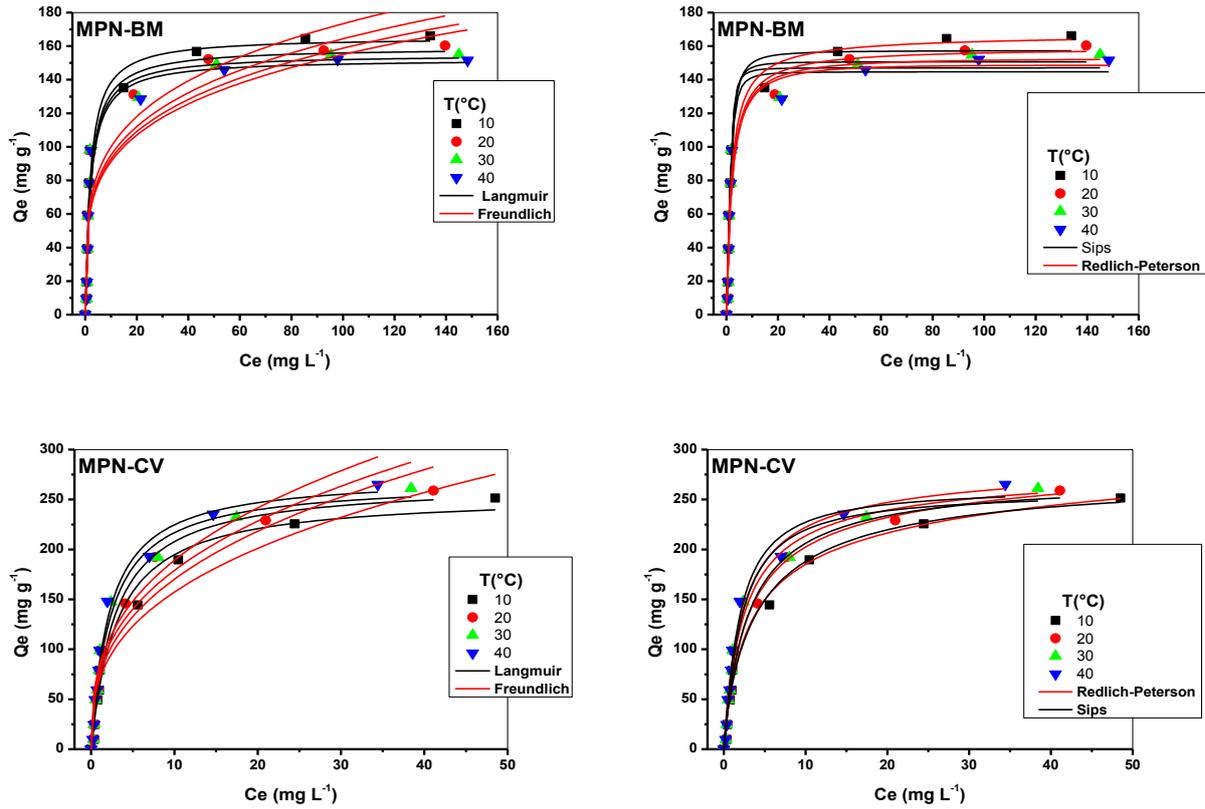


Figure IV.48: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MPN

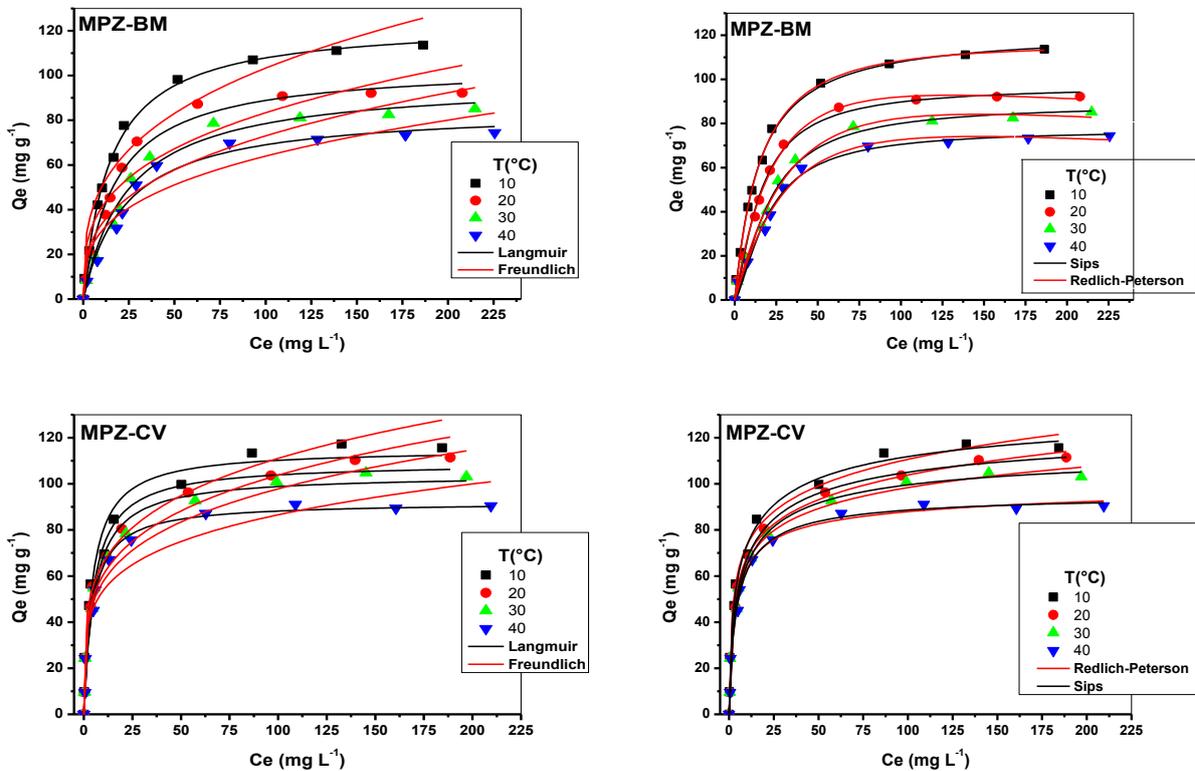


Figure IV.49: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MPZ

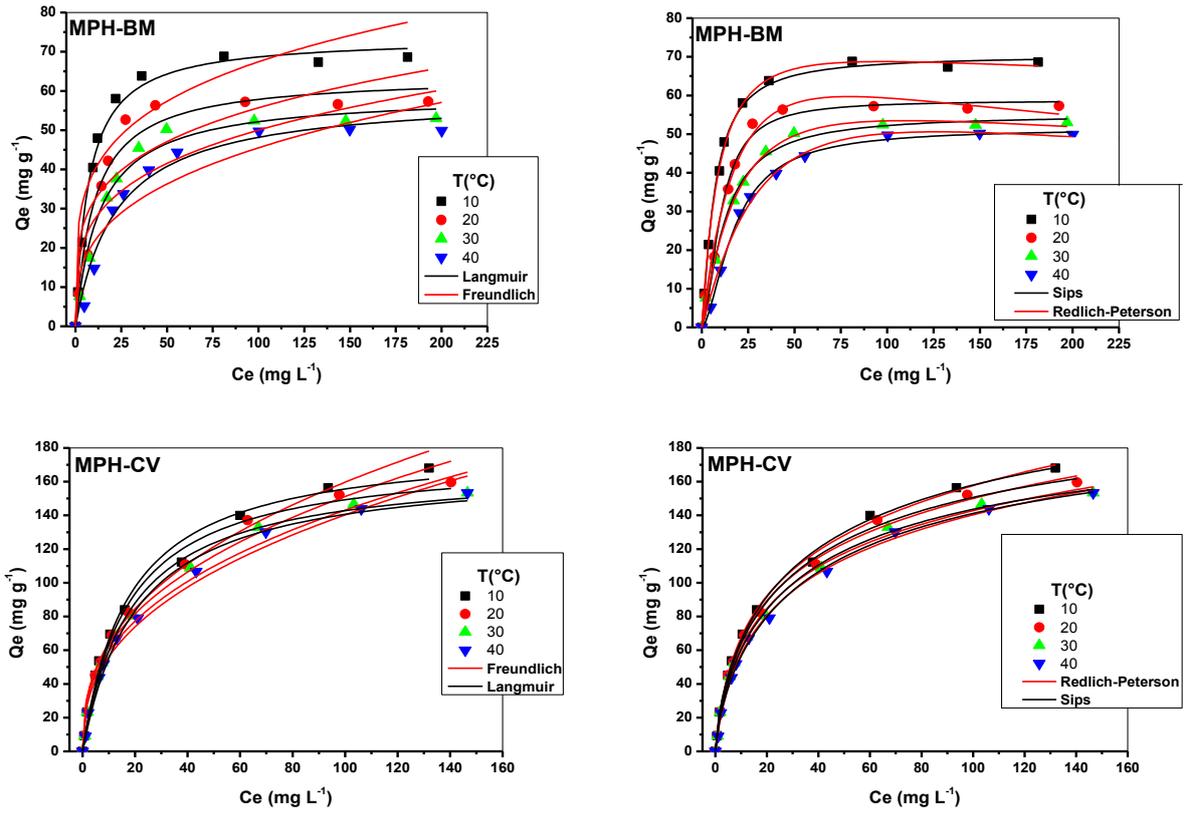


Figure IV.50: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur MPH.

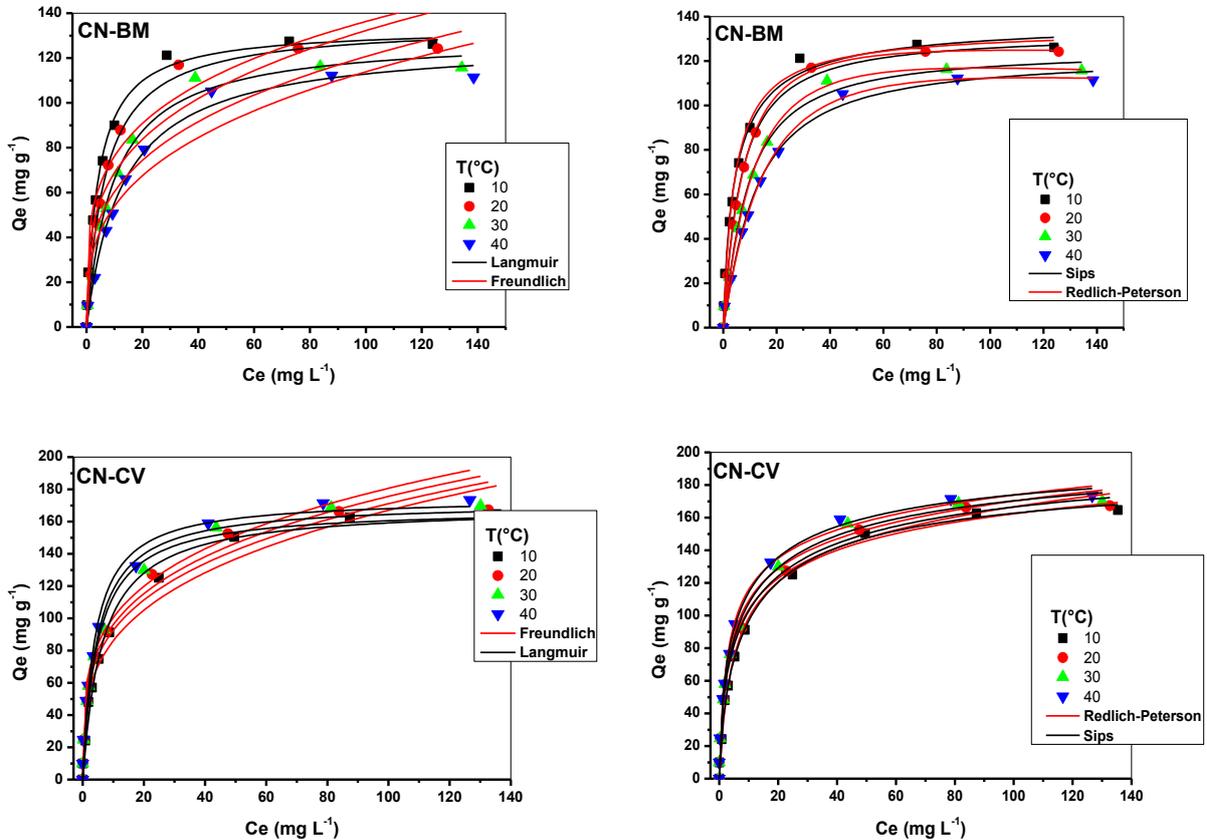


Figure IV.51: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CN

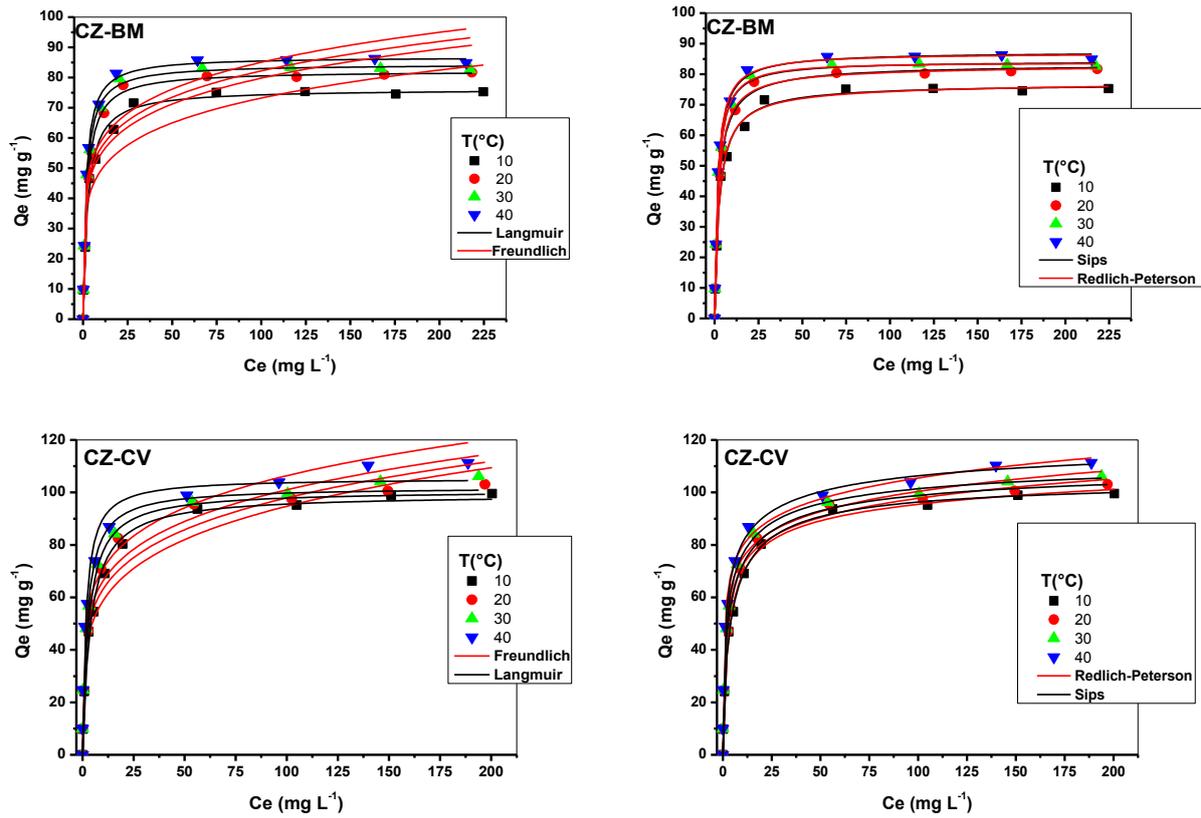


Figure IV.52: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CZ

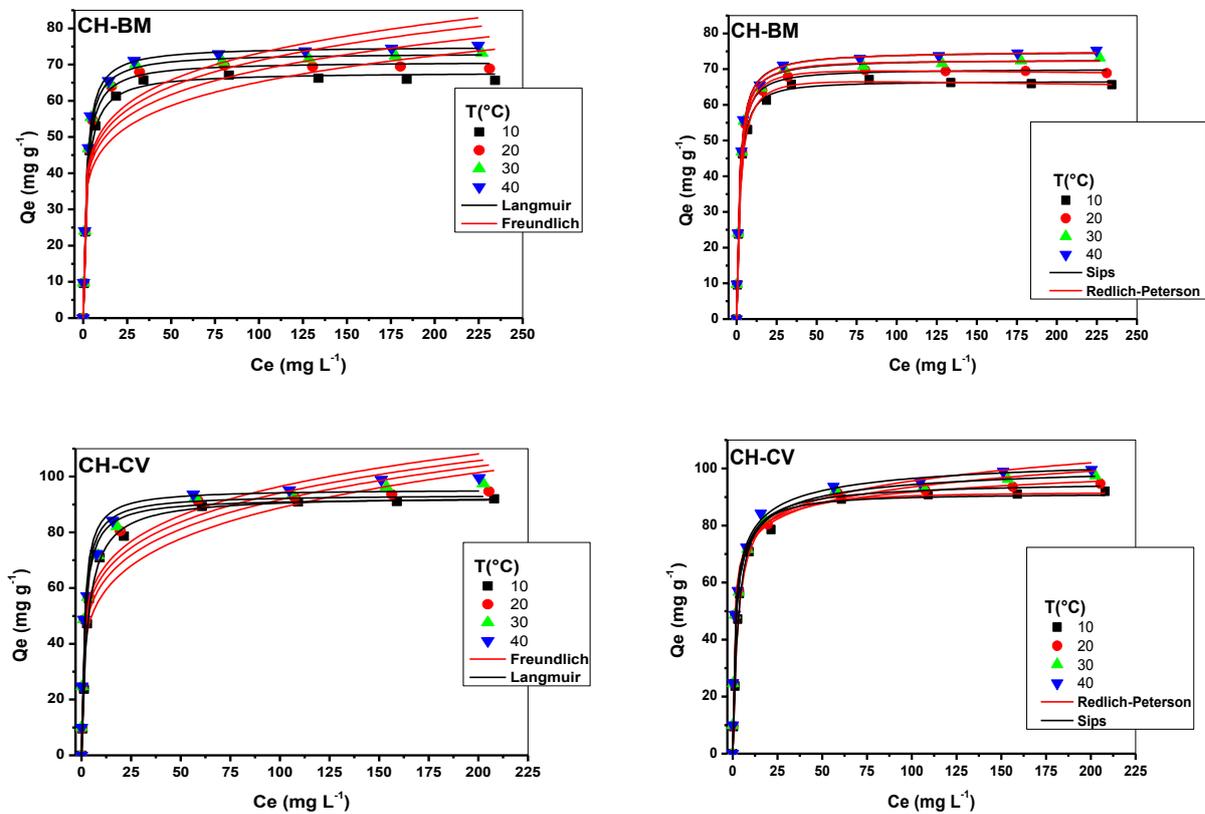


Figure IV.53: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du CV sur CH

Tableau IV.9: les résultats de la modélisation des isothermes du BM et du CV sur maclura pomifera modifié chimiquement

