

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SETIF-1 FERHAT ABBAS
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT LMD

Spécialité : Chimie de l'environnement

Présentée par :

MERAH Meriem

Thème

**Valorisation des Boues Issues de l'Industrie Papetière :
Application dans les Domaines de Dépollution et
Énergétique**

Soutenue Le : 28/05/2024

Devant le jury composé de :

<i>Pr.</i>	HELLAL Abdelkader	Université Sétif 1- Ferhat ABBAS	Président
<i>Dr.</i>	BOUDOUKHA Chahra	Université Sétif 1- Ferhat ABBAS	Rapporteur
<i>Dr.</i>	MAANE Samira	Université Sétif 1- Ferhat ABBAS	Co-Rapporteur
<i>Pr.</i>	BOUREMMAD Farida	Université de Jijel.	Examineur
<i>Pr.</i>	CRETESCU Igor	Université technique Gheorghie Asachi Iași, Roumanie.	Examineur
<i>Pr.</i>	HAROUN Mohamed Fahim	Université Sétif 1- Ferhat ABBAS	Invité
<i>Dr.</i>	AVALOS RAMIREZ Antonio	Université de Sherbrooke ; CNETE, Canada.	Invité

REMERCIEMENT

En tout premier lieu, je remercie Allah, le tout Puissant et Miséricordieux de m'avoir donné la force, le courage, la volonté et la patience d'achever cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et gratitude à mes directrices de thèse, madame Samira Maane et madame Chahra Boudoukha, pour leur encouragement, leurs conseils, leur soutien, leur patience et leur expertise qui m'ont permis de progresser et de mener bien ce travail.

Je remercie également Monsieur Haroun Mohamed Fahim, pour son soutien et ses encouragements.

Mes remerciements s'adresse également à monsieur Antonio Alvalos Ramirez, de m'avoir accueilli, au sein de centre national en électrochimie et en technologies environnementales à Shawinigan au Canada. Cette expérience m'a permis de développer mes capacités et de découvrir un nouvel environnement de travail. Je voudrais aussi remercier Madame Béatriz Delgadocano pour son assistance durant cette expérience.

J'exprime ma reconnaissance aux membres de jurys qui me font l'honneur d'évaluer ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Hachmi Salah responsable de laboratoire, et tous les ingénieurs de laboratoire de l'université de Farhat ABBAS, Setif et de CNETE, Canada.

DÉDICACE

« La reconnaissance est le mémoire du cœur »

-HANS Christian-

Cette thèse est dédiée à la mémoire de ma chère mère Dr. Tairi Zinouba, en reconnaissance de tout ce que tu as sacrifié pour moi, de tes encouragements infailibles et de ton soutien sans faille. Tu as été la lumière qui a guidé chacun de mes pas, même lorsque tu n'étais pas physiquement à mes côtés. Ta force, ton amour et ton dévouement ont été des piliers constants tout au long de ma vie et de ce parcours académique.

A mon cher père Merah Yahia, qui m'a encouragé et a cru en moi.

A ma sœur Sarah et mon frère Nadjib, pour leur présence durant les durs moments et leur amour fraternelle qui m'a donné la force d'avancer.

A mes meilleures amies Rayene et Amira, merci d'avoir été la dans les pires comme les meilleurs moments, merci de m'avoir rendu le sourire quand tout n'allait pas bien.

Liste des symboles et des abréviations

Liste des symboles

A : Volume de la solution HCl utilisé (ml)

B : Volume d'échantillon utilisé (ml)

C : Alcalinité totale (CaCO_3 mg/L)

C_e : Concentration de colorant à l'équilibre (mg/L)

C_i : Concentration initiale de colorant (mg/L)

C_t : Concentration de colorant à tout moment (mg/L)

K_1 : Constante de vitesse du modèle MPPO

K_2 : Constante de vitesse du modèle MPSO

k_1 : Constante de l'équilibre thermodynamique d'absorption (L/mg)

K_f : Constante qui indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant

m : Masse de l'adsorbant (g)

n : Intensité de l'adsorption et indique le type d'adsorption qui se produit dans le système

pH_i : Potentiel d'hydrogène initial

pH_f : Potentiel du pH final

q_e : Quantité de produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

q_e^* : Capacité d'adsorption théorique (mg/g)

q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g)

q_t : Quantité de produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant à tout moment (mg/g)

R : Constante du gaz idéal ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$)

T : Température en Kelvin (K) ou ($^{\circ}\text{C}$)

t_c : Temps de contact

V : Volume de la solution de colorant (L)

ΔH_0 : Enthalpie (kJ/mol)

ΔS_0 : Entropie (J /mol K)

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale

Liste des abréviations

ARN : Acide ribonucléique

BET : Théorie de Brunauer, Emmett et Teller

BM : Bleu de méthylène

BMP : Potentiel méthanogène

BP : Boue papetière

CI : Indice de couleur

CTMP : Procédé de pâte chimique-thermomécanique

CV : Cristal violet

DIB : Déchets industriels banals

DIS : Déchets industriels spéciaux

DME : Ether diméthylique

DRX : Diffraction des rayons X

EC : Electrocoagulation

ETM : Eléments traces métalliques

FX : Fluorescence X

GC : Chromatographie en phase gazeuse

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

IR : Infra-rouge

ME : Macroélément

MEB : Microscopie électronique à balayage

MPPO : Modèle pseudo premier ordre

MPSO : Modèle pseudo second ordre

OE : Oligo-élément

PB : Poudre brute

PE : Polyéthylène

PET : Polyéthylène

pH : potentiel d'hydrogène

P_{HZPC} : Point isoélectrique ou pH de charge nulle

PS : Polystyrène

PVC : Poly (chlorure de vinyle)

ST : Solides totaux

SV : Solides volatils

SNG : Gaz naturel synthétique

TMP : Mise en pâte thermomécanique

Tr : Tour

UICPA : Union internationale de chimie pure et appliquée

VE : Vibration d'élongation

VIH : Virus de l'immunodéficience humaine

Liste des figures

Figure I.1. Préfet Eugène POUBELLE "Inventeur" du tri sélectif.....	9
Figure I.2. Préfet poubelle, le tri sélectif.....	9
Figure I.3. Fosse la Grange.....	9
Figure I.4. Tri des chiffons et effilochage.....	9
Figure IV.1. Modèle et la structure de la molécule de colorant MB (Adapté avec l'autorisation de la Royal. Society of Chemistry (licence ID 1079849-1).....	60
Figure IV.2. Différentes structures de résonance du bleu de méthylène.....	60
Figure IV.3. Structure chimique de violet de gentiane : méthyle violet 10B : cristal violet.....	63
Figure IV.4. Structure chimique du cristal violet 10B dans ses deux états (Jacques Baron : matière colorante).....	63
Figure V.1. Différentes étapes de la préparation de la poudre brute.....	79
Figure V.2. Structure moléculaire du bleu de méthylène.....	83
Figure V.3. Structure moléculaire du cristal violet.....	84
Figure V.4. Tests BMP (35°C, 150 tr/min).....	86
Figure VI.1. Charge de surface de la PB en fonction du pH.....	92
Figure VI.2. Morphologie de surface de la PB.....	94
Figure VI.3. Spectres DRX de la PB.....	94
Figure VI.4. Spectres IR de la PB : Avant adsorption de BM—Après adsorption de BM—.....	95
Figure VI.5. Spectres IR de la PB : Avant adsorption de CV—Après adsorption de CV—.....	97
Figure VI.6. Variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction de la concentration initiale du BM.....	103
Figure VI.7. Variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction du temps de contact, avec la solution du BM.....	104
Figure VI.8. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le BM en fonction de pH _i	105
Figure VI.9. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le BM en fonction de la masse (250mg/g, 30min, 5.9, 200tr/min, 25°C).....	106

Figure VI.10. Variation de la Capacité d'adsorption de la PB pour le BM en fonction de la température.....	107
Figure VI.11. Représentation linéaire à l'aide de données expérimentales de (a) l'isotherme de Langmuir et (b) de l'isotherme de Freundlich.....	108
Figure VI.12. Représentation linéarisée (a) du modèle du pseudo-premier ordre (PPOM) et (b) du modèle du pseudo-deuxième ordre (PDOM) à l'aide de données expérimentales.....	110
Figure VI.13. Représentation graphique du modèle thermodynamique linéarisé.....	111
Figure VI.14. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de la concentration initiale.....	112
Figure V.16. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de temps de contact.....	113
Figure V.15. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de temps de contact.....	113
Figure VI.16. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction du pHi.....	114
Figure VI.17. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de la masse (700mg/L ; 30 min, 6,1, 200tr/min, 25°C).....	115
Figure VI.18. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de la température.....	115
Figure VI.19. Représentation linéaire à l'aide de données expérimentales de (a) l'isotherme de Langmuir et (b) de l'isotherme de Freundlich.....	116
Figure VI.20. Représentation linéarisée (a) du modèle du pseudo-premier ordre (PPOM) et (b) du modèle du pseudo-deuxième ordre (PDOM) à l'aide de données expérimentales.....	118
Figure VI.21. Représentation graphique du modèle thermodynamique linéarisé.....	119
Figure VI.22. Production de biogaz à partir de la PB, (a, b) base sèche ; (c) base humide.....	122
Figure VI.23. Production de méthane à partir de la PB, (a, b, c) base sèche ; (d) base humide.....	124

Liste des tableaux

Tableau I.1. Différentes classifications des déchets.....	10
Tableau I.2. Production de déchets par région (par an)	14
Tableau I.3. Statistique des déchets en Algérie (Agence nationale de gestion des déchets 2020).....	15
Tableau II.1. Analyses chimiques des boues primaires et des boues de désencrage issues de différentes sources.....	21
Tableau II.2. Composition chimiques des boues issues de différentes sources.....	22
Tableau II.3. Capacité d'adsorption de la boue papetière vis-à-vis plusieurs polluants.....	23
Tableau II.4. Capacité d'adsorption de plusieurs bioadsorbants vis-à-vis plusieurs polluants.....	29
Tableau III.1. Historique et caractéristiques des déchets au fil du temps.....	39
Tableau III.2. Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	40
Tableau IV.1. Avantages et inconvénients des colorants naturels.....	54
Tableau IV.2. Avantages et inconvénients des colorants synthétiques.....	56
Tableau IV.3. Classification selon la constitution chimique des colorants.....	57
Tableau IV.4. Classification des colorants synthétiques en fonction de leurs applications.....	58
Tableau IV.5. Paramètres physico-chimiques qui caractérisent le BM.....	61
Tableau IV.6. Propriétés physico-chimiques de CV.....	63
Tableau IV.7. Dangers du cristal violet sur l'environnement et la santé.....	64
Tableau V.1. Paramètres physico-chimiques du BM.....	85
Tableau V.2. Paramètres physico-chimiques du CV.....	85
Tableau V.3. Composition des solutions de macro-éléments (macronutriments).....	87
Tableau V.4. Composition de solutions d'oligo-éléments (macronutriments).....	87
Tableau V.5. Recette pour la détermination du potentiel méthanogène.....	88
Tableau VI.1. Analyse chimique par fluorescence X de la PB.....	92
Tableau VI.2. Teneur en carbone et en oxygène de la boue papetière de quelques industries dans le monde.....	93

Tableau VI.3. Éléments à l'état de traces métalliques présents dans la PB.....	93
Tableau VI.4. Groupes fonctionnels de la PB avant et après l'adsorption de BM.....	96
Tableau VI.5. Groupes fonctionnels de la PB avant et après l'adsorption de CV.....	97
Tableau VI.6. Principaux minéraux présents dans la PB.....	98
Tableau VI.7. Valeurs moyennes du pH avant et après le procédé de digestion anaérobie.....	99
Tableau VI.8. Teneurs en solides (totaux (ST) et volatils (SV)).....	99
Tableau VI.9. Concentration moyenne en azote ammoniacale avant et après le procédé de digestion anaérobie.....	100
Tableau VI.10. Valeurs moyennes de l'alcalinité par équivalent de base $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ avant et après le procédé de digestion anaérobie.....	101
Tableau VI.11. Acides organiques présents dans la PB avant et après la méthanisation.....	102
Tableau VI.12. Paramètres de l'isotherme d'adsorption.....	108
Tableau VI.13. Paramètres de l'isotherme d'adsorption.....	109
Tableau VI.14. Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre (MPPO) et du modèle du pseudo-deuxième ordre (MPOD) pour l'adsorption du bleu MB.....	109
Tableau VI.15. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BM sur la PB.....	111
Tableau VI.16. Paramètres de l'isotherme d'adsorption.....	117
Tableau VI.17. Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre (PPOM) et du modèle du pseudo-deuxième ordre (PDOM) pour l'adsorption du CV.....	117
Tableau VI.18. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de CV sur la PB.....	120
Tableau VI.19. Production du méthane par différents matériaux lignocellulosiques.....	125

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Les déchets à l'échelle mondiale	7
I.1. Introduction	8
I.2. Historique.....	8
I.3. Classification des déchets.....	9
I.4. Impacts des déchets sur la santé humaine et l'environnement.....	11
I.4.1. Sur la santé de l'homme.....	11
I.4.2. Sur l'environnement.....	11
I.5. Statistique des déchets dans le monde.....	13
I.6. Statistique des déchets en Algérie.....	14
I.7. Conclusion.....	15
Références	16
Chapitre II : Valorisation des déchets lignocellulosiques	19
II.1. Introduction.....	20
II.1. Boues issues d'industrie papetière.....	20
II.1.1. Composition et caractéristiques des boues issues de l'industrie papetière.....	20
II.2. Valorisation des boues issues de l'industrie papetière.....	22
II.2.1. Adsorption.....	22
II.2.2. Electrochimie.....	23
II.2.3. Production d'énergie (biogaz ; biocarburant, biodiesel) et de produits chimique....	24
II.3. Déchets lignocellulosiques.....	26
II.4. Voies de valorisation des résidus lignocellulosiques.....	26
II.4.1. Production de bioénergie	26

II.4.2. Production de produits chimiques.....	27
II.4.3. Compostage.....	28
II.4.4. Utilisation comme adsorbants.....	28
II.5. Conclusion.....	29
Références.....	29
Chapitre III : L'adsorption comme technique de dépollution.....	37
III.1. Introduction.....	38
III.2. Historique.....	38
III.3. Types d'adsorption.....	39
III.3.1 Adsorption physique	40
III.3.2 Adsorption chimique.....	40
III.4. Cinétique.....	41
III.4.1. Modèle pseudo premier ordre (MPPO)	41
III.4.2. Modèle pseudo second ordre (MPSO).....	42
III.5. Isothermes d'adsorption.....	42
III.6. Paramètres thermodynamiques.....	43
III.7. Différents types d'adsorbants.....	44
III.7.1. Adsorbants naturels.....	44
III.7.1.1. Adsorbants à base de croûte terrestre.....	44
III.7.2. Adsorbants non naturels.....	44
III.7.2.1. Adsorbants synthétisés en laboratoire.....	44
III.7.2.2. Adsorbants commerciaux.....	45
III.8. Bioadsorbants.....	45
III.9. Conclusion.....	46

Références	46
Chapitre IV : Les colorants comme polluants potentiels de la matrice eau	51
IV.1. Introduction.....	52
IV.2. Historique des colorants	52
IV.3. Familles des colorants	53
IV.3.1. Colorants naturels.....	53
IV.3.2. Colorants synthétiques	55
IV.4. Classification des colorants.....	56
IV.4.1. Selon la constitution chimique	56
IV.4.2. Selon leur Applications	58
IV.5. Impact des colorants sur l’humain et l’environnement.....	59
IV.6. Généralités sur le bleu de méthylène.....	59
IV.6.1. Propriétés physico-chimiques.....	60
IV.6.2. Applications du bleu de méthylène.....	61
IV.6.3. Toxicité du bleu de méthylène.....	62
IV.7. Généralités sur le cristal violet.....	62
IV.7.1. Propriétés physico-chimiques du cristal violet.....	62
IV.7.2. Domaine d’utilisation du cristal violet.....	64
IV.7.3. Toxicité du cristal violet.....	64
IV.8. Conclusion.....	65
IV.9. Références	65
Chapitre V : Etude expérimentale : Application de la BP comme biosorbant des colorants et comme biomasse pour la production de biogaz	76
V.1. Introduction	78
V.2. Matériels et méthodes	78

V.2.1. Préparation de la poudre brute (PB) à partir de la boue papetière.....	78
V.2.2. Caractérisation physicochimiques de la BP.....	79
V.2.2.1. Point isoélectrique ou pH de charge nulle (pHPZC)	79
V.2.2.2. Fluorescence par rayons X (FX).....	80
V.2.2.3. Photométrie d'absorption atomique.....	80
V.2.2.4. Surface spécifique (S_{BET}).....	80
V.2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	80
V.2.2.6. Diffraction des rayons X (DRX).....	80
V.2.2.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	81
V.2.2.8. Photométrie à flamme.....	81
V.2.2.9. Détermination du pH	81
V.2.2.10. Teneurs en solides (totaux (ST) et volatils (SV)).....	81
V.2.2.11. Détermination d'azote ammoniacale	82
V.2.2.12. Alcalinité.....	82
V.2.2.13. Acides organiques.....	82
V.2.2. Adsorption	83
V.2.2.1. Préparation des adsorbats (polluants).....	83
V.2.2.2. Essais d'adsorption.....	84
V.2.3. Digestion anaérobie.....	85
V.2.3.1. Protocole pour la détermination du potentiel méthanogène (BMP).....	85
V.3. Conclusion.....	88
Références.....	88
Chapitre VI : Etude expérimentale : Résultats et discussions.....	90
VI .1. Introduction	91
VI.2. Résultats et discussions	91

VI.2.1. Caractérisation physico-chimique	91
VI.2.2. Essais d'adsorption.....	103
VI.2.2.1. Bleu de méthylène.....	103
VI.2.2.2. Cristal violet.....	112
VI .2.3. Digestion anaérobie.....	121
VI .2.3.1. Production de biogaz.....	121
VI .2.3.2. Production du méthane (CH ₄).....	122
VI .2.3.3. Représentativité de cette étude par rapport à d'autres études sur production de biogaz en utilisant déchets lignocellulosiques.....	124
VI .3. Conclusion.....	125
Références.....	126
Conclusion générale.....	131
Annexes.....	133

Introduction générale

A l'échelle mondiale, le secteur industriel génère une quantité énorme de déchets, qui peut atteindre 3,4 milliards de tonnes/ an en 2050 [1]. L'industrie papetière produit des quantités considérables de déchets, avec une quantité de papier estimée à 402.790 Mt /An, 184,4 Mt/ An de pâte [2], et environ 400 Mt/An de boues papetière [3], cette boue est éliminée de manière classique, par mise en décharge, enfouissement ou incinération, ce sont des méthodes de traitement nuisibles pour l'environnement [4-5], elles sont aussi devenues moins réalisables ces dernières années, car les préoccupations environnementales ont entraîné une augmentation des coûts [6-7]. Cependant il est impératif de trouver de nouvelles solutions afin d'éliminer, valoriser et réintégrer de nouveaux produits à valeur ajoutée dans la chaîne de production, et contribuer à la protection de la santé humaine et l'environnement [8].

La boue issue de l'industrie papetière a été valorisée dans plusieurs domaines tels que : l'agriculture [9], la fabrication des matériaux de construction [4] et la fabrication de produits chimiques [10]. Ils existent très peu d'études ayant utilisé cette boue dans la dépollution des eaux usées pour l'élimination des polluants inorganiques comme les métaux lourds [11] et organiques comme les colorants [12], ainsi que le domaine de production d'énergie (biogaz [13]), de biocarburant [14]).

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile, il existe plus de 100 000 types de colorants commerciaux, tels que les colorants directs, réactifs, acides et basiques, avec une production mondiale qui dépasse 7 millions de tonnes/An en 2018, dont une grande quantité est directement rejetée dans les surfaces aquatiques [15]. Ils sont considérés comme des polluants redoutables à cause de leur toxicité aiguë envers l'homme et l'environnement [16-17]. Le bleu de méthylène et le cristal violet sont parmi les colorants les plus utilisés industriellement (textile [18], pharmaceutique [19]), le danger et la toxicité des colorants cationiques est plus intense que celui des colorants anioniques [20-25].

Un certain nombre de matériaux lignocellulosiques ont été utilisés comme bioadsorbant pour divers colorants tel que l'écorce d'orange et coque d'arachide pour l'élimination des colorants azoïques [26], écorce de riz pour la peinture [27] et boue d'épuration pour le bleu de méthylène [28]. Ces bioadsorbants doivent leur capacité d'adsorption aux groupements fonctionnels présents dans leur structure [29].

Dans ce contexte, une attention particulière a été accordée aux boues papetières comme bioadsorbant des colorants présents dans les eaux usées, ces déchets sont émis en grande quantité et d'une manière incontrôlée dans l'environnement [30-31], ce qui représente un défi

particulier en raison de la teneur élevée en dioxines, furannes et en métaux lourds due aux différentes étapes du traitement sur le papier telle que : l'utilisation du chlore pour le blanchissement et de bichromates pour le traitement du bois [32]. Afin de dépolluer les eaux usées contaminées par ces colorants, la biosorption est la meilleure technique environnementale basée sur l'utilisation de matériaux biosourcés dérivés de biomasse (micro-organismes, plantes et animaux) à haute capacité d'adsorption [33-36].

La digestion anaérobie est un processus de valorisation qui réduit la masse des boues papetières [37], La production de biogaz à partir de la biomasse offre des avantages environnementaux considérables, il s'agit d'une énergie renouvelable [38]. L'efficacité économique du processus dépend sur les coûts d'investissement et d'exploitation de l'usine pour le biogaz et de la production optimale de méthane [38-39]. Une grande variété de résidus organiques peuvent être valorisés par digestion anaérobie, par exemple : déchet alimentaire [40], boue d'épuration [41], fumier de laiterie [42]etc.

La société FADERCO ; le leader de la production des produits hygiéniques en Algérie, génère des quantités énormes de cette boue papetière et c'est dans ce contexte que cette étude est menée, ayant un double objectif (1) valoriser un déchet qui est les boues issues de l'industrie papetière dont la production ne cesse d'augmenter, (2) éliminer des polluants potentiels qui sont le bleu de méthylène et le cristal violet très présents dans les effluents des industries textiles.

Cette thèse est présentée selon 5 chapitres :

- Le premier chapitre présente une recherche bibliographique sur les déchets à l'échelle globale.
- Le deuxième chapitre explique et décrit la valorisation des déchets lignocellulosiques y compris la digestion anaérobie.
- Le troisième chapitre explique d'une manière détaillée la technique d'adsorption qui est une technologie de dépollution moderne.
- Le quatrième chapitre est consacré aux colorants comme polluants potentiels de la matrice eau, leur origine, classification, inconvénients...etc.
- Le cinquième chapitre décrit en détail les résultats de l'étude expérimentale menée au cours de cette thèse, l'adsorption du cristal violet et du bleu de méthylène par la boue papetière, et la production de biogaz à partir de la boue papetière par digestion anaérobie.
- La thèse est achevée par une conclusion générale sur les différents résultats obtenus.