Matériaux	colorants	Température (°C)	Q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich			Sips			Redlich-Peterson				
				Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R ²	Q _m (mg g ⁻¹)	K _S (L mg ⁻¹)	m _s	R ²	K _R (L g ⁻¹)	α _R (L mg ⁻¹)	β	R ²
MPN	BM	10	166.14	165.41	0.512	0.964	57.77	4.19	0.864	150.68	0.679	1.98	0.978	76.20	0.478	1.00	0.951
		20	160.36	159.18	0.479	0.957	54.94	4.20	0.859	147.08	0.703	2.23	0.977	74.79	0.468	1.01	0.938
		30	155.01	155.08	0.490	0.945	54.25	4.29	0.848	144.74	0.673	1.96	0.982	72.04	0.444	1.02	0.950
		40	151.62	152.32	0.489	0.955	53.69	4.34	0.850	157.40	0.690	1.56	0.971	86.10	0.535	0.99	0.960
	CV	10	251.50	266.99	0.351	0.981	74.52	2.79	0.919	278.70	0.237	0.84	0.975	102.97	0.574	0.90	0.978
		20	258.89	268.10	0.422	0.984	79.70	2.85	0.912	272.82	0.326	0.95	0.979	104.95	0.477	0.94	0.980
		30	261.08	273.75	0.458	0.984	83.86	2.83	0.911	258.45	0.480	1.10	0.983	119.80	0.496	0.97	0.982
		40	265.08	254.85	0.324	0.975	69.60	2.82	0.929	262.39	0.530	1.12	0.983	131.44	0.524	0.97	0.983
MPZ	BM	10	113.62	124.03	0.067	0.998	24.18	3.17	0.938	121.94	0.070	1.05	0.998	7.52	0.048	1.05	0.998
		20	92.21	104.62	0.056	0.988	19.98	3.22	0.906	97.10	0.065	1.34	0.993	4.27	0.015	1.20	0.997
		30	85.17	97.86	0.041	0.982	15.35	2.95	0.914	88.92	0.048	1.40	0.987	2.83	0.008	1.25	0.990
		40	74.47	85.23	0.043	0.981	14.35	3.08	0.904	77.28	0.050	1.46	0.988	2.54	0.008	1.25	0.991
	CV	10	115.64	115.03	0.228	0.965	38.91	4.39	0.956	138.35	0.124	0.57	0.991	82.23	1.420	0.86	0.988
		20	111.45	109.06	0.200	0.972	35.35	4.28	0.957	128.40	0.119	0.61	0.993	55.93	0.986	0.86	0.993
		30	103.07	103.93	0.193	0.979	33.97	4.35	0.945	116.50	0.140	0.67	0.993	40.23	0.662	0.89	0.991
		40	90.50	92.02	0.231	0.986	33.29	4.82	0.908	96.10	0.211	0.81	0.990	27.71	0.379	0.95	0.988
MPH	BM	10	68.61	73.66	0.137	0.992	23.01	4.28	0.865	70.41	0.146	1.27	0.997	7.66	0.064	1.10	0.999
		20	57.28	63.86	0.096	0.965	18.20	4.12	0.831	58.72	0.098	1.73	0.985	3.73	0.017	1.25	0.991
		30	53.00	59.20	0.074	0.985	14.53	3.72	0.875	55.05	0.081	1.39	0.994	2.96	0.018	1.20	0.998
		40	49.89	58.93	0.045	0.975	10.10	3.06	0.873	51.46	0.057	1.64	0.999	1.81	0.007	1.28	0.992
	CV	10	168.02	182.92	0.057	0.989	25.89	2.53	0.983	241.26	0.025	0.70	0.998	18.92	0.294	0.79	0.998
		20	159.64	175.37	0.057	0.990	25.86	2.61	0.980	220.34	0.029	0.72	0.998	16.93	0.245	0.81	0.997
		30	153.35	169.11	0.054	0.991	24.56	2.61	0.978	208.05	0.030	0.74	0.998	14.90	0.214	0.82	0.997
		40	153.35	169.68	0.048	0.991	22.43	2.51	0.981	212.10	0.025	0.74	0.998	13.46	0.208	0.81	0.998

Tableau IV.10: les résultats de la modélisation des isothermes du BM et du CV sur le caroubier sauvage modifié chimiquement.

Matériaux	colorants	Température (°C)	Q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich			Sips			Redlich-Peterson				
				Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R ²	Q _m (mg g ⁻¹)	K _S (L mg ⁻¹)	m _s	R ²	K _R (L g ⁻¹)	α _R (L mg ⁻¹)	β	R ²
CN	BM	10	126.14	133.43	0.232	0.993	42.59	3.96	0.913	138.44	0.211	0.87	0.994	31.64	0.244	0.99	0.992
		20	124.25	135.06	0.147	0.997	35.72	3.52	0.909	132.30	0.155	1.08	0.997	17.04	0.092	1.07	0.999
		30	115.69	129.65	0.103	0.992	30.15	3.32	0.913	124.79	0.112	1.15	0.993	10.48	0.044	1.13	0.997
		40	111.41	127.67	0.076	0.992	25.46	3.07	0.926	122.33	0.084	1.14	0.992	7.64	0.030	1.15	0.996
	CV	10	164.63	169.46	0.155	0.989	44.32	3.47	0.964	193.65	0.100	0.72	0.996	37.27	0.352	0.90	0.994
		20	167.32	168.23	0.207	0.978	50.06	3.75	0.973	213.51	0.088	0.58	0.997	73.83	0.863	0.85	0.991
		30	169.87	171.95	0.218	0.980	52.65	3.82	0.969	210.25	0.108	0.61	0.996	66.77	0.684	0.87	0.990
		40	173.36	174.67	0.252	0.983	55.91	3.93	0.965	207.18	0.139	0.63	0.997	72.42	0.677	0.89	0.990
CZ	BM	10	75.28	76.19	0.384	0.995	33.12	5.81	0.877	77.01	0.376	0.93	0.995	31.04	0.429	0.99	0.995
		20	81.70	82.22	0.472	0.996	37.48	6.10	0.877	83.49	0.467	0.89	0.997	40.54	0.510	0.99	0.996
		30	82.66	84.45	0.555	0.998	39.06	6.19	0.852	84.30	0.557	1.01	0.998	45.68	0.529	1.00	0.998
		40	84.91	86.88	0.602	0.998	40.80	6.27	0.863	87.42	0.598	0.95	0.999	52.64	0.609	1.00	0.998
	CV	10	99.56	99.28	0.257	0.991	36.36	4.81	0.928	105.76	0.221	0.75	0.999	37.32	0.514	0.93	0.996
		20	103.07	100.78	0.332	0.980	40.61	5.23	0.943	112.19	0.263	0.61	0.998	77.68	1.222	0.90	0.990
		30	106.11	102.03	0.437	0.974	43.44	5.46	0.949	115.61	0.320	0.57	0.999	132.40	2.128	0.89	0.993
		40	111.35	105.46	0.578	0.965	47.32	5.68	0.959	124.34	0.341	0.50	0.998	181.99	2.796	0.89	0.992
CH	BM	10	65.65	67.97	0.479	0.995	32.29	6.56	0.830	66.63	0.494	1.20	0.998	28.38	0.365	1.03	0.997
		20	68.86	70.89	0.541	0.998	34.20	6.63	0.839	70.02	0.546	1.13	0.999	34.23	0.437	1.02	0.999
		30	73.14	73.24	0.563	0.998	35.04	6.51	0.854	72.76	0.566	1.06	0.998	39.65	0.524	1.01	0.998
		40	75.28	75.09	0.580	0.998	35.86	6.46	0.865	75.01	0.580	1.01	0.997	43.84	0.587	1.00	0.997
	CV	10	92.03	93.19	0.328	0.994	36.61	5.20	0.868	91.26	0.346	1.16	0.995	29.68	0.307	1.01	0.993
		20	94.69	92.35	0.588	0.978	40.63	5.66	0.890	96.00	0.509	0.80	0.982	71.06	0.951	0.95	0.984
		30	97.47	93.55	0.653	0.975	43.28	5.93	0.933	103.39	0.493	0.60	0.997	122.28	1.860	0.92	0.993
		40	99.56	95.48	0.707	0.968	45.10	6.06	0.937	106.88	0.531	0.56	0.998	186.05	2.925	0.91	0.992

IV.3 Conclusion

La présente étude vise à surligner l'influence des modifications chimiques sur les performances des biosorbants. Pour cette raison, nous avons examiné la rétention des deux colorants cationiques: le bleu de méthylène et le cristal violet par le caroubier sauvage et le maclura pomifera traités par NaOH, ZnCl₂ et H₃PO₄.

A la lumière des résultats, il apparaît que les caractéristiques du MP et du CS sont influencées positivement par le traitement avec NaOH et négativement par le traitement avec H₃PO₄ ou ZnCl₂. Les essais d'adsorption du BM et du CV par les différents adsorbants traités chimiquement montrent que les capacités d'adsorption de ces matériaux ne semblent pas entièrement liées à leur surface spécifique, mais plutôt à la nature chimique et à la concentration en groupes fonctionnels de surface. Le traitement du MP et du CS par NaOH augmente considérablement la quantité des fonctions basiques de surface, ainsi que le pouvoir adsorbants des deux biomasses. Les capacités d'adsorption du BM et du CV sur les biomatériaux traités augmentent avec l'augmentation du pH, de la concentration initiale en colorants ou du temps de contact, et diminuent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant ou de la force ionique.

L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption du BM et du CV sur nos matériaux est de nature physique et spontanée. Les données cinétiques d'adsorption des deux colorants par les biosorbants modifiés chimiquement sont globalement bien décrites par une équation de pseudo-second ordre, à l'exception de l'adsorption du BM et du CV sur MPH et du CV sur MPN où nous remarquons que le modèle de pseudo-premier ordre est le plus fiable pour représenter leurs cinétiques d'adsorption. Les modèles de Langmuir, Sips et Redlich-Peterson donnent une bonne corrélation des nos isothermes.

Partie B : Adsorption du BM sur le Cupressus Sempervirens traité par H₂SO₄

IV.1. Caractérisation physicochimique du matériau

IV.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La **Figure IV.54** montre clairement la texture extérieure et la morphologie du Cupressus sempervirens traité par H₂SO₄ (CSH). Cette **Figure** montre que CSH possède une morphologie lisse, une surface relativement hétérogène, ainsi que la présence de cavités. Cependant, il faut noter que les clichés obtenus ne montrent que les cavités de la surface et les ouvertures externes des macropores.

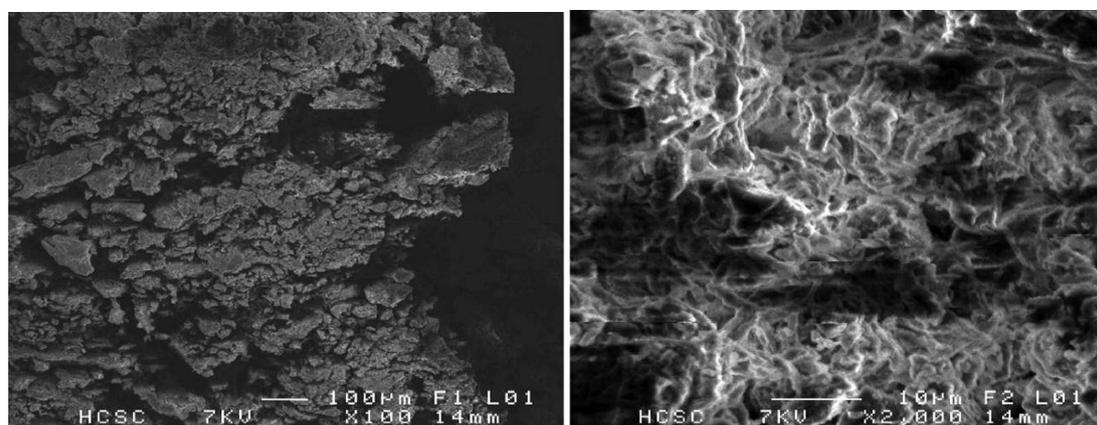


Figure IV.54 : Image MEB du CSH

IV.1.2. pH au point de charge nulle

Le pH est un facteur très important dans la détermination des propriétés d'adsorption d'un biosorbant. Pour cette raison, il est important de connaître son point isoélectrique (pH_{PZC}), qui correspond à un potentiel de charge nul sur sa surface.

La **Figure IV.55** montre la courbe du pH final en fonction du pH initial pour notre matériau CSH, à partir duquel le pH_{pzc} est déduit. La valeur de pH_{PZC} montre que notre support a une surface de caractère acide. Cette valeur du pH_{PZC} divise la surface du CSH en deux zones :

- Zone des faibles valeurs du pH (pH_i < 4), où les groupes fonctionnels de la surface du CSH seront protonés par un excès de protons. Ainsi, le CSH est attracteur de composés chargés négativement.

- Zone des fortes valeurs du pH ($pH_i > 4$), où les groupes fonctionnels de la surface du CSH seront déprotonés par la présence d'excès des ions OH^- dans la solution. Ainsi, notre matériau est plus attracteur de composés chargés positivement.

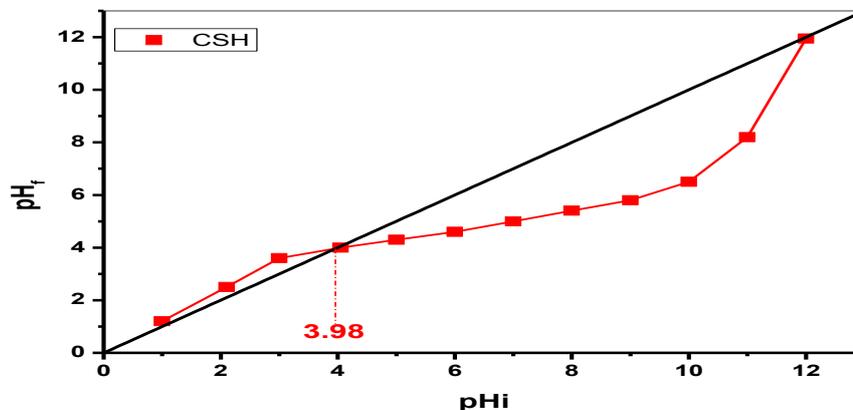


Figure IV.55 : points isoélectriques du CSH.
($m=25\text{mg}$, $V=25\text{ml}$, $vit=250\text{tr/min}$ et $t=24\text{h}$).

IV.1. 3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le **Tableau IV.11** regroupe les résultats de titrage de Boehm du CSH. Il ressort de ces données que CSH possède moins de groupes basiques que de groupes acides, confirmant ainsi leur caractère acide.

Tableau IV.11 : Teneur des fonctions de surface du CSH.

Echantillon	Acidité totale (mmol g^{-1})	Basicité totale (mmol g^{-1})	pH_{PZC}
CSH	3.2	2.18	3.98

IV.1.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification de groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbant.

Les spectres infrarouges du *Cupressus sempervirens* traité par H_2SO_4 avant et après adsorption sont représentés sur la **Figure IV.56**. Globalement, le spectre FTIR du CSH constitué principalement par les vibrations d'élongation et les bandes de déformation de fonctions O-H, C-H₂, C-O et C=O.

Les spectres (**Figure IV.56**) montrent de petits faibles pics, compris entre 700 et 848 cm^{-1} , que nous pouvons attribuer aux vibrations de la liaison (C-H). Le pic à 1090 cm^{-1} est attribué aux vibrations de la liaison (C-O) des groupes éther et éventuellement aux composés phénoliques. La bande à 1257 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-O des lactones et des groupes phénoliques. Après adsorption, une diminution remarquable de l'intensité de la bande à 1450 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation de la liaison CH_3 . La bande d'environ 1635 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C = O des groupes quinone et carboxylate. Dans la gamme de 3200–3600 cm^{-1} , nous pouvons noter la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H, montrant ainsi la présence de l'eau et des groupes hydroxyle à la surface des matériaux (**Mirghaffari, 1998**). Une diminution de l'intensité de cette bande après adsorption du BM, ce qui montre que les groupes OH liés à la surface du CSH jouent un rôle majeur dans la biosorption du colorant étudié.

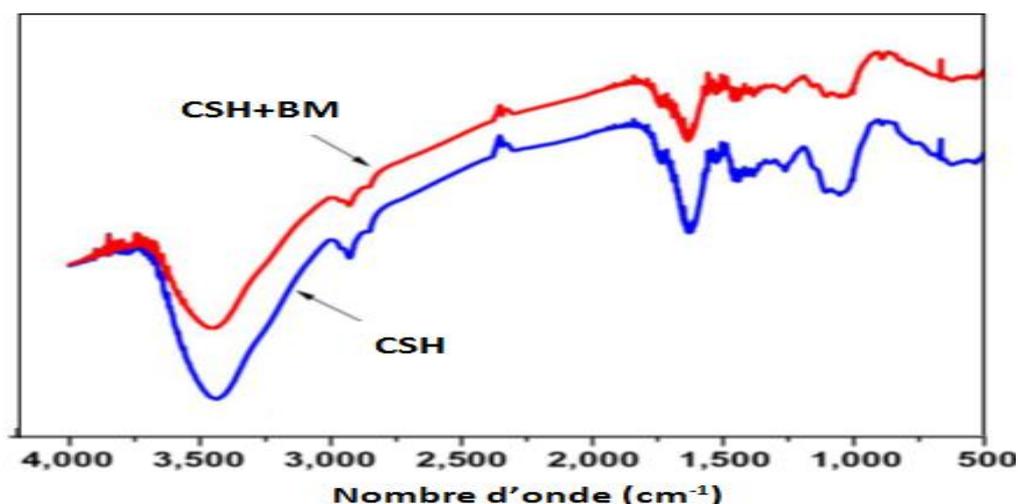


Figure IV.56 : Spectre FTIR du CSH avant et après adsorption

IV.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur le *Cupressus sempervirens* traité par H_2SO_4

IV.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques

IV.2.1.1. L'effet du pH

La **Figure IV.57** illustre les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption du BM par CSH. La biosorption des colorants cationiques tels que le bleu de méthylène est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, nous observons ainsi une augmentation considérable de la capacité d'adsorption en fonction du pH jusqu'à atteindre un maximum à une valeur

de pH voisine de 12. Cela peut être expliqué du fait que lorsque le pH est supérieur au pH_{pzc} , la surface du CSH est chargée négativement et les molécules du BM sont chargées positivement (colorant cationique). L'adsorption peut s'envisager ainsi par des interactions électrostatiques entre les charges différentes du CSH et du BM (Wang et al., 2005).

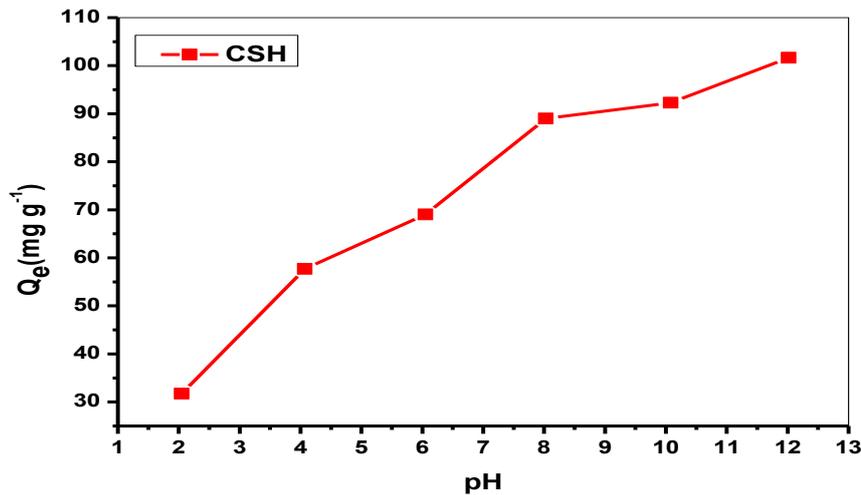


Figure IV.57: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur CSH ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ ml min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

IV.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

Le temps de contact est l'un des principaux paramètres du déploiement réussi des biosorbants pour des applications pratiques (Chebli et al. 2015). La Figure IV.58 présente la capacité d'adsorption de CSH en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales en BM. Cette Figure montre que, à différentes concentrations, la biosorption est rapide à la phase initiale (contribution de la surface externe à l'adsorption), Puis elle ralentit progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante en 200 minutes (contribution de la surface interne à l'adsorption), où aucune adsorption significative n'a été enregistrée. La Figure montre également que la quantité du BM adsorbée à l'équilibre est directement proportionnelle à la concentration initiale en colorant. Elle est passée de 40.2 mg g^{-1} à 295.1 mg g^{-1} avec une augmentation des concentrations initiales en colorant de 50 à 350 mg L^{-1} . Ceci est dû à l'augmentation de la force motrice et du nombre de collisions entre les ions du BM et la surface du CSH lorsque la concentration initiale accroît (Khanday et al., 2017).

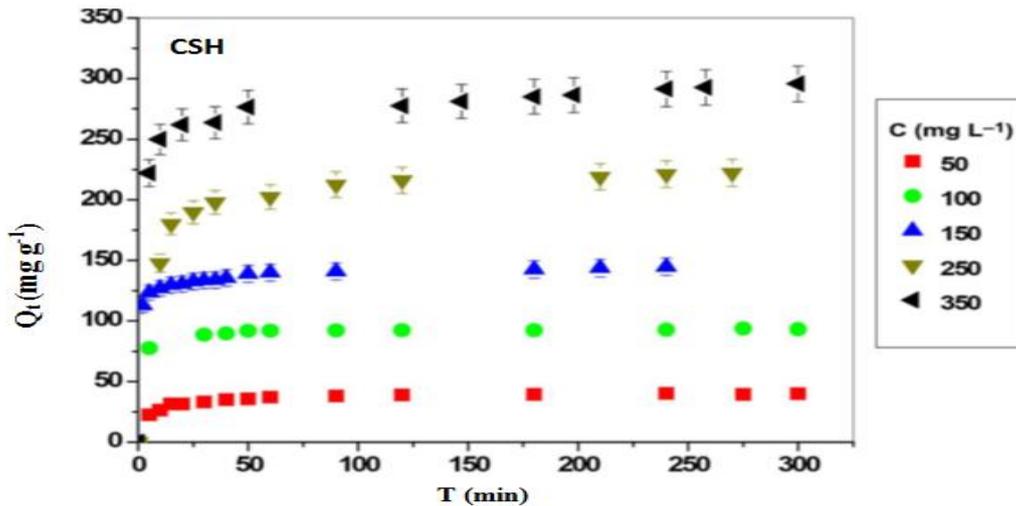


Figure IV.58: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM par CSH (pH=12, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

IV.2.1.3. Effet de la force ionique

La Figure IV.59 représente l'effet de la force ionique sur l'adsorption du BM par CSH. Cette Figure montre que la quantité du BM adsorbée sur notre matériau diminue lorsque la quantité du NaCl dissous augmente. Cela est dû, d'une part, au phénomène de compétition entre les cations du colorant et du sel (Janos et al., 2009; Han et al., 2007). Et d'autre part, à l'effet d'écran causé par les ions du NaCl ajouté, vis-à-vis de l'attraction électrostatique entre les cations du BM et la surface négative du CSH (Newcombe et Drikas, 1997).

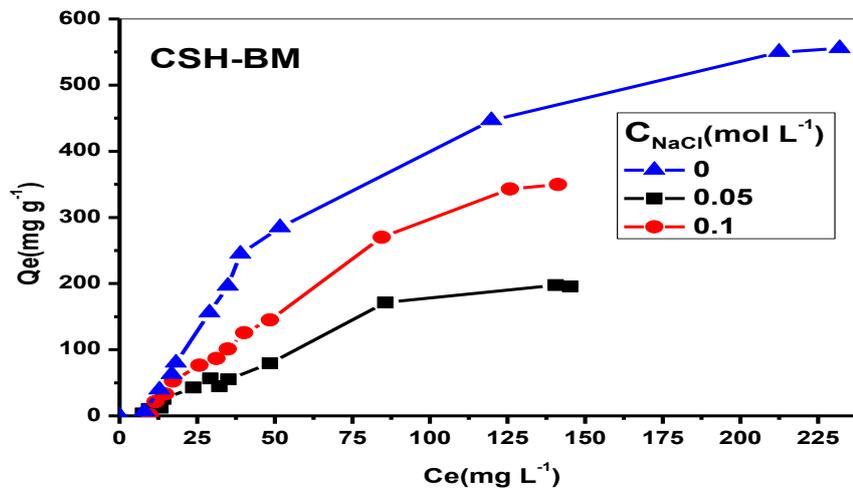


Figure IV.59: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur CSH ($T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

IV.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques reflètent la faisabilité et le caractère spontané d'un processus de biosorption. Des paramètres tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) peuvent être estimés à partir des variations des constantes d'équilibre avec la température (équations **I.13**, **I.14** et **I.15** de la partie bibliographique).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur CSH sont données dans le **Tableau IV.12**. A partir de ce **Tableau**, nous notons que les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives à toutes les températures étudiées, ce qui suggère que la réaction d'adsorption est spontanée et favorable quelque soit la température (**Choumane, 2015**). La valeur positive de l'entropie ΔS° suggère un caractère aléatoire croissant à l'interface solide-solution lors de l'adsorption du MB sur le biosorbant. La faible valeur positive de l'enthalpie d'adsorption ($\Delta H^\circ=49.91 \text{ kJ mol}^{-1}$) montre que les interactions adsorbant-adsorbât sont de nature physique, et que l'adsorption est endothermique.

Tableau IV.12: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur CSH.

adsorbant	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			283K	288K	298K	308K
CSH	49.91	312.27	-38.45	-40.02	-46.28	-47.83

IV.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les données cinétiques de l'adsorption du BM sur CSH ont été modélisées à l'aide des équations de pseudo-premier et de pseudo-second ordre. Les différents paramètres cinétiques calculés à partir de ces deux modèles sont rassemblés dans le **Tableau IV.13**. Il ressort de la comparaison des coefficients de corrélation que le modèle PSO est le plus adéquat pour décrire l'adsorption du BM sur CSH.

Tableau IV.13: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM sur CSH.

Matériau	Modèle	Paramètres	C_0 (mg L ⁻¹)					
			50	100	150	250	350	
CSH		$Q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	37.54	91.89	135.74	213.12	280.52	
		Q_e (mg g ⁻¹)	38.14	92.77	135.47	221.2	286.39	
	PPO	K_1 (min ⁻¹)	0.13	0.37	0.84	0.11	0.28	
		R^2	0.945	0.993	0.962	0.981	0.973	
	PSO		Q_e (mg g ⁻¹)	39.91	93.16	138.96	224.14	287.62
			K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.005	0.010	0.012	0.001	0.002
			R^2	0.993	0.992	0.984	0.992	0.991

IV.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour optimiser la conception de la biosorption, il est important d'établir les corrélations les plus appropriées pour décrire les données d'équilibre. Les paramètres obtenus à partir de différents modèles fournissent des informations importantes sur les propriétés de surface et l'affinité des biosorbants ainsi que les mécanismes de sorption.

Les isothermes d'adsorption sont présentées à la **Figure IV.60**. Selon la classification de Brunauer (**Brunauer et al., 1940**), les courbes des isothermes semblaient être du type I, montrant une grande affinité entre le BM et CSH.

Les représentations graphiques de l'analyse des données expérimentales de l'adsorption du MB sur CSH selon le modèle de Langmuir, Freundlich et Sips sont illustrées à la **figure IV.60**. Les constantes de l'adsorption ainsi que les coefficients de corrélation des isothermes appliquées sont rassemblés dans le **Tableau IV.14**. Les résultats obtenus montrent que le modèle de Sips est le plus fiable pour décrire les données expérimentales de l'adsorption du BM par CSH sur toute la gamme des températures étudiées. En effet, ses valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont proches de 1 et les capacités maximales de sorption (Q_m) obtenues par ce modèle sont assez proches de celles trouvées expérimentalement.

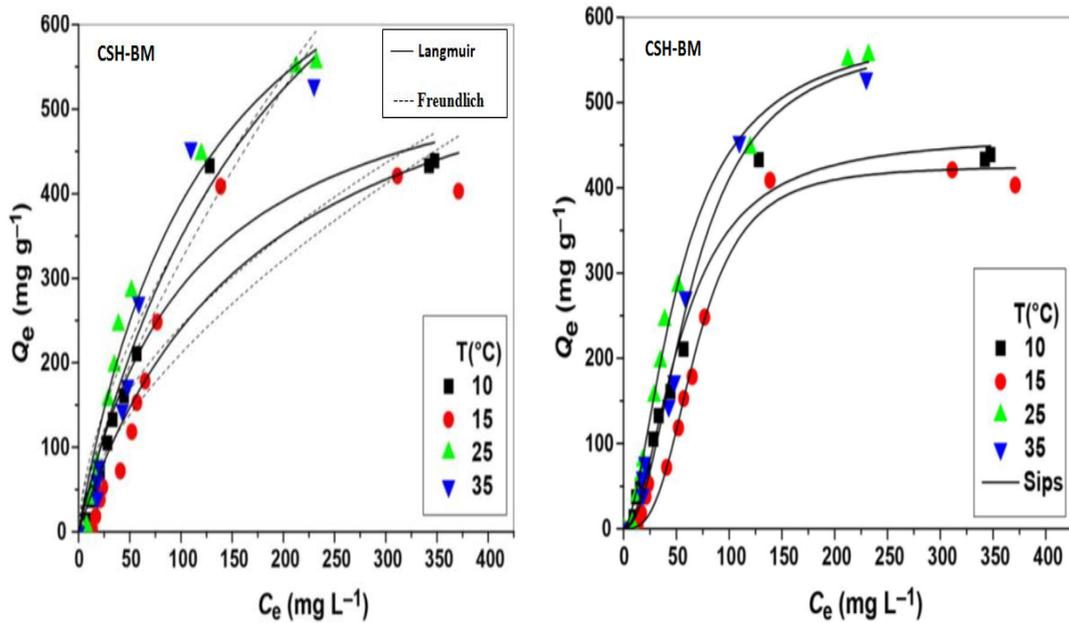


Figure IV.60: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM sur CSH

Tableau IV.14: les résultats de la modélisation des isothermes du BM sur CSH

Matériau	modèles	paramètres	10°C	15°C	25°C	35°C
CSH	Langmuir	$Q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	430.99	420.14	555.29	528.41
		Q_m (mg g ⁻¹)	606.14	658.82	884.63	1059.64
		K_L (L mg ⁻¹)	9.12	5.74	7.83	4.89
		R ²	0.943	0.900	0.977	0.938
	Freundlich	K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	20.96	12.78	18.87	12.32
		n	1.89	1.64	1.59	1.41
		R ²	0.875	0.838	0.946	0.900
		Sips	Q_m (mg g ⁻¹)	461.54	425.68	593.51
	K_S (L mg ⁻¹)		0.018	0.014	0.019	0.015
	m_s		1.95	3.03	1.69	2.09
	R ²		0.983	0.985	0.995	0.983

Le **Tableau IV.15** récapitule la comparaison de la capacité maximale d'adsorption du BM et du CV en utilisant quelques biomasses traitées chimiquement, y compris nos biomatériaux MPN, CN et CSH. Il ressort clairement de ce tableau que nos matériaux sont des très bons adsorbants du BM ou du CV, car ils occupent une excellente place parmi les biosorbants.

Tableau IV.15: Comparaison des capacités maximales d'adsorption du MB et du CV sur certaines biomasses traitées chimiquement.

Adsorbant	Adsorbat	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)	Référence
Parthenium hysterophorus traité par H ₂ SO ₄	BM	26.1	Lata et al., 2007
Déchets de sagou traités par H ₃ PO ₄	BM	36.8	Amode et al., 2016
Parthenium hysterophorus traité par H ₃ PO ₄	BM	47.1	Lata et al., 2007
Feuilles de durian traitées par NaOH	BM	125	Hussin et al., 2015
Caroubier sauvage traité par NaOH	BM	126.1	Cette étude
Maclura pomifera traité par NaOH	BM	166.1	Cette étude
Pelure de citron traitée par CH ₃ COOH	BM	187.9	Aichour, 2019
Pelure de citron traitée par H ₃ PO ₄	BM	208.9	Aichour, 2019
Déchets de sagou traités par KOH	BM	212.8	Amode et al., 2016
Déchets de thé traités par NaOH	BM	242.1	Nasuha et Hameed, 2011
Cupressus traité par H ₂ SO ₄	BM	555.3	Cette étude
Sciure de margousier traitée	CV	3.8	Khatti et Singh, 2000
Sciure de Tectona grandis traitée	CV	4.3	Khatti et Singh, 2011
Bambusa tulda traité	CV	20.8	Laskar et Kumar, 2018
Balle de riz traitée par NaOH	CV	44.9	Chakraborty et al., 2011
Déchets de gingembre traités	CV	64.9	Kumar et Ahmad, 2011
Pelure de citron traitée par CH ₃ COOH	CV	157.7	Aichour, 2019
Caroubier sauvage traité par NaOH	CV	173.4	Cette étude
Pelure de citron traitée par H ₃ PO ₄	CV	184.0	Aichour, 2019
Maclura pomifera traité par NaOH	CV	265.1	Cette étude

IV.3. Conclusion

Le Cupressus sempervirens traité avec H₂SO₄ (CSH) a été examiné pour l'élimination d'un colorant cationique (bleu de méthylène) en solution aqueuse. Les conclusions suivantes peuvent être tirées des résultats de la présente étude:

- L'étude par la microscopie électronique à balayage montre que notre matériau possède une morphologie lisse, une surface relativement hétérogène, ainsi que la présence de cavités.
- La détermination du pH_{zpc} et la caractérisation par le dosage de Boehm, montrent que notre support possède un caractère acide (pH_{zpc}=3.98, Acidité totale=3.2 mmol g⁻¹ et basicité totale= 2.18 mmol g⁻¹);
- La caractérisation du CSH par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier révèle que les groupements fonctionnels actifs à la surface du matériau consistent principalement par les liaisons O-H, C-H₂, C-O et C=O;
- L'adsorption du BM sur CSH augmente avec l'augmentation du pH, de la concentration initiale en BM ou du temps de contact.
- La force ionique affecte négativement l'adsorption du MB sur CSH.

- Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle de Sips avec ses facteurs de corrélation $R^2 > 0.98$ et une capacité d'adsorption maximale de 593.5 mg g^{-1} à 25°C .

- Les données cinétiques ont été ajustées avec précision par le modèle de pseudo-second ordre.

- Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus de biosorption du BM sur CSH est physique, spontané et endothermique.

Enfin, Cette étude montre l'efficacité du CSH en tant que biosorbant pour le traitement des effluents chargés de colorants cationiques.

Chapitre V :
Transformation du
caroubier sauvage en
charbon actif

Chapitre V : Transformation du caroubier sauvage en charbon actif

L'objectif de ce chapitre est double, d'une part, valoriser le caroubier sauvage suite à leur transformation en charbon actif et d'autre part, comparer les propriétés d'adsorption du charbon préparé à celle du précurseur brut afin de mettre en évidence l'effet de la carbonisation sur l'efficacité d'un biosorbant.

V.1. Caractérisation du matériau

V.1.1. Caractérisation physique

V.1.1.1. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse

L'isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K sur le charbon actif préparé CAZ est présentée sur la **Figure V.1**. Nous notons que l'isotherme est typique des matériaux microporeux (type I) où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à pression relative P/P_0 très faible (**Rouquerol et al., 1999**). Néanmoins, à des pressions relatives plus élevées, le plateau n'est pas clairement atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Ce type d'isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H₄, indiquant la présence simultanée de micropores et mésopores.

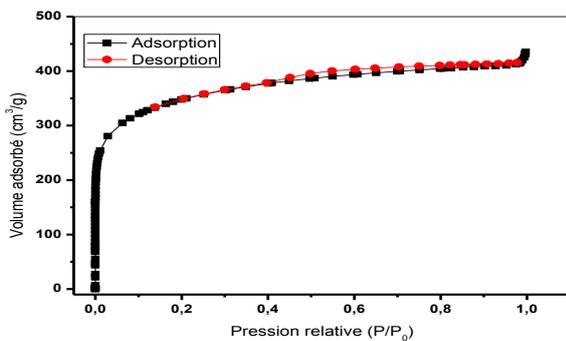


Figure V.1 : Isothermes à l'azote à 77 K de charbon préparé CAZ

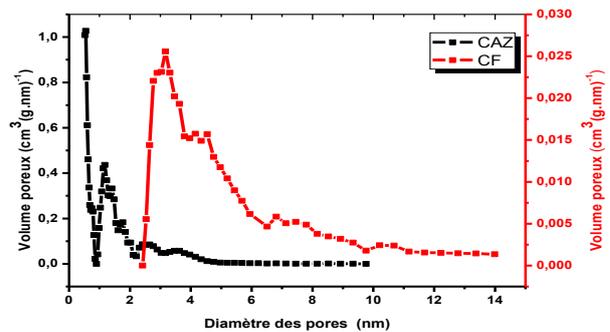


Figure V.2 : Distribution de la taille des pores des CAZ et CF

La **Figure V.2**, illustrant les distributions de la taille des pores des CAZ et CF obtenues par DFT, révèle la présence de pics dont le diamètre des pores est compris entre 0,5 et 2,5 nm pour le CAZ et entre 2,5 et 7 pour CF. Ainsi, elle montre que le CAZ produit principalement des pores de diamètres inférieurs à 2 nm alors que le CF

présente une distribution décalée vers les plus grandes tailles des pores (> 3 nm). La distribution de la taille des pores confirme que la surface du charbon actif est principalement microporeuse, tandis que celle du caroubier brut est mésoporeuse.

Tableau V.1 : Caractéristiques texturales des CAZ et CF par l'adsorption à l'azote gazeux.

Echantillon	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Mic} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{tot} ($cc g^{-1}$)	V_{mic} ($cc g^{-1}$)	V_{mic}/V_{tot} (%)	V_{mes} ($cc g^{-1}$)	D_p (nm)	E_0 ($kJ mol^{-1}$)
CAZ	1253.3	1048.4	154.7	0.670	0.477	71.19	0.193	1.29	20.08
CF	79.4	61.2	18.2	0.103	0.029	28.15	0.071	5.95	4.37

Les valeurs des paramètres texturaux du CAZ et du CF déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77K sont reportées dans le **Tableau V.1**. Il ressort de ces valeurs que la carbonisation influe énormément la porosité, où nous notons qu'après carbonisation, la surface spécifique et le volume poreux du caroubier augmentent d'une façon importante. Ils passent de $S_{BET} = 79.4 m^2 g^{-1}$ et $V_{tot} = 0.103 m^3 g^{-1}$ à $S_{BET} = 1253.3 m^2 g^{-1}$ et $V_{tot} = 0.67 m^3 g^{-1}$. Les différences observées entre le matériau brut et le charbon préparé doivent se traduire par une réactivité modifiée vis-à-vis de l'adsorption. Les résultats illustrés dans ce tableau sont tout à fait cohérent avec ce qui a été mis en évidence dans l'étude de la distribution de la taille des pores, où les valeurs de V_{mic}/V_{tot} indiquent la prédominance de volume des micropores pour le CAZ, avec un diamètre moyen de pores autour 1.29 nm, et des mésopores pour le CF, avec un diamètre moyen de pores d'environ 5.95 nm. L'énergie d'adsorption du CAZ est nettement supérieure à celle du CF. les caractéristiques texturales de notre charbon, mentionnées dans le **Tableau V.1**, sont comparables à celles d'autres charbons commerciaux tels que le BDH de Merck, le BPL de Calgon Corporation et le F100, avec une surface spécifique BET de 1118, 972 et 957 $m^2 g^{-1}$, ainsi qu'un volume poreux total de 0.618, 0.525 et 0.526 $m^3 g^{-1}$, respectivement (**Stavropoulos et Zabaniotou, 2005**). Les résultats montrent que l'utilisation de $ZnCl_2$ en tant qu'agent activant est très efficace pour la production des charbons actifs ayant une grande surface spécifique et une porosité bien développée.