Références

- [1] : Boukelia MTE, Mecibah MS. Solid waste as renewable source of energy : current and future possibility in Algeria. *Inter J Ener Envi Eng* (2012); 3:17.
- [2]: Magnaghi G. Recovered paper market. *Bir global facts & figures* (2015).
- [3]: Faubert P, Barnabé S, Bouchard S, Côté R, Villeneuve C. Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions. *Resour Conserv Recycl* (2016); 108: 107-133.
- [4]: Khoury B, Lecomte T, Fortin G, Masse M, Therien P, Bouchard V, Chapleau M A, Paquin K, Hofmann SG. Mindfulness-based therapy: A comprehensive meta-analysis. *Clinic Psych Rev* (2013); 33: 763-771.
- [5]: Kuokkanen T, Nurmesniemi H, Pöykiö R, Kujala K, Kaakinen J, Kuokkanen M. Chemical and leaching properties of paper mill sludge. *Chem Spec Bioavailab* (2008) ; 20: 111-122.
- [6] : Calace N, Nardi E, Petronio BM, Pietroletti M. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Envi Pollut* (2002) ; 118 : 315–319.
- [7] : Bellaloui A, Chtaini A, Ballivy G, Narasiah S. Laboratory investigation of the control of acid mine drainage using alkaline paper mill waste. *Water Air SoilPollut* (1999) ; 111 : 57–73.
- [8] : Mazouak A, Sharrock P, Farida Guendouz, Morarech M, Azmani A. Cendres volantes issues de l'incinération des déchets solides d'une papeterie : Caractérisation, lixiviation et valorisation. *Déch Sci Techniq* (2001); 22: 12-16.
- [9]: Camberato JJ, Gagnon B, Angers DA, Chantigny MH, Pan WL. Pulp and paper mill by-products as soil amendments and plant nutrient sources. *Can J Soil Sci* (2006); 111: 57-73.
- [10] : Zhang L, Weipu Li W, Lu J, Li R, Wu Y. Production of platform chemical and bio-fuel from paper mill sludge via hydrothermal liquefaction. *J Analyt App Pyrol* (2021); 155: 105032.
- [11] : Xu Z, Lin Y, Lin Y, Yang D, Zheng H. Adsorption behaviors of paper mill sludge biochar to remove Cu, Zn and As in wastewater. *Envi Technol Innovation* (2021); 23 : 101616.
- [12]: Gorzin F, Bahri Rasht Abadi M. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. *Ads Sci Technol* (2018); 36:1-2; 149-169.

- [13]: Zhang L, ChXu, Champagne P. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment. *Biores Technol* (2010); 101: 2713-2721.
- [14] : Alkasrawi M, Al-Othman A, Tawalbeh M, Doncan S, Gurram R, Singasaas E, Almomani F, Al-Asheh S. A novel technique of paper mill sludge conversion to bioethanol toward sustainable energy production: Effect of fiber recovery on the saccharification hydrolysis and fermentation. *Energy* (2021); 223: 120018.
- [15] : Bentahar S et al. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *J Envi Chem Eng* (2017); 5: 5921-5932.
- [16]: Dai M. The effect of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution. The adsorption of cationic dyes (Methyl Green and Methyl Violet), *J Colloid Interface Sci* (1994); 164: 223–228.
- [17] : Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigman P. Remediation on dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alteration, *Bioresur Technol* (2001); 77 : 247–255.
- [18]: Abbas M. Removal of methylene blue pollutant from the textile industry by adsorption onto Zeolithe: Kinetic and thermodynamic study. *J Enginee Fiber Fabric* (2022); 17 : 15-32.
- [19] : Jyothi MS, Jagadeesha AV, Kanakalakshmi TV, Mahesh Padaki M, Geetha BR Soontarapa K. Magnetic Nanoparticles Impregnated, Cross-Linked, Porous Chitosan Microspheres for Efcient Adsorption of Methylene Blue from Pharmaceutical Waste Water. *J Poly Envi* (2019); 27: 2408-2418.
- [20]: Karaca S, Gürses, A, Açıkyıldız M, Ejder M. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous mater* (2008); 115: 376-382.
- [21]: He H, Luo Z, Tang ZY, Yu C. Controllable construction of ZnWO₄ nanostructure with enhanced performance for photosensitized Cr (VI) reduction. *App Surf Sci* (2019); 490: 460-468.
- [22]: Boeningo M. Carcinogenicity and metabolism of azodyes especially derived from benvidine. *Nation Tech Repo Libr* (1994); 80: 119.
- [23]: Ito T, Adachi Y, Yamanashi Y, Shimada Y. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Res* (2016); 100: 458–465.
- [24]: Bharathi KS, Ramesh ST. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Appl Water Sci* (2013); 3: 773-790.

- [25]: Beita-Sandí W, Karanfil T. Removal of both N-nitrosodimethylamine and trihalomethanes precursors in a single treatment using ion exchange resins. *Water Research* (2017); 124: 20-28.
- [26]: Do Nascimento G E, et al. Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: A comparative study. *Envi Technol* (2014); 35: 11.
- [27]: McKay G, Ramprasad G, Mowli PP. Equilibrium studies for the adsorption of dye stuffs from aqueous solution by low cost materials. *Water Air Soil Pollut* (1986); 29: 273-283.
- [28] : Otero M, Rozada F, Calvo LF, Garcia AI, Moran A. Kinetic and equilibrium modeling of methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochem Eng J* (2013); 15: 59-68.
- [29]: Saurabhmisra S, Maiti A. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthroquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: A review *Envi Sci Pollut Res* (2018); 25; 8286–8314.
- [30]: Khalilia NR, Vyas JD, Weangkaew W, Westfall SJ, Parulekar SJ, Sherwood R. Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. *Separ Purif Technol* (2002); 26, 295–304.
- [31]: Jaria G, Calisto V, Gil MV, Otero M, Esteves VI. Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge. *J Colloid Interf Sci* (2015); 448: 32–40.
- [32]: Gode PF. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins. *J Hazard Mater* (2005); 119: 175–182.
- [33]: Torres E. Biosorption: A review of the latest advances. *Processes* (2020); 8:1584.
- [34]: Saurabhmisra S, Maiti A. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthroquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: A review. *Envi Sci Pollut Res* (2018); 25, 8286–8314.
- [35]: Walker GM, Weatherley LR. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye. *Environ. Pollut* (2000); 108, 219–223.
- [36] : Ahmad HA, et al. The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review. *Sci Total Envi* (2022); 809, 151926.
- [37]: Salsali HR, Parker WJ, Sattar SA. Impact of concentration, temperature, and pH on inactivation of *Salmonella* spp. by volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Can J Microbio* (2006); 52: 279-286.
- [38]: Chynoweth DP. Renewable Biomethane from Land and Ocean Energy Crops and Organic Wastes. *Envi Sci* (2005); 40: 525–530.

[39]: Walla Ch, Schneeberger, W Farm biogas plants in Austria—An Economic Analysis. Jahrbuch der OsterreichischenGesellschaftfu'rAgrarokonomie (2005); 13: 107–120.

[40]: Xu F, Li Y, Ge X, Yang L, Li Y. Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. Biores Technol (2018); 247: 1047-1058.

[41] : Di Capua F, Spasiano D, Giordano A, Adani F, Fratino U, Pirozzi F, i Esposito G. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge: challenges and opportunities. Appl Ener (2020); 278:115608.

[42]: Wilkie AC. Anaerobic digestion of dairy manure: Design and process considerations. Nature Resou Agri Engin Servi (2005); 176: 301-312.

Chapitre I : Les déchets à l'échelle mondiale

I.1. Introduction

Partout où il y a de la vie, il y a des déchets. Depuis des décennies, le taux de déchets générés est en voie d'augmentation à cause du développement industriel, la croissance démographique et le mode de consommation. Les déchets représentent 16 % de la population mondiale, la quantité de déchets est estimée par personne en moyenne de 0,74 kg/J, mais varie considérablement de 0,11 à 4,54 kg. Les pays à hauts revenus (78 pays dont le salaire est supérieur à 12 000 \$/Année) produisent environ 34 %, soit 683 millions de tonnes de la totalité des déchets à l'échelle globale [1-2].

Généralement, le terme déchet est approprié à un résidu débarrassé par son propriétaire, car il devient inutilisable, sale ou encombrant [2]. Les déchets dans leurs différentes origines contaminent l'environnement (la faune et la flore) et menacent la santé humaine.

Dans ce chapitre nous donnerons des informations précises sur l'historique, la classification, les statistiques, et les impacts sur la santé humaine et l'environnement.

I.2. Historique

Depuis l'existence de l'humanité, les déchets commençaient à exister d'une manière inerte à toxique, les résidus ont connu un développement parallèle au développement industriel et pendant de différentes périodes temporelles [3-4].

Les gens ont commencé à se rassembler dans les zones urbaines, ce qui a créé une croissance démographique, donc la quantité de déchets a également augmenté, l'homme a vite pris conscience de l'obligation d'éliminer ou valoriser le déchet, qui est probablement dû à son instinct à la propreté personnelle et de son entourage, cela était nécessaire depuis que les déchets sont devenus dangereux et prenaient un temps énorme pour être décomposés. C'est dans ce contexte qu'intervient le Préfet Eugène Poubelle (FigureI.1, FigureI.2) souvent considéré comme l'inventeur du tri sélectif (FigureI.3, FigureI.4). Il a mis en place des mesures pour trier les déchets, dont le tri des chiffons et leur effilochage, contribuant ainsi à une meilleure gestion des déchets urbains.

L'humanité doit réduire la consommation, protéger les ressources naturelles et adopter de bonnes pratiques afin de prévenir les émissions de gaz à effet de serre et de limiter le réchauffement climatique [3].



Figure I.1. Préfet Eugène POUBELLE "Inventeur" du tri sélectif.

(Source : Musée Carnavalet / Roger-Viollet – Musée historique de l'environnement urbain)



Figure I.2. Préfet poubelle, le tri sélectif.



Figure I.3. Fosse la Grange.

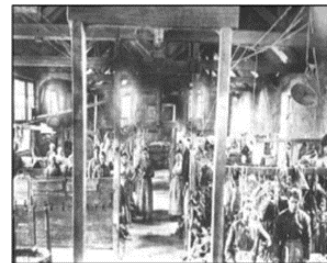


Figure I.4. Tri des chiffons et effilochage.

I.3. Classification des déchets

La classification des déchets est une étape principale qui a un impact sur plusieurs aspects (technique, financier, légal), cette méthode permet de mieux contrôler le traitement des déchets et fait gagner du temps évitant ainsi les difficultés liées au transport, au stockage, au traitement et à l'élimination. Le principe pollueur payeur, permet un financement par la commune et l'entreprise à fin d'assurer le tri et le traitement, ce qui va assurer le respect des

lois et identifier les obligations liées aux problèmes de sécurité des populations ou de préservation de l'environnement.

La classification des déchets peut être faite de différentes façons on se basant sur certaines caractéristiques physiques, type de matériaux concerné et les différents secteurs d'activité ou de production.

Les déchets sont fréquemment composés de mélanges variés dont la composition diffère en fonction de l'époque et du lieu, le tableau I.1 décrit les différentes classifications des déchets.

Tableau I.1. Différentes classifications des déchets.

Classification des déchets	Description	Référence
Selon leur état physique	<ul style="list-style-type: none"> - Déchets gazeux (les gaz à effet de serre (GES), dioxyde de carbone,... etc.). - Déchets solides (ménagers, métaux, déchets inertes, plastique, bois et pailles). - Déchets liquides ou pâteux (huiles, goudrons...etc.). - Boues (boues industrielles, boues de station d'épuration urbaine ou industrielle...etc.). 	[5]
Selon leur forme chimique	<ul style="list-style-type: none"> -Déchets basiques (Liqueurs ammoniacales, soutes de potasse résiduaire et chaux résiduaire (boues de carbone). -Déchets acides (Acides liquides (HCl, HNO₃...etc.), et acides à état gazeux. -Sels résiduaire (Chlorure de sodium, sulfate de cuivre, Nitrate de potassium...etc.) -Métaux (Ferraille, déchets de métaux précieux, carcasses de véhicules ... etc.) -Déchets organiques (huiles usagées, solvants usés, boues d'hydrocarbures...etc.) -Déchets polymériques (Caoutchouc et plastique (PVC, PS, PE, polyuréthane,... etc.) -Déchets minéraux (Déchets siliceux, déchets de silicates (schiste, déchets de verre, cendre de centrale thermique...etc.), déchets de calcaire (déchets de marbre, carbonate de calcium, résiduaire de sucreries). 	[6]
Selon leur origine	<ul style="list-style-type: none"> -Déchets ménagers et assimilés (activité domestique des ménages, commerces, artisanat, bureaux et industries (verre, papiers, emballage, métaux ...etc.). -Déchets industriels (activités industrielles), classé selon les compositions : <ul style="list-style-type: none"> - Déchets industriels banals (DIB) (non dangereux, assimilables aux ordures ménagers (les emballages, le papier carton, les matériaux à base de bois, les plastiques...etc.). - Déchets industriels spéciaux (DIS) (dangereux à grande quantité, nécessitent des traitements spéciaux (huiles usagées, matière de vidange, déchets de soins...etc.) 	[7-8]
Selon leur toxicité	<ul style="list-style-type: none"> Déchets dangereux (destinés à l'élimination d'une manière réglementaire afin d'éviter le danger sur l'homme et l'environnement, ils peuvent avoir un caractère toxique, explosif, corrosif, combustible...etc.) -Déchets inertes (ne causent aucun danger et aucune réaction physique ou chimique.) -Déchets non dangereux (non dangereux, déchets industriel banales, déchets des ménages, de nettoyage municipal, d'entretien des espaces verts et les déchets de l'assainissement individuel ou collectif.) 	[2, 9]

I.4. Impacts des déchets sur la santé humaine et l'environnement

Les déchets jouent à la fois un rôle prometteur en cas de valorisation et aussi un risque validé, lorsqu'ils sont éliminés sans précautions (dégradation des paysages, pollution de l'environnement et exposition de l'homme à des nuisances et des dangers dont certains peuvent être très graves). [10]

I.4.1. Sur la santé de l'homme

Les problèmes de santé liés aux déchets sont complexes et font l'objet de nombreuses discussions [11]. En raison de la diversité des contaminants présents, des techniques de gestion et des voies d'exposition, les informations concernant ce sujet sont limitées et doivent être développées.

L'eau joue le rôle d'une ressource naturelle essentielle à la vie. Mais dans un environnement malsain, l'eau devient directement ou indirectement une cause de maladie ou de décès. La mauvaise gestion des déchets entraîne la pollution des eaux souterraines, ce qui peut affecter la santé des gens qui utilisent les puits pour boire.

La stagnation et l'infiltration des eaux usées, le manque d'entretien et les défaillances des installations sanitaires entraînent une augmentation de la pollution et la possibilité d'attraper plusieurs maladies (paludisme, choléra, amibiase...etc.). Tous les polluants issus de l'incinération des déchets peuvent être transmis à la fois par inhalation directe ou indirectes [12].

Certains déchets présentent un risque pour la santé, soit en émettant des gaz toxiques de manière indirecte, soit en générant, après leur élimination, des substances possédant les propriétés des déchets dangereux [13]. Les poussières en suspension dans l'air affectent le système respiratoire et cardiovasculaire. Les composés organiques volatils vont de la gêne olfactive aux effets cancérigènes ; l'acide chlorhydrique est un irritant potentiel pour la peau, les yeux et les voies respiratoires, provoquant des maladies respiratoires et cardiovasculaires et même des cancers [14].

Les déchets biodégradables sont les principaux responsables des maladies transmissibles par les animaux (zoonose), et d'autres maladies contagieuses [15-16].

I.4.2. Sur l'environnement

La gestion des déchets fait l'objet de peu d'attention dans de nombreux pays. La pollution, en revanche, transforme l'environnement en un espace épidémiologique [17].

Il existe une relation entre l'état de la gestion des déchets et l'environnement. La décomposition des déchets solides dans les décharges, qui libère des matières organiques sous l'action de l'air, l'eau et la température, peut présenter des risques immédiats ou à long terme pour la santé humaine et l'environnement [18].

Les déchets liquides peuvent polluer l'air, l'eau et le sol. Certains contaminants, tels que les hydrocarbures et les métaux lourds, ont tendance à s'accumuler dans la végétation, la faune et la chaîne alimentaire [19-20].

Selon les trois matrices environnementales :

- La pollution de l'air : Les émissions de méthane, produites en grandes quantités lors de la décomposition de la matière organique sont explosives à certaines concentrations, contribuant fortement à l'effet de serre [21]. Dans les décharges, il se forme un biogaz qui contient entre 40 et 60 % de méthane (le reste étant constitué de dioxyde de carbone, d'azote, de sulfure d'hydrogène, de différents acides ou plus moins volatils et de soufre) [12]. Avec des taux de réduction de volume de 75 à 90 %, la combustion d'ordures à l'air libre peut sembler être une méthode de gestion des déchets souhaitable. Cependant, elle entraîne également la formation de polluants extrêmement nocifs, notamment de l'acide chlorhydrique et les métaux lourds, plus de 7 kg d'acide chlorhydrique peut être libéré lors de la combustion d'une tonne d'ordure ménagère [22-23].

- Pollution des sols : La stagnation et l'infiltration des eaux usées sont deux éléments qui affectent la détérioration des éléments environnementaux (dégradation de l'écosystème) [24]. Les sacs en plastique polluent l'environnement et représentent un risque persistant pour la faune et les ressources naturelles en particulier. Le plastique est une substance non biodégradable. Lorsque les sacs en plastique ne sont pas manipulés correctement, ils endommagent les plantes, contaminent le sol, obstruent les canalisations et les égouts ce qui rejette des eaux usées et des eaux pluviales dans l'atmosphère [25].

- Pollution de l'eau : les ordures ménagères contaminent les eaux souterraines par pénétration dans le sol [26]. Les déchets organiques, les lipides des eaux de cuisson, les minéraux des bains et des lessives, les hydro carbonates, l'azote, le phosphore et le potassium des chasses d'eau des toilettes et les éléments en suspension qui contaminent l'eau sont tous abondants dans les déchets solides et les boues d'épuration. Le non-respect des normes dans les installations d'assainissement individuel est une source de pollution des ressources en eau souterraines et superficielles, avec le risque de pollution du réseau d'adduction d'eau [27].

Les rivières peuvent également s'envaser en raison d'une turbidité excessive due aux particules en suspension et d'une consommation accrue d'oxygène dissous due à l'ajout de grandes quantités de débris organiques [28].

I.5. Statistique des déchets dans le monde

En 2018, la banque mondiale a estimé une production de 2.01 milliard de tonne/année des déchets à l'échelle globale, environ 70 tonnes de déchets sont produits chaque seconde, dont une grande partie représente les déchets dangereux tel que les solvants. On estime qu'entre 2018 et 2050, la quantité de déchets devrait croître de 70% à l'échelle mondiale, atteignant ainsi 3,4 milliards de tonnes par an [29]. Ce qui lance une alerte d'un danger important sur la situation, et ce qui est expliqué par l'urbanisation rapide des pays en développement [29]. Ceci ne néglige pas le fait que les pays qui représente seulement 16% de la population mondiale génèrent 34% de déchets globale. L'Asie du Sud et de l'Est maintient 23% de ce pourcentage [29]. Les déchets plastiques représentent un cas critique avec une quantité de 242 millions de tonnes en 2016, ces derniers jouent le rôle d'un contaminant féroce vis-à-vis les matrices d'eau et sol.

En 2006, le volume de déchets produits se situait entre 3,4 et 4 milliards de tonnes, cette estimation englobe divers types de déchets, tels que les déchets municipaux (1,7 à 1,9 milliard de tonnes), les déchets industriels non dangereux (1,2 à 1,67 milliard de tonnes), et les déchets industriels dangereux (490 millions de tonnes). Sur ce total, environ 2,74 milliards de tonnes de déchets ont été collectées et ramassées, dont 1,24 milliard de tonnes provenant des déchets municipaux.

La chine a décroché la première place comme producteur de déchets municipaux avec 300 millions de tonnes en 2005. Dans les pays suivants, la production de déchets est estimée à 500 kilos et plus de déchets municipaux par personne et par an : Hong Kong, la Turquie, l'Australie et les USA (Tableau I.2) [29].

Tableau I.2. Production de déchets par région (par an) [29].

Région	Statistiques (millions de tonnes / année)
Asie de l'est et pacifique	468
Asie du sud	392
Europe et Asie centrale	334
Amérique du nord	289
Amérique latine et Caraïbes	231
Afrique Sub-Saharienne	174
Moyen-Orient et Afrique du nord	129

I.6. Statistique des déchets en Algérie

La situation écologique en Algérie est aggravée par la détérioration du cadre de vie, l'augmentation de diverses pollutions, la prolifération des déchets urbains et industriels, une gestion inadéquate des déchets...etc. En l'absence d'une stratégie cohérente et efficace, la gestion des déchets ménagers n'est pas maîtrisée et ne respecte pas les normes universellement admises, malgré l'adoption de nombreux textes juridiques dès 1984. Sur le terrain, cela a conduit à la création de milliers de décharges sauvages et de dépotoirs. Les collectivités locales n'arrivent pas à assumer la propreté des villes pour diverses raisons. Les quantités de déchets estimées par le ministre de l'environnement algérien sont plus de 13 millions de tonnes pendant la période 2013-2022, avec une population algérienne qui varie de 38,14 millions à 44,60 millions. Les Algériens ont donc généré la même quantité de déchets, donc plus le pays prospère et la croissance démographique augmente, plus la quantité de déchets est importante (Tableau I.3) [30].

Tableau I.3. Statistique des déchets en Algérie (Agence nationale de gestion des déchets 2020).

(a)

Population 2020 : 43.85 millions	
Type de déchet	Statistique (%)
Organique	53.61
Plastique	15.31
Papier et carton	6.76
Métalliques	15.32
Bois	1.00
Verre	8.00

(b)

Population 2020 : 43.85 millions	
Type de paramètre	Statistique
La quantité des déchets ménagers recyclés	1.3 millions tonnes
La quantité de déchets enfouis qui n'ont pas été recyclés	6 millions tonnes
La quantité des déchets produite	13.5 millions tonnes
La valeur économique de l'activité de valorisation des déchets	78.4 milliards de dinars
La valeur économique de l'activité de valorisation des déchets métalliques	12.6 milliards de dinars
La valeur économique de l'activité de valorisation des déchets plastiques	43.2 milliards de dinars
La valeur économique de l'activité de valorisation des déchets verre	0.3 milliards de dinars
La valeur économique de l'activité de valorisation des déchets autres	22.3 milliards de dinars
Pourcentage de valorisation des déchets	9.33%
Pourcentage de déchets gaspillés non gérés	90.67%

I.6. Conclusion

Le monde a enfin pris conscience de l'importance du traitement des déchets et des effets que la pollution peut avoir sur la santé humaine et l'environnement. Les statistiques présentées

dans ce chapitre ont offert une perspective quantitative précieuse, éclairent le véritable danger et l'état critique de la présence d'un déchet non contrôlé au sein de l'environnement, ce qui nécessite des solutions afin de résoudre ce problème.