V.1.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant brut (**Figure III.4**) et du charbon actif préparé (**Figure V.3**). Comme nous pouvons le voir sur les **Figures III.4 et V.3**, la matière première présente une surface compacte, dense et rugueuse avec seulement quelques pores. Cependant, de nombreux pores de différentes tailles ont clairement été observés à la surface du charbon actif. D'après la micrographie, il semble que des cavités aient été créées à partir de l'évaporation de $ZnCl_2$ pendant la carbonisation, laissant l'espace précédemment occupé par le $ZnCl_2$. Les pores bien développés du charbon actif ont non seulement augmenté la surface spécifique du matériau, mais peuvent également faciliter la diffusion d'un grand nombre de molécules de colorant dans la structure des pores, ce qui offrira une bonne capacité d'absorption.

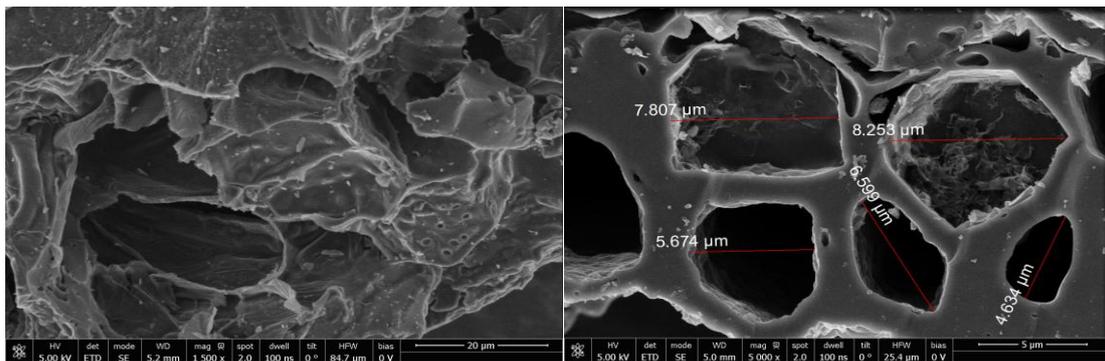


Figure V.3 : Image MEB du CAZ

V.1.2. caractérisation chimique

V.1.2.1. Analyse élémentaire du matériau

Les résultats de la microanalyse à dispersion d'énergie (MEB/EDS) du CAZ et CF sont représentés dans le **Tableau V.2**. Les résultats de l'analyse élémentaire du CAZ indiquent surtout la présence du carbone (78.1%) mais également de certains hétéroatomes, tels que O, Ca et S originaires du précurseur. La présence de chlore peut-être due à l'utilisation de $ZnCl_2$ en tant qu'agent d'activation et de HCl en tant qu'agent de lavage. Il est à noter aussi que la pyrolyse modifie sensiblement la composition élémentaire du matériau. Elle fournit un produit fortement carboné, elle élimine la majeure partie de l'oxygène et des autres hétéroatomes sous forme de produits volatils (liquides et gazeux).

Tableau V.2: Composition élémentaire du CAZ et du CF

Echantillon	Analyse élémentaire (% massique)								
	C	O	Ca	Cl	Na	S	Si	K	Al
CAZ	78.1	18.2	1.2	1.8	0.1	0.6	-	-	-
CF	40.4	48.3	8.9	-	-	0.5	0.4	0.8	0.9

V.1.2.2. pH au point de charge nulle

La nature du charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et le pH_{pzc} dépend de l'origine de précurseur et du mode de préparation. La **Figure V.4** montre les courbes de pH final en fonction du pH initial pour CF et CAZ à partir desquelles les pH_{pzc} sont déduits. Les valeurs de pH_{PZC} montrent que la pyrolyse modifie d'une façon significative la surface du matériau, où le caractère acide du biosorbant brut ayant diminué de 5.2 à 6.45 après carbonisation.

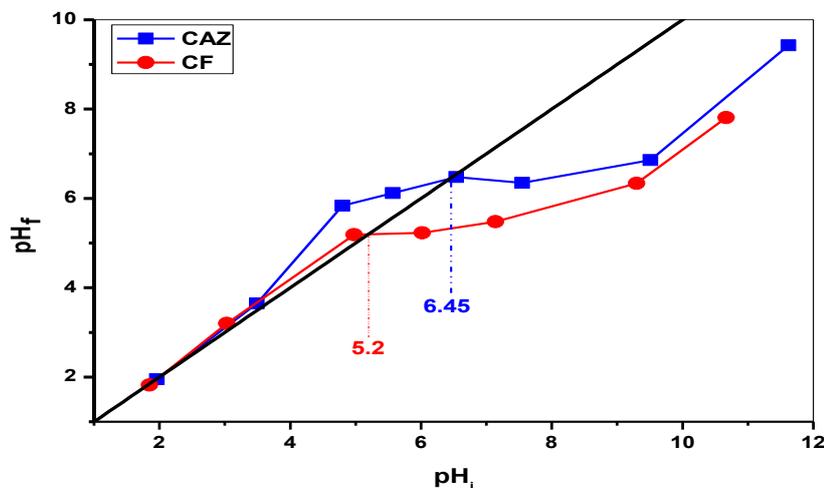


Figure V.4 : points isoélectriques de CF et CAZ.

($m=25\text{mg}$, $V=25\text{ml}$, 250 tr min^{-1} et $t=24\text{h}$).

V.1.2.3. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le **Tableau V.3** montre les résultats de la quantification de l'acidité totale et de la basicité totale du caroubier brut et carbonisé. Les résultats montrent clairement que les groupes basiques prédominants à la surface du charbon actif, où il y a une réduction significative des groupes fonctionnels acides. Par conséquent, une élévation

du caractère basique est notée (pH_{PZC} augmente de 5.2 à 6.45). La basicité du CAZ est liée vraisemblablement à la création de carbone aromatique après élimination du carbone amorphe à haute température. Ou elle est due partiellement à l'oxygène libre des sites basiques de Lewis qui est souvent attribué aux électrons π des plans graphitiques (Wibowo et al., 2007).

Tableau V.3 : Teneur des fonctions de surface du CF et CAZ

Echantillon	CF	CAZ
Acidité totale (mmol/g)	3.02	1.77
Basicité totale (mmol/g)	2.62	2.95

V.1.2.4. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

La **Figure V.5**, illustrant les spectres d'analyse par infrarouges du matériau brut et carbonisé, montre que la pyrolyse modifie sensiblement la structure chimique du précurseur, où nous notons qu'après carbonisation, la plupart des bandes s'affaiblissent ou se déplacent. Ceci confirme la diminution de la quantité d'eau, de composés aliphatiques et lignocellulosiques durant la carbonisation. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs (Marrakchi et al., 2017; Ozdemir et al., 2014; Djilani et al., 2012). Par contre, la **Figure** montre une intensification des bandes à 2365 et 2338 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison $C\equiv C$ du groupe alcyne, et une apparition de celles à 1560-1580 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongations de la liaison $C=C$ des cycles aromatiques. Ces changements sont probablement liés à la création de carbone aromatique après élimination du carbone amorphe à haute température. Le spectre FTIR du CAZ ne montre aucune teneur élevée en groupements fonctionnels de surface; par conséquent, nous pouvons confirmer que la basicité de cet échantillon (comme motionné dans le titrage de Boehm) est due partiellement à l'oxygène libre des sites basiques de Lewis qui est souvent attribué aux électrons π des plans graphitiques. Les spectres FTIR du CF et CAZ avant et après l'adsorption du BM (CFA et CAZA) sont illustrés sur la **Figures V.6**. D'après la **Figure**, nous remarquons que les spectres FTIR du CFA et CAZA présentent beaucoup de changements. Cela indique que le BM a été ancré à la surface des adsorbants pendant l'adsorption. En effet, dans le cas du charbon actif, une intensification des bandes dans la région 1600-1500 cm^{-1} , qui peut être attribuées à la

vibration de la liaison du cycle aromatique du BM. Pour le caroubier brut, nous pouvons observer une diminution remarquable de l'intensité de la plupart des pics, en particulier ceux caractéristiques des liaisons C = O, C-O et OH, ce qui suggère que ces groupes fonctionnels sont impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Les principales bandes du CF et CAZ, avant et après adsorption du BM, sont résumées dans le **Tableau V.4**.

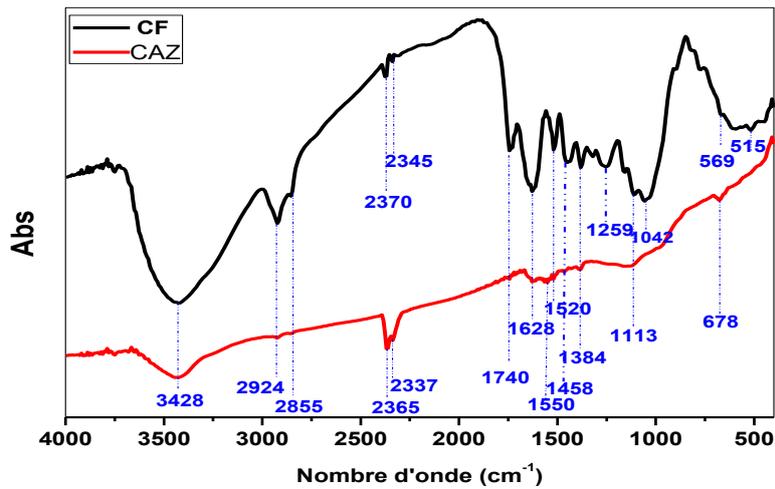


Figure V.5 : Spectre FTIR des CF et CAZ

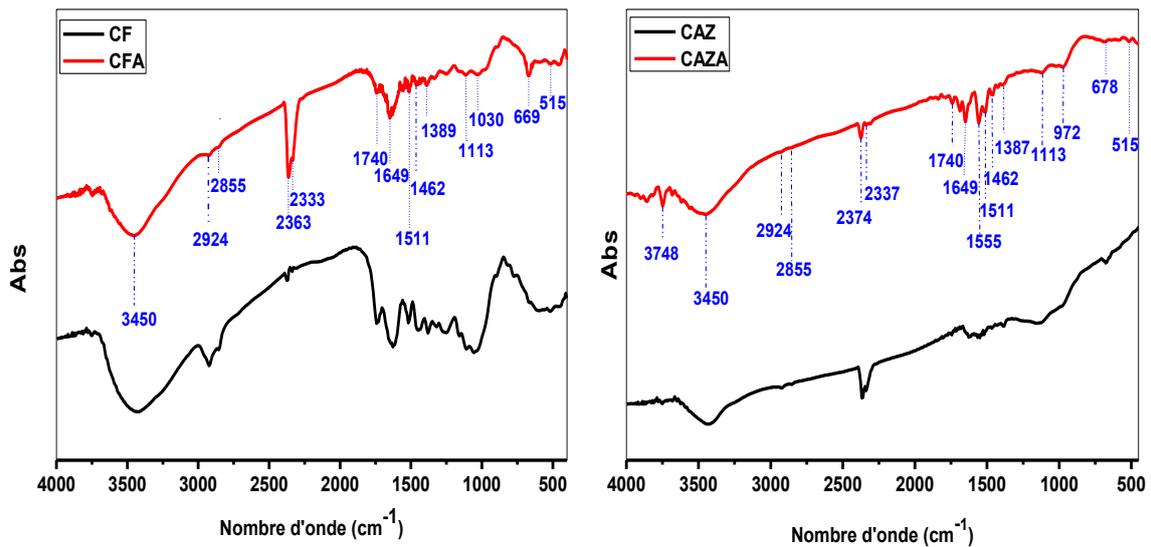


Figure V.6 : Spectre FTIR des CF, CFA, CAZ et CAZA

Tableau V.4 : Fonctions de surface du matériau brut et carbonisé avant et après l'adsorption du BM

Nombre d'onde (cm ⁻¹)				Interprétation de FTIR		Références
Dans ce travail		Dans la bibliographie		Type de vibration		
CF	CAZ	CFA	CAZA			
-	-	-	3748	3740- 3726	Vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H (acides carboxyliques, alcools, phénols et l'eau adsorbée)	Djilani et al., 2015
3428	3428	3450	3450	3600-3300	Vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H (acides carboxyliques, alcools, phénols, cellulose, pectine, eau absorbée et la lignine)	Liang et al., 2010; Liou, 2010; Durán-Valle et al., 2005
2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2924, 2855	2920, 2850	Vibration d'élongation asymétrique et symétrique de C-H aliphatique	Park et al., 1997
2370, 2345	2365, 2337	2363, 2333	2374, 2337	2350, 2339	Vibrations d'élongation de la liaison C≡C du groupe alcyne	Daoud et al., 2017; Njoku and Hameed, 2011
1740	1740	1740	1740	1730	Vibrations d'élongation de C=O (cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques)	Zawadzki , 1980
-	-	1649	1649	1642	Vibrations d'élongation de C=O dans les amides cycliques	Socrates, 1994
1628	1628	-	-	1637 - 1606	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique de C= O dans les groupes carboxyliques ioniques (COO ⁻)	Djilani et al., 2012
1520	1550, 1520	1511	1555, 1511	1600-1500	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques condensés.	Moreno-Castilla et al., 1997
1458	1458	1462	1462	1458	Vibrations d'élongation de C=O dans l'éther	Socrates, 1994
1384	1384	1389	1387	1384	Vibrations de déformation de la liaison CH ₃	Ahmad et al., 2007
1259, 1113, 1042	1113	1113, 1030	1113, 972	1350-900	Vibrations d'élongation des liaisons C-O dans les alcools, les phénols, les acides, les éthers ou les esters	Liou, 2010; Durán-Valle et al., 2005
-	678	669	678	858-615	Vibrations de déformation des C-H aromatiques	Cengiz et al., 2014
569, 515	-	515	515	500-600	Vibration des cycles aromatiques	Cengiz et al., 2014

V.2. Résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif synthétisé

V.2.1. L'effet des différents paramètres physico-chimiques

V.2.1.1. L'effet du pH

La **Figure V.7** montre les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption du BM par CF et CAZ. Les deux systèmes BM-CF et BM-CAZ sont dépendants du pH. OÙ, nous observons une augmentation de la capacité d'adsorption en fonction du pH jusqu'à la stabilisation autour pH= 7.5. L'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène peut être clarifié en termes de pHPzc. En effet, à pH <pHPzc la surface, chargées positivement, de nos matériaux ne favorise pas l'adsorption des cations de colorant en raison de la répulsion électrostatique. De plus, cette faible quantité adsorbée à pH acide est due à la présence d'excès d'ions H⁺ en compétition avec les cations de BM pour l'occupation des sites d'adsorption. Par contre aux pH élevés (>pHPzc), la concentration en H⁺ diminue et les surfaces du CF et CAZ sont chargées négativement ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface. Dans le cas du CAZ, nous remarquons une faible différence d'adsorption entre les différentes valeurs de pH. Vu la faible teneur en fonctions chimiques de surface, il nous semble que l'adsorption du BM est beaucoup plus contrôlée par la texture poreuse.

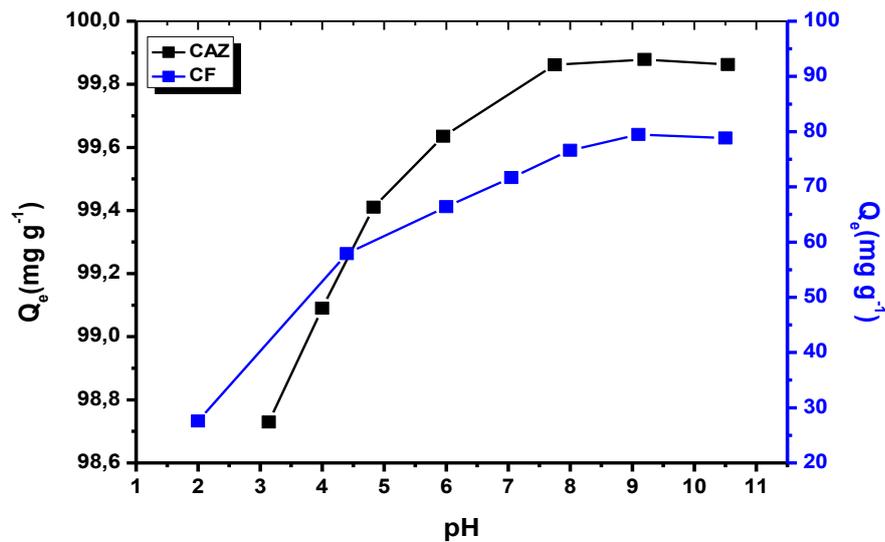


Figure V.7: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption du BM sur CF et CAZ
(C₀= 100 mg L⁻¹, T= 23±2°C, V= 250 tr min⁻¹, r = 1g L⁻¹)

V.2.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

La **Figure V.8** présente la capacité d'adsorption du CAZ en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales en BM. Cette **Figure** indique que, à différentes concentrations, l'absorption est rapide au stade initial (contribution de la surface externe à l'adsorption), Puis elle ralentit progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante (contribution de la surface interne à l'adsorption), où aucune molécule de colorant ne peut être retirée de la solution. Au début de l'adsorption, la concentration de la solution en colorant était élevée et tous les sites actifs sur la surface de l'adsorbant étaient vacants et accessibles. Après un certain temps, la plupart des sites actifs sont devenus occupés, ce qui a ralenti le processus d'adsorption. De plus, la répulsion entre les adsorbats chargés positivement fixés à la surface de l'adsorbant et les adsorbats cationiques disponibles dans la solution entrave l'adsorption. Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 150 min pour les concentrations faibles (25 et 50 mg L⁻¹) et de 540 min pour les concentrations initiales plus élevées (100, 150 et 200 mg L⁻¹). Ceci peut être expliqué par la théorie du processus d'adsorption de colorants. Au cours de l'adsorption du MB, les molécules de colorant migrent d'abord à travers la solution, puis elles doivent diffuser dans la surface de l'adsorbant et enfin dans la structure poreuse de l'adsorbant (**Senthilkumaar et al., 2005**). Ainsi, ce phénomène nécessitera un temps de contact relativement long (**Senthilkumaar et al., 2005**). D'autre part, les solutions concentrées de bleu Méthylène montrent plus de temps de contact pour atteindre l'équilibre en raison de la quantité importante de molécules à adsorber. Les résultats montrent également que la quantité de BM adsorbée est directement proportionnelle à la concentration initiale en colorant. Elle est passée de 24.8 mg g⁻¹ à 162.7 mg g⁻¹ avec une augmentation des concentrations initiales en colorant de 25 à 200 mg L⁻¹. Ceci est dû à l'augmentation de la force motrice et du nombre de collisions entre les ions de colorant et la surface de l'adsorbant lorsque la concentration initiale augmente (**Khanday et al., 2017**). La **Figure V.9** illustre une comparaison entre la cinétique d'adsorption du BM sur le caroubier sauvage brut CF et la cinétique d'adsorption du BM sur le caroubier sauvage carbonisé CAZ. Comme le montre la **Figure V.9**, dans les mêmes conditions expérimentales, la quantité de BM adsorbée par CAZ est beaucoup plus élevée que celle adsorbée par CF. Cependant, il faut noter que l'absorption sur CF est plus rapide que celle sur CAZ. Ces observations pourraient

s'expliquer par la différence de propriétés texturales des deux matériaux. Étant donné que le charbon actif a une surface spécifique importante de $1253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, il peut adsorber une grande quantité de polluant, mais cela prend plus de temps à cause de sa structure microporeuse qui empêche la pénétration de molécules polluantes.