Dans le prochain chapitre, l'attention sera orientée vers la valorisation, une étape importante qui offre la possibilité de donner de la valeur à un résidu et de le transformer en matière première.

On a choisis un déchet qui était négligée (la boue issue de l'industrie papetière) et on va essayer de mettre en œuvre de nouvelles méthodes de valorisations modernes afin de donner de la valeur et créer une matière première et source d'énergie à partir de ces déchets lignocellulosiques.

Références

- [1]: United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2019). World Population Prospects 2019: Highlights (ST/ESA/SER.A/423). Available online: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf (accessed on 7 October 2020).
- [2]: Kaza S, Yao L, Bhada-Tata P, Van Woerden F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050; Urban Development; the World Bank: Washington, DC, USA (2018).
- [3]: Jarrige F, Le Roux T. L'invention du gaspillage : métabolisme, déchets et histoire. *Écolog politique* (2020) ; 1 : 31-45.
- [4]: Cooper T. Recycling modernity : waste and environmental history. *History Compass* (2010) ; 8 : 1114-1125.
- [5]: Le guide des techniques communales pour la gestion des déchets ménagers et assimilés du ministère d'aménagement du territoire et environnement (2003).
- [6]: (S.P.E). Société pour la Protection de l'Environnement. Les déchets dangereux, histoire, gestion et prévention édition GEORG, dossier de l'environnement, Paris (1997) ; p125.
- [7]: ADEME. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) ; 2003. Guide des déchets en Auvergne, Ed. Délégation régionale, Clermont-Ferrand (2003) ; p95.
- [8]: Maystre Ly. Déchets urbains, naturel et caractérisation, Lausanne (1994) ; p 1-2.

- [9] : Damien E. Guide du traitement des déchets. 3^{ème}Ed. DUNOD, Paris (2004) ; p 430.
- [10] : Murat M. Valorisation des déchets et de sous-produits industriels. Ed, Masson. Paris, (1981); P326.
- [11]: Department for Environment, Food and Rural Affairs, “Review of Environmental and Health Effects of Waste Management: Municipal Solid Waste and Similar Wastes,” Queen’s Printer and Controller of HMSO, (2004).
- [12]: Alabater. Waste Minimization Strategies for Developing Countries, SIEP/UNCHS, Ittingen Workshop, UMP/ SDC, Collaborative Program on Municipal Solid Waste in Low Incomes Countries, (1995).
- [13] : Ramade F. Ecotoxicologie. Collection d'écologie. Paris: Masson, (2005); P205.
- [14]: Boyland E. The Correlation of Experimental Carcinogenesis and Cancer in Man. Prog Exp Tumor Reser (1969); 11: 222-234.
- [15]: Blanes-Vidal V. Air pollution from biodegradable wastes and non-specific health symptoms among residents: Direct or annoyance-mediated associations. Chemosphere (2015); 120: 371-377.
- [16]: Bharadwaj A, Yadav D, Varshney S. Non-biodegradable waste – its impact and safe disposal. Inter J Adv Technol Eng Sci (2015); 3: 2348- 7550.
- [17]: ENDA-Tiers Monde, “Waste and Human: Experiences of Recycling in the Third World. In French. ENDA-Tiers Monde. Dakar, (1990); p300.
- [18]: Rigol A, Vidal M, Rauret G. An overview of the effect of organic matter on soil–radiocaesium interaction: implications in root uptake. J Env Radio (2002); 58: 191- 216.
- [19]: Bandara NJGJ, Hettiarachchi PJ. Environmental Impacts Associated with Current Waste Disposal Practices in a Municipality in Sri Lanka—A Case Study, Workshop on Sustainable Landfill Management. Chennai, (2003); 19 : 26.
- [20]: Abul S. Environmental and Health Impact of Solid Waste Disposal at Mangwaneni Dumpsite in Manzini: Swaziland. J Sustain Dev in Africa (2010); 12 :64-78.
- [21]: Howarth RW. A bridge to nowhere: methane emissions and the greenhouse gas footprint of natural gas. Ener Sci Eng (2014); 2: 47-60.

[22]: Werther J. Gaseous emissions from waste combustion. *J Hazard Mater* (2007); 144 (3): 604-613.

[23]: Randall Seeker WM. Waste combustion. *Symp (Inter) Combust* (1991) ; 23 : 867-885.

[24] : Teresa Montagna M et al. Microbiological and Chemical Assessment of Wastewater Discharged by Infiltration Trenches in Fractured and Karstified Limestone (SCA.Re.S. Project 2019–2020). *Pathogens* (2020); 9 : 1010.

[25]: Chae Y, An YJ. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Env Pollu* (2018); 240: 387-398.

[26]: Abiriga D, Vestgarden LS, Klempe H. Groundwater contamination from a municipal landfill: Effect of age, landfill closure, and season on groundwater chemistry. *Sci Total Env* (2020); 737: 140307.

[27]: ONEA. The Works of the Water Supply at Kaya Are completed. In French, (2009).

[28]: Keller E A, Tally T. Effects of Large Organic Debris on Channel Form and Fluvial Processes in the Coastal Redwood Environment. *Adjustments of the Fluvial System*, Ed 1st (1982); 29.

[29] : Panorama mondial des déchets de l'Institut des matières premières. Cyclope, juin 2007, siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/3363871334852610766/What_a_Waste2012_Final.pdf, Eurostat, Banque mondiale.

[30] : La Nouvelle République (Alger) du samedi 23 juillet 2022, site : <https://www.jne-asso.org/2022/07/28/gestion-des-dechets-menagers-en-algerie-dou-vient-lincivisme/>).

Chapitre II : Valorisation des déchets lignocellulosiques

II.1. Introduction

Les déchets lignocellulosiques, parmi lesquels les boues papetières, occupent une grande place de la quantité globale des déchets organiques, ces derniers riches en cellulose, représentent à la fois un défi environnemental et une opportunité majeure. Leur décharges non contrôlées peut régénérés des effets néfastes sur l'environnement ce qui nécessite leur tri, traitement et valorisation, ce qui constitue un domaine de recherche et d'innovation en plein essor et qui offre la possibilité de rendre ce résidu comme matière première utilisée dans divers domaines. Ainsi, le présent chapitre se prolonge au cœur de la valorisation des déchets lignocellulosiques et interprète les différents domaines possibles de la mise en valeur de ce déchet.

II.1. Boues issues d'industrie papetière

Un taux élevé de déchets est régénéré par les industries papetières (fibres de bois, résidus calciques et boues papetières...etc.) [1]. L'origine de ces résidus est les différentes unités des différents traitements appliqués sur le papier (traitement primaire, traitement secondaire, désencrage et ajout de la chaux...etc.) [1]. Les boues papetières sont obtenue lors la décomposition du bois, une partie du papier et du carton recyclés, en cellulose par l'action d'un processus au sein de l'industrie, cette cellulose est ensuite dissoute chimiquement pour former une pâte, en se mélangeant avec les effluents elle devient une boue [2].

II.1.1. Composition et caractéristiques des boues issues de l'industrie papetière

Les boues issues de l'industrie papetière sont généralement composées d'une variété de matériaux, notamment des fibres de papier résiduelles, des charges minérales, de divers produits chimiques utilisés dans le processus de fabrication du papier, des particules organiques et inorganiques, ainsi que des contaminants divers. Leur composition spécifique dépend du type de processus de fabrication du papier, des matières premières utilisées et des pratiques de gestion des déchets de chaque industrie [3].

Une grande partie de la littérature s'est principalement penchée sur la caractérisation des boues en mettant l'accent sur leurs niveaux en éléments nutritifs et le potentiel toxique des effluents traités, ainsi que sur l'accumulation des substances nocives dans ces boues.. Généralement, ces boues se distinguent par un pH proche de la neutralité (compris entre 5 et 8), une teneur en solides totaux variant entre 28 et 41 %, et une teneur en solides volatiles se situant entre 347 et 530 g/kg. Les éléments fréquemment présents comprennent l'azote (N), le

phosphore (P), le potassium (K), le calcium (Ca) et le magnésium (Mg). Toutefois, les concentrations et le rapport C/N varient selon le type procédé de fabrication du papier, les matières premières utilisées et le niveau de décomposition microbienne lors du traitement secondaire (tableau II.1) [4].

La composition principale des boues papetières se résume en matière cellulosique [5], ou de fibres de bois [6]. Les boues secondaires sont souvent riches en azote (entre 3,0 et 4,0 %) et en phosphore (entre 0,1 et 0,3 %), en raison des processus biologiques qui se déroulent dans les installations de traitement des eaux de l'industrie [7].

La cellulose, hémicelluloses et la lignine sont les principales propriétés chimiques des boues papetières, une légère différence en teneur est considérée entre les fibres de bois (résineux) et les boues papetières.

Les boues papetières issues des procédés CTMP et Kraft présentent un contenu en extractibles inférieur à celui du bois résineux. En revanche, les boues issues du procédé TMP affichent une concentration élevée en extractibles

Tableau II.1. Analyses chimiques des boues primaires et des boues de désencrage issues de différentes sources.

Paramètre chimique	[8]	[9]	[10]
Conductivité (ms cm ⁻¹)	0.39-0.87	/	0.09-0.20
pH	7.7-8.2	7.7	7.8-9.1
Teneur en matières sèches (%)	39.7-49	31.5	/
Carbone organique(%)	29.7-33.4	31.8	42.3-44.2
N Totale(%)	0.27-0.73	0.37	0.15
C / N	42-124	86	284-292
P Totale (%)	0.072-0.093	0.08	0.0096-0.0097
K Totale (%)	0-0.09	0.2	0.0029-0.0034
Ca Totale (%)	2.86-5.85	/	0.46-0.56
Mg Totale (%)	0-0.06	0.235	0.026-0.031

Tableau II.2. Composition chimiques des boues issues de différentes sources [11].

Composition chimique (%)	Fibre de bois (résidu)	Boues TMP	Boues CMTP	Boues Kraft
Cellulose	44.5	34.8	42.8	39.2
Pentosanes	12.3	5	6.3	7.6
Lignine	28.5	26.3	25.3	21.9
Etractible	6.3	16.5	2.78	1.15

II.2. Valorisation des boues issues de l'industrie papetière

Tant que les déchets issus d'industrie papetière sont considérés comme déchets lignocellulosiques (même composition, tableau II.2), Par conséquent, l'enfouissement pour l'élimination des boues papetières a été le moyen le plus simple et le moins coûteux [12]. Cependant, les industriels et les autorités publiques recherchent des solutions de valorisations durables en raison de l'obligation de respecter les normes et la législation environnementale. En fait, les lois gouvernementales se basent maintenant sur le principe des 3 R (Réduire, réutiliser et recycler) [13]. Il n'y a pas de méthode unique pour éliminer ou valoriser les boues papetières, car chaque industrie fonctionne différemment (le volume de sa production, le type des traitements de ses effluents et sa localisation géographique). Cependant, les techniques de disposition les plus courantes sont l'enfouissement et l'incinération.

D'autres domaines tels que l'adsorption, l'électrochimie et la production d'énergie ont utilisé les boues papetières comme matière première.

II.2.1. Adsorption

Diverses techniques et processus de traitement ont été utilisés pour l'élimination des polluants présents dans les milieux aquatiques, Parmi toutes ces techniques, l'adsorption est l'une des méthodes les plus populaires, elle est considérée comme étant efficace, et économique pour la purification des eaux contaminées. En outre, le processus d'adsorption ne fait que transférer les polluants d'une phase à l'autre plutôt que de les éliminer de l'environnement [14].

De nombreuses études ont été réalisées sur différents adsorbants, y compris des adsorbants synthétiques et naturels, la disponibilité des adsorbants d'origine lignocellulosique encouragent les scientifiques à les explorer en permanence, et de améliorer leur capacité d'adsorption. En outre, de nombreuses études récentes ont indiqué que les adsorbants naturels présentent des résultats compétitifs [15- 18].

Le tableau II.4 montre plusieurs bioadsorbants des boues papetières sur de divers polluants et les capacités d'adsorption maximale qui peuvent être obtenues.

Tableau II.3. Capacité d'adsorption de la boue papetière vis-à-vis plusieurs polluants.

Bioadsorbant	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)	Polluant	Référence
Boue papetière	23.18	Chrome hexavalent	[19]
	12.65	Phosphate	[20]
	15.04	Phénol	[21]
	65.4	Colorant bleu basique 3	[22]
	208.3-212.8	Colorant jaune basique 28	[23]
	92	l'antiépileptique carbamazépine	[24]
	13.06	l'antibiotique sulfaméthoxazole	[24]

II.2.2. Electrochimie

Le traitement de l'eau à l'aide d'électricité a été proposé pour la première fois au Royaume-Uni en 1889 [25]. Elmore a obtenu un brevet en 1904 pour utiliser l'électrolyse pour enrichir les minéraux [26]. Les États-Unis ont obtenu un brevet pour l'électrocoagulation (EC) utilisant des électrodes en aluminium et en fer en 1909. L'électrocoagulation de l'eau potable a été utilisée à grande échelle aux États-Unis pour la première fois en 1946 [27-28]. Les technologies électrochimiques de traitement de l'eau ou des eaux usées n'ont pas trouvé d'application à grande échelle dans le monde entier en raison de l'investissement relativement important et du coût élevé de l'électricité.

Aujourd'hui, l'électrochimie est considérée parmi les méthodes de dépollution environnementale les plus importantes qui offrent des solutions innovantes pour détecter et éliminer les différents polluants dans l'air, l'eau et les sols, en employant des techniques telles que l'électrocoagulation [29], l'électro-oxydation [30] et l'électro-flottation [31]...etc.

La plupart des composés organiques, même les plus résistants, peuvent être décomposés avec une grande puissance grâce à l'oxydation électrochimique [32]. Les contaminants organiques peuvent être oxydés anodiquement de différentes manières, y compris directement et indirectement.

Les électrodes à base de carbone sont actuellement parmi les électrodes les plus utilisées dans l'analyse voltampérométrique [33]. En fait, les matériaux organiques à forte teneur en carbone sont les précurseurs les plus couramment utilisés pour la préparation du charbon, comme : le bois [34-35], les noyaux de cerise [36-37], noyaux d'olives [38-39], noyaux d'abricots [40-41], et coques d'amandes [42].....etc.

Une voie prometteuse pour la valorisation des déchets de l'industrie papetière est l'utilisation des boues papetières dans la fabrication d'électrodes. Des études ont été menées pour étudier diverses méthodes, y compris la carbonisation de boues, afin de produire des structures carbonées poreuses qui peuvent être utilisées dans les processus électrochimiques. Certains travaux se sont concentrés sur le traitement chimique des boues afin d'optimiser leurs propriétés électrochimiques, tandis que d'autres ont exploré l'incorporation de ces boues dans des matériaux composites, associant ainsi leurs caractéristiques avec celles de matériaux conducteurs. Un modeste nombre de travaux sur la conception d'électrode à base de boues papetières a été réalisé pour oxydation et réduction de plusieurs polluants, et qui a donné des résultats positifs, par exemple : réduction du Cr(VI) aquatique en Cr (III) non toxique [43], ce qui ouvre le portail sur la possibilité de s'élargir dans ce domaine, à fin de lutter contre la pollution, et contribuer à préserver l'environnement.

II.2.3. Production d'énergie (biogaz ; biocarburant, biodiesel) et de produits chimique

Le système multi-générationnel, la durabilité, la reproductibilité et la sécurité énergétique sont des priorités majeures pour la société [44-45]. Les biocarburants tels que l'éthanol et le butanol, les biogaz tels que l'hydrogène et le méthane, ainsi que d'autres sources d'énergie renouvelable, sont essentiels pour répondre aux besoins énergétiques de l'humanité, tout en restant respectueux à l'environnement [46-47].

La production d'énergie à partir des boues papetières constitue une opportunité industrielle intéressante, des études récentes ont démontré la faisabilité technique de la digestion anaérobie dans la production de biogaz [48-52]. Après le prétraitement, les boues papetières riches en cellulose, sont convertis en plusieurs produits, comme : glucose, l'éthanol, l'hydrogène, l'acide lactique, l'acide acétique, le méthane, les biosorbants de déchets, ainsi que de nombreux autres produits chimiques et matériaux [53-55].

La digestion anaérobie (la méthanisation), qui est une technologie polyvalente permettant de produire de l'énergie renouvelable grâce à un métabolisme non oxydatif - constitue une alternative potentielle pour la gestion des boues papetières, La digestion anaérobie est donc devenue une source d'énergie alternative pour augmenter et compléter les combustibles fossiles au niveau industriel. La méthanisation est un processus à médiation microbienne dans lequel les matières organiques sont métabolisées par divers groupe de micro-organismes en méthane et en dioxyde de carbone en l'absence d'oxygène [56]. Le biogaz, en tant que source d'énergie renouvelable obtenue à partir du processus de digestion anaérobie de la boue papetière est utilisé pour chauffer les différents digesteurs ou pour l'éclairage dans l'industrie. La matière organique restante et les nutriments retenus dans l'effluent (digestat) peuvent être restitués aux terres agricoles en adoptant un post-traitement adéquat. La digestion anaérobie est une meilleure option que tout autre traitement disponible actuellement pour l'équilibre écologique en termes de réchauffement global [57]. Contrairement à la digestion anaérobie des eaux usées, celle des boues papetières est encore à ses débuts [58]. Ceci est principalement dû aux caractéristiques lignocellulosiques présentes dans les boues papetières, ce qui fait de l'étape d'hydrolyse une étape limitant la vitesse de ce processus. Cependant les différentes étapes de la digestion anaérobie se résument en :

-Hydrolyse : consiste la première étape de la digestion anaérobie, où les protéines, les graisses et les glucides sont dégradées en acides gras, acide aminés et sucres simples par les enzymes exocrines produites par les bactéries hydrolytiques [59].

-Acidogenèse : dans cette étape, les produits d'hydrolyse sont transformés en acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide propionique et l'acide butyrique par des bactéries acidogènes. Cette étape génère de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et des composés organiques volatils [60].

-Acétogenèse : dans cette phase, les acides organiques obtenus par l'acidogène sont transformés en acétate, hydrogène et en dioxyde de carbone par des bactéries acétogènes. Cette étape libère de l'énergie sous forme de biogaz [60].

-Méthanogenèse : C'est l'étape finale où les acétates, où le biogaz produit par l'étape d'acétogenèse est métabolisé par des bactéries méthanogènes pour produire du méthane (CH₄) et du dioxyde de carbone (CO₂). Le méthane produit est le principal constituant du biogaz avec le plus grand pourcentage, tandis que le dioxyde de carbone est également libéré [60].

II.3. Déchets lignocellulosiques

Les déchets lignocellulosiques sont considérés comme le résidu majeur le plus présent dans les différents effluents provenant de plusieurs industries, de l'agriculture et des rejets municipaux [61]. L'estimation de la biomasse lignocellulosique sèche est à environ $2,2 \times 10^{11}$ Tonnes/an, mais seulement une quantité de $1,2 \times 10^{10}$ tonnes qui est disponible de manière durable [62]. La biomasse lignocellulosique connaît une abondance majeure comme source organique dans la nature, sans oublier sa présence dans plusieurs résidus (agricoles, la foresterie et les activités humaines). En général, la lignocellulose est composée de cellulose (35-50%), hémicellulose (20-35%), de lignine (10-20%) et d'autres composés [63-64].

II.4. Voies de valorisation des résidus lignocellulosiques

La valorisation est un utile pour minimiser et donner de la valeur à la quantité de déchets à éliminer en toute sécurité [65]. L'accumulation de déchets entraîne plusieurs problèmes environnementaux, sanitaires et de sécurité, et empêchent le développement durable en termes de récupération des ressources et de recyclage des déchets. La valorisation est considérée comme solution importante pour pouvoir résoudre ce problème [66]. La valorisation des résidus lignocellulosiques s'impose comme une opportunité majeure. Ces matériaux, souvent négligés, sont issus de matières végétales riches en cellulose, et leur potentiel de transformation est vaste et diversifié. De nombreuses voies de valorisation de ces résidus sont discutées :

II.4.1. Production de bioénergie

a. Combustion

Cette technique consiste à faire la conversion thermochimique de la matière organique en chaleur (pour production d'électricité, chauffage...etc.), vapeur d'eau et des gaz de combustion, en présence d'oxygène et des températures élevées [67]. En 2003, près de 86 %

des 421 quadrillions de kJ est produits à partir des sources de combustion, et une étude approfondie a montré la possibilité d'augmentation de 71 % de la consommation totale d'énergie en 2030 [68].

La définition conventionnelle de l'efficacité de la combustion, ne tient pas compte de la qualité à laquelle l'énergie thermique est disponible dans les produits chauds de la combustion, mais il peut dépendre de la quantité d'air fournie [69].

b. Gazéification

Cette technique existait depuis 1900, elle était utilisée pour alimenter les voitures en Europe. Son principe est basé sur la production d'énergie sous forme de gaz carbonique en utilisant les fractions liquides d'hydrocarbures [70]. Le gaz produit par le processus de gazéification est communément appelé gaz de synthèse ou gaz de production, et se compose des gaz combustibles suivants : CO, H₂ et CH₄, ainsi qu'une quantité importante de gaz inerte CO₂.

Une quantité importante de N₂ sera également présente si l'agent de gazéification est l'air et non l'oxygène pur. Le pouvoir calorifique de la biomasse est généralement de 4 à 10 MJ/m³ et son efficacité de conversion du carbone est d'environ 50 à 70 % [71-72].

d. Production de biocarburants

Une grande variété de biocarburants est produites à partir de la biomasse tels que le méthanol, l'éthanol, l'éther diméthylque (DME), le (SNG), l'hydrogène,...etc. Plusieurs programmes ont été lancés visant à promouvoir les sources renouvelables, dont beaucoup se concentrent spécifiquement sur les biocarburants [73].

D'autres biocarburants peuvent être produits à l'aide de technologies matures, telles que le bioéthanol et le biodiesel, mais dans les deux cas, la chaîne alimentaire est confrontée aux biomasses utilisées (huiles végétales, céréales, betteraves et canne à sucre), ce qui pose de nombreux problèmes éthiques et sociaux [74], l'utilisation de la biomasse lignocellulosique, qui est un résidu ou un dérivé des déchets agro-industriels, est une solution qui permet de régler ce problème [75-77].

II.4.2. Production de produits chimiques

La production de produits chimiques à partir de la biomasse lignocellulosique (bois, paille, bagasse de canne à sucre, etc.), est un domaine de recherche en voie de développement. Le processus général implique plusieurs étapes, notamment le prétraitement, la conversion chimique ou enzymatique, et la purification des produits chimiques. Les résidus

lignocellulosiques contiennent de la cellulose associée à la lignine. La cellulose est le polymère prédominant, l'hémicellulose et la lignine se trouvant en plus petites quantités. La cellulose contenue dans ces matériaux peut être convertie en éthanol par un processus en deux étapes où la cellulose est d'abord convertie en sucres de glucose par hydrolyse ; les sucres résultants peuvent à leur tour être convertis en éthanol par fermentation. Cependant, en raison de l'association étroite de la cellulose et de l'hémicellulose avec la lignine dans la paroi cellulaire de la plante, un prétraitement est nécessaire pour rendre ces hydrates de carbone disponibles pour l'hydrolyse enzymatique et la fermentation. Pour des raisons économiques, les prétraitements thermochimiques, tels que l'hydrolyse à l'acide dilué et l'explosion à la vapeur, qui solubilisent les composants de l'hémicellulose et augmentent l'accessibilité de la cellulose, sont couramment utilisés pour préparer les matériaux lignocellulosiques à la saccharification enzymatique et la fermentation [78- 80].

II.4.3. Compostage

Le compostage est un processus exothermique d'oxydation biologique qui se base sur la décomposition de la matière organique par une population microbienne mixte, dans une atmosphère aérobie, humide et chaude [81].

Les principales variables influençant le processus de compostage aérobie des matériaux lignocellulosiques sont : l'apport d'oxygène, la taille et la structure des particules, le contrôle de l'humidité et de la température, le rapport C : N, l'équilibre des nutriments et le pH [82-83].

Le compostage des résidus lignocellulosiques est une pratique utile pour réduire les déchets de jardinage, les résidus de bois et d'autres matériaux végétaux tout en produisant un amendement du sol riche en nutriments. Avec une gestion appropriée, ces matériaux peuvent être valorisés de manière écologique au lieu d'être jetés dans une décharge.

II.4.4. Utilisation comme adsorbants

L'adsorption est devenue la technologie la plus largement utilisée et la plus polyvalente de nos jours. Cependant, l'utilisation du charbon actif est coûteuse, ce qui a conduit à un intérêt croissant pour l'utilisation d'autres matériaux adsorbants ces dernières années [84].

Actuellement, plusieurs chercheurs se focalisent sur la faisabilité du potentiel de biosorption des matériaux lignocellulosiques (qu'il s'agisse de substances naturelles ou de déchets et sous-produits agro-industriels) en tant qu'options économiques et respectueuses de l'environnement. En général, les processus de biosorption peuvent réduire de manière

significative les coûts d'investissements, les coûts opérationnels et les coûts totaux de traitement par rapport aux systèmes conventionnels [85], Le tableau.II.4 montre l'étude de différents bioadsorbants lignocellulosiques de divers polluants et les capacités d'adsorption maximale qui peuvent être obtenues.

Tableau II.4. Capacité d'adsorption de plusieurs bioadsorbants vis-à-vis plusieurs polluants.

Bioadsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Polluant	Référence
Ecorce de grenade	30.12	Cuivre	[86]
Déchets de thé	85.2	Bleu de méthylène	[87]
Pelure de pommes de terre	555	Crystal violet	[88]
Déchets de tomate	152	Plomb	[89]
Résidus de jus de pomme	108	Plomb	[89]
Noyaux de fruits de palmier	132.37	Phenol	[90]

II.5. Conclusion

En conclusion, il existe un potentiel considérable dans la valorisation des déchets lignocellulosiques, spécialement la boue papetière, pour répondre aux besoins énergétiques, économiques et environnementaux de notre société. Cependant, son succès dépendra de la coopération entre les chercheurs, les entreprises et les gouvernements, ainsi que de l'engagement en faveur de pratiques durables, pour profiter pleinement de cette ressource précieuse et promouvoir un avenir plus durable, il est essentiel d'investir dans la recherche et le développement, ainsi que dans l'éducation et la sensibilisation du public.

Comme l'adsorption est la méthode de dépollution la plus fréquente de nos jours et la plus moderne, et c'est aussi le processus utilisé durant les travaux réalisés pendant cette thèse, le chapitre qui suit va entamer cette technologie en détail.

Références

- [1] : Morin N. Guide d'évaluation et d'adaptation de l'utilisation des biosolides papetiers. Centre d'expérimentation et de développement en forêt boréale (2007).
- [2]: Turner T, Wheeler R, Oliver I W. Evaluating land application of pulp and paper mill sludge: A review. J Envi Manag (2022) ; 317 : 115439.

- [3] : Bassompierre C. Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France (2007).
- [4]: Vance ED. Utilizing paper mill bi-products as forest soil amendments: forest responses, recommendations and industry case studies. NCASI Technical Bulletin No. 798 NCASI, (2000).
- [5]: Jackson MJ, Line MA. Organic composition of a pulp and paper mill sludge determined by FTIR 13C CP MAS NMR and chemical extraction techniques. *J Agric Food Chem* (1997); 45: 2354- 2358.
- [6] : Bellamy KL, Chong C, Cline RA. Paper sludge utilization in agriculture and container nursery culture. *Jo Envi Quality* (1995); 24:1074-1082.
- [7]: Zibilske LM. Dynamics of nitrogen and carbon in soil during paper mill sludge decomposition. *Soil Sci* (1987); 143: 26-33.
- [8]: Goss MJ, Rashid MT. Best Management Practices, Barriers and Opportunities to the Use of Paper Mill Biosolids on Field Crops. Annual Reports, 2002, 2003 and 2004. Department of Land Resource Science, university of Guelph, (2004).
- [9]: Atiken MN, Evans B, Lewis JG. Effect of applying paper mill sludge to arable land on soil fertility and crop yields. *Soil Use and Management* (1998); 14: 215-222.
- [10]: Simard RR, Baziramakenga RR, Coulombe J. Effects of deinking paper sludges on soil properties and crop yields. *Can J Soil Sci* (1998); 78: 689-697.
- [11] : Migneault S, Koubaa A, Nadji H, Riedl B, Zhang SY, Deng J. Medium-density fiberboard produced using pulp and paper sludge from different pulping processes. *Wood FiberSci* (2010) ; 42 : 3.
- [12] : Boisselle F. Évaluation des performances de l'incinération de boues de désencrage dans un lit fluidisé circulant interne. Thèse de doctorat de l'école polytechnique de Montréal (1999).
- [13] : Krigstin SG. Characterization of recycled paper mill sludge and evaluation of potential applications (2008). Thèse de doctorat de l'Université de Toronto.

- [14]: Dąbrowski A. Adsorption — from theory to practice. *Advanc Coll Interf Sci* (2001); 39: 135-224.
- [15]: Banat FA, Al-Rub FAA, Simandl J. Analysis of vapor–liquid equilibrium of ethanol–water system via headspace gas chromatography: effect of molecular sieves. *Sep Purif Technol* (2000); 18:111–8.
- [16]: Al-Asheh S, Banat F, Al-Lagtah N. Separation of ethanol–water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. *Chem Eng Res Des* (2004); 82:855–64.
- [17] : Lalik E, Mirek R, Rakoczy J, Groszek A. Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A. *Catal Today* (2006); 114:242–7.
- [18] : Karimi S, Ghobadian B, Najafi G, Nikian A, Mamat R. Effect of operating parameters on ethanol–water vacuum separation in an ethanol dehydration apparatus and process modeling with ANN. *Chem Product Process Model* (2014) ;9:179–91.
- [19]: Fatemeh Gorzin F, Abadi MMBR. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. *Ads SciTechnol* (2017); 36:1-2.
- [20] : Sharifah M, Nor Kartini AB, Ahmad Razali I, Hemavathy S, Kavirajaa P, Muggundha R, NurNadhirah MZ, Kumuthini C. *Asia J Chem* (2014); 26 : 3545-3552.
- [21]: Pirzadeh K, Ghoreyshi AA. Phenol removal from aqueous phase by adsorption on activated carbon prepared from paper mill sludge. *Des Wat Trea* (2013); 52: 6505-6518.
- [22]: Ouazene N, Lounis A. Adsorption characteristics of CI Basic Blue 3 from aqueous solution onto Aleppo pine-tree sawdust. *Color Technol* (2012); 128: 21–27.
- [23]: Yaraş A, Arslanoğlu H. Utilization of paper mill sludge for removal of cationic textile dyes from aqueous solutions. *Sep Sci Technol* (2019); 54: 2555-2566.
- [24]: Oliveira G, Calisto V, Santos SM, Otero M, Esteves VI. Paper pulp-based adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A novel approach towards diversification (2018); 631-632: 1018-1028.
- [25]: Strokach PP, *Electro chem Ind* (1975). *Process Bio*; 55: 375.
- [26]: Elmore FE. A process for separating certain constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefor. *Br Patent* (1905); 13:578.

[27]: Stuart FE. Electronic water purification progress report on the electronic coagulator—a new device which gives promise of unusually speedy and effective results. *Wat Sew* (1946); 84: 24–26.

[28]: Bonilla CF. Possibilities of the electronic coagulator for water treatment, *Water Sew* (1947); 85: 21-22, 44-45.

[29]: Tahreen A, Saedi Jami M, Ali F. Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *J Water Proc Eng* (2020); 37: 101440.

[30]: Asfaha YG, Tekile AK, Zewge F. Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. *Clean Eng Technol* (2021); 4: 100261.

[31]: Kyzas GZ, Matis KA. Electroflotation process: A review. *J Molec Liq* (2016); 220: 657-664.

[32]: Martinez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem soci review* (2006); 35: 1324-1340.

[33]: Adams R N. Carbon paste electrodes. *Review of Polarography*. (1963); 11: 71-78.

[34] : Nakai T, Kartal SN, Hata T, Imamura Y. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. *Build Environ* (2007); 42: 1236–1241.

[35] : Benaddi H, Legras D, Rouzaud JN, Beguin F. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon* (1998); 36: 306– 309.

[36]: Duran-Valle JC, Gomez-Corzo M, Pastor-Villegas J, Gomez-Serrano V. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J Anal Appl Pyrolysis* (2005); 73: 59–67.

[37]: Gomez-Serrano V, Ivarzb PMA, Jaramilloa J, Beltran FJ, Formation of oxygen structures by ozonation of carbonaceous materials prepared from cherry stones: II. Kinetic study. *Carbon* (2002); 40:523–529.

[38] : Martinez ML, Torres MM, Guzman CA, Maestri DM. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Ind Crops Prod* (2006); 23: 23–28.

- [39]: Al-Khalid TT, Haimour NM, Sayed SA, Akash BA. Activation of olive-seed waste residue using CO₂ in a fluidized-bed reactor. *Fuel Process Technol* (1998); 57: 55–64.
- [40]: Sentorun-Shalaby C, Ucak-Astarlioglu MG, Artok L, Sarici C. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *MicroporMesopor Mater* (2006); 88:126–134.
- [41]: Gergova K, Eser S. Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* (1996) 34 (7): 879–888.
- [42]: Toles CA, Marshall WE, Johns MM, Wartelle LH, McAloon A. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *BioresourTechnol* (2000); 71: 87–92.
- [43]: Zhou S, Zhang B, Zhiyang Liao Z, Lihua Zhou L, Yuana Y. Autochthonous N-doped carbon nanotube/activated carbon composites derived from industrial paper sludge for chromate (VI) reduction in microbial fuel cells. *Sci tot Env* (2020); 712: 136513.
- [44]: Wei J, Li G. Mean first passage time in the stochastic security analysis of renewable energy power system. *Int J Energy Res* (2018); 42:1999-2009.
- [45]: Evrin RA, Dincer I. A novel multigeneration energy system for a sustainable community. *Environmentally Benign Energy Solutions*. Switzerland: Springer (2020); 557-584.
- [46]: Kikuchi R, Gerardo R, Santos SM. Energy lifecycle assessment and environmental impacts of ethanol biofuel. *Int J Energy Res* (2009); 33:186-193.
- [47]: Al-Addous M, Alnaief M, Class C, Nsair A, Kuchta K, Alkasrawi M. Technical possibilities of biogas production from olive and date waste in Jordan. *Bio Resources* (2017); 12:9383- 9395.
- [48]: Bayr S, Rintala J. Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary 586 sludge and co-digestion of priary and secondary sludge. *Water Res* (2012); 46: 4713– 587. 4720.
- [49] : Bayr S, Kaparaju P, Rintala J. Screening pretreatment methods to enhance thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater treatment secondary sludge. *Chem Eng J* (2013); 223:479–486.

- [50]: Kamali M, Gameiro T, Costa MEV, Capela I. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes - An overview of the developments and improvement opportunities. *Chem Eng J* (2016); 298:162–182.
- [51]: Saha M, Eskicioglu C, Marin J, Microwave. Ultrasonic and chemo-mechanical 595 pretreatments for enhancing methane potential of pulp mill wastewater treatment 596 sludge. *BioresourTechnol* (2011); 102: 7815–7826.
- [52]: Wood N, Tran H, Master E. Pretreatment of pulp mill secondary sludge for high-rate anaerobic conversion to biogas. *BioresourTechnol* (2009); 100: 5729–5735.
- [53] : Alkasrawi M, Al-Hamamre Z, Al-Shannag M, Abedin MJ, Singaas E. Conversion of paper mill residuals to fermentable sugars. *Bioresour* (2016); 11:2287-2296.
- [54]: Fan Z, South C, Lyford K, Munsie J, van Walsum P, Lynd LR. Conversion of paper sludge to ethanol in a semicontinuous solids-fed reactor. *Bioprocess Biosyst Eng* (2003); 26:93-101.
- [55]: Lister SK, Line MA. Potential utilisation of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways. *Bioresour Technol* (2001); 79:35-39.
- [56]: Rittmann BE, McCarty PL. *Environmental biotechnology: principles and applications*. 1st ed. Tata McGraw-Hill Education, New York (2012).
- [57]: Mata-Alvarez J, Macé S, Llabrés P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour Technol* (2000); 74: 3-16.
- [58]: Meyer T, Edwards EA. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Wat Resear* (2014); 65: 321-349.
- [59] : Yang Q, Luo K, Xiao-ming Li XM, Wang DB, Zheng W, Zeng GM, Liu JJ. Enhanced efficiency of biological excess sludge hydrolysis under anaerobic digestion by additional enzymes. *Bioresc Technol*. Enhanced efficiency of biological excess sludge hydrolysis under anaerobic digestion by additional enzymes (2010); 101: 2924-2930.
- [60]: Adekunle KF, Okolie JA. A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Adv Biosci Biotechnol* (2005); 6: 55061-7.
- [61]: Taherzadeh JM, Karimi K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review *Int J Mol Sci* (2008); 9: 1621-1651.

- [62]: Torres W, Pansare SS, Goodwing JG. Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas Catal. Rev (2007); 49: 407–56.
- [63]: Alonso DM, Bond JQ, Dumesic JA. Catalytic conversion of biomass to biofuels. Green Chem (2010); 12: 1493–513.
- [64]: Zhang L, Xu CC, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. Energy Convers Manag (2010); 51: 969–82.
- [65]: Isa B, Post J, Furedy C. Solid Waste Management and Recycling; Actors, Partnerships and Policies in Hyderabad, India and Nairobi, Kenya; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, London, UK, (2004).
- [66]: Taherzadeh MJ, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. Int J Mol Sci (2008); 9:1621–51. [1]
- [67]: Docquier N, Candel S. Combustion control and sensors: a review. Prog in Ener Combu Sci (2002); 28:107-150.
- [68]: Xu M, Yan R., Zheng C, Qiao Y, Han J, Sheng C. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. Fuel Processing Technology (2004); 85: 215-237.
- [69]: Soma SK, Dattab A. Thermodynamic irreversibilities and energy balance in combustion processes. Prog in Ener Combu Sci (2008); 34: 351-376.
- [70]: Baruah D, Baruah DC. Modeling of biomass gasification: a review. Renew Sustain Energy Rev (2014); 39:806–15.
- [71]: Reed TB, Das A. Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. Golden, Colorado, United States: SERI, Solar Energy Research Institute; 1988.
- [72] : Alzate CA, Chejne F, Valdés CF, Berrio A, Cruz JDL, Londoño CA. Co-gasification of pelletized wood residues. Fuel (2009); 88:437–45.
- [73] : Molino A, Larocca V, Chianese S, Musmarra D. Biofuels Production by Biomass Gasification: A Review. Energ (2018); 11 : 811.
- [74]: Laursen, W. Students take a green initiative. Chem. Eng (2005); 774–775; 32–34.
- [75]: Simpson-Holley M, Higson A, Evans G. Bring on the biorefinery. ChemEng (2007); 795: 46–49
- [76]: Rajagopalan S, Datar R, Lewis RS. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst. Biomass Bioenergy (2002); 23: 487–493.
- [77]: Eisberg N. Harvesting energy. ChemInd (2006); 17: 24–25.
- [78]: Endo A, Nakamura T, Ando A, Tokuyasu K, Shima J. Genome-wide screening of the genes required for tolerance to vanillin, which is a potential inhibitor of bioethanol fermentation, in *Saccharomyces cerevisiae*. Biotech for Biof (2008); 1 : 1-6.
- [79]: Grethlein HE, Allen DC, Converse, AO. A comparative study of the enzymatic-hydrolysis of acid-pretreated white pine and mixed hardwood. Biotech and Bioeng (1984); 26: 1498–1505.

- [80]: Meunier-Goddik L, Penner M H. Enzyme-catalyzed saccharification of model celluloses in the presence of lignocellulosic residues. *J Agric Food Chem* (1999); 47: 346–351.
- [81]: Fermor TR. Applied Aspects of Composting and Bioconversion of Lignocellulosic Materials: An Overview. *Inter biodeteriobiodegr* (1993); 31: 87-106.
- [82]: Fermor TR, Randle PE, Smith JF. Compost as a substrate and its preparation. In *The Biology and Technology of the Cultivated Mushroom*. Ed. P. B. Flegg, D. M. Spencer & D. A. Wood. John Wiley, Chichester, pp. 81-109; (1985).
- [83]: Biddlestone AJ, Gray KR. A review of aerobic biodegradation of solid wastes. In *Biodeterioration 7*, ed. Houghton DR, Smith RN, Eggins HOW. Elsevier Applied Science, London, pp. 825-39; (1988).
- [84]: Yao B, Sun R, Alinezhad A, Kubátová A, Simcik M F, Guan X, Xiao F. The first quantitative investigation of compounds generated from PFAS, PFAS-containing aqueous film-forming foams and commercial fluorosurfactants in pyrolytic processes. *J Hazard mater* (2022); 436: 129313.
- [85]: Bulut Y, Tez Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *J EnviSci* (2007); 19: 160-166.
- [86]: Ben-Ali S, Jaouali I, Souissi-Najar S, Ouederni A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *J Clean Prod* (2017); 142: 3809-3821.
- [87]: Arias F, Sen TK. Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloids Surf* (2009); 348: 100–108.
- [88]: Lairini S, El Mahtal K, Miyah Yet al. The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies, *J Mater Envi Sci* (2017); 8: 3252-3261.
- [89]: Herald E, Wahyu Lestari W, Permatasari D, Dwi Arimurti D. Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. *J Envi Chem Eng* (2018); 6: 1201-1208.
- [90]: Ahmed M J, Theydan S K. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. *Ecotox Envi Safe* (2012); 84: 39-45.

Chapitre III : L'adsorption comme technique de dépollution

III.1. Introduction

Les industries génèrent des quantités énormes de déchets, ce qui nécessite une gestion qui peut s'avérer difficile et coûteuse, ce qui ouvre le besoin d'adapter de nouvelles techniques que l'élimination, qui peuvent contribuer à la réduction des émissions de déchets et à la protection de la santé humaine et l'environnementale.

Dans ce chapitre, l'adsorption est choisie comme une technologie de dépollution environnementale basée sur l'utilisation de matériaux à forte capacité d'adsorption, l'adsorption a attiré et influencé les scientifiques depuis plusieurs années, car ce phénomène est à la base d'un certain nombre de processus extrêmement importants d'un point de vue utilitaire.

C'est un procédé qui est écologique, économique et facile à réaliser avec des résultats extraordinaires, c'est une technique qui a eu une tendance remarquable dans le volet de dépollution et de valorisation de la biomasse, une étude détaillée de l'adsorption est entamée dans ce chapitre à fin de donner une vision générale de ce processus.

III.2. Historique

En 1881, le terme "Adsorption" était inventé pour la première fois par le grand physicien Allmend Heinrich Kayser [1-2], Le processus d'adsorption commence par l'adhésion d'un substrat, qui peut être gazeux, liquide ou solide, à la surface d'un solide ou d'un liquide appelé adsorbant [3]. Plusieurs systèmes sont distingués (liquide-gaz, liquide-liquide), dans le cas où l'adsorbant est le matériau liquide, la couche interfaciale, également désignée sous les termes de film, micelle ou émulsion, diffère des systèmes solide-liquide ou solide-gaz. Dans le cas de l'adsorption, où l'adsorbant est un matériau solide, c'est cette couche interfaciale qui joue un rôle essentiel, constituant ainsi le mécanisme approuvé pour le processus d'adsorption. [3].

L'histoire de l'adsorption en tant que technique de dépollution s'étend sur plusieurs décennies et implique le développement de divers matériaux et technologies. Le tableau.III.1 donne un aperçu de la progression historique de l'adsorption dans la dépollution des eaux usées [4-5] :

Tableau III.1. Historique et caractéristiques des déchets au fil du temps.

Période temporelle	caractéristiques
19e siècle	-Reconnaissance de la technique d'adsorption mais son utilisation comme technique de dépollution n'était pas encore validée. -Des tests préliminaires du charbon actif dans les secteurs industriels.
Première guerre mondiale	-Validation de l'utilisation du charbon actif dans les filtres à gaz des masques, afin d'adsorber les gaz toxiques, et protéger la santé humaine contre les polluants.
Après la deuxième guerre mondiale	-Application du charbon actif au sein de l'industrie. -Une recherche approfondie à fin de comprendre le processus d'adsorption et optimiser les capacités de divers adsorbants.
1970	-Prise de conscience environnementale, et concentration sur le charbon actif et d'autres adsorbants comme méthode de dépollution.
1980	-Développement de nouveaux adsorbants (Zéolithes, argiles et polymères). - Variation des différents polluants à éliminer.
1990	-Application de l'adsorption pour dépollution des eaux souterraines.
21e siècle	-Développement des matériaux nanostructurés. -Exploitation de nouveaux adsorbants (les bioadsorbants).

III.3. Types d'adsorption

Diverses techniques et processus de traitement ont été utilisés pour l'élimination des polluants présents dans les milieux aquatiques, Parmi toutes ces techniques, l'adsorption est l'une des méthodes les plus populaires, elle est considérée comme étant efficace, et économique pour la purification des eaux contaminées. En outre, le processus d'adsorption ne fait que transférer les polluants d'une phase à l'autre plutôt que de les éliminer de l'environnement.