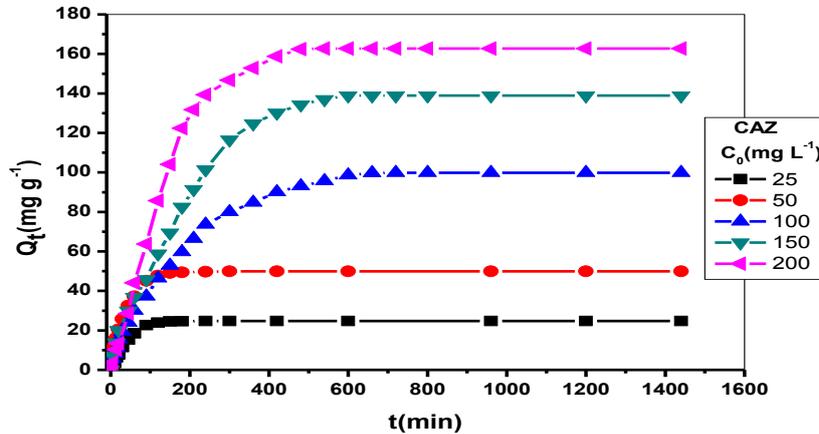


Figure V.8: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM par CAZ (pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

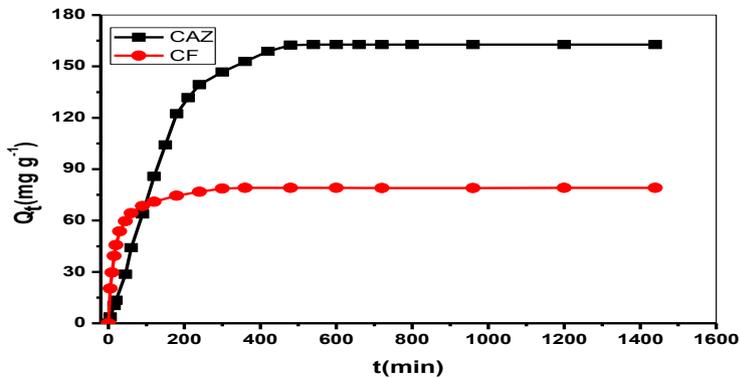


Figure V.9: Cinétique d'adsorption du BM sur CAZ et CF. ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

V.2.1.3. Effet de la masse d'adsorbants

La **Figure V.10** représente la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction du rapport solide/liquide du charbon. Cette **Figure** montre que le rendement d'élimination du BM augmente quand la dose du CAZ augmente. Ceci est justifié par la plus grande disponibilité de la surface spécifique et par conséquent du nombre de sites actifs libres (Senthil Kumar et al., 2014; Hameed, 2010). La **Figure** montre

également que la quantité du BM adsorbée diminue avec l'augmentation du rapport solide/liquide. Ce comportement pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption (Patil et Shrivastava, 2010). La courbe de la **Figure V.10** montre que le rendement d'élimination du BM est pratiquement total (100 %) pour des rapports solide/liquide $\geq 1 \text{ g L}^{-1}$.

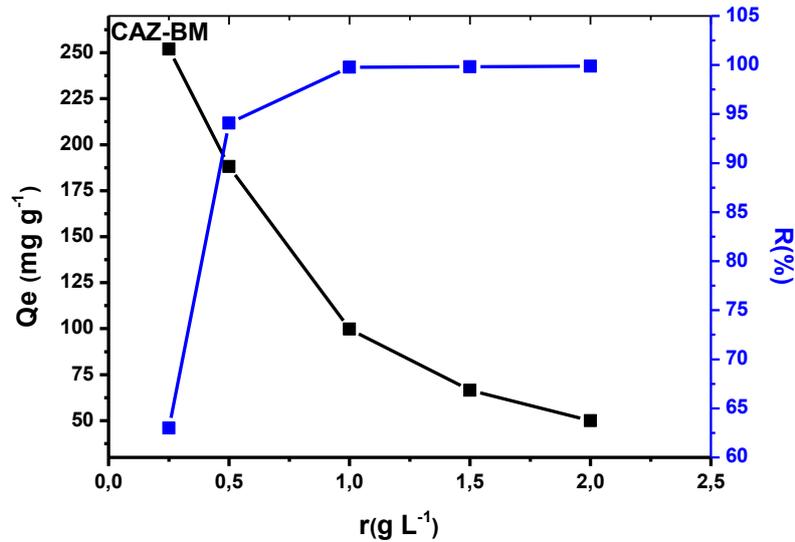


Figure V.10: Effet de la masse du CAZ sur l'adsorption du BM.
($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$)

V.2.1.4. Effet de la force ionique

La **Figure V.11** présente l'influence de la force ionique sur l'adsorption du BM par le charbon actif préparé. Comme le montre cette **Figure**, lorsque la force ionique augmente la quantité du BM adsorbée diminue. Ce comportement est généralement observé lors de l'adsorption de colorants basiques en cas de fortes forces ioniques (Dahri et al., 2014; Hu et al., 2013). Ces résultats pourraient s'expliquer par la compétition d'adsorption entre les cations du sel et les cation du colorant (Janos et al., 2009; Han et al., 2007). Cependant, dans notre cas, cette diminution de la quantité adsorbée n'est pas significative. Cela confirme que l'adsorption du BM est beaucoup plus contrôlée par la texture poreuse. Ainsi, CAZ peut être avantageux dans le traitement des effluents des industries textiles pouvant contenir une forte teneur en sel.

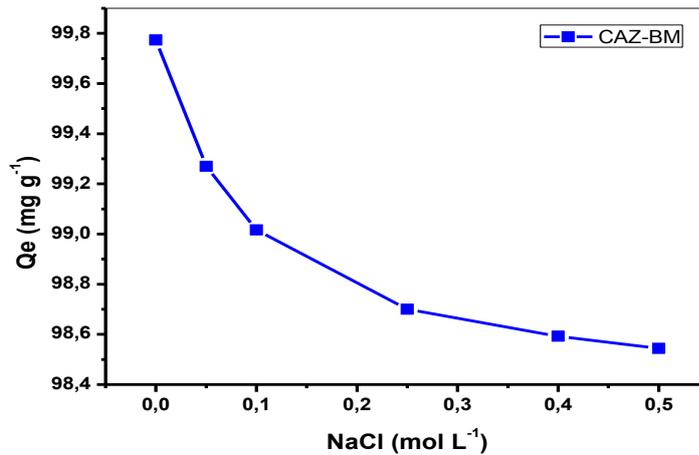


Figure V.11: Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM par CAZ.

($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, pH naturel, $T= 23\pm 2^\circ\text{C}$, $V= 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$)

V.2.1.5. Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont extrêmement utiles pour comprendre le mécanisme d'adsorption (Lou et al., 2010). En général, elles fournissent des informations sur les capacités d'adsorption et donnent une idée sur l'amélioration des adsorbants. L'effet de la température sur l'isotherme d'adsorption du BM par CAZ est montré sur la **Figure V.12**. Selon cette **Figure**, nous remarquons que pour toutes les températures étudiées, les isothermes d'adsorption présentent globalement la même allure (isotherme de type I selon la classification de Brunauer (Brunauer et al., 1940)), caractérisée par :

- Augmentation brusque de la capacité d'adsorption pour les premières valeurs croissantes de C_e entre 0 et $\sim 11 \text{ mg L}^{-1}$: Il en résulte une première branche de courbe quasi verticale.

- Dans un intervalle de C_e comprise en moyenne entre 11 et 200 mg L^{-1} , l'augmentation de Q_e est moins brusque mais reste conséquente.

- L'augmentation de Q_e est ensuite clairement modérée, puis atteint un palier. La valeur Q_{max} caractéristique du palier est d'environ 196, 206, 214 et 218 mg g^{-1} dans le cas de l'isotherme à 10, 20, 30 et 40°C , respectivement. En se référant toujours à la **Figure V.12**, nous notons que pour les faibles concentrations, la température n'a pas d'effet notable sur la quantité du BM adsorbée. Cependant, cette quantité augmente avec l'augmentation de la température pour des concentrations

initiales $\geq 150 \text{ mg L}^{-1}$. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules du colorant à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules du charbon en diminuant la viscosité de la solution (Doğan et al., 2006). L'augmentation de la température permet également d'augmenter la mobilité des molécules du colorant (Salleh et al., 2011). Une observation similaire a été rapportée par Tan et al. (2007) dans l'adsorption du BM par un charbon actif préparé à partir de fibres de palmier à huile.

La Figure V.13 illustre une comparaison entre l'isotherme d'adsorption (à 20°C) du caroubier sauvage à l'état brut 'CF' et après carbonisation 'CAZ'. Il est clair que le charbon actif préparé à partir du caroubier sauvage par l'activation chimique avec ZnCl_2 est plus performant que le biosorbant brut, où nous notons que la quantité optimale du BM adsorbée à l'équilibre pour CF est de 78.2 mg g^{-1} pour une concentration initiale de 250 mg L^{-1} , tandis que pour CAZ, elle est de 206.1 mg g^{-1} pour une concentration initiale de 800 mg L^{-1} . Ainsi, la capacité d'adsorption du CAZ est approximativement trois fois plus élevée que celle du CF. Cela peut être expliqué par l'amélioration de la texture poreuse du matériau carbonisé. Alors, nous pouvons dire que l'activation a un grand effet sur la surface spécifique de l'adsorbant, aussi sur les performances d'adsorption. En fin, nous pouvons conclure que le charbon actif préparé au laboratoire est le meilleur adsorbant de notre étude.

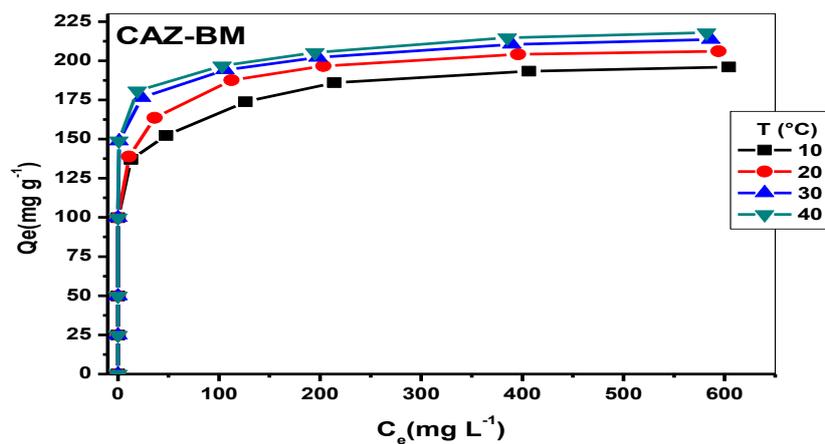


Figure V.12: Isothermes d'adsorption du BM sur CAZ.

(pH naturel, $V = 250 \text{ tr min}^{-1}$, $r = 1 \text{ g L}^{-1}$, $10 \leq C_0 \leq 800 \text{ mg L}^{-1}$).

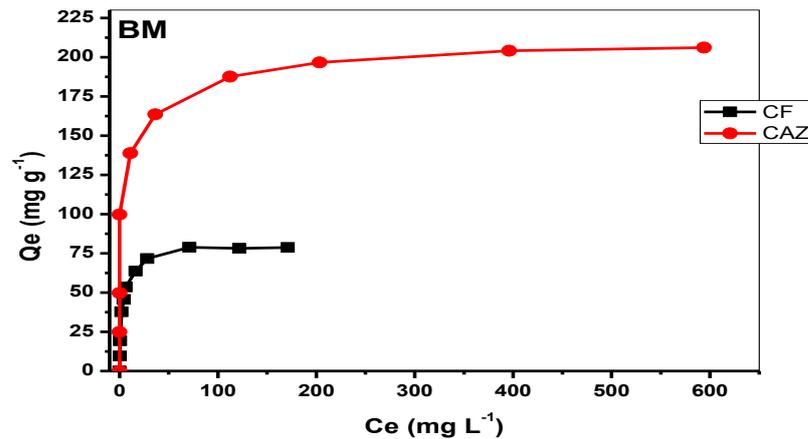


Figure V.13: Isothermes d'adsorption du BM sur CF et CAZ.

(pH naturel, T=20°C, V= 250 tr min⁻¹, r = 1 g L⁻¹, 10 ≤ C₀(CF) ≤ 250 mg L⁻¹, 10 ≤ C₀(CAZ) ≤ 800 mg L⁻¹).

V.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

L'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° d'adsorption du BM sur CAZ sont déterminées graphiquement en portant $\ln pK_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin (**Figure V.14**). Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur CAZ sont regroupées dans le **Tableau V.5**. La faible valeur positive de l'enthalpie d'adsorption ($\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) confirme que les interactions adsorbant-adsorbât sont de nature physique, et que l'adsorption est endothermique. Ce qui suggère que le processus est favorable à haute température. La valeur de l'entropie ΔS° est positive synonyme d'une bonne affinité du BM vis-à-vis du charbon actif (**Bentahar, 2016**). Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives à toutes les températures étudiées, ce qui suggère que la réaction d'adsorption est spontanée et favorable quelque soit la température (**Choumane, 2015**).

Tableau V.5 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur CAZ.

adsorbant	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			283K	293K	303K	313K
CAZ	27.77	165.12	-18.98	-20.48	-22.47	-23.82

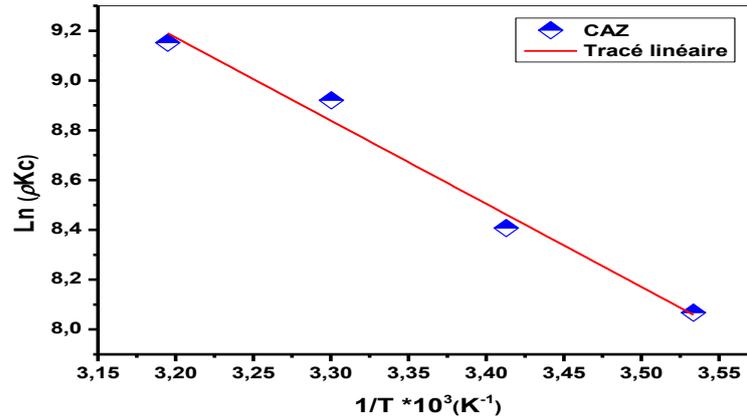


Figure V.14: Tracés de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BM sur CAZ

V.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des données cinétiques de l'adsorption du BM sur CAZ est donnée dans la **Figure V.15** (le modèle de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre). D'après cette **Figure** le modèle cinétique PPO montre une très bonne corrélation avec l'adsorption du BM. Cette observation a été confirmée par les paramètres cinétiques déterminés dans le **Tableau V.6**. En effet, les valeurs des coefficients de corrélation obtenues par ce modèle sont supérieures à celles correspondantes au modèle de PSO. Aussi, les quantités d'adsorption déterminées par ce modèle est proche des valeurs expérimentales.

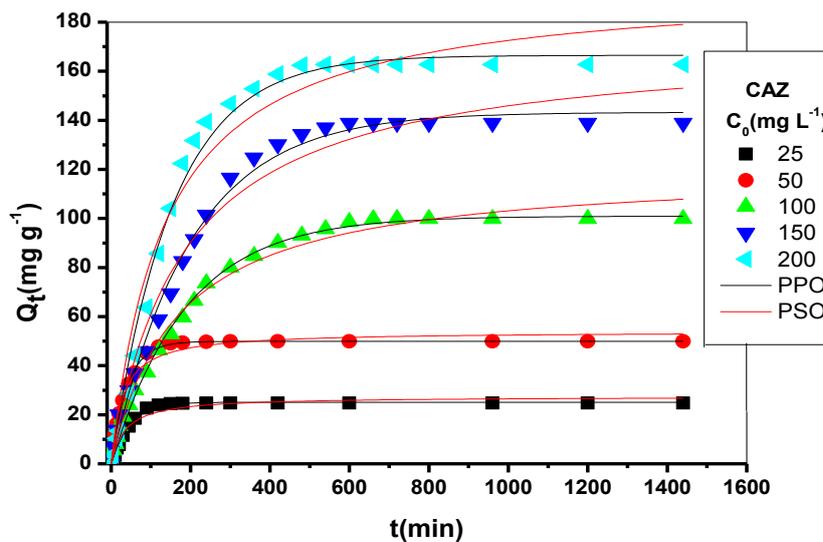


Figure V.15: Fit non linéaire du modèle PPO et PSO de l'adsorption du BM sur CAZ

Tableau V.6: Paramètres cinétiques d'adsorption du BM sur CAZ.

Matériau	Modèle	Paramètres	C_0 (mg L ⁻¹)				
			25	50	100	150	200
CAZ	PPO	$Q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	24.79	49.89	99.79	138.91	162.69
		Q_e (mg g ⁻¹)	25.09	49.89	100.94	143.26	166.48
	K_1 (min ⁻¹)	0.021	0.025	0.005	0.005	0.006	
	R^2	0.994	0.998	0.996	0.994	0.991	
	PSO	Q_e (mg g ⁻¹)	27.40	53.93	120.28	172.51	195.96
		K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.001	6.57E-04	4.99E-05	3.18E-05	3.76E-05
		R^2	0.960	0.980	0.991	0.979	0.968

L'évolution de la quantité d'adsorption Q_t en fonction de $t^{0.5}$ est illustrée dans le **Figure V.16**, elle correspond au tracé du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM sur le charbon actif synthétisé CAZ. Nous observons une forme bilinéaire synonyme d'un processus d'adsorption en deux étapes : la première étape est la diffusion des colorants dans le solide et la deuxième étape est l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction. Alors, nous pouvons dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape dominante de l'adsorption du BM sur CAZ, elle existe, mais elle se fait en même temps que la cinétique du premier ordre. Des constatations similaires ont été rapportées dans la littérature (**Sharma et al., 2018; Tiwari et al., 2017**). Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM sur CAZ sont illustrés dans le **Tableau V.7**. Les coefficients de diffusions diminuent avec le temps. Ceci peut être interprété par le fait qu'à l'état initial la grande diffusion du BM à l'intérieur de la structure du CAZ entraîne une diminution importante du nombre des pores disponibles pour la diffusion ce qui diminue le mouvement des molécules dans les pores et par la suite la diffusion du soluté (**Gil et al., 2011**).

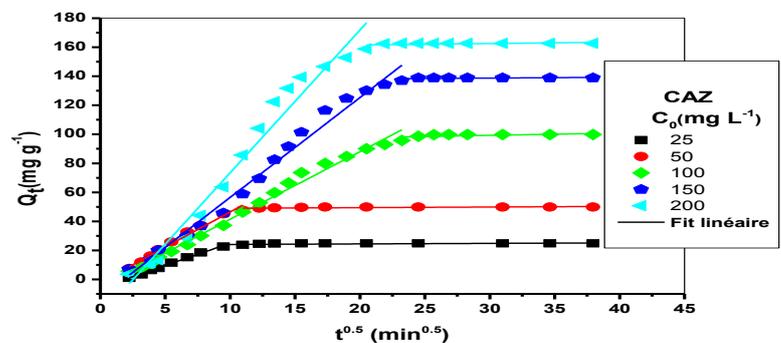


Figure V.16. Modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BM sur CAZ.