De nombreuses études ont été réalisées sur différents adsorbants, y compris des adsorbants synthétiques et naturels, la disponibilité des adsorbants d'origine lignocellulosique encouragent les scientifiques à les explorer en permanence, et d'améliorer leur capacité d'adsorption.

Il existe deux types d'adsorption :

III.3.1 Adsorption physique : également appelée physisorption, la liaison entre le substrat et l'adsorbant est une faible force de Van der Waals, aucune modification de la structure chimique du substrat et de l'adsorbant [6].

III.3.2 Adsorption chimique : également appelée chimisorption, la formation de liaisons chimiques entre le substrat et l'adsorbant, par réarrangement de la densité électronique entre le substrat et l'adsorbant. La nature de cette liaison est ionique ou covalente [7].

La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est montrée dans le tableau III.2 [8] :

Tableau III.2. Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Critère	Adsorption physique	Adsorption chimique
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Nature de l'adsorption	Dépend de la nature d'adsorbant	Dépend de la nature d'adsorbant
Réversibilité	Processus réversible.	Processus irréversible
Enthalpie	Faible (20-40 kJ/mol).	Supérieure à l'adsorption physique (40-300 kJ/mol).
Energie d'activation	Ne nécessite pas une grande énergie d'activation	Nécessite une grande énergie d'activation
Couche d'adsorption de la région interfaciale (saturation)	Multi couches	Mono couche
Liaisons	Van der Waals (faible), les forces de London et l'attraction dipôle-dipôle Cette attraction a une plus grande portée que le type chimique, et il n'y a pas de modification de la composition chimique du substrat.	Liaison ionique forte, ou liaison covalente formée entre le substrat et l'adsorbant, il y a une composition chimique qui change. Cette attraction a une portée plus courte que le type physique.

Les deux modèles expliquent le mécanisme d'adsorption ; sur la base des résultats et des critères physiques expérimentaux, le modèle d'adsorption approprié est déterminé pour un système.

Les critères physiques utilisés pour comparer deux modèles sont les études thermodynamiques ou d'isotherme d'adsorption et les études cinétiques ou des études d'adsorption à l'équilibre.

III.4. Cinétique

Afin de déterminer la cinétique d'un procédé d'adsorption, des essais sont effectués sur un intervalle de temps précis (variation de temps de contact), et chaque concentration est mesurée à un temps donnée [9].

Les données obtenues sont utilisées pour établir le modèle cinétique approprié qui peut décrire le système d'adsorption [10]. Parmi les nombreux modèles cinétiques différents, les modèles les plus utilisés sont : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire [11]. La validation du pseudo-premier ordre par les données expérimentales, confirme une adsorption physique [12]. En ce qui concerne le pseudo-second ordre, sa validation confirme que le mécanisme est une adsorption chimique [13], le modèle de diffusion intraparticulaire indique que cette étape limite le taux d'adsorption, les données expérimentales doivent correspondre au modèle et passer par l'origine [14-15]. D'autres modèles sont suggérés dans la littérature comme : le modèle d'Elovich, ce dernier permet de prédire la diffusion de masse et de surface ainsi que les énergies d'activations [16].

Dans cette thèse on s'est concentré sur le pseudo premier ordre et le pseudo deuxième ordre comme modèles cinétiques, leurs équations mathématiques sont :

III.4.1. Modèle pseudo premier ordre (MPPO)

Le modèle premier ordre est exprimé par L'équation de Lagergren [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (1)$$

L'intégration de l'équation (1) pour t, dans l'intervalle de 0 à t, et pour q, de 0 à qt, l'équation intégrée devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \dots \dots \dots (2)$$

Le tracé du graphe $(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite dont la pente est $- K_1/2,303$ et l'ordonnée à l'origine égale au $\log(q_e)$.

III.4.2. Modèle pseudo second ordre (MPSO)

Le modèle pseudo-second ordre (MPSO) est exprimé par l'équation [18] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (3)$$

L'intégration de l'équation (3) pour t, dans l'intervalle de 0 à t, et pour q, de 0 à qt, l'équation intégrée devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(4)$$

L'équation devient :

$$q_t = \frac{t}{K_2 q_e^2 t} + q_e \dots\dots\dots(5)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant le graphe t/qt en fonction de t, ce qui donne une droite avec 1/K₂q_e² comme ordonnée à l'origine et 1/q_e comme pente.

III.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent le cheminement de l'interaction entre le substrat et la surface de l'adsorbat. Elles représentent une relation entre la quantité de substrat adsorbé par unité de masse d'adsorbant et la concentration ou la pression du substrat à une température fixe. L'évaluation la plus fréquente observée dans les études des systèmes d'adsorption est l'ajustement des données d'équilibre d'adsorption en termes de modèles isothermes [19-20]. Pour sélectionner un modèle qui décrit un système d'adsorption, les données expérimentales sont utilisées pour produire des profils isothermes. Le modèle isotherme le mieux adapté est choisi comme représentation de l'équilibre du système d'adsorption [21]. Les modèles d'isothermes les plus couramment utilisés dans la littérature sur l'adsorption sont les isothermes de Langmuir [22], de Freundlich [23], de Sips [24], de Dubinin-Radushkevich [25] et de Temkin [26]. D'après les travaux réalisés au cours de cette thèse on a juste utilisé les deux modèles Langmuir (qui a été le plus compatible) et Freundlich.

Les modèles d'adsorption de Langmuir [22] et de Freundlich [23] ont été ajustés aux résultats expérimentaux. Selon le modèle de Langmuir, l'équilibre est atteint lorsqu'une monocouche de molécules d'adsorbat sature l'adsorbant. Le modèle de Langmuir s'exprime comme suit :

$$q_e = \frac{(Q_m * K_l * C_e)}{(1 + K_l * C_e)} \dots\dots\dots(6)$$

Linéarisation de l'équation (6) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm \cdot Kl} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{qm} \dots\dots\dots (7)$$

Donc :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm \cdot Kl} + \frac{1}{qm} * C_e \dots\dots\dots (8)$$

Cette équation permet de calculer la valeur de qm et K_l après avoir tracer la courbe [27] :

Le modèle de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et son expression mathématique est la suivante [17] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots (9)$$

Les paramètres K_f et n sont déterminés en linéarisant l'équation (8) à l'aide de logarithmes et en traçant l'équation linéaire résultante, où $\log K_f$ est l'ordonnée à l'origine d'une équation linéaire et $1/n$ est la pente.

$$\text{Log } q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \dots\dots\dots (10)$$

III.6. Paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un processus fondamental qui intervient dans de nombreuses applications, de la purification de l'air et de l'eau à la séparation des composés chimiques. Comprendre les aspects thermodynamiques de l'adsorption est essentiel pour optimiser les processus d'élimination de contaminants et améliorer l'efficacité des matériaux adsorbants. Les paramètres thermodynamiques fournissent des informations cruciales sur les forces qui gouvernent l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, influençant ainsi la sélectivité et la capacité d'adsorption.

Afin de calculer les paramètres thermodynamique de l'adsorption, l'équation suivante est utilisée [28] :

$$\text{Log } \frac{q_e}{c_e} = \frac{\Delta S}{2.303R} + \frac{(-\Delta H)}{2.303RT} \dots\dots\dots (11)$$

L'équation (11) permet de calculer ΔH et ΔS de l'adsorption et le ΔG peut être calculé en utilisant l'équation générale de la thermodynamique [28] :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \dots\dots\dots(12)$$

III.7. Différents types d'adsorbants

Différents types de matériaux adsorbants ont été utilisés pour le traitement des eaux usées. Ces matériaux sont souvent considérés comme des adsorbants naturels (adsorbants naturels) ou synthétiques (adsorbants non naturels) [29]. Les adsorbants les plus courants qui ont été utilisés pour le traitement des eaux contaminées, sont décrits dans les sections suivantes :

III.7.1. Adsorbants naturels

Les adsorbants naturels ont été explorés par un certain nombre d'études pour le traitement des eaux usées. La plupart de ces adsorbants ont donné de meilleures capacités d'adsorption par rapport aux adsorbants commerciaux, ce qui les rend plus favorables, l'origine de ces matériaux se diffère en trois catégories :

III.7.1.1. Adsorbants à base de croûte terrestre

Plusieurs tests ont été réalisés sur les matériaux issus de la croûte terrestre à fin de les utiliser comme adsorbants, par exemple : la goethite, le graphite et le graphène [30-32], qui ont été utilisés pour l'élimination d'arséniate, de l'huile et de l'antimoine (III). D'autres minéraux argileux ont été aussi utilisés pour ces tests (la sépiolite, l'attapulgite [33], la bentonite [34] et l'organo-argile [35].) afin d'éliminer plusieurs polluants tel que le pétrole. Les tests ont montré de bonnes capacités d'adsorption et même meilleures que celles obtenues par le charbon actif commercial. Les adsorbants à base d'argile ont également été utilisés en tant qu'étapes de prétraitement de divers procédés [36].

III.7.2. Adsorbants non naturels

Avec le développement du procédé d'adsorption, les scientifiques ont commencé à synthétiser Les adsorbants non naturels en laboratoire dans le cadre de la recherche scientifique ou bien pour les utiliser dans le cadre commerciale.

III.7.2.1. Adsorbants synthétisés en laboratoire

Les adsorbants synthétisés en laboratoire par les scientifiques ont vu la lumière après un certain nombre d'essais, leur principe est de modifier la surface d'adsorbant en lui donnant de nouvelles propriétés physico-chimiques à fin d'augmenter la capacité d'adsorption, et d'obtenir de nouveaux matériaux plus résistants aux forces mécaniques exercées par le poids du lit

compacté, aux forces de cisaillement de l'eau et aux expansions et contractions thermiques du système. Dans la littérature beaucoup d'exemple ont été exploités durant plusieurs années, en synthétisant des résidus, comme l'utilisation des dépotes de carbone pour l'élimination des hydrocarbures [37], et la résine en utilisant les rayons gamma pour l'élimination des huiles [38]. Les adsorbants basés sur les nanotechnologies constituaient une part importante des adsorbants synthétisés en laboratoire dans le but de la dépollution des eaux usées. Les diverses révélations faites depuis l'introduction des nanotechnologies sont innombrables [39], car leur large utilisation est principalement basée sur leur taille de particule d'environ 100 nm [40], ils sont utilisés pour l'adsorption de divers polluants : Huile [41], pétrole [42] et métaux lourds [43-45].

III.7.2.2. Adsorbants commerciaux

Les adsorbants commerciaux ont aussi été étudiés par les scientifiques pour le traitement des eaux contaminées, le charbon actif est l'adsorbant commercial le plus populaire avec des résultats extraordinaires, plusieurs études ont été réalisées sur ce matériau [46-47], une comparaison avec l'attapulgite, à l'organo-argile et à la bentonite, a montré que le charbon actif avait une surface spécifique plus importante, ce qui se traduisait par une plus grande capacité d'adsorption de l'huile [48]. Bien que ces adsorbants commerciaux permettent d'obtenir des taux d'élimination élevés, leur coût constitue un inconvénient pour leur application dans des systèmes à grande échelle, leur production consomme de grandes quantités de matières premières et d'énergie et peut générer des sous-produits toxiques et avoir une négative empreinte environnementale.

III.8. Bioadsorbants

Les biosorbants sont naturellement existants, qui peuvent être utilisés avec leur naturelle forme sans modification nécessaire de leur surface. Ils sont utilisés grâce à leur haute capacité d'adsorption, c'est des dérivés de biomasses (micro-organismes, plantes et animaux) et leur principe de fonctionnement est la capture des polluants par l'interaction des groupes fonctionnels présents sur leur surface avec les polluants dissous dans l'eau [49-53]. La grande affinité des biosorbants avec plusieurs contaminants est due grâce aux groupes fonctionnels polaires ou iniosisables présents sur leur surface (cations métallique et colorant ionique). Les bioadsorbants ont présenté de meilleurs avantages et rendements d'adsorption vis-à-vis les adsorbants traditionnels, ils sont préparés par des méthodes simples et moins coûteuses, faciles à exploiter et sont respectueux à l'environnement.

III.9. Conclusion

D'après la littérature, le grand succès et les bons avantages que l'adsorption a connus comme technique de dépollution ont fait de cette technique une option, offrant des solutions flexibles et adaptatives pour divers problèmes de contamination.

Au fil de cette thèse l'utilisation de la bioadsorption comme technique de décontamination des colorants organiques est étudiée, elle offre une approche efficace pour éliminer ces polluants, que ce soit dans le cadre du traitement des eaux usées, de la purification de l'air, ou de la teinture industrielle. La compréhension des mécanismes et des conditions d'adsorption est cruciale pour concevoir des processus de décontamination efficaces.

Dans le prochain chapitre, nous orienterons notre attention vers les colorants organiques, qui jouent un rôle essentiel dans notre vie quotidienne, apportant de la couleur et de la variété à une gamme étendue de produits et de matériaux, ce qui les rend des polluants redoutables qui affectent l'homme et l'environnement lorsqu'ils sont dispersés d'une manière non contrôlée.

Références

- [1]: Calvert JG. Glossary of atmospheric chemistry terms. *Pure and appl chem* (1990); 62:2167-2219.
- [2]: Ferrari L, Kaufmann J, Winnefeld F, Plank J. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *J Colloid Interface Sci* (2010); 347 : 15–24.
- [3]: Dabrowski A. Adsorption—From Theory to Practice. *Adv Colloid Interface Sci* (2001); 93: 135-224.
- [4]: Ali I. Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level. *Separation & Purification Reviews* (2014); 43: 175-205.
- [5]: Barakat M A. Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment. *Food Bioproc* (2011); 12: 55-60.
- [6] : Lavrich D J, Wetterer S M, Bernasek S L, Scoles G. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J Phys Chem B* (1998); 102: 3456-3465.

- [7]: Králik M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chem Pap* (2014); 68: 1625–1638.
- [8]: Marwa Alaqarbeh M. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *Green App Chem* (2021); 13: 43-51.
- [9]: Nethaji S, Sivasamy A, Mandal A B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *Int J Environ Sci Technol* (2013); 10: 231–242.
- [10]: Largette L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem Eng Res Des* (2016); 109: 495–504.
- [11]: Foo K Y, Hameed B. An overview of dyes removal via activated carbon adsorption process. *Des Water Treat* (2011); 19: 255–274.
- [12]: Ho Y, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* (1999); 34: 451–465.
- [13]: Eren Z, Acar F N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. *Des* (2006); 194:1–10.
- [14]: Allen S J, Brown P A. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite. *J Chem Technol. Biotechnol* (1995); 62: 17–24.
- [15]: Weber W J, Morris J C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J Sanit Eng Div* (1963); 89: 31–60.
- [16] : Cheung C W, Porter J F, McKay G. Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *J Chem Technol Biotechnol* (2000); 75: 963–970.
- [17]: Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* (1898); 24: 1–39.
- [18]: Arias F, Sen T K. Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloids Surf* (2009); 348: 100–108.

- [19]: El-Khaiary M I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. *J Hazard Mater* (2008); 158: 73–87.
- [20] : Ge M, Xi Z, Zhu C, Liang G, Yang Y, Hu G, Jamal L. Adsorption Process and Properties Analyses of a Pure Magadiite and a Modified Magadiite on Rhodamine-B from an Aqueous Solution. *Proc* (2019); 7: 565.
- [21] : Wong Y, Szeto Y, Cheung W, McKay G. Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Process. Biochem* (2004); 39: 695–704.
- [22]: Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II liquids 1. *J Am Chem Soc* (1917); 39: 1848–1906.
- [23]: Freundlich H. Over the adsorption in solution. *Phys Chem* (1906); 57: 385–471.
- [24]: Sips R. On the Structure of a Catalyst Surface. *J Chem Phys* (1948); 16:490–495.
- [25]: Dubinin M M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem Rev* (1960); 60: 235–241.
- [26]: Tempkin M, Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim URSS* (2020); 12: 217–222.
- [27]: Duong D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* .Imperial College Press (1998).
- [28]: Oumabady S et al. Preparation and characterization of optimized hydrochar from paper board mill sludge. *Sci Rep* (2020); 10: 173.
- [29] : Crisafully R, Milhome M A L, Cavalcante R M, Silveira E R, Keukeleire D D, Nascimento R F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour Technol* (2008); 99: 4515–4519.
- [30]: Bury N R, Boyle D, Cooper C A. 4—Iron In Homeostasis and Toxicology of Essential Metals. Wood, C.M., Farrell, A.P., Brauner, C.J., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA,. Volume 31, pp. 201–251 (2011).
- [31] : Pearson G, Boyd F, Haggerty S, Pasteris J, Field S, Nixon P, Pokhilenko N. The characterisation and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: A petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contrib Mineral Petrol.* (1994); 115: 449–466.

- [32]: Saleh T A, Sari A, Tuzen M. Effective adsorption of antimony (III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent. *Chem Eng J.* (2017); 307: 230–238.
- [33]: Sparks D L. 2—Inorganic Soil Components. In *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed; Sparks, D.L., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, pp. 43–73 (2003).
- [34]: Ross C S, Shannon E V. The Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties. *J Am Ceram Soc* (1926); 9: 77–96.
- [35]: He H, Zhu J. Chapter 10—Analysis of Organoclays and Organic Adsorption by Clay Minerals. In *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*; Gates W, Kloprogge J, Madejová J, Bergaya F. Eds.; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands. Volume 8, pp. 310–342 (2017).
- [36]: Kausar A, Iqbal M, Javed A, Aftab K, Nazli Z I H, Bhatti H N, Nouren S. Dye's adsorption using clay and modified clay: A review. *J Mol Liq* (2018); 256: 395-407.
- [37]: Okiel K, El-Sayed M, El-Kady M Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egypt J Pet* (2011); 20: 9–15.
- [38] : Abdel-Shafy H I, Mansour M S, El-Toony M M. Integrated treatment for oil free petroleum produced water using novel resin composite followed by microfiltration. *Sep Purif Technol* (2020); 234: 116058.
- [39]: Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab J Chem* (2019); 12: 908–931.
- [40]: Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, Muller R N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem Rev* (2008); 108: 2064–2110.
- [41]: Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* (2006); 136: 681–689.
- [42] : Masomeh S, Masooleh S, Bazgir S, Tamizifar M. Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay. *J Appl Chem Res* (2010); 4: 19–23.
- [43]: Fard A K, Mckay G, Chamoun R, Rhadfi T, Preud'Homme H, Atieh M A. Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent. *Chem Eng J* (2017); 317: 331–342.

- [44]: Reddy K, McDonald K, King H. A novel arsenic removal process for water using cupric oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci* (2013); 397: 96–102.
- [45] : Yen C H, Lien H L, Chung J S, Yeh H D. Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater* (2017); 322: 215–222.
- [46] : Djilani C, Zaghdoudi R, Djazi F, Bouchekima B, Lallam A, Modaressi A, Rogalski M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *J Tai JNS Chem Eng* (2015); 53: 112-121.
- [47] : Shahrokhi-Shahraki R, Benally C , Gamal El-Din M, Park J. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chem* (2021); 264: 128455.
- [48] : Sueyoshi M, Al-Maamari RS, Jibril B, Tasaki M, Okamura K, Kuwagaki H, Yahiro H, Sagata K, Han Y. Preparation and characterization of adsorbents for treatment of water associated with oil production. *J Anal Appl Pyrolysis* (2012); 97: 80–87.
- [49]: Torres E. Biosorption: A review of the latest advances. *Processes* (2020); 8: 1584.
- [50]: Saurabh Mishra S, Maiti A. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: A review. *Env Sci Pollut Res* (2018); 25: 8286–8314.
- [51]: Walker GM, Weatherley LR. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye. *Env Pollut* (2000); 108: 219–223.
- [52]: Ahmad HA, et al. The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review *Sci Total Env* (2022); 809:151926.
- [53]: Altintig E, Onaran M, Sarı A, Altundag H, Tuzen M. Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution. *Mater Chem Phys* (2018); 220: 313–321.

Chapitre IV : Les colorants comme polluants potentiels de la matrice eau

III.1. Introduction

Les industries génèrent des quantités énormes de déchets, ce qui nécessite une gestion qui peut s'avérer difficile et coûteuse, ce qui ouvre le besoin d'adapter de nouvelles techniques que l'élimination, qui peuvent contribuer à la réduction des émissions de déchets et à la protection de la santé humaine et l'environnementale.

Dans ce chapitre, l'adsorption est choisie comme une technologie de dépollution environnementale basée sur l'utilisation de matériaux à forte capacité d'adsorption, l'adsorption a attiré et influencé les scientifiques depuis plusieurs années, car ce phénomène est à la base d'un certain nombre de processus extrêmement importants d'un point de vue utilitaire.

C'est un procédé qui est écologique, économique et facile à réaliser avec des résultats extraordinaires, c'est une technique qui a eu une tendance remarquable dans le volet de dépollution et de valorisation de la biomasse, une étude détaillée de l'adsorption est entamée dans ce chapitre à fin de donner une vision générale de ce processus.

III.2. Historique

En 1881, le terme "Adsorption" était inventé pour la première fois par le grand physicien Allmend Heinrich Kayser [1-2], Le processus d'adsorption commence par l'adhésion d'un substrat, qui peut être gazeux, liquide ou solide, à la surface d'un solide ou d'un liquide appelé adsorbant [3]. Plusieurs systèmes sont distingués (liquide-gaz, liquide-liquide), dans le cas où l'adsorbant est le matériau liquide, la couche interfaciale, également désignée sous les termes de film, micelle ou émulsion, diffère des systèmes solide-liquide ou solide-gaz. Dans le cas de l'adsorption, où l'adsorbant est un matériau solide, c'est cette couche interfaciale qui joue un rôle essentiel, constituant ainsi le mécanisme approuvé pour le processus d'adsorption. [3].

L'histoire de l'adsorption en tant que technique de dépollution s'étend sur plusieurs décennies et implique le développement de divers matériaux et technologies. Le tableau.III.1 donne un aperçu de la progression historique de l'adsorption dans la dépollution des eaux usées [4-5] :

Tableau III.1. Historique et caractéristiques des déchets au fil du temps.

Période temporelle	caractéristiques
19e siècle	-Reconnaissance de la technique d'adsorption mais son utilisation comme technique de dépollution n'était pas encore validée. -Des tests préliminaires du charbon actif dans les secteurs industriels.
Première guerre mondiale	-Validation de l'utilisation du charbon actif dans les filtres à gaz des masques, afin d'adsorber les gaz toxiques, et protéger la santé humaine contre les polluants.
Après la deuxième guerre mondiale	-Application du charbon actif au sein de l'industrie. -Une recherche approfondie à fin de comprendre le processus d'adsorption et optimiser les capacités de divers adsorbants.
1970	-Prise de conscience environnementale, et concentration sur le charbon actif et d'autres adsorbants comme méthode de dépollution.
1980	-Développement de nouveaux adsorbants (Zéolithes, argiles et polymères). - Variation des différents polluants à éliminer.
1990	-Application de l'adsorption pour dépollution des eaux souterraines.
21e siècle	-Développement des matériaux nanostructurés. -Exploitation de nouveaux adsorbants (les bioadsorbants).

III.3. Types d'adsorption

Diverses techniques et processus de traitement ont été utilisés pour l'élimination des polluants présents dans les milieux aquatiques, Parmi toutes ces techniques, l'adsorption est l'une des méthodes les plus populaires, elle est considérée comme étant efficace, et économique pour la purification des eaux contaminées. En outre, le processus d'adsorption ne fait que transférer les polluants d'une phase à l'autre plutôt que de les éliminer de l'environnement.

De nombreuses études ont été réalisées sur différents adsorbants, y compris des adsorbants synthétiques et naturels, la disponibilité des adsorbants d'origine lignocellulosique encouragent les scientifiques à les explorer en permanence, et d'améliorer leur capacité d'adsorption.

Il existe deux types d'adsorption :

III.3.1 Adsorption physique : également appelée physisorption, la liaison entre le substrat et l'adsorbant est une faible force de Van der Waals, aucune modification de la structure chimique du substrat et de l'adsorbant [6].

III.3.2 Adsorption chimique : également appelée chimisorption, la formation de liaisons chimiques entre le substrat et l'adsorbant, par réarrangement de la densité électronique entre le substrat et l'adsorbant. La nature de cette liaison est ionique ou covalente [7].

La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est montrée dans le tableau III.2 [8] :

Tableau III.2. Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Critère	Adsorption physique	Adsorption chimique
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Nature de l'adsorption	Dépend de la nature d'adsorbant	Dépend de la nature d'adsorbant
Réversibilité	Processus réversible.	Processus irréversible
Enthalpie	Faible (20-40 kJ/mol).	Supérieure à l'adsorption physique (40-300 kJ/mol).
Energie d'activation	Ne nécessite pas une grande énergie d'activation	Nécessite une grande énergie d'activation
Couche d'adsorption de la région interfaciale (saturation)	Multi couches	Mono couche
Liaisons	Van der Waals (faible), les forces de London et l'attraction dipôle-dipôle Cette attraction a une plus grande portée que le type chimique, et il n'y a pas de modification de la composition chimique du substrat.	Liaison ionique forte, ou liaison covalente formée entre le substrat et l'adsorbant, il y a une composition chimique qui change. Cette attraction a une portée plus courte que le type physique.

Les deux modèles expliquent le mécanisme d'adsorption ; sur la base des résultats et des critères physiques expérimentaux, le modèle d'adsorption approprié est déterminé pour un système.

Les critères physiques utilisés pour comparer deux modèles sont les études thermodynamiques ou d'isotherme d'adsorption et les études cinétiques ou des études d'adsorption à l'équilibre.

III.4. Cinétique

Afin de déterminer la cinétique d'un procédé d'adsorption, des essais sont effectués sur un intervalle de temps précis (variation de temps de contact), et chaque concentration est mesurée à un temps donnée [9].

Les données obtenues sont utilisées pour établir le modèle cinétique approprié qui peut décrire le système d'adsorption [10]. Parmi les nombreux modèles cinétiques différents, les modèles les plus utilisés sont : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et modèle de diffusion intraparticulaire [11]. La validation du pseudo-premier ordre par les données expérimentales, confirme une adsorption physique [12]. En ce qui concerne le pseudo-second ordre, sa validation confirme que le mécanisme est une adsorption chimique [13], le modèle de diffusion intraparticulaire indique que cette étape limite le taux d'adsorption, les données expérimentales doivent correspondre au modèle et passer par l'origine [14-15]. D'autres modèles sont suggérés dans la littérature comme : le modèle d'Elovich, ce dernier permet de prédire la diffusion de masse et de surface ainsi que les énergies d'activations [16].

Dans cette thèse on s'est concentré sur le pseudo premier ordre et le pseudo deuxième ordre comme modèles cinétiques, leurs équations mathématiques sont :

III.4.1. Modèle pseudo premier ordre (MPPO)

Le modèle premier ordre est exprimé par L'équation de Lagergren [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (1)$$

L'intégration de l'équation (1) pour t, dans l'intervalle de 0 à t, et pour q, de 0 à qt, l'équation intégrée devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \dots \dots \dots (2)$$

Le tracé du graphe $(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite dont la pente est $- K_1/2,303$ et l'ordonnée à l'origine égale au $\log(q_e)$.

III.4.2. Modèle pseudo second ordre (MPSO)

Le modèle pseudo-second ordre (MPSO) est exprimé par l'équation [18] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (3)$$

L'intégration de l'équation (3) pour t, dans l'intervalle de 0 à t, et pour q, de 0 à qt, l'équation intégrée devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (4)$$

L'équation devient :

$$q_t = \frac{t}{K_2 q_e^2 t} + q_e \dots\dots\dots (5)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant le graphe t/qt en fonction de t, ce qui donne une droite avec 1/K₂q_e² comme ordonnée à l'origine et 1/q_e comme pente.

III.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent le cheminement de l'interaction entre le substrat et la surface de l'adsorbat. Elles représentent une relation entre la quantité de substrat adsorbé par unité de masse d'adsorbant et la concentration ou la pression du substrat à une température fixe. L'évaluation la plus fréquente observée dans les études des systèmes d'adsorption est l'ajustement des données d'équilibre d'adsorption en termes de modèles isothermes [19-20]. Pour sélectionner un modèle qui décrit un système d'adsorption, les données expérimentales sont utilisées pour produire des profils isothermes. Le modèle isotherme le mieux adapté est choisi comme représentation de l'équilibre du système d'adsorption [21]. Les modèles d'isothermes les plus couramment utilisés dans la littérature sur l'adsorption sont les isothermes de Langmuir [22], de Freundlich [23], de Sips [24], de Dubinin-Radushkevich [25] et de Temkin [26]. D'après les travaux réalisés au cours de cette thèse on a juste utilisé les deux modèles Langmuir (qui a été le plus compatible) et Freundlich.

Les modèles d'adsorption de Langmuir [22] et de Freundlich [23] ont été ajustés aux résultats expérimentaux. Selon le modèle de Langmuir, l'équilibre est atteint lorsqu'une monocouche de molécules d'adsorbat sature l'adsorbant. Le modèle de Langmuir s'exprime comme suit :

$$q_e = \frac{(Q_m * K_l * C_e)}{(1 + K_l * C_e)} \dots\dots\dots (6)$$

Linéarisation de l'équation (6) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm \cdot Kl} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{qm} \dots\dots\dots (7)$$

Donc :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qm \cdot Kl} + \frac{1}{qm} * C_e \dots\dots\dots (8)$$

Cette équation permet de calculer la valeur de qm et K_l après avoir tracer la courbe [27] :

Le modèle de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et son expression mathématique est la suivante [17] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots (9)$$

Les paramètres K_f et n sont déterminés en linéarisant l'équation (8) à l'aide de logarithmes et en traçant l'équation linéaire résultante, où $\log K_f$ est l'ordonnée à l'origine d'une équation linéaire et $1/n$ est la pente.

$$\text{Log } q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \dots\dots\dots (10)$$

III.6. Paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un processus fondamental qui intervient dans de nombreuses applications, de la purification de l'air et de l'eau à la séparation des composés chimiques. Comprendre les aspects thermodynamiques de l'adsorption est essentiel pour optimiser les processus d'élimination de contaminants et améliorer l'efficacité des matériaux adsorbants. Les paramètres thermodynamiques fournissent des informations cruciales sur les forces qui gouvernent l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, influençant ainsi la sélectivité et la capacité d'adsorption.

Afin de calculer les paramètres thermodynamique de l'adsorption, l'équation suivante est utilisée [28] :

$$\text{Log } \frac{q_e}{c_e} = \frac{\Delta S}{2.303R} + \frac{(-\Delta H)}{2.303RT} \dots\dots\dots (11)$$

L'équation (11) permet de calculer ΔH et ΔS de l'adsorption et le ΔG peut être calculé en utilisant l'équation générale de la thermodynamique [28] :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \dots\dots\dots(12)$$

III.7. Différents types d'adsorbants

Différents types de matériaux adsorbants ont été utilisés pour le traitement des eaux usées. Ces matériaux sont souvent considérés comme des adsorbants naturels (adsorbants naturels) ou synthétiques (adsorbants non naturels) [29]. Les adsorbants les plus courants qui ont été utilisés pour le traitement des eaux contaminées, sont décrits dans les sections suivantes :

III.7.1. Adsorbants naturels

Les adsorbants naturels ont été explorés par un certain nombre d'études pour le traitement des eaux usées. La plupart de ces adsorbants ont donné de meilleures capacités d'adsorption par rapport aux adsorbants commerciaux, ce qui les rend plus favorables, l'origine de ces matériaux se diffère en trois catégories :

III.7.1.1. Adsorbants à base de croûte terrestre

Plusieurs tests ont été réalisés sur les matériaux issus de la croûte terrestre à fin de les utiliser comme adsorbants, par exemple : la goethite, le graphite et le graphène [30-32], qui ont été utilisés pour l'élimination d'arséniate, de l'huile et de l'antimoine (III). D'autres minéraux argileux ont été aussi utilisés pour ces tests (la sépiolite, l'attapulgite [33], la bentonite [34] et l'organo-argile [35].) afin d'éliminer plusieurs polluants tel que le pétrole. Les tests ont montré de bonnes capacités d'adsorption et même meilleures que celles obtenues par le charbon actif commercial. Les adsorbants à base d'argile ont également été utilisés en tant qu'étapes de prétraitement de divers procédés [36].

III.7.2. Adsorbants non naturels

Avec le développement du procédé d'adsorption, les scientifiques ont commencé à synthétiser Les adsorbants non naturels en laboratoire dans le cadre de la recherche scientifique ou bien pour les utiliser dans le cadre commerciale.

III.7.2.1. Adsorbants synthétisés en laboratoire

Les adsorbants synthétisés en laboratoire par les scientifiques ont vu la lumière après un certain nombre d'essais, leur principe est de modifier la surface d'adsorbant en lui donnant de nouvelles propriétés physico-chimiques à fin d'augmenter la capacité d'adsorption, et d'obtenir de nouveaux matériaux plus résistants aux forces mécaniques exercées par le poids du lit

compacté, aux forces de cisaillement de l'eau et aux expansions et contractions thermiques du système. Dans la littérature beaucoup d'exemple ont été exploités durant plusieurs années, en synthétisant des résidus, comme l'utilisation des dépotes de carbone pour l'élimination des hydrocarbures [37], et la résine en utilisant les rayons gamma pour l'élimination des huiles [38]. Les adsorbants basés sur les nanotechnologies constituaient une part importante des adsorbants synthétisés en laboratoire dans le but de la dépollution des eaux usées. Les diverses révélations faites depuis l'introduction des nanotechnologies sont innombrables [39], car leur large utilisation est principalement basée sur leur taille de particule d'environ 100 nm [40], ils sont utilisés pour l'adsorption de divers polluants : Huile [41], pétrole [42] et métaux lourds [43-45].

III.7.2.2. Adsorbants commerciaux

Les adsorbants commerciaux ont aussi été étudiés par les scientifiques pour le traitement des eaux contaminées, le charbon actif est l'adsorbant commercial le plus populaire avec des résultats extraordinaires, plusieurs études ont été réalisées sur ce matériau [46-47], une comparaison avec l'attapulgite, à l'organo-argile et à la bentonite, a montré que le charbon actif avait une surface spécifique plus importante, ce qui se traduisait par une plus grande capacité d'adsorption de l'huile [48]. Bien que ces adsorbants commerciaux permettent d'obtenir des taux d'élimination élevés, leur coût constitue un inconvénient pour leur application dans des systèmes à grande échelle, leur production consomme de grandes quantités de matières premières et d'énergie et peut générer des sous-produits toxiques et avoir une négative empreinte environnementale.

III.8. Bioadsorbants

Les biosorbants sont naturellement existants, qui peuvent être utilisés avec leur naturelle forme sans modification nécessaire de leur surface. Ils sont utilisés grâce à leur haute capacité d'adsorption, c'est des dérivés de biomasses (micro-organismes, plantes et animaux) et leur principe de fonctionnement est la capture des polluants par l'interaction des groupes fonctionnels présents sur leur surface avec les polluants dissous dans l'eau [49-53]. La grande affinité des biosorbants avec plusieurs contaminants est due grâce aux groupes fonctionnels polaires ou iniosisables présents sur leur surface (cations métallique et colorant ionique). Les bioadsorbants ont présenté de meilleurs avantages et rendements d'adsorption vis-à-vis les adsorbants traditionnels, ils sont préparés par des méthodes simples et moins coûteuses, faciles à exploiter et sont respectueux à l'environnement.

III.9. Conclusion

D'après la littérature, le grand succès et les bons avantages que l'adsorption a connus comme technique de dépollution ont fait de cette technique une option, offrant des solutions flexibles et adaptatives pour divers problèmes de contamination.

Au fil de cette thèse l'utilisation de la bioadsorption comme technique de décontamination des colorants organiques est étudiée, elle offre une approche efficace pour éliminer ces polluants, que ce soit dans le cadre du traitement des eaux usées, de la purification de l'air, ou de la teinture industrielle. La compréhension des mécanismes et des conditions d'adsorption est cruciale pour concevoir des processus de décontamination efficaces.

Dans le prochain chapitre, nous orienterons notre attention vers les colorants organiques, qui jouent un rôle essentiel dans notre vie quotidienne, apportant de la couleur et de la variété à une gamme étendue de produits et de matériaux, ce qui les rend des polluants redoutables qui affectent l'homme et l'environnement lorsqu'ils sont dispersés d'une manière non contrôlée.

Références

- [1]: Calvert JG. Glossary of atmospheric chemistry terms. *Pure and appl chem* (1990); 62:2167-2219.
- [2]: Ferrari L, Kaufmann J, Winnefeld F, Plank J. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *J Colloid Interface Sci* (2010); 347 : 15–24.
- [3]: Dabrowski A. Adsorption—From Theory to Practice. *Adv Colloid Interface Sci* (2001); 93: 135-224.
- [4]: Ali I. Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level. *Separation & Purification Reviews* (2014); 43: 175-205.
- [5]: Barakat M A. Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment. *Food Bioproc* (2011); 12: 55-60.
- [6] : Lavrich D J, Wetterer S M, Bernasek S L, Scoles G. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J Phys Chem B* (1998); 102: 3456-3465.

- [7]: Králik M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chem Pap* (2014); 68: 1625–1638.
- [8]: Marwa Alaqarbeh M. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *Green App Chem* (2021); 13: 43-51.
- [9]: Nethaji S, Sivasamy A, Mandal A B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *Int J Environ Sci Technol* (2013); 10: 231–242.
- [10]: Largette L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem Eng Res Des* (2016); 109: 495–504.
- [11]: Foo K Y, Hameed B. An overview of dyes removal via activated carbon adsorption process. *Des Water Treat* (2011); 19: 255–274.
- [12]: Ho Y, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* (1999); 34: 451–465.
- [13]: Eren Z, Acar F N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. *Des* (2006); 194:1–10.
- [14]: Allen S J, Brown P A. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite. *J Chem Technol. Biotechnol* (1995); 62: 17–24.
- [15]: Weber W J, Morris J C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J Sanit Eng Div* (1963); 89: 31–60.
- [16] : Cheung C W, Porter J F, McKay G. Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *J Chem Technol Biotechnol* (2000); 75: 963–970.
- [17]: Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* (1898); 24: 1–39.
- [18]: Arias F, Sen T K. Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloids Surf* (2009); 348: 100–108.

- [19]: El-Khaiary M I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. *J Hazard Mater* (2008); 158: 73–87.
- [20] : Ge M, Xi Z, Zhu C, Liang G, Yang Y, Hu G, Jamal L. Adsorption Process and Properties Analyses of a Pure Magadiite and a Modified Magadiite on Rhodamine-B from an Aqueous Solution. *Proc* (2019); 7: 565.
- [21] : Wong Y, Szeto Y, Cheung W, McKay G. Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Process. Biochem* (2004); 39: 695–704.
- [22]: Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II liquids 1. *J Am Chem Soc* (1917); 39: 1848–1906.
- [23]: Freundlich H. Over the adsorption in solution. *Phys Chem* (1906); 57: 385–471.
- [24]: Sips R. On the Structure of a Catalyst Surface. *J Chem Phys* (1948); 16:490–495.
- [25]: Dubinin M M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem Rev* (1960); 60: 235–241.
- [26]: Tempkin M, Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim URSS* (2020); 12: 217–222.
- [27]: Duong D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* .Imperial College Press (1998).
- [28]: Oumabady S et al. Preparation and characterization of optimized hydrochar from paper board mill sludge. *Sci Rep* (2020); 10: 173.
- [29] : Crisafully R, Milhome M A L, Cavalcante R M, Silveira E R, Keukeleire D D, Nascimento R F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour Technol* (2008); 99: 4515–4519.
- [30]: Bury N R, Boyle D, Cooper C A. 4—Iron In Homeostasis and Toxicology of Essential Metals. Wood, C.M., Farrell, A.P., Brauner, C.J., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA,. Volume 31, pp. 201–251 (2011).
- [31] : Pearson G, Boyd F, Haggerty S, Pasteris J, Field S, Nixon P, Pokhilenko N. The characterisation and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: A petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contrib Mineral Petrol.* (1994); 115: 449–466.

- [32]: Saleh T A, Sari A, Tuzen M. Effective adsorption of antimony (III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent. *Chem Eng J.* (2017); 307: 230–238.
- [33]: Sparks D L. 2—Inorganic Soil Components. In *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed; Sparks, D.L., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, pp. 43–73 (2003).
- [34]: Ross C S, Shannon E V. The Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties. *J Am Ceram Soc* (1926); 9: 77–96.
- [35]: He H, Zhu J. Chapter 10—Analysis of Organoclays and Organic Adsorption by Clay Minerals. In *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*; Gates W, Kloprogge J, Madejová J, Bergaya F. Eds.; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands. Volume 8, pp. 310–342 (2017).
- [36]: Kausar A, Iqbal M, Javed A, Aftab K, Nazli Z I H, Bhatti H N, Nouren S. Dye's adsorption using clay and modified clay: A review. *J Mol LIq* (2018); 256: 395-407.
- [37]: Okiel K, El-Sayed M, El-Kady M Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egypt J Pet* (2011); 20: 9–15.
- [38] : Abdel-Shafy H I, Mansour M S, El-Toony M M. Integrated treatment for oil free petroleum produced water using novel resin composite followed by microfiltration. *Sep Purif Technol* (2020); 234: 116058.
- [39]: Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab J Chem* (2019); 12: 908–931.
- [40]: Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, Muller R N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem Rev* (2008); 108: 2064–2110.
- [41]: Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* (2006); 136: 681–689.
- [42] : Masomeh S, Masooleh S, Bazgir S, Tamizifar M. Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay. *J Appl Chem Res* (2010); 4: 19–23.
- [43]: Fard A K, Mckay G, Chamoun R, Rhadfi T, Preud'Homme H, Atieh M A. Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent. *Chem Eng J* (2017); 317: 331–342.

- [44]: Reddy K, McDonald K, King H. A novel arsenic removal process for water using cupric oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci* (2013); 397: 96–102.
- [45] : Yen C H, Lien H L, Chung J S, Yeh H D. Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater* (2017); 322: 215–222.
- [46] : Djilani C, Zaghdoudi R, Djazi F, Bouchekima B, Lallam A, Modaressi A, Rogalski M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *J Tai JNS Chem Eng* (2015); 53: 112-121.
- [47] : Shahrokhi-Shahraki R, Benally C , Gamal El-Din M, Park J. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chem* (2021); 264: 128455.
- [48] : Sueyoshi M, Al-Maamari RS, Jibril B, Tasaki M, Okamura K, Kuwagaki H, Yahiro H, Sagata K, Han Y. Preparation and characterization of adsorbents for treatment of water associated with oil production. *J Anal Appl Pyrolysis* (2012); 97: 80–87.
- [49]: Torres E. Biosorption: A review of the latest advances. *Processes* (2020); 8: 1584.
- [50]: Saurabh Mishra S, Maiti A. The efficacy of bacterial species to decolourise reactive azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes from wastewater: A review. *Env Sci Pollut Res* (2018); 25: 8286–8314.
- [51]: Walker GM, Weatherley LR. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye. *Env Pollut* (2000); 108: 219–223.
- [52]: Ahmad HA, et al. The environmental distribution and removal of emerging pollutants, highlighting the importance of using microbes as a potential degrader: A review *Sci Total Env* (2022); 809:151926.
- [53]: Altintig E, Onaran M, Sarı A, Altundag H, Tuzen M. Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution. *Mater Chem Phys* (2018); 220: 313–321.

Chapitre V : Etude expérimentale : Application de la BP comme biosorbant des colorants et comme biomasse pour la production de biogaz

V.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description détaillée des expériences réalisées dans le cadre de cette étude ainsi qu'aux discussions de tous les résultats obtenus.

Comme les déchets solides de l'industrie productrice du papier ne cesse d'augmenter et ceci à l'échelle globale, notre choix a porté sur les boues qui constituent un résidu difficile à traiter et qui finit généralement dans les centres d'enfouissement. Ce résidu est généré par l'entreprise FADERCO; le leader de la production des produits hygiéniques en Algérie.

Cette étude vise donc la valorisation des boues issues de l'industrie papetière dans le domaine de la dépollution des eaux ainsi que dans le domaine énergétique.

En premier lieu le prélèvement de ces boues a été effectué au niveau de l'unité affiliée à l'entreprise FADERCO existant à Sétif, la boue est transformée en poudre sèche pour cette étude.

On procède après à une caractérisation physico-chimique de la poudre préparée, ensuite elle est appliquée comme biosorbant de deux colorants organiques le bleu de méthylène et le cristal violet, très présents dans les effluents industriels. Des essais de digestion anaérobie sont également réalisés sur la poudre séchée en base sèche et humide afin de déterminer leur potentiel méthanogène pour la production de biogaz.