Tableau V.7: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du BM sur CAZ.

Matériau	C_0 (mg L ⁻¹)	Etape 1			Etape 2		
		K_1 (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C (mg g ⁻¹)	R ²	K_2 (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C (mg g ⁻¹)	R ²
CAZ	25	3.073	-5.765	0.995	0.036	23.722	0.818
	50	4.848	-1.980	0.982	0.044	48.558	0.893
	100	4.659	-5.187	0.989	0.158	94.536	0.808
	150	6.883	-12.310	0.984	0.058	136.984	0.673
	200	9.840	-24.881	0.966	0.101	159.494	0.714

V.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Quatre modèles différents d'isotherme d'adsorption sont comparés pour les données expérimentales de l'élimination du BM par le charbon actif synthétisé CAZ. Les représentations graphiques de la modélisation des résultats expérimentaux selon ces modèles sont illustrées à la **Figure V.17**. Les constantes de l'adsorption ainsi que les coefficients de corrélation des isothermes appliquées sont énumérés dans le **Tableau V.8**. D'après le **Tableau V.8**, nous notons que les valeurs des coefficients de corrélation R² sont meilleures dans le cas des modèles de Sips et de Redlich-Peterson. Ainsi, ces deux modèles sont les plus appropriés pour décrire nos isothermes d'adsorption du BM par CAZ sur toute la gamme des températures étudiées.

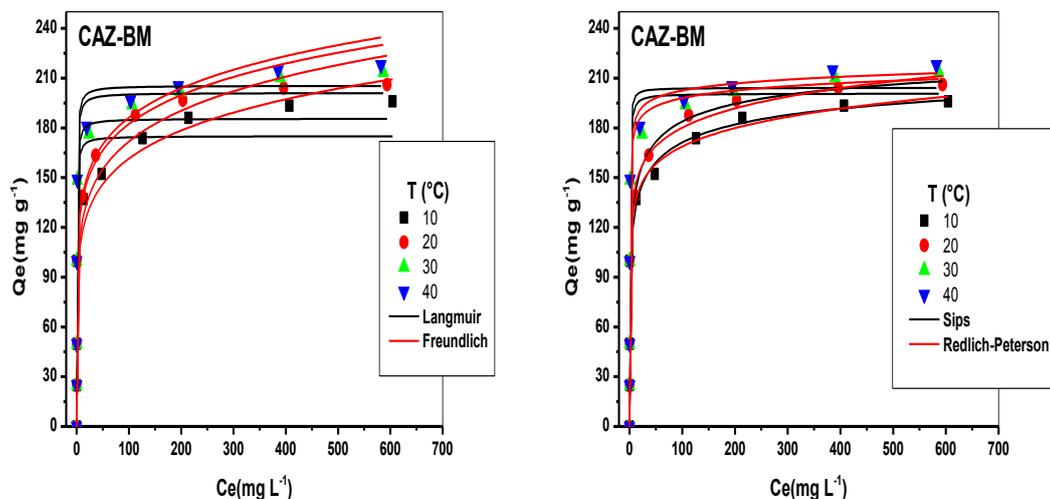


Figure V.17: modélisation non linéaire des isothermes du BM sur CAZ

Tableau V.8: les résultats de la modélisation des isothermes du BM sur CAZ

Matériau	modèles	paramètres	10°C	20°C	30°C	40°C
CAZ	Langmuir	$Q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	195.93	206.10	213.59	217.92
		Q_m (mg g ⁻¹)	175.05	185.58	201.11	205.47
		K_L (L mg ⁻¹)	2.31	2.07	1.99	2.04
		R^2	0.888	0.894	0.943	0.941
	Freundlich	K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	83.03	87.00	99.49	101.82
		n	6.93	6.77	7.60	7.63
		R^2	0.917	0.916	0.860	0.854
	Sips	Q_m (mg g ⁻¹)	240.69	241.63	200.72	204.11
		K_S (L mg ⁻¹)	0.15	0.22	2.03	2.19
		m_s	0.33	0.38	1.04	1.15
		R^2	0.926	0.937	0.934	0.934
	Redlich-Peterson	K_R (L g ⁻¹)	684.37	615.77	468.51	478.12
		α_R (L mg ⁻¹)	6.13	5.12	2.71	2.66
		β	0.91	0.91	0.97	0.97
R^2		0.930	0.938	0.941	0.938	

V.2.5. Mécanisme d'adsorption

En général, la performance des adsorbants dépend de manière significative de leur structure et de leurs propriétés de surface. Ceci a également été observé dans notre cas pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le caroubier sauvage brut et le charbon actif synthétisé. Comme mentionné précédemment, la capacité d'adsorption du BM a augmenté après carbonisation en raison de l'augmentation de la surface BET et du volume poreux total, ce qui suggère que ces paramètres texturales sont un facteur important pour une adsorption efficace. En outre, l'attraction électrostatique et l'interaction donneur-accepteur d'électrons π - π entre le bleu de méthylène et les deux adsorbants pourraient également être responsables du processus d'adsorption. Comme indiqué ci-dessus (dans l'interprétation des spectres FTIR), après l'adsorption du BM sur CF et CAZ, les spectres FTIR présentent de nombreux changements (en particulier dans le cas du CF qui contient une abondance de groupes fonctionnels). La forme et l'intensité de la bande à 3428 cm⁻¹ (**Figure V.6**) changent considérablement après l'adsorption pour les deux matériaux. Cette bande passe également aux basses fréquences, ce qui indique que la liaison hydrogène joue un rôle important dans le processus d'adsorption (**Sherman Hsu, 1997**). Pour le CF, il convient de noter qu'après l'adsorption, le pic associé aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de C=O dans les groupes carboxyliques ioniques (COO⁻) disparaît,

tandis que celui lié à la liaison C-O semble être élargi et montre une diminution significative de l'intensité. De plus, le pic à 1520 cm^{-1} , attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques condensés, se déplace à 1511 cm^{-1} et diminue en intensité après l'adsorption du BM. Ces changements mentionnés ci-dessus peuvent être expliqués par les aspects suivants: (i) le BM est un colorant cationique qui peut être facilement adsorbé par des forces électrostatiques sur des surfaces chargées négativement. Par conséquent, la disparition du pic à 1628 cm^{-1} et la modification des bandes de la liaison C-O après l'adsorption peuvent être attribuées à l'attraction électrostatique entre CF et le BM (Xiong et al., 2010); (ii) Comme le BM est une molécule idéalement plane avec un squelette aromatique et que le CF contient également des cycles aromatiques, les interactions d'empilement π - π pourraient se produire entre les molécules CF et le BM, entraînant ainsi un décalage et un affaiblissement de l'intensité du pic à 1520 cm^{-1} (cycles aromatiques) (Ai et al., 2011). Ces résultats suggèrent que l'adsorption du MB sur CF et CAZ se fait par différents mécanismes. En effet, l'attraction électrostatique et l'interaction donneur-accepteur d'électrons π - π pourraient constituer un mécanisme dominant de l'adsorption du bleu de méthylène sur le caroubier sauvage brut. Par contre, les paramètres de la texture pourraient jouer un rôle crucial dans l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif. L'influence du pH et du NaCl sur l'élimination du BM confirme ces hypothèses, où nous notons que la variation du pH ou la présence de NaCl dans la solution aqueuse affecte la capacité d'absorption du BM sur CF plus que celle sur CAZ.

Pour finir et situer notre matériau, nous énumérons dans le **Tableau V.9** certaines valeurs de la capacité d'adsorption maximale du MB sur certains charbons activés préparé à partir de résidus végétaux. D'après ce tableau, nous remarquons que CAZ possède une capacité d'adsorption du MB supérieure à celle de nombreux autres charbons synthétisés. La grande capacité d'adsorption de notre charbon actif pourrait être due à sa surface relativement élevée et à sa structure microporeuse.

Tableau V.9: Comparaison des capacités maximales d'adsorption du MB sur certains charbons actifs préparés à partir de résidus végétaux.

Charbons Actifs	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Volume poreux totale (cm ³ g ⁻¹)	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)	Références
CA à base d'amande	736	-	1	Cengiz et al., 2003
CA à base de coquille de noix	774	-	4	Cengiz et al., 2003
CA à base de noyaux d'abricot	783	-	4	Cengiz et al., 2003
CA à base de moelle de coco	167	-	6	Kavitha et Namasivayam, 2007
CA à base de Coquille de noisette	793	-	9	Cengiz et al., 2003
CA à base de noyaux d'abricot	359	-	37	Djilani et al., 2015
CA à base de noyaux d'olive	646	0.302	46	Alaya et al., 2000
CA à base de la lignine	310	0.249	93	Fu et al., 2013
CA à base de biochar	802	0.393	128	Angin et al., 2013
CA à base de déchets d'abricot	1060	0.790	137	Başar, 2006
CA à base de flocons de chitosane	318	0.255	144	Marrakchi et al., 2017
CA à base des boues d'épuration	280	0.286	159	Wenhong et al., 2011
CA à base de Caroubier sauvage	1253	0.670	218	Cette étude
CA à base de résidus de graines d'olive	3049	1.520	263	Stavropoulos et Zabaniotou, 2005
CA à base de Fibre de palme	1354	0.778	278	Tan et al., 2007

V.3. Conclusion

La présente étude a montré que le caroubier sauvage était utilisé avec succès, en tant que biosorbant bon marché ou comme précurseur pour la préparation du charbon actif, dans l'élimination du bleu de méthylène en solutions aqueuses sur une large gamme de concentrations. L'adsorption du BM sur CF et CAZ augmentait avec l'augmentation du pH, de la concentration initiale en BM, du temps de contact ou de la température. Cependant, elle diminuait avec l'augmentation de la dose d'adsorbant ou de la force ionique. Il a également été constaté que le BM était fortement adsorbé à la surface du CAZ, comparé à CF, en raison de sa grande surface spécifique et de sa porosité bien développée. Ce colorant a été adsorbé sur ces deux types de matériaux par des mécanismes différents. En effet, pour CF, le mécanisme d'adsorption est basé sur ses propriétés de surface où les groupes fonctionnels assurent la fixation des molécules de colorant. Alors qu'il est basé sur les paramètres de texture dans le cas du CAZ. Les modèles de Sips et de Redlich-Peterson sont les modèles les plus crédibles

qui décrivent mieux nos isothermes d'adsorption du BM sur CAZ avec une capacité maximale expérimentale de 218 mg g^{-1} à 40°C . Pour CF, les données expérimentales correspondent bien aux isothermes de Langmuir, Sips et Redlich-Peterson avec une capacité d'absorption maximale expérimentale de 84 mg g^{-1} à la même température. L'analyse des données cinétiques a montré que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape dominante de l'adsorption du BM sur nos matériaux, elle existe, mais elle se fait en même temps que la cinétique du premier ordre dans le cas du CAZ et la cinétique du second ordre dans le cas du CF. Pour les deux adsorbants, l'étude thermodynamique a montré la nature physique, spontanée et endothermique du processus global d'adsorption.

Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

A

Aboua K.N., Yobouet Y.A., Yao K.B., Goné D.L., Trokourey A., Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit, *Journal of Environmental Management*, 156 (2015) 10-14.

Abouzaid A., Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc (2001).

Ada K., Sema Tan A. E., Yalcin E., Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO Fine Powder: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3) (2009) 637 – 644.

Adosinda M., Martins M., Lima N., Silvestre A.J.D., Joao Queiroz M., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere*, 52 (2003) 967–973.

Agueniou F., Chebli D., Bouguettoucha A., Reffas A., Sekirifa M.L., Baameur Lo., Amrane A., Removal of a pharmaceutical compound, tiemoniummethylsulfate, from aqueous solutions using activated carbon prepared from date stones. *Particulate Science and Technology*, 37(2) (2017) 190-199.

Ahmad A.L., Loh M.M., Aziz J.A., Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, 75(2) (2007) 263-272.

Ai L.H., Zhang C.Z., Liao F., Wang Y., Li M., Meng L.Y., Jiang J., Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) 282–290.

Aichour A., Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux. Thèse de doctorat. Université Sétif (2019).

Akkaya G., Guzel F., Application of some domestic wastes as new low-cost biosorbents for removal of methylene blue: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Communications*, 201(4) (2014) 557–578.

Alaya M.N., Hourieh M.A., Youssef A.M., El-SejarahF., Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Olive Stones by Chemical and Physical Activation. *Adsorption Science & Technology*, 18(1) (2000) 27-42.

Albarelli, J.Q., Rabelo, R.B., Santos, D.T., Beppu, M.M., Meireles, M.A.A., Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. *Journal of Supercritical Fluids*, 58(3) (2011) 343-351.

Al-Ghouti M.A., Al-Degs Y.S., New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering*, 173 (2011) 115-128.

Alkan M., Demirbaş Ö., Doğan M., Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic Dye Onto Sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 101 (3) (2007) 388 – 396.

Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J.-J., Gaspard S., Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 1029-1039.

Am J., Youngwoo S., Paul L. B., The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution*, 133 (2005) 117–127.

Amode J.O., Santos J.H., Md. Alam Z., Mirza A.H., Mei C.C., Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (Metroxylon spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7(3) (2016) 333-345.

Amoros D.C., Martinez A., Monge J.A., Gardner M., North A., Dore J., Characterization of activated carbon fibers by small angle x-ray scattering. *Carbon*, 36 (4), (1998) 309–312.

An H. K., Park B. Y., Kim D. S., Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 35 (2001) 3551-3556.

Angin D., Altintig E., Köse T.E., Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*, 148 (2013) 542-549.

Ania C.O., Parra J. B., Pis J. J., Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds. *Fuel Processing technology*, 79 (3) (2002) 265-271.

Annadurai G., Juang R.S., Lee D.J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 92 (3) (2002) 263-274.

Arami M., Yousefi Limaee N., Mahmoodi N. M., Salman Tabrizi N., Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials B*, 135 (2006) 171–179.

Ashrafi S.D., Rezali S., Farootanfar H., Mahvi AH, Faramarzi MA., The enzymatic decolorization and detoxification of synthetic dyes by the laccase from a soil-isolated ascomycete, *Paraconiothyrium variabile*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85 (2013) 173-181.

Atmani F., Bensmaili A., Mezenner N. Y., Synthetic Textile Effluent Removal by Skin Almonds Waste. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2(4) (2009) 153-169.

Atteia O., Chimie et pollution des eaux souterraines, Thèse de doctorat, Université Lavoisier (2005).

Auta M., Hameed B.H., Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.

Aydin N.H., Baysal G., Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). *Desalination*, 196 (2006) 248–259.

Aydin N.H., Baysal G., Bulut Y., Utilization of walnut shells (*Juglans regia*) as an adsorbent for the removal of acid dyes. *Desalination and Water Treatment*, 2(1-3) (2009) 141-150.

Aydin N.H., Bulut Y., Cigdem Y., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent. *Journal of Environment Management*, 87 (2008) 37-45.

Ayral C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université Toulouse (2009).

Azargohar R., Dalai A.K., Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 413-421.

B

Bacioiu I.G., Stoica L., Constantin C., Stanescu A.M., Removal of Tartrazine from Aqueous Solution by Adsorption on Activated Red Mud, *Water Air Soil Pollution* 228 (2017) 298-308.

Baek M.H., Ijagbemi C.O., Se-Jin O., Dong-Su K., Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010) 820–828.

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(1999) 2469–2479.

Banerjee S., Sharma G. C., Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C., Upadhyay S.N., Sharma Y.C., Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal of Molecular Liquids* 213 (2016) 162–172.

Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, université Ibn zohr, Agadir (2008).

Başar C.A., Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3) (2006) 232-241.

Bastami T.R., Entezari M.H., Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 210 (2012) 510-519.

Beccari M., Carucci G., Majone M., Torrisi L., Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents, *Environmental Technology*, 20 (1999) 105-110.

Benaissa A., Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse de doctorat, université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen (2012).

Bendjelloul M., Conception d'adsorbants a proprietes de surface modulables par des procedes de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses. These de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2017).

Bengoa C., Fabregat A., Font J., Stöber F., Reduction, Modification and Valorisation of Sludge (REMOVALS), IWA Publishing, London (2011).

Bentahar Y., Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, université Nice-Sophia Antipolis (2016).

Bhatnagar A., Minocha A.K., Jeon B.H., Park J.M., Lee G., adsorption of orange g dye on paper mill sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Fresenius Environmental Bulletin*. 16 (2007) 1049-1055.

Bhatnagar A., Vilar V.J.P., Botelho C.M.S., Boaventura R.A.R., A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 32 (2011) 231-249.

Bouafia S., Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat, université de Paris-Est (2010).

Bouaziz K.I., Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse de doctorat, université de Toulouse (2014).

Boucherit N., Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme. Thèse de doctorat, université Tizi-Ouzou (2016).

Bouguettoucha A., Chebli D., Mekhalef T., Noui A., Amrane A., The use of a forest waste biomass, cone of *Pinus brutia* for the removal of an anionic azo dye Congo red from aqueous medium. *Desalination and Water Treatment*, 55 (2015) 1956–1965.

Bouguettoucha A., Reffas A., Chebli D., Mekhalif T., Amrane A., Novel activated carbon prepared from an agricultural waste, *Stipa tenacissima*, based on $ZnCl_2$ activation—characterization and application to the removal of methylene blue. *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 24056–24069.

Bounaas M., Bouguettoucha A., Chebli D., Reffas A., Gatica J.M., Amrane A., Batch Adsorption of Synthetic Dye by *Maclura Pomifera*, a New Eco-Friendly Waste Biomass: Experimental Studies and Modeling. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, (2019) in press.

Bounaas M., Bouguettoucha A., Chebli D., Reffas A., Harizi I., Rouabah F., Amrane A., High efficiency of methylene blue removal using a novel low cost acid treated forest wastes, *cupressus sempervirens* cones: experimental results and modeling. *Particulate Science and Technology*, 37 (4) (2019) 500-509.

Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.

Brossard I., Technologie des Textiles. Edition Dunod, 2^{ème} édition, Paris (1997).

Brunauer S., Deming L., Deming W., Teller E. J., On a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62 (7) (1940) 1723-1732.

Brunauer S., Emmet p.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2) (1938) 309-319.

Budinova T., Ekincib E., Yardimb F., Grimm A., Björnbom E., Minkovaa V., Goranova M., Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 899-905.

Budinova T.K., Gergova K.M., Petro N.V., Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 60 (2) (1994) 177– 182.

C

Calvet R., Terce M., Arvieu J.C., Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron*, 31(4) (1980) 385-427.

CEAEQ (2003). Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec.

Cengiz G., Aytar P., Şam M., Çabuk A., Removal of Reactive Dyes using Magnetically Separable *Trametes versicolor* Cells as a New Composite Biosorbent. *Separation Science and Technology*, 49(12) (2014) 1860-1871.

Chakraborty S., Chowdhury S., Saha P.D., Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86 (2011) 1533– 1541.

Chebli D., Bouguettoucha A., Mekhalif T., Nacef S., Amrane A., Valorization of agricultural waste, *Stipa tenacissima* fibers, by biosorption of an anionic azo-dye, Congo red. *Desalination and Water Treatment*, 54 (2015) 245–54.

Chen H., Zhao J., Dai G., Silkworm exuviae: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1320-1327.

Chiou M.S., Li H.Y., Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials* 93(2) (2002) 233-248.

Choumane F.Z., Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat, Université Abou bekr belkaid, TLEMCEM (2015).

Chowdhury S., Saha P., Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 164 (2010) 168-177.

Colak F., Atar N., Olgun A., Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 122-130.

Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P., The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (5) (2001) 1325-1333.

D

Dahri M.K., Kooh M.R.R., Lim L.B.L., Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (3) (2014) 1434-1444.

Daoud M., Benturki O., Kecira Z., Girods P., Donnot A., Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones. *Journal of Molecular Liquids*, 243 (2017) 799-809.

Dawood S., Sen T.K., Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Research*, 46 (2012) 1933-1946.

De Souza J.V.T., Diniz K.M., Massocatto C.L., Tarley C.R.T., Caetano J., Dragunski D.C., Removal of Pb (ii) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, 7(2) (2012) 2300-2318.

Deegan A.M., Shaik B., Nolan K., Urell K., Oelgemöller M., Tobin J., Morrissey A., Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, *International Journal of Environmental Science Technology*, 8 (2011) 649-666.

Deng, H., Yang L., Taosa G., Dai J., Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation - Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1514-1521.

Depci T., Kul, A.R., Onal Y., Disli E., Alkan S., Turkmenoglu Z.F., Adsorption of crystal violet from aqueous solution on activated carbon derived from Gölbaşı lignite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (1) (2012) 253-270.

Desoille H., Scherrer J., Truhauter R., Précis de médecine du travail, 5^{ème} Edition Masson, (1987) 838-845.

Diao Y., Walawender W.P., Fan L.T., Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum. *Bioresource Technology*. 81 (1) (2002) 45-52.

Dias J.M., Alvim-Ferraza M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polob, M., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85(4) (2007) 833-846.

Djelloul C., Experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat, Université Biskra (2014).

Djilani C., Zaghdoudi R., Djazi F., Bouchekimad B., Lallame A., Modarressif A., Rogalski M., Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53 (2015) 112-121.

Djilani C., Zaghdoudi R., Modarressi A., Rogalski M., Djazi F., Lallam A., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189-190 (2012) 203-212.

Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Ozdemir, Y., Ozmetin, C., Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124 (2006) 89-101.

Doğan M., Özdemir Y., Alkan M., Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 701-713.

Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F. J., Perez-Mendoza M.J., On the Characterization of Chemical Surface Groups of Carbon Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248 (2002) 116-122.

Donnet J.B., The chemical reactivity of carbons. *Carbon*, 6(2)(1968) 161-176.

Dotto G.L., Pinto L.A.A., Adsorption of Food Dyes onto Chitosan: Optimization Process and Kinetic. *Carbohydrate Polymers*, 84 (2011 a) 231–238.

Dotto G.L., Pinto L.A.A., Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: stirring rate effect in kinetics and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 187 (2011 b) 164.

Dotto G.L., Pinto L.A.A., Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles. *Biochemical Engineering Journal*, 68 (2012) 85.

Dotto G.L., Vieira M.L.G., Esquerdo V.M, Pinto L.A.A., Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30 (1) (2013) 13-21.

Durán-Valle C.J., Gómez-Corzo M., Pastor-Villegas J., Gómez-Serrano V., Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(1) (2005) 59-67.

E

Elizalde-González M.P., Geyer W., Guevara-Villa M.R.G., Mattusch J., Pelàez-Cid A.A., Wennrich R., Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278 (2006) 89–97.

Ely, A., Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat. Université de Limoges (2010).

ENDS (1990). Government gets conflicting advice on options to reduce waste tyre mountains. *ENDS Rep*, 186, p9.

Enriquez R., Pichat P., Interactions of Humic Acid, Quinoline, and TiO₂ in Water in Relation to Quinoline Photocatalytic Removal. *Langmuir*, 17 (20) (2001) 6132-6137.

Erlich C., Öhman M., Björnbom E., Fransson T.H., Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. *Fuel*, 84 (2005) 569-575.

Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctocat, Université Strasbourg, France (2011).

Ertas, M., Acemioglu, B., Alma, M.H., Usta, M., Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials*, 183 (2010) 421-427.

F

Faria P.C.C., Orfão J.J.M., Pareira M.F.R., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 38 (2004) 2043-2052.

Fierro V., Fernandez V.T., Celzard A., Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101 (3) (2007) 419-431.

Foroughi-Dahr M., Abolghasemi H., Esmaili M., Shojamoradi A., Fatoorehchi H., Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste, *Chemical Engineering Communications*, 202 (2) (2015) 181-193.

Freeman J.J., Gimblett F.G.R., Roberts R.A., Sing K.S.W., Studies of activated charcoal cloth. III. Mesopore development induced by phosphate impregnants. *Carbon*, 26 (1) (1988) 7-11.

Freundlich H.M.F., Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 385- 471.

Fu K., Yue Q., Gao B., Sun Y., Zhu L., Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, 228(2013) 1074-1082.

G

Gao H., Kan T., Zhao S., Qian Y., Cheng X., Wu W., Wang X., Zheng L., Removal of anionic azo dyes from aqueous solution by functional ionic liquid cross-linked polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 261 (2013) 83-90.

Gérard G. « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, (1999).

Ghaedi M., Hossainian H., Montazerzohori M., Shokrollahi A., Shojaipour F., A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 218 (2011) 226-233.

Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A., Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 1032-1040.

Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 34-46.

González J.F., Román S., Encinar J.M., Martínez G., Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2) (2009) 134-141.

Gottlieb A., Shaw C., Smith A., the toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decoloration. *Journal of Biotechnology*, 101 (2003) 49-56.

Gueye M., Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2015).

Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui M., Herrmann J.M., Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158 (2003) 27-36.

Gündüz F., Bayrak B., Biosorption of Malachite Green from an Aqueous Solution Using Pomegranate Peel: Equilibrium Modelling, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Molecular Liquid*, 243 (2017) 790-798.

Gupta V.K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S., Nayak A., A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dyed acid blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 891-901.

Gupta V.K., Ali I., Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse flyash- a sugar industry waste. *Water Research*, 35 (2001) 33-40.

Güzel F., Saygılı H., Saygılı G.A., Koyuncu F., Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3375–3386.

H

Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Hazardous Materials*, 147 (2007) 381-394.

Hameed B.H., Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2010) 939-994.

Han R., Zou W., Yu W., Cheng S., Wang Y., Shi J., Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (1) (2007) 156-162.

Hawari A.H., Mulligan C.N., Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 692-700.

Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38(13)(2000)1873-1878.

Ho Y.S., Chiu W.T., Wang C.C., Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96 (2005) 1285–1291.

Ho Y.S., McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat *Chemical Engineering Journal*, 70 (2) (1998) 115-124.

Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5) (1999) 451-465.

Hu Y., Guo T., Ye X., Li Q., Guo M., Liu H., Wu Z., Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 392-397.

Hussin Z.M., Talib N., Hussin N.M., Hanafiah M.A., Khalir W.K., Methylene blue adsorption onto NaOH modified durian leaf powder: isotherm and kinetic studies. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 5(3A) (2015) 38–43.

I

Imon J.C., Dauby B., Nonet S., Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF n°22* (2008).

J

Jain S., Jayaram R. V., Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*). *Desalination*, 250 (2010) 921- 927.

Janos P., Coskun S., Pilarova V., Rejnek J., Removal of basic (methylene blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresource Technology*, 100 (2009) 1450–1453.

Joseph O., Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse doctorat, université Lyon (2009)

Jozja N., Etude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2003).

K

Kang K.C., Kim S.S., Choi J.W., Kwon S.H., Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2007) 131-135.

Karagag D., Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 659-664.

Kavitha D., Namasivayam C., Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98(1) (2007) 14-21.

Khaled A., El Nemr A., El-Sikaily A., Abdelwahab O., Removal of direct N Blue- 106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and Kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 100-110.

Khalfaoui A., Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat, Université Constantine (2012).

Khan T.A., Sharma S., Ali I., Khan T.A., Sharma S., Ali I., Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Mangifera indica*) leaf powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*. 3(10) (2011) 286-297.

Khanday, W.A., Marrakchi, F., Asif, M., Hameed, B.H., Mesoporous zeolite-activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for

methylene blue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70 (2017) 32-41.

Khattari S. D., Singh M. K., Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120 (2000) 283–294.

Khattari S. D., Singh M. K., Use of Sagaun Sawdust as an Adsorbent for the Removal of Crystal Violet Dye from Simulated Wastewater. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, (2011), doi:10.1002/ep.10567.

Khelifi A., Almazán-Almazán M.C., Pérez-Mendoza M., Domingo-García M., López-Domingo F. J. , Temdrara L., López-Garzón F.J., Addoun A., Influence of nitric acid concentration on the characteristics of active carbons obtained from a mineral coal. *Fuel Processing Technology*, 91(2010) 1338–1344.

Khelipa A., Hasnaoui A., Derriche Z., Bengueddach A., Adsorption de CO₂ par des Zéolithes X échanges par des cations bivalents. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26 (2) (2001) 55-66.

Khezami L., Ould-Dris A., Capart R., Activated carbon from thermo-compressed wood and other lignocellulosic precursors. *BioResources*, 2 (2) (2007) 193-209.

Koller E., Aide mémoire, génie chimique. 1^{ère} édition DUNOD, Paris (2001).

Kousha M., Daneshaar E., Dopeikar H., Taghavi D., Bhatnagar A., Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chemical Engineering Journal Volume*, 179 (2012) 158-168.

Krishni R.R., Foo K.Y., Hameed B.H., Adsorption of methylene blue onto papaya leaves : comparison of linear and nonlinear isotherm analysis, *Desalination and Water Treatment*, 52 (34-36) (2014) 6712-6719.

Krou N.J., Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université Toulouse (2010).

Kumar A., Kumar S., Gupta D.V., Adsorption of phenol and 4 nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 155-166.

Kumar K.V., Kumaran A., Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal*, 27 (2005) 83– 93.

Kumar R., Ahmad R., Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, 265(2011) 112–118.

Kumar U., Bandyopadhyay M., Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 104–109.

Kurniawant T.A., Chan G.Y.S., LO W.H., Babel S., Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.

Kyzas G.Z., Kostoglou M., Lazaridis N.K., Bikiaris D.N., Decolorization of dyeing wastewater using polymeric absorbents - An overview. *Eco-friendly textile Dyeing and finishing*, chapter 7, (2013) 181-182.

L

Lafi R., ben Fradj A., Hafiane A., Hameed B. H., Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(12) (2014) 2198-2206.

Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Kungliga Suensk Vetenskapsakademien Handlingar* 241 (1898) 1.

Lairini S., El Mahtal K., Miyah Y., Tanji K., Guissi S., Boumchita S., Zerrouq F., The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (9) (2017) 3252-3261.

Langmuir I., The adsorption of gases, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.

Laskar N., Kumar U., Adsorption of Crystal Violet from Wastewater by Modified Bambusa Tulda. *Journal of Civil Engineering*, 22 (8) (2018) 2755–2763.

Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: an agricultural waste. *DyesPigments*, 74 (2007) 653–658.

Lautrette S., Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat, Université Limoges (2004).

Lee J.W., Choi S.P., Thiruvengkatachari R., Shim W.G., Moon H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69 (2006)196-203.

Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q., Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3) (2010) 756-762.

Lim S.L., Chu W.L., Phang S.M., Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology*, 101 (19) (2010) 7314-7322.

Limousin G., coordonné par Crini G. et Badot P., 3 (2007) 106.

Lin H.F., Ravikrishna R., Valsaraj K.T., Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 28(2) (2002) 87-102.

Liou T.H., Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158(2) (2010) 129-142.

Liu C.H., Wu J.S., Chiu H.C., Suen S.Y., Chu K.H., Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbents. *Water Research*, 41(7) (2007) 1491-1500.

Liu Y., Zheng Y., Wang A., Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 486-493.

Loehr R.C., *Pollution Control for Agriculture*, Academic Press, New York, (1977) 382.

Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carasco-Marin F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37 (1999) 1215-1221.

Lou P., Zhao Y., Zhang B., Liu J., Yang Y., Liu J., Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 (2010) 1489-1497.

Lua A.C., Guo J., Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. *Carbon*, 38(7) (2000) 1089-1097.

Lua A.C., Yang T., Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(2) (2004) 364-372.

M

Macia-Agullo J.A., Moore B.C., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, 42 (2004) 1367-1370.

Mahdavi Talarposhti A., Donnelly T., Anderson G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, 35 (2001) 425-432.

Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R., Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.

Mane V.S., Vijay Babu P.V., Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) sawdust, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (2013) 81-88.

Manocha S., Vanraj B.C., Manocha L.M., Porosity development on activation of char from dry and wet Babbool wood. *Carbon Science*, 3 (2002)133-141.

Manole C.C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).

Marrakchi F., Ahmed M.J., Khanday W.A., Asif M., Hameed B.H., Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue, *International Journal of Biological Macromolecules*, 98 (2017) 233-239.

Marsh, H., Rodríguez-Reinoso F., Activation Processes (Chemical), in *Activated Carbon*, Chapter 6. Elsevier Science Ltd: Oxford. (2006) 322-365.

McCann. D, Barret A. Cooper A., Food additives and hyperactive behavior in 3years. *The lancet*, 37(2007) 1560-1567.

McKay G., Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, 4 (1998) 361-372.

McKay G., El-Geundi M., Nasser M.M., Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption Science & Technology*, 15 (1997) 251-270.

Meink F., Stoof H., Kohschuter H., Les eaux résiduaires industrielles, Masson 2ème édition, (1977) 14-15.

Ming S.L., Meunier F., Adsorption: aspects théoriques, technique de l'ingénieur, -Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003)1-8.

Mirghaffari N., Decontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France (1998).

Mohamed A.R., Mohammadi M., Darzi G.N., Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6) (2010) 1591-1599.

Mohammad M., Maitra S., Ahmad N., Bustam A., Sen T.K., Dutta B.K., Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2008) 363-372.

Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., Sellès M.J., Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*, 34 (1996) 457-462.

Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Mueden A., The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. *Carbon N Y.* 35(10-11) (1997) 1619-1626.

Morris G., Newcombe G., Granular activated carbon: the variation of surface properties with the adsorption of humic substances. *Journal of Colloid and Interface Science*, 159 (1993) 413-420.

Msaada A., Belbahloula M., El Hajjajib S., Beakoua B.H., Houssainia M.A., Belhajjiaa C., Aassilac H., Zouhria A., Anouara A., Industrial wastewater decolorization by activated carbon from *Ziziphus lotus*, *Desalination and Water Treatment*, 126 (2018) 296–305.

N

Namasivayam C., Kumar M. D., Selvi K., Begum R. A., Vanathi T., Yamuna R.T., Waste coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 6 (2001) 477–483.

Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 387-395.

Nasuha N., Hameed B.H., Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 783-786.

Newcombe G., Drikas M., Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon*, 35 (1997) 1239-1250.

Nieto-Delgado C., Rangel-Mendez J.R., Production of activated carbon from organic by-products from the alcoholic beverage industry: Surface area and hardness optimization by using the response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, 34(3) (2011) 1528-1537.

Njoku V.O., Hameed B.H., Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 173(2) (2011) 391-399.

Noll K.E., Gournaris V., Hou W.S., Adsorption technology for air and water pollution control, Chelsea MI: Lewis Publishers, (1992).

O

Ofomaja A.E., Ho Y.H., Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 60-66.

Önal Y., Başar A.C., Özdemir S.Ç., Textural development of sugar beet bagasse activated with $ZnCl_2$. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 138-143.

Ossmana M.E., Abdel Fataha M., Tahab N.A., Fe (III) removal by activated carbon produced from Egyptian rice straw by chemical activation, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 3159–3168.

Ozcan A., Şahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 718-727.

Ozdemir I., Şahin M., Orhan R., Erdem M., Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *fuel process technology*, 125 (2014) 200-206.

P

Park S.H., McClain S., Tian Z.R., Suib S.L., Karwacki C., Surface and Bulk Measurements of Metals Deposited on Activated Carbon. *Chemistry of Materials*, 9(1) (1997) 176-183.

Pastor A.C., Reinoso F.R., Marsh H., Martinez M.A., Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon*, 37 (1999) 1275-1283.

Patil, A.K., Shrivastava, V.S., Alternanthera bettzichiana plant powder as low cost adsorbent for removal of congo red from aqueous solution. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2) (2010) 842-850.

Patnukao P., Pavasant P., Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 99 (17) (2008) 8540-8543.

Pavan F.A., Camacho E.S., Lima E.C., Dotto G.L., Branco V.T.A., Dias S.L.P., Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 230–238.

Pavan F.A., Lima I.S., Lima E.C., C. Airoidi, Y. Gushikem, Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 527–533.

Petit N., Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils. Thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).

Phan N.H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T.H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44 (2006) 2569-2577.

Prauchner M.J., Rodríguez-Reinoso F., Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152(2012)163-171.

R

Rais A., Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009) 767–773.

Rathinam A., Rao J.R., Nair B.U., Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 42 (2011) 952-956.

Redlich O., Peterson D.L., A useful Adsorption Isotherm. The Journal of Physical Chemistry, 63 (6) (1959) 1024-1026.

Reffas A., Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et Bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de café. Thèse de doctorat, Université Constantine (2010).

Reffas A., Bouguettoucha A., Chebli D., Amrane A., Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes, wild carob. Desalination and Water Treatment, 57 (21) (2016) 9859-9870.

Robert L., Adsorption: Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés (1999).

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology, 77 (2001) 247-255.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface, In: Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, London (1999) 93-115.

Ruthven D. M., principles of adsorption and adsorption process, John Wiley & Sons, New-York (1984).

S

Sadaf S., Bhatti H.N., Nausheen S., Amin M., Application of a novel lignocellulosic biomaterial for the removal of Direct Yellow 50 dye from aqueous solution: Batch and column study, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 47 (2015) 160-170.

Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A., Idris A., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, 280 (2011) 1-13.

Salman J.M., Hameed B.H., Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 175 (1-3) (2010) 133-137.

Sancey B., Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental. Thèse de doctorat, université de Franche-Comté (2011).

Saygili H., Güzel F., Önal Y., Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 93 (2015) 84-93.

Senesi N., Chen Y., Gerstl Z., Chen Y., Mingelgrin U., Yaron B., Editors, Springer-Verlag, Berlin, (1989) 37-90.

Senthil Kumar P., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan S., Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261 (1-2) (2010) 52-60.

Senthil Kumar P., Sivaranjane R., Vinothini U., Raghavi M., Rajasekar K., Ramakrishnan K., Adsorption of dye onto raw and surface modified tamarind seeds: isotherms, process design, kinetics and mechanism. *Desalination and Water Treatment* 52 (13-15) (2014) 2620-2633.

Senthilkumaar S., Varadarajan P.R., Porkodi K., Subbhuraam C.V., Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (1) (2005) 78-82.

Sharma S., Hasan A., Kumar N., Pandey L.M., Removal of methylene blue dye from aqueous solution using immobilized *Agrobacterium fabrum* biomass along with iron oxide nanoparticles as biosorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (2018) 21605-21615.

Sherman Hsu C.P., Infrared Spectroscopy, in: *Handbook of Instrumental Techniques for analytical chemistry*, Frank Settle, Ed. Prentice Hall (1997).

Shojamoradi A., Abolghasemi H., Esmaili M., Foroughi-dahr M., Fatoorehchi H., Experimental studies on congo red adsorption by tea waste in the presence of silica and Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 3 (2) (2013) 25-34.