V.2. Matériels et méthodes

V.2.1. Préparation de la poudre brute (PB) à partir de la boue papetière

La boue papetière (BP) collectée à l'unité industrielle FADERCO (Sétif) est d'abord séchée à l'air libre ensuite dans une étuve à 105 °C (Memmert) pendant 24 heures, puis broyée et tamisée pour obtenir des particules fines inférieures à 100µm. La poudre brute (PB) récupérée est conservée dans des flacons en polyéthylène (PET), dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation. Les étapes de la préparation de la poudre à partir des boues brutes sont présentées dans la figure qui suit (Figure.V.1) :

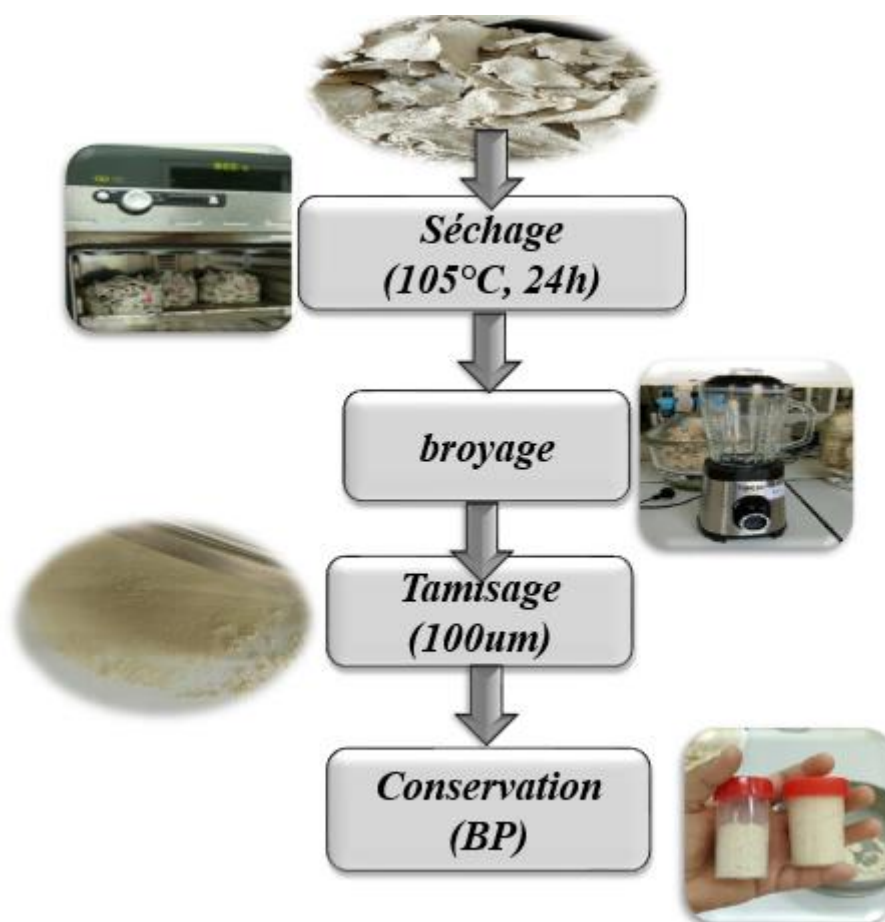


Figure V.1. Différentes étapes de la préparation de la poudre brute.

V.2.2. Caractérisation physicochimiques de la BP

De nombreuses méthodes analytiques tels que la fluorescence X (FX), la photométrie à flamme, la photométrie d'absorption atomique (SAA), la BET, IR, la DRX, et le pH isoélectrique pH_{ZPC} , le pH, les teneurs en solides totaux ST et volatils SV, détermination de l'azote ammoniacale, l'alcalinité et la teneur en acides organiques.

Cette caractérisation est faite dans l'objectif de donner des informations sur la structure et la composition des boues papetières, on se basant sur la morphologie et les fonctions présentes sur ce matériau.

V.2.2.1. Point isoélectrique ou pH de charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} d'un support est le pH auquel la surface de l'adsorbant devient électriquement neutre [1]. Il est déterminé comme suit :

- 50 mg de la PB sont mises dans dix Erlenmeyers de 50 ml.
- On complète avec de l'eau distillée jusqu'à 50 ml.
- Des solutions de HCl (37%) et de NaOH (98%) de grande pureté (Sigma-Aldrich) sont utilisées pour ajuster le pH du mélange de 2 à 12.

- Les mélanges sont agités pendant 24 heures à 200 tours/minute.

Les résultats sont représentés en fonction du pH initial sous la forme (pH_f-pH_i). La valeur de pH_{PZC} est déterminée par l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

V.2.2.2. Fluorescence par rayons X (FX)

La détermination qualitative et quantitative des éléments présents dans la PB est réalisée par FRX (spectrophotomètre ZSX Primus IV). Sept grammes de PB sont écrasés et pressés pour former une pastille avant de procéder à l'analyse. L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X, chaque élément de l'échantillon émet son propre rayonnement de fluorescence.

V.2.2.3. Photométrie d'absorption atomique

La détermination des éléments traces métalliques (ETM) présents dans les boues papetières est réalisée par absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU AA-6200. La mise en solutions de ces éléments a été réalisée par digestion acide après calcination de la poudre brute.

V.2.2.4. Surface spécifique (S_{BET})

La Surface spécifique (S_{BET}) et le volume des pores d'un matériau solide sont les principaux facteurs qui influencent la capacité d'adsorption. La surface spécifique calculée par la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (S_{BET}) et le volume des pores de la poudre des boues papetières séchée sont déterminés par adsorption d'azote gazeux à 77,3 K et un intervalle d'équilibrage de 15 s (Micromeritics ASAP 2000, Allemagne). Avant cette analyse, la poudre est dégazée sous vide à une température de 120°C pendant 12 heures pour éliminer l'humidité et les contaminants adsorbés.

V.2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour observer la morphologie de la poudre séchée des boues papetières à différentes échelles microscopiques par bombardement du faisceau d'électrons (Quanta 250FEG). La poudre séchée est fixée sur un support pour être insérée dans le microscope électronique à balayage. Le faisceau d'électrons est balayé horizontalement et verticalement sur la surface de l'échantillon. Lorsque les électrons du faisceau interagissent avec l'échantillon, différents signaux sont émis. Pour explorer la structure des matériaux à des niveaux microscopiques, un zoom de 50 et 100 μm est réalisée.

V.2.2.6. Diffraction des rayons X (DRX)

Les phases cristallines de la BP sont identifiées par diffraction des rayons X (Bruker D2). Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles d'une longueur d'onde de 1,54060 Å°, produit par une anticathode en cuivre.

V.2.2.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La détermination des groupes fonctionnels est effectuée par analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (spectromètre SHIMADZU FTIR-8400 S) avant et après adsorption. Les spectres sont mesurés entre 4000 et 400 cm^{-1} .

V.2.2.8. Photométrie à flamme

La détermination des minéraux majeurs (Na, K et Ca) présents dans les boues papetières est réalisée par photométrie à flamme à l'aide d'un spectrophotomètre de flamme JENWAY PFP7. La mise en solutions de ces éléments a été réalisée par digestion acide après calcination de la poudre brute.

V.2.2.9. Détermination du pH

Le pH de la poudre brute joue un rôle important durant le processus d'adsorption et de la digestion anaérobie ou il est mesuré avant et après le processus. Trois échantillons d'une masse de 1 g sont introduits dans 3 béchers différents, et un volume de 10 ml d'eau distillée est rajouté pour chaque échantillon, le mélange est homogénéisé par agitation pendant 5 minutes. Le pH de la solution est mesuré par pH mètre Inolab pH 7110 [2].

V.2.2.10. Teneurs en solides (totaux (ST) et volatils (SV))

Les ST et SV sont déterminés par gravimétrie analytique. Cette analyse est effectuée pour déterminer la teneur en matière organique (SV) d'un échantillon qui sert à calculer la masse estimée pour les tests du processus de la digestion anaérobie, selon les équations suivantes :

$$ST (g/kg) = \frac{\text{Masse de l'échantillon sec(après séchage) (g)}}{(\text{Masse échantillon humide (avant séchage) } * 0.001 (kg))}$$

$$SV (g/kg) = \text{Solides totaux (g/kg)} - \text{cendre(g/kg)}$$

2 g de poudre brute est séchée à 105 °C pendant 24 heures puis calcinée à 550 °C dans un four à moufle (SHIMADZU) pendant 2 heures pour déterminer la teneur en solides non volatils (cendres) et en solides volatils (matière organique).

V.2.2.11. Détermination d'azote ammoniacale

L'azote organique est déterminé par la technique de Kjeldahl avant et après la digestion anaérobie. Une minéralisation de la poudre brute est nécessaire pour faire la conversion de l'azote organique présent dans la boue en azote minéral selon les étapes suivantes :

- 1 g de la poudre brute est introduite dans un ballon Kjeldahl avec l'ajout de 0.5 g de catalyseur digestif (sulfate de cuivre et sulfate de potassium), et 10 ml d'acide sulfurique concentré.
- Le ballon est chauffé à 350 °C pendant 3 heures, après la digestion le ballon est refroidi à température ambiante.
- Le contenu du ballon est transféré dans un distillateur afin de libérer l'ammoniac sous forme de gaz, une solution alcaline (soude caustique) est rajoutée.
- Le distillat contenant l'ammoniac, est prêt pour être titré, par une solution de HCl (0.01 M). Un indicateur coloré (phénolphtaléine) est ajouté au distillat [3].

V.2.2.12. Alcalinité

L'alcalinité est un paramètre important durant la digestion anaérobie [4], il est lié à l'équilibre du pH et à la stabilité du processus de la méthanisation afin d'assurer une production optimale du biogaz [4].

La détermination de l'alcalinité de la poudre brute se fait par titrage, une masse de 0.1 g de la poudre brute est introduite dans un bécher, 25 ml d'eau est ajoutée au bécher, le mélange est homogénéisé par agitation pendant 15 minutes, le mélange est filtré par papier filtre. Le filtrat est titré par HCl (0.01 N). L'alcalinité est calculée et exprimée en équivalent de carbonate de calcium (CaCO₃) selon la relation suivante [5] :

$$C = (A * N * 50000) / B$$

V.2.2.13. Acides organiques

L'analyse des acides présents dans la poudre brute avant et après la digestion anaérobie se fait par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), HPLC Machine, LC-4000. Une extraction par solvant (méthanol) est réalisée sur une masse de 0.5g de la poudre brute pendant 3 heures, le solvant est évaporé par un évaporateur rotatif. Des solutions étalons de plusieurs acides sont préparées à fin de calibrer l'appareillage d'HPLC. L'échantillon et les

étalons sont injectés dans le système HPLC et les données obtenues sont analysés à l'aide d'un logiciel d'analyse chromatographique. Les mêmes étapes sont réalisées sur le digestat récupéré après la digestion anaérobie [6].

V.2.2. Adsorption

V.2.2.1. Préparation des adsorbats (polluants)

a. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) utilisé comme adsorbat dans cette étude est fourni de chez LabKem, c'est un colorant cationique d'indice CI52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de 319,85 mol/g. Une solution mère de 1g/L de BM est préparée, diverses concentrations de solutions diluées sont élaborées à partir de cette solution mère.

Un spectromètre UV-visible (Shimadzu UV-VIS, Allemagne) réglé sur la longueur d'onde correspondante à l'absorbance maximale de la solution de BM (664 nm) est utilisé pour déterminer la concentration de BM dans les solutions préparées avant et après adsorption.

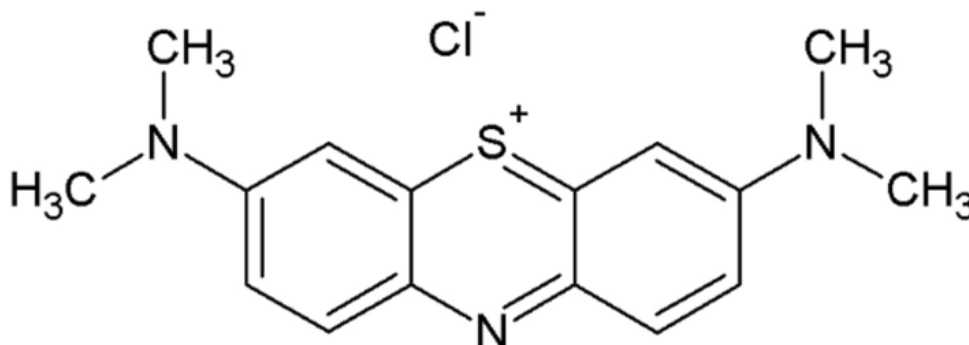


Figure V.2. Structure moléculaire du bleu de méthylène.

b. Cristal violet

Le Cristal violet (CV) est un colorant cationique de la famille des triphénylméthanés, aussi connu sous le nom de violet de gentiane ou de violet de méthyle, fourni de LabKem, d'indice CI42555, sa formule est $C_{25}H_{30}ClN_3$ et sa masse molaire est de 312,76 mol/g.

Les mêmes étapes de préparation et dosage des différentes solutions de BM sont réalisées sur le CV.

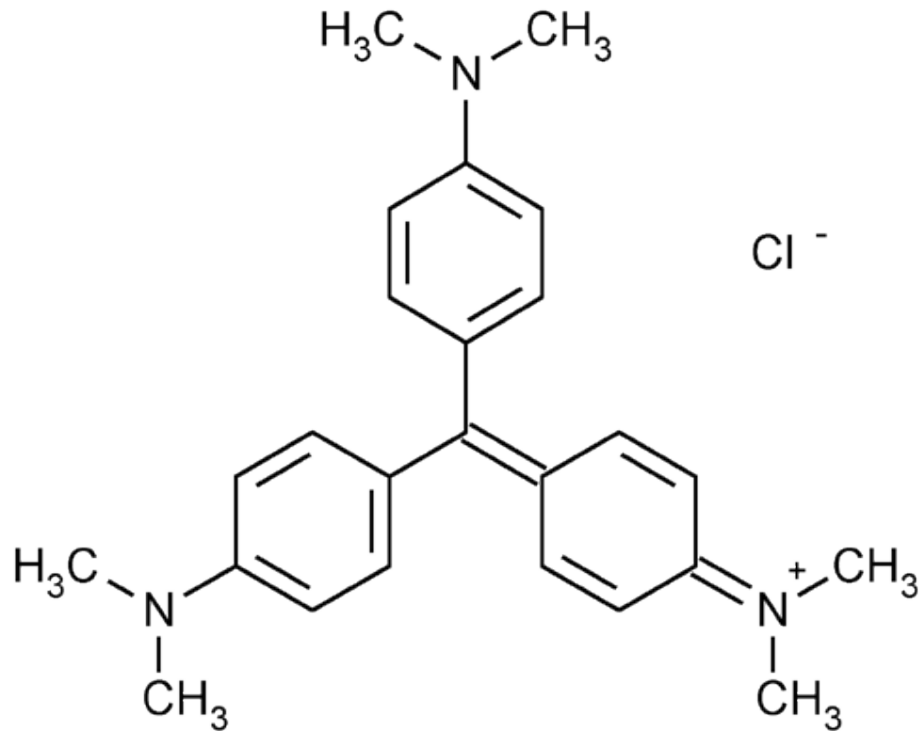


Figure V.3. Structure moléculaire du cristal violet.

V.2.2.2. Essais d'adsorption

Plusieurs facteurs physico-chimiques ont un impact sur le phénomène d'adsorption, afin d'estimer les capacités d'adsorption maximales du bleu de méthylène et du cristal violet par la poudre papetière brute séchée, des expériences d'adsorption avec la variation des différents paramètres (concentration initiale d'adsorbant, température, temps de contact, le pH et la masse d'adsorbant) sont réalisées. Toutes ces expériences sont agitées à 200 tr/min et les solutions sont filtrées avec du papier filtre en cellulose (0,45µm) selon le plan expérimental présenté dans les tableaux V.1 et V.2.

Les concentrations finales en BM et CV sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-VIS, Allemagne).

La formule suivante est utilisée pour calculer la quantité adsorbée de BM et CV :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m}$$

Tableau V.1. Paramètres physico-chimiques du BM.

Effet	Valeurs				
	Ci (ppm)	tc (min)	pH	m (g)	T (°C)
Concentration initiale, Ci (ppm)	90 to 400	1440	6.5	0.1	30
Temps de contact, tc (min)	250	1 to 60	6.5	0.1	30
pH initial, pHi	250	30	2 to 9	0.1	30
Masse d'adsorbant, m (g)	250	30	5.9	0.05 to 0.9	30
Température, T (°C)	250	30	5.9	0.05	18 to 90

Tableau V.2. Paramètres physico-chimiques du CV

Effet	Valeurs				
	Ci (ppm)	Tc (min)	pH	m (g)	T (°C)
Concentration initiale, Ci (ppm)	100 to 800	1440	5.1	0.05	27.8
Temps de contact, Tc (min)	700	20 to 60	5.1	0.05	27.8
pH initial, pHi	700	30	2 to 14	0.05	27.8
Masse d'adsorbant, m (g)	700	30	6.1	0.025 to 0.1	27.8
Température, T (°C)	700	30	6.1	0.025	27.8 to 60.0

V.2.3. Digestion anaérobie

V.2.3.1. Protocole pour la détermination du potentiel méthanogène (BMP)

La détermination du potentiel méthanogène se fait par plusieurs étapes, en premier, un volume de 500 ml d'une solution de macroéléments et oligo-éléments est préparé, en utilisant les produits chimiques et les concentrations mentionnées dans les tableaux V .3 et V .4.

Concernant la solution d'oligo-éléments, tous les ingrédients sont dissous et filtrés à l'aide d'un papier filtre de 0,22 µm et sont maintenus à 4 °C pour une utilisation ultérieure. Une solution tampon de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) est préparée par dissolution de 50g de NaHCO₃ dans 1 litre d'eau distillée. Une masse d'inoculum qui correspond à 100 g de matière organique provenant d'un bioréacteur spécialisé dans la digestion anaérobie de résidus de la

collecte ménagère est pesée et mélangée avec les solutions de macro-éléments (ME) (1,52 ml), oligo-éléments (OE) (350 µl) et tampon de bicarbonate de sodium (9.10ml). Une masse de l'échantillon (PB) qui correspond à 0,8 g est pesée et mélangée avec l'inoculum et l'ensemble des solutions, le mélange est ensuite ajouté dans des bouteilles sérologiques de 250 ml. Le volume de la phase liquide de toutes les bouteilles est ajusté à 175 ml avec de l'eau distillée (Tableau.V.4). Dans l'étape finale de préparation, l'air de l'espace libre de chaque bouteille est purgé avec un mélange de gaz N₂ :CO₂ 80:20 (v/v) pendant environ 1 minute. Ensuite, chaque bouteille est scellée pour la rendre hermétique aux gaz par l'insertion à pression des bouchons en caoutchouc et recouverts des sceaux métalliques. Les bouteilles sont placées dans un incubateur, des conditions mésophiles sont maintenues au long des tests BMP, avec contrôle de température et d'agitation oscillatoire (35°C, 150 tr/min) (Figure V.4).



Figure V.4. Tests BMP (35°C, 150 tr/min).

Afin de déterminer la teneur en méthane (CH₄), le biogaz produit dans chaque bouteille est suivi en déterminant le volume (par colonne hydrostatique) et la composition (par analyse GC) aux jours 1, 3, 7, 13, 21, 27 et 35 [7-9].

Tableau V .3. Composition des solutions de macro-éléments (macronutriments).

Produits chimique	Concentration (g/L)
KH_2PO_4	10.0
NH_4Cl	26.6
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.00
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.00
Thioglycolate Na	30.0

Tableau V.4. Composition de solutions d'oligo-éléments (macronutriments).

Produits chimiques	Concentration (g/L)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10.0
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.50
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.50
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.50
ZnCl_2	0.25
H_3BO_3	0.25
Na_2SeO_3	0.25
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05

Tableau V.5. Recette pour la détermination du potentiel méthanogène.

Bouteilles BMP	1 à 3	4 à 6	7 à 9
Échantillons	Inoculum	Contrôle Amidon	Poudre papetière
Nombre	3	3	3
Quantité inoculum (g)	100	100	100
Quantité échantillon (g)	0	0.35	0.8
Volume solution de macro-éléments (ml)	1.52	1.52	1.52
Volume solution de d'oligo-éléments (ul)	350	350	350
Volume solution tampon (ml)	9.10	9.10	9.10
Volume d'eau distillée (ml)	63.35	63.7	64.5
Total (ml)	175	175	175

V.3. Conclusion

La caractérisation de la boue issue de l'industrie papetière à travers une gamme de méthodes d'analyse a révélé des informations cruciales sur sa composition et ses propriétés. Dans le chapitre suivant, nous examinerons de plus près les résultats de ces analyses, nous plongerons dans les détails de ces résultats, mettant en lumière ce que chaque méthode nous a révélé sur la composition et les caractéristiques physico-chimiques de la boue papetière. Cette étape nous permettra de mieux comprendre le potentiel de ces boues dans les processus d'adsorption et de production de biogaz.

Références

- [1] : Deng H, Yang L, Tao 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. *J Hazard Mater* (2009); 166:1514–1521.
- [2] : Wasihun AA, Berhe GG, Sbhatu DB, Abay KH, Gebreyohannes G. Quality Jam from Baobab (*Adansonia digitata* L) Fruit Pulp Powder: Formulation and Evaluation of Its Physicochemical and Nutritional Properties. *J food Quali* (2023); 88:16256.

- [3]: Kirk PL. Kjeldahl Method for Total Nitrogen. *Anal Chem* (1950); 22: 354–358.
- [4]: Chen S, Zhang J, Wang X. Effects of alkalinity sources on the stability of anaerobic digestion from food waste. *Waste Manag Resear* (2015); 33:1033-1040.
- [5]: Perez FF, Fraga F. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Marine Chem* (1987); 21: 169-182.
- [6]: Gancedo MC, Luh BS. HPLC Analysis of Organic Acids and Sugars in Tomato Juice. *J Food Sci* (1986); 51: 571-573.
- [7]: Holliger C et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci Technol* (2016); 74:2515-2522.
- [8]: Ingelidaki I. Defining the biomethane potentiel (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci Technol- WST* (2009); 59: 5.
- [9]: Raposo F. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrate; evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *J Chem Technol Biotechnol* (2011); 86: 1088-1098.

Chapitre VI : Etude expérimentale : Résultats et discussions

VI.1. Introduction

Ce chapitre fournira un aperçu complet des résultats obtenus pour la caractérisation physico-chimique de la boue papetière, les tests d'adsorption sur cette boue, ainsi que son utilisation potentielle pour la production de biogaz.

Ces résultats seront discutés en détail pour éclairer les futures recherches et applications dans le domaine de la gestion des déchets et de la production d'énergie renouvelable.

VI.2. Résultats et discussions

VI.2.1. Caractérisation physico-chimique

VI.2.1.1. Point isoélectrique pH zéro point charge (pH_{PZC})

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure VI.1.