Shore G. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants BTTG- Shirley society of dyers and colourists Manchester, Angleterre, (1990).

Shoua J., Qiub M., Adsorption of copper ions onto activated carbon from capsicum straw, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2014) 1-7.

Shu H.Y., Chang M.C., Decolorization effects of six azo dyes by o₃, uv/o₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*, 65 (2005) 25-31.

Singh K.K., Rastogi R., Hasan H.S., Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste "rice polish". *Journal of Hazardous Materials*, A121(2005) 51-58.

Smahi Z., Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques. Thèse de doctorat, Université Tlemcen (2017).

Socrates G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Third Edition. Chichester, New York (1994).

Song J., Zou W., Bian Y., Su F., Han R., Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination*, 265(1) (2011) 119–125.

Stavropoulos G.G., Precursor materials suitability for super activated carbons production, *Fuel Processing Technology*, 86 (11) (2005) 1165-1173.

Stavropoulos G.G., Zabaniotou, A.A., Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous Mesoporous Mater.* 82(1-2) (2005) 79-85.

Sulaka M.T., Yatmaz H.C., Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent, *Desalination and Water Treatment*, 37 (2012) 169–177.

Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon*, 42 (2004) 3057-3069.

Syna N., Valix M., Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 421-427.

T

Tan I.A.W., Hameed B.H., Ahmad A.L., Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3) (2007) 111-119.

Taty-Costodes V.C., Fauduet H., Porte C., Delacroix A., Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Material*, B105 (2003) 121-142.

Tavlieva M.P., Genieva S.D., Georgieva V.G., Vlaev L.T., Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 112–122.

Temdrara L., Khelifi A., Addoun A., Spahis N., Study of the adsorption properties of lignocellulosic material activated chemically by gas adsorption and immersion calorimetry. *Desalination*, 223 (2008) 274–282.

Tiwari S., Hasan A., Pandey L.M., A novel bio-sorbent comprising encapsulated agrobacterium fabrum (SLAJ731) and iron oxide nanoparticles for removal of crude oil co-contaminant. lead Pb(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 442–452.

Turkmen S.N., Kipcak A.S., Tugrul N., Derun E.M., Piskin S., The Adsorption of Zinc Metal in Waste Water Using ZnCl₂ Activated Pomegranate Peel. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 9(5) (2015) 477- 480.

U

ud Din M., Bhatti H.N., Yasir M., Ashraf A., Direct dye biosorption by immobilized barley husk, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 9263–9271.

V

Vadivelan V., Vasanth Kumar K., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2005) 90–100.

Van Der Bruggen B., Lejon B., Vandecasteele L., Reuse, Treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environmental Science & Technology*, 17 (2003) 3733-3738.

Vazquez G., Gonzalez-Alvarez J., Freire S., Lopez-Lorenzo M., Antorrena G., Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology*, 82 (2002) 247-25.

Vieira A.P., Santana S.A.A., Bezerra C.W.B., Silva H.A.S., Chaves J.A.P., Melo J.C.P., Silva Filho E.C., Airoidi C., Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, *Orbignya speciosa*. *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 334-340.

Vieira S.S., Magriotis Z.M., Santos N.A.V., Das Gracas Cardoso M., Saczk A.A., Macauba Palm (*Acrocomia Aculeata*) Cake from Biodiesel Processing: An Efficient and Low Cost Substrate for the Adsorption of Dyes. *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012)152-61.

Vijayaraghavan K., Yun Y.S., Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26 (2008) 266-291.

W

Walker G.M., Weatherley L.R., Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye Environmental Pollution. *Environmental Pollution*, 108 (2000) 219-223.

Walsh G.E., Bahner L.H., Houninig W.B., Elsevier Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 21(1980)169-179.

Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review 99 (10) (2008) 3935-3948.

Wang S., Zhu Z.H., Coomes A., Haghseresht F., Lu G. Q., The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (2) (2005) 440-446.

Wang X.S., Zhou Y., Jiang Y., Sun C., The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 374–385.

Weber Jr W. J., Morris J.C., Saint J., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89 (1963) 31-38.

Weber Jr W.J., Vanvliet B.M., Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A (1980).

Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116 (2000) 140-143.

Wenhong L., Qinyan Y., Peng T., Zuohao M., Baoyu G., Jinze L., Xing X., Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 178 (2011) 197-203.

Whittaker M.P.M., Grindstaff L.I., Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent, 3822218 (1974).

Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J., Ismadji S., Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237-242.

Wong Y.C., Senan M.S.R., Atiqah N.A., Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dye Using Different Form of Coconut Fibre as Absorbent. *Journal of Basic and Applied Sciences*, 9 (2013) 172–177.

X

Xin-hui D., Srinivasakannan C., Jin-hui P., Li-Bo Z., Zheng-yong Z., Comparison of activated carbon prepared from *Jatropha* hull by conventional heating and microwave heating. *Biomass and Bioenergy*, 35(9) (2011) 3920-3926.

Xiong L., Yang Y., Mai J.X., Sun W.L., Zhang C.Y., Wei D.P., Chen Q., Ni J.R., Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 313–320.

Y

Yang J., Qiu K., Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 165 (1) (2010) 209-217.

Yang T., Lua A.C., Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267 (2) (2003) 408-417.

Yu L., Luo Y.M., The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 220-229.

Yulu D., Walawender W.P., Fan L.T., Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum. *Bioresource Technology*. 81 (1) (2002) 45-52.

Z

Zawadzki J., *Carbon*. 18 (1980).

Zhong Z.Y., Yang Q., Li X., Luo K., Liu Y., Zeng G., Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Industrial Crops and Products*, 37(1) (2012)178-185.

Zhou Q., Gong W., Xie C., Yang D., Ling X., Yuan X., Chen S., Liu X., Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2010) 502-506.

Zhu B., Fan T., Zhang D., Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 300–308.

Zuo S., Liu J., Yang J., Cai X., Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon. *carbon*, 47(15) (2009) 3578-3580.

*Conclusión
générale*

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique « Environnement » et plus précisément dans l'axe de recherche « dépollution et rétention des polluants ». L'objectif principal de ce travail est l'étude de performance des biomatériaux abondants, innovants et originaux, à savoir : le caroubier sauvage, le maclura pomifera et le Cupressus sempervirens dans la rétention des polluants organique (colorants) en solution aqueuse.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés d'une part, à établir une comparaison des performances d'adsorption du caroubier sauvage et du maclura pomifera à l'état brut pour la récupération du bleu de méthylène et du cristal violet et d'autre part, à surligner l'influence de la température de l'eau du lavage sur la capacité de rétention des biosorbants bruts.

Les résultats déduits de la caractérisation physicochimique des biomasses brutes lavées par l'eau froide, tiède ou chaude montrent que:

- La température de l'eau de lavage affecte négativement la structure des biosorbants;
- Tous les supports possèdent une surface de caractère acide qui a diminué avec l'augmentation de la température de l'eau de lavage;
- L'analyse des spectres FTIR du maclura pomifera (MP) et du caroubier sauvage (CS) révèle que les groupements fonctionnels actifs à la surface de deux variétés sont constitués principalement par les liaisons $-OH$, $-CH_2$ et $-COOH$. Très connues pour leur implication dans l'adsorption des matières colorantes;
- L'intensité des groupements fonctionnels actifs à la surface de deux variétés diminue avec l'augmentation de la température de l'eau de lavage.

A la lumière des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet sur ces biosorbants bruts, nous pouvons conclure que :

- la capacité maximale d'adsorption du BM et du CV est tributaire de la nature des biosorbants. Elle est beaucoup plus importante pour le MPF que pour le CF;
- la température de l'eau de lavage affecte d'une manière significative les performances d'adsorption du MP, où la capacité maximale d'adsorption du BM et du CV diminue respectivement de 133.4 et 136.6 $mg\ g^{-1}$ pour MPF à 117.2 et 117.7 $mg\ g^{-1}$ pour MPT et à 67.1 et 90.5 $mg\ g^{-1}$ pour MPC. Néanmoins, cette température de lavage n'a pas d'effet remarquable sur la capacité d'adsorption du CS, où les valeurs maximales de la quantité adsorbée à l'équilibre du CF, CT et CC sont très voisines.

Cela indique que l'effet de la température de l'eau de lavage dépend de la nature du matériau utilisé;

- L'adsorption du BM et du CV sur les biosorbants bruts est affectée positivement par l'augmentation du pH, du temps de contact ou de la concentration initiale en colorant et négativement par l'augmentation de la dose d'adsorbant ou de la force ionique;
- Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus de biosorption du BM et du CV sur les biosorbants bruts est physique, favorable et spontané. Il est exothermique dans le cas de l'adsorption du BM sur MPF, MPT et MPC. Alors qu'il est endothermique dans les autres cas;
- L'analyse des données cinétiques montre que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante de l'adsorption du BM et du CV sur nos matériaux bruts, elle existe, mais elle se fait en même temps que la cinétique du second ordre;
- les modèles de Sips et de Redlich-Peterson sont les modèles les plus fiables pour décrire nos isothermes d'adsorption du BM et du CV sur tous les biosorbants bruts à différentes températures étudiées.

Dans le but de s'inscrire dans une démarche relative au développement de méthodes chimiques visant à améliorer la capacité d'adsorption des biomatériaux, nous avons étudié l'élimination du BM et du CV sur le maclura pomifera et le caroubier sauvage traités par NaOH, H₃PO₄ et ZnCl₂. La caractérisation physicochimique des différents échantillons révèle que :

- Les propriétés texturales du MP et du CS sont influencées positivement par le traitement avec NaOH et négativement par le traitement avec H₃PO₄ ou ZnCl₂;
- L'analyse élémentaire des biomasses étudiées montre que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide des matériaux;
- La caractérisation par FTIR montre une augmentation de la teneur des matériaux traités en groupes fonctionnels, à l'exception du traitement du MP par H₃PO₄, où une diminution de l'intensité des groupes fonctionnels est constatée.

Les essais d'adsorption des colorants BM et CV par les différents adsorbants traités chimiquement montrent que :

- Les modifications apportées aux supports par le traitement avec la soude caustique sont les plus efficaces pour augmenter la rétention des colorants cationiques;
- Les données cinétiques d'adsorption des deux colorants par les biosorbants modifiés chimiquement répondent au modèle cinétique du PSO, à l'exception de l'adsorption

du BM et du CV sur MPH et du CV sur MPN où nous remarquons que le modèle de PPO est le plus fiable pour représenter leurs cinétiques d'adsorption;

- Les modèles de Langmuir, Sips et Redlich-Peterson donnent une bonne corrélation pour l'adsorption des deux colorants sur les biosorbants traités;
- la comparaison des capacités d'adsorption montre que nos biosorbants font globalement preuve d'une bonne efficacité de rétention des colorants cationiques comparés aux plusieurs autres biosorbants cités dans la littérature.

Le *Cupressus sempervirens* traité avec H_2SO_4 (CSH) a été étudié pour la récupération du bleu de méthylène BM en solution aqueuse. Il ressort des résultats de la caractérisation physicochimique que notre matériau possède une morphologie lisse et une surface relativement hétérogène d'un caractère acide ($pH_{pzc}=3.98$). Les groupements fonctionnels actifs à la surface du matériau consistent principalement par les liaisons O-H, C-H₂, C-O et C=O. Les résultats déduits des essais d'adsorption du BM sur CSH montrent que le *Cupressus sempervirens* traité par H_2SO_4 révèle une capacité d'adsorption très élevée et même comparable à celle des charbons actifs (555.3 mg g^{-1} à 25°C). Cette capacité d'adsorption est affectée positivement par l'augmentation du pH, de la concentration initiale en BM ou du temps de contact et négativement par l'augmentation de la force ionique. L'étude thermodynamiques indique que le processus d'adsorption du BM sur CSH est physique, spontané et endothermique. Le modèle de PSO est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du BM par CSH sur toute la gamme des concentrations étudiées. Le modèle de Sips est le plus adéquat pour décrire les isothermes d'adsorption à différentes température étudiées;

Afin de mettre en évidence l'effet de la carbonisation sur l'efficacité d'un biosorbant, nous avons étudié l'adsorption du BM sur un charbon actif synthétisé à base du caroubier sauvage par une activation chimique avec $ZnCl_2$. Cette étude montre que :

- La carbonisation améliore énormément les caractéristiques texturales de la biomasse;
- Les paramètres de texture du charbon synthétisé en laboratoire sont comparables à ceux d'autres charbons commerciaux;
- L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de nombreuses cavités, plus au moins homogènes, sur la surface du CAZ. Ainsi, l'utilisation de $ZnCl_2$ en tant qu'agent activant est très efficace pour la production des charbons actifs ayant une grande surface spécifique et une porosité bien développée;

- La pyrolyse modifie sensiblement la structure chimique du précurseur, où nous notons qu'après carbonisation, le pH_{PZC} augmente de 5.2 à 6.45 et que la plupart des bandes du spectre FTIR s'affaiblissent ou se déplacent;
- Le BM est fortement adsorbé à la surface du CAZ, comparé à CF, en raison de sa grande surface spécifique et de sa porosité bien développée;
- le BM est adsorbé sur CAZ et CF par des mécanismes différents. En effet, pour CF, le mécanisme d'adsorption est basé sur ses propriétés de surface où les groupes fonctionnels assurent la fixation des molécules de colorant. Alors qu'il est basé sur les paramètres de texture dans le cas du CAZ;
- L'étude thermodynamique montre la nature physique, spontanée et endothermique du processus global d'adsorption du BM sur CAZ;
- L'analyse des données cinétiques d'adsorption du BM sur CAZ montre que le modèle de pseudo premier ordre décrit bien nos résultats expérimentaux à différentes concentrations étudiées;
- Les modèles de Sips et de Redlich-Peterson sont les modèles les plus crédibles qui décrivent mieux nos isothermes d'adsorption du BM sur CAZ avec une capacité d'adsorption maximale expérimentale de 218 mg g^{-1} à 40°C .

Ainsi, la présente étude a montré que le caroubier sauvage, le maclura pomifera et le Cupressus sempervirens étaient utilisés avec succès, en tant que biosorbants bon marché ou comme précurseurs (caroubier sauvage) pour la préparation du charbon actif, dans l'élimination des colorants cationiques dans les solutions aqueuses sur une large gamme de concentrations.

Ce travail ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et au développement de matériaux applicables au traitement des effluents industriels, répondant ainsi à la nécessité de:

- Tester d'autres polluants nocifs tels que les métaux lourds et les produits pharmaceutiques;
- Tester d'autres méthodes de modification des matériaux;
- Tester d'autres déchets lignocellulosiques différents par leur composition et leurs propriétés physicochimiques pour corréliser ces dernières à la capacité d'adsorption;
- Etudier l'influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif;
- Etudier le devenir des biosorbants chargés de polluants;
- Etudier la mise en forme pratique des matériaux.

Résumé
(Abstract)

Résumé: L'objectif principal de cette étude est d'évaluer le potentiel d'utilisation du maclura pomifera, du caroubier sauvage et du cupressus sempervirens pour le traitement des deux colorants cationiques, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de nouveaux supports naturels, abondants et peu onéreux, applicable au traitement des eaux usées. La caractérisation des propriétés physicochimiques des matériaux utilisés a été réalisée par différentes analyses à savoir le BET, MEB/EDS, FTIR et ATG. Les performances d'adsorption des divers biosorbants, à l'état brut ou après avoir subi des traitements thermiques ou chimiques, ont été estimées par l'adsorption du bleu de méthylène et du cristal violet. L'effet de certains paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que le traitement chimique ou thermique influe significativement les propriétés adsorbantes des biomasses. L'adsorption des deux colorants sur nos adsorbants est affectée positivement par l'augmentation du pH, du temps de contact ou de la concentration initiale en colorant et négativement par l'augmentation de la dose d'adsorbant ou de la force ionique. Les isothermes et les cinétiques d'adsorption ont également été étudiées et traitées avec différents modèles mathématiques. Pour la plupart des échantillons, les données cinétiques sont parfaitement décrites par un modèle de pseudo-second ordre avec une contribution importante de la diffusion intraparticulaire. Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les biosorbants utilisés sont bien décrites par le modèle de Sips. Les résultats ont bien montré que les biomatériaux choisis et le charbon actif synthétisé en particulier sont d'excellents adsorbants pour l'élimination des colorants cationiques.

Mots clés: Biosorption, maclura pomifera, caroubier sauvage, cupressus sempervirens, traitement, eaux usées, bleu de méthylène, Crystal violet.

Abstract: The main objective of this study is to evaluate the potential of using Maclura pomifera, wild carob and cupressus sempervirens for the treatment of two cationic dyes as part of a search for new natural supports, abundant and inexpensive applicable to the treatment of wastewater. Characterization of the physicochemical properties of the materials used was carried out by different analyzes namely BET, SEM/ EDS, FTIR and TAG. The adsorption performance of the various biosorbents, in the raw state or after having undergone thermal or chemical treatments, was estimated by the adsorption of methylene blue and crystal violet. The effect of some experimental parameters was studied using a batch adsorption technique. The results showed that the chemical and the thermal treatment significantly influences the adsorbent properties of biomass. The adsorption of the two dyes on our adsorbents is positively affected by the increase in pH, contact time or initial dye concentration and negatively by the increase of the adsorbent dose or the ionic strength. Isotherms and adsorption kinetics have also been studied and treated with different mathematical models. For most samples, kinetic data are well described by a pseudo-second-order model with a large intraparticle scattering contribution. The adsorption isotherms of the two dyes on the biosorbents used are well described by the Sips model. The results have shown that the biomaterials chosen and the synthesized activated carbon in particular are excellent adsorbents for the removal of cationic dyes.

Key words: Biosorption, maclura pomifera, wild carob, cupressus sempervirens, treatment, wastewater, methylene blue, Crystal violet.

ملخص: تهدف هذه الدراسة إلى تقييم إمكانية استخدام ثمار الحنظل (برتقال الأوساج)، الخروب البري أو السرو لمعالجة الأصباغ الكاتيونية وذلك في إطار البحث عن دعائم طبيعية جديدة، وفيرة وغير مكلفة لاستغلالها في معالجة المياه المستعملة. تم إجراء توصيف للخواص الفيزيائية والكيميائية لمختلف المواد المستخدمة من خلال عدة تحليلات أهمها: BET ، MEB/EDS ، FTIR و ATG. تم دراسة قدرة الامتزاز لمختلف المواد الحيوية ، سواء في الحالة الخام أو بعد خضوعها لمعالجات حرارية أو كيميائية ، عن طريق امتزاز أزرق الميثيلين و البنفسج البلوري. تمت دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية باستخدام تقنية الامتزاز المتقطع. أظهرت النتائج أن المعالجة الكيميائية والحرارية تؤثر بشكل كبير على خواص الامتزاز للكتل الحيوية. يتأثر امتزاز الصباغين على موادنا الماصة إيجابيا بزيادة درجة الحموضة أو مدة الامتزاز أو التركيز الأولي للصبغة وسلبا بزيادة تركيز الممتزات أو القوة الأيونية. تخضع المعطيات الحركية للامتزاز على معظم العينات لنموذج الدرجة الثانية. في حين يصف جيدا نموذج سيبس (Sips) نتائج متساوي حرارة الامتزاز. أظهرت النتائج المحصل عليها أن المواد الحيوية المختارة والكربون المنشط المعد في المختبر على وجه الخصوص ممتازات ممتازة لإزالة الأصباغ الكاتيونية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز الحيوي، الحنظل، الخروب البري، السرو، معالجة المياه المستعملة، أزرق الميثيلين، البنفسج البلوري.