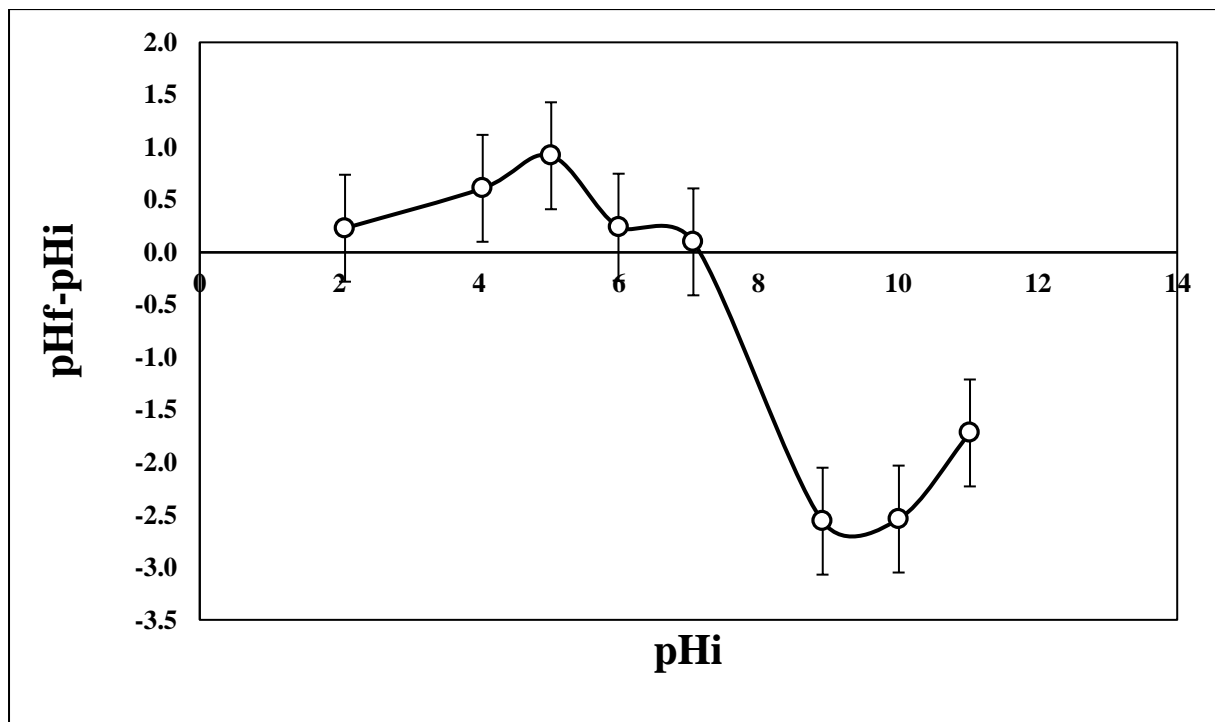


Figure VI.1. Charge de surface de la PB en fonction du pH.

Le point de charge zéro pour la PB est à $pH_{PZC} = 7.14$. Ce point correspond à $\Delta pH = 0$, ce qui signifie que $pH_f = pH_i$. La surface de la poudre papetière est donc électriquement neutre.

[0-7] : est caractérisé par $\Delta pH > 0$, ($pH_f > pH_i$), dans cet intervalle, le pH de la solution est inférieur à pH_{PZC} . Le milieu est acide, ce qui provoque la protonation de la poudre, qui se charge positivement ce qui favorise l'adsorption anionique.

[7-12] : est caractérisé par $\Delta\text{pH} < 0$, ($\text{pH}_f < \text{pH}_i$), dans cet intervalle, le pH de la solution est supérieur à pH_{PZC} . Le milieu est basique, ce qui provoque la déprotonation de la poudre, qui se charge négativement ce qui favorise l'adsorption cationique.

VI.3.1.2. Fluorescence par rayons X (FX)

Le tableau. VI.1 présente les éléments présents dans la PB séchée.

Tableau VI.1. Analyse chimique par fluorescence X de la PB.

Element	Teneur (% , p/p)	Element	Teneur (% , p/p)
B	0.74	Cl	0.09
C	43.80	K	0.08
O	52.40	Ca	0.38
Mg	0.26	Na	0.09
Al	0.52	Cr	0.06
Si	0.94	Fe	0.35
P	0.12	S	0.16

Les résultats montrent que la poudre papetière est riche en oxygène à 52.4 % (p/p) et en carbone à 43.8 % (p/p). La teneur des autres éléments identifiés est inférieure à 1 % (P/P). Dans le cas de Mn, Ni, Cu, Br, Zr et Pb, leur teneur est inférieure à 0.01% (P/P), c'est pourquoi ils ne sont pas inclus dans le tableau .V.8.

Une étude comparative de la teneur en carbone et en oxygène de la poudre de quelques boues papetières rapportée dans la littérature est indiquée dans le tableau VI. 2. D'après ces données, la PB utilisée dans la présente étude a une teneur moyenne de ces éléments.

Tableau VI.2. Teneur en carbone et en oxygène de la boue papetière de quelques industries dans le monde.

Origine	Teneur en carbone % (p/p)	Teneur en oxygène % (p/p)	Référence
Coimbatore (Inde)	29.7	31.6	[1]
Örnsköldsvik (Suède)	44.9-48.4	23.6-24.4	[2]
Leon (Espagne)	14.8	27.9	[3]
Athènes (USA)	34.6	44.4	[4]
Sétif (Algérie)	43.8	52.4	Cette étude

VI.2.1.2. photométrie d'absorption atomique

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.3.

Tableau VI.3. Éléments à l'état de traces métalliques présents dans la PB.

Eléments	Concentration (ppm)	limite de détection de l'équipement (ppm%)
Cr	2.881	0.12
Co	0	0.06
Pb	0	0.12
Cu	0	0.04

Les valeurs obtenues confirment la présence d'un seul élément métallique à l'état de trace, et il s'agit du chrome. La présence du chrome s'explique par l'utilisation de bichromates Cr (VI) pour le traitement du bois dans l'industrie papetière [5].

VI.2.1.3. Surface spécifique (S_{BET})

La surface spécifique (S_{BET}) de la PB mesurée est de 4.3 m²/g et le volume des pores est de 0.004 cm³/g. On peut dire que ces valeurs sont relativement faibles par rapport aux adsorbants

conventionnels, ceci confirme que les matériaux lignocellulosiques doivent leur capacité d'adsorption aux groupements fonctionnels présents dans leur structure. Par exemple, la S_{BET} rapportée pour les noyaux de dattes est de $8.1 \text{ m}^2/\text{g}$ [6], et pour le charbon de barbecue de $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$, alors que le volume des pores pour ce dernier est de $0.022 \text{ cm}^3/\text{g}$ [6].

VI.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la PB par MEB a montré selon la figure figure VI.2, les particules présentent une morphologie de microfibrilles longues et non orientées avec une structure irrégulière [7].

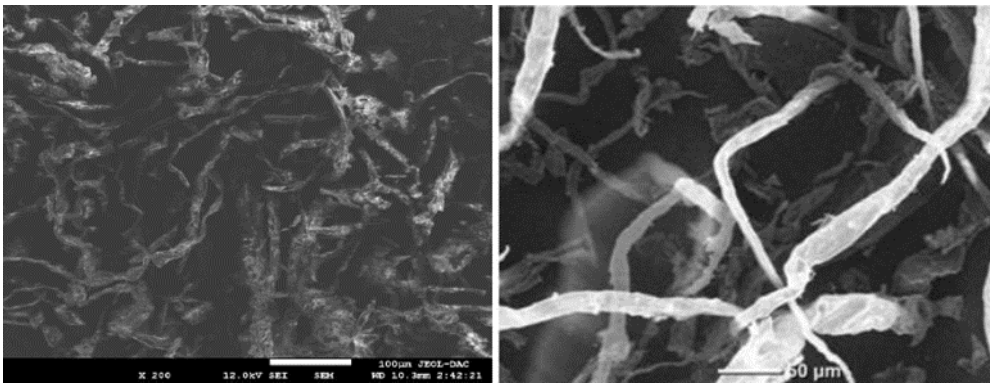


Figure VI.2. Morphologie de surface de la PB.

VI.2.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X de la PB à révéler la présence de plusieurs phases, qui sont montrées dans le spectre illustré par la figure VI.3.

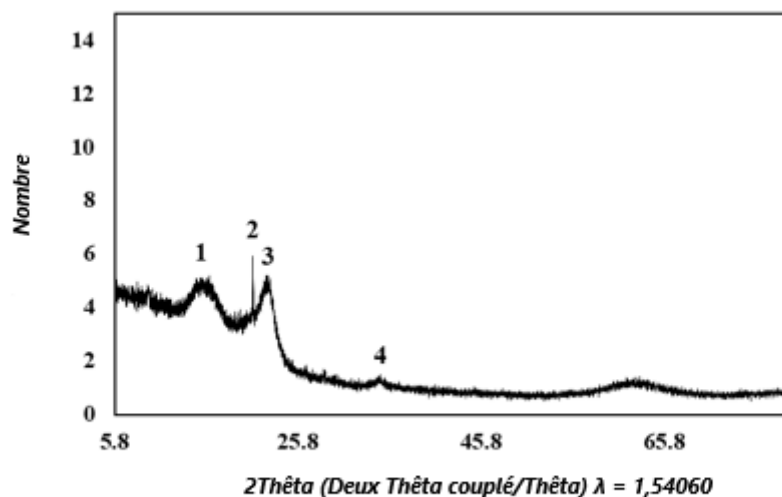


Figure VI.3. Spectres DRX de la PB.

Les phases identifiables sont la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) correspondant à un 2θ de 12.5° (pic 1), la cellulose ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$) 2θ de 20.0° (pic 2), le quartz (SiO_2) 2θ de 21.9° (pic 3) et la calcite (CaCO_3) 2θ de 32.1° (pic 4). Ces phases sont similaires à celles trouvées dans d'autres boues papetières [8-9]. La cellulose constitue le composé le plus abondant dans les matériaux lignocellulosiques [8-9], les autres composés (kaolinite, quartz et calcite) sont introduits dans les boues de papeterie à partir de nombreuses sources, car la boue papetière est un mélange complexe de différents matériaux résultants du processus de fabrication du papier (matières premières, additifs chimiques utilisés) [8-9].

VI.2.1.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges de la PB avant et après l'adsorption de BM et CV sont présentés dans les figures VI.4. et VI.5.

Les principaux composants qui représentent la boue papetière sont la cellulose, la kaolinite, le quartz et la calcite [8-9], qui sont identifiés par DRX (Figure VI.4). Les principales élongations observées dans la figure VI.4 sont identifiées dans le tableau VI.4.

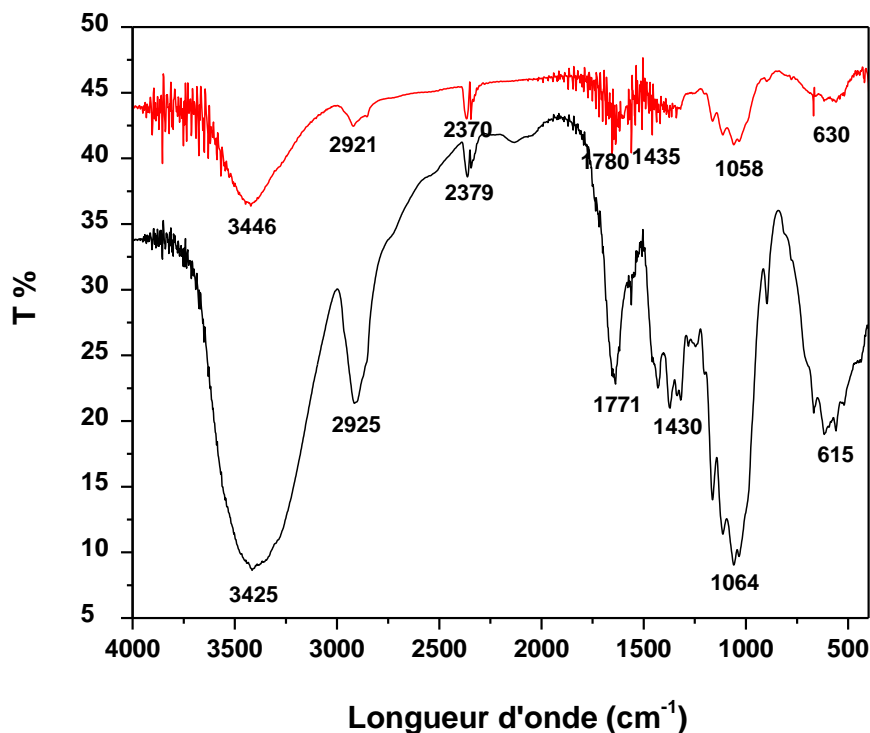


Figure VI.4. Spectres IR de la PB : Avant adsorption de BM—

Après adsorption de BM—

Tableau VI.4. Groupes fonctionnels de la PB avant et après l'adsorption de BM.

Groupe fonctionnel	Nombre d'ondes de PB avant l'adsorption de BM (cm ⁻¹)	Nombre d'ondes de PB après l'adsorption de BM (cm ⁻¹)	Nombre d'ondes d'après la littérature [10]
O-H	3446	3425	3550-3200 (VE)
C-H	2921	2925	3000-2840 (VE)
C=O	1780	1771	1770-1780 (VE)
C-H	1435	1430	1450-1375 (VE)
C-O-C	1058	1064	1075-1020 (VE)
Si-O	630	615	600-800 (VE)

Pour la PB avant l'adsorption de BM, le spectre IR présente une bande d'élongation large et modérée autour de 3446 cm⁻¹ qui correspond à la vibration du groupe fonctionnel OH, qui est présent dans la structure de la cellulose, hémicellulose et la lignine [11], une bande d'élongation fine et faible autour de 2921 cm⁻¹ pour la vibration du groupe fonctionnel C-H, qui est présent dans la structure de la cellulose et de la lignine [12], une bande d'élongation fine et modérée autour de 1780 cm⁻¹ pour la vibration du groupe fonctionnel C=O, qui est présent dans la calcite [12], une bande d'élongation fine et faible autour de 1435 cm⁻¹ pour la vibration du groupe fonctionnel alcane C-H, une bande d'élongation fine et faible autour de 1058 cm⁻¹ pour la vibration du groupe fonctionnel C-O-C, qui est présent dans la cellulose [12], et une bande d'élongation large et faible autour de 630 cm⁻¹, qui est attribuée à Si-O, qui révèle la présence de la kaolinite [12].

Concernant la figure VI.5, les bandes d'élongations les plus importantes sont définies dans le tableau VI.5.

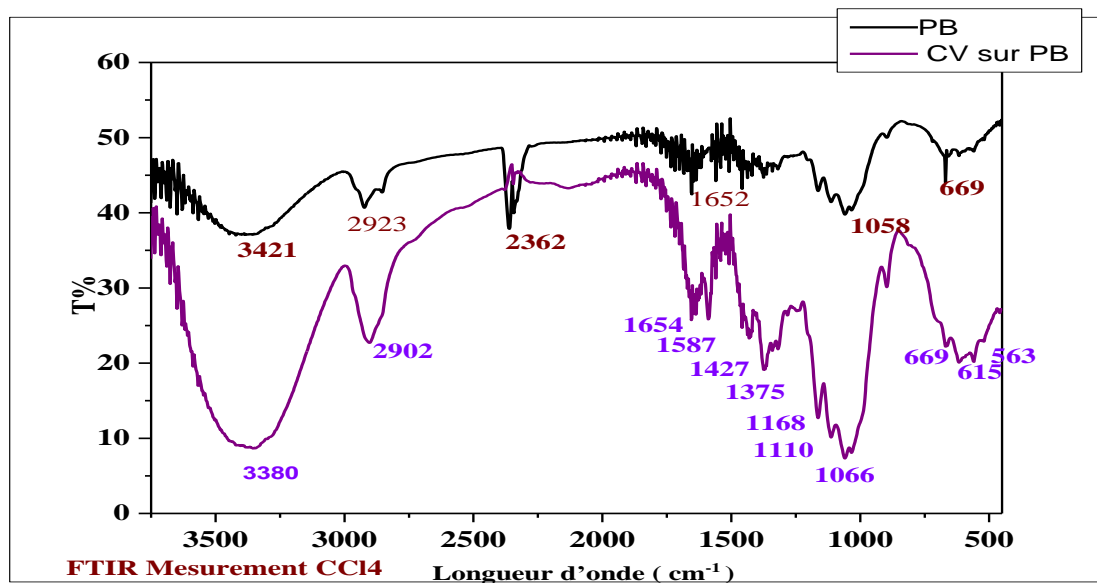


Figure VI.5. Spectres IR de la PB : Avant adsorption de CV—

Après adsorption de CV—

Tableau VI.5. Groupes fonctionnels de la PB avant et après l'adsorption de CV.

Groupe fonctionnel	Nombre d'ondes de CV avant l'adsorption de BM (cm ⁻¹)	Nombre d'ondes de PB après l'adsorption de CV (cm ⁻¹)	Nombre d'ondes d'après la littérature [10]
O-H	3421	3380	3550-3200 (VE)
C-H	2923	2902	3000-2840 (VE)
C≡C	2362	2362	2260-2360 (VE)
C=C aromatique	1652	1654	1650-1655 (VE)
C-O-C	1058	1066	1075-1020 (VE)
Si-O	669	615	600-800 (VE)

Pour la PB avant l'adsorption du CV, le spectre IR présente une bande d'élongation large et faible autour de 3421 cm⁻¹ qui correspond à la vibration du groupe fonctionnel OH, qui est

présent dans la structure de la cellulose, hémicellulose et la lignine [11], une bande d'élongation fine et faible autour de 2923cm^{-1} pour la vibration du groupe fonctionnel C-H, qui est présent dans la structure de la cellulose et de la lignine [12], une bande d'élongation fine et modérée autour de 2362cm^{-1} pour la vibration du groupe fonctionnel $\text{C}\equiv\text{C}$, une bande d'élongation fine et faible autour de 1652cm^{-1} pour la vibration du groupe fonctionnel $\text{C}=\text{C}$ aromatique, qui est présent dans la lignine [12], une bande d'élongation large et modérée autour de 1058cm^{-1} pour la vibration du groupe fonctionnel C-O-C qui est présent dans la cellulose [12], et une bande d'élongation large et faible autour de 669cm^{-1} , qui est attribuée à Si-O [12].

Pour les bandes d'élongation observées après l'adsorption du BM et du CV, une petite différence est observée concernant l'intensité de quelques groupes fonctionnels tels que : OH, C-O-C, C=O et Si-O. Ce qui est expliqué par leur participation au processus d'adsorption

VI.2.1.7. Photométrie à flamme

Les résultats obtenus lors de cette analyse sont donnés dans le tableau VI.6.

Tableau VI.6. Principaux minéraux présents dans la PB.

Minéraux	C (ppm)
Ca	348.336
K	74.184
Na	72.803

La concentration en calcium dans la PB est presque cinq fois plus importante que celle du sodium et du potassium ce qui est due à la présence de calcite CaCO_3 , qui a été confirmée par XRD et IR, la présence du sodium est due à l'utilisation d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium lors du procédé de Kraft (production de la pâte) [13], concernant le potassium, sa présence est expliquée par l'ajout d'hydroxyde de potassium pour ajuster le pH de la pâte à papier durant le processus de fabrication [14].

VI.2.1.8. Détermination du pH

Le tableau VI.7 montre les valeurs du pH de la PB avant et après le processus de digestion anaérobie.

Tableau VI.7. Valeurs moyennes du pH avant et après le procédé de digestion anaérobie.

Paramètre	Nombre essai	Echantillon	Valeur pH	Moyenne pH
pH_{initial}	3	1	8.029	8.014
		2	8.006	
		3	8.008	
pH_{final}	3	1	7.458	7.447
		2	7.41	
		3	7.473	

La valeur du pH avant et après le processus de la digestion anaérobie a diminué de 8.014 à 7.447, ce qui veut dire que le pH durant la méthanisation était un pH presque neutre, cela assure un bon déroulement de la digestion anaérobie, et évite une inhibition relative à un milieu acide, ce qui contribue à la stabilité de l'activité des microorganismes responsables de la production du méthane, dans les conditions où le pH est proche de la neutralité [32-34].

VI.2.1.9. Teneurs en solides (totaux (ST) et volatils (SV))

Les valeurs obtenues sont données par le tableau VI.8.

Tableau VI.8. Teneurs en solides (totaux (ST) et volatils (SV)).

Echantillon	Poudre brute
Masse de l'échantillon humide (avant séchage) (g)	2.0607
Masse d'échantillon sec (après séchage) (g)	0.9617
Solides totaux (g/Kg)	467
Cendre (g/Kg)	29.75
SV (g/Kg)	437.25

Les ST (cendres) de la PB séchée sont estimés à 467 g/Kg ; et les SV à 437.25 g/Kg, ce qui est l'équivalent de 49% de matière organique (Tableau VI.8), selon la littérature, cette boue

papetière est un substrat riche en matière organique en comparant avec d'autres boues papetières [33, 35-36], ce qui le rend un matériau potentiel pour le processus de méthanisation.

VI.2.1.10. Détermination d'azote ammoniacale

La concentration en azote ammoniacale présente dans la boue papetière avant et après la digestion anaérobie est estimée à 1375ppm et 1333 ppm respectivement comme le montre le tableau suivant :

Tableau VI.9. Concentration moyenne en azote ammoniacale avant et après le procédé de digestion anaérobie.

Echantillon	Nombre d'échantillon	Masse d'échantillon (g)	Volume titrant (ml)	Azote ammoniacale (ppm)	Valeur moyenne (ppm)
Masse avant méthanisation	2	1.9448	16.4	1355	1375
		1.9964	16.7	1348	
Masse après méthanisation	3	1.4921	13.50	1343	1333
		1.5048	13.30	1307	
		1.5116	13.70	1351	

La variation de la concentration de l'azote ammoniacale est presque insignifiante ce qui suggère un équilibre entre la consommation et la production de l'azote ammoniacale par les microorganismes, donc une stabilité du processus ce qui permet de maintenir un équilibre entre les différentes populations microbiennes [34, 37].

VI.2.1.11. Alcalinité

L'alcalinité avant et après la méthanisation est montrée dans le tableau VI.10.

Tableau VI .10. Valeurs moyennes de l'alcalinité par équivalent de base $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ avant et après le procédé de digestion anaérobie.

Echantillon	Nbr éch	pH initial	Vol éch (ml)	Vol titrant (ml)	Moyenne (ml)	Equivalent de base mg CaCO_3/L
Avant méthanisation	2	7.660	0.500	5.65	5.61	7473
		7.676	0.500	5.58		
Après méthanisation	3	7.517	0.500	5.55	5.49	7276
		7.318	0.500	5.38		
		7.402	0.500	5.55		

D'après les résultats obtenus, l'alcalinité avant et après la méthanisation a diminué de 200 eq $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$, ce qui est probablement dû à une acidification du milieu qui a fait baisser l'alcalinité du milieu afin d'obtenir un pH presque neutre durant le processus de digestion anaérobie, ce qui explique la diminution du pH de 8.014 à 7.447.

VI.2.1.12. Acides organiques

Les tableaux a et b (Tableau VI.11) montrent les différents acides organiques présents avant et après le processus de la digestion anaérobie. Les acides présents avant la méthanisation sont l'acide formique (2050 ppm) et l'acide butyrique (1250ppm), leur présence est due au processus de blanchiment du papier, l'utilisation de certains agents chimiques comme le chlore ou le peroxyde d'hydrogène, peuvent entraîner la formation de ces deux acides comme sous-produits [15/38]. L'acide formique peut être produit aussi par la décomposition de la lignine pendant la fabrication de la pâte à papier [16/39]. Les acides formés après la méthanisation sont l'acide propionique et l'acide isovalérique (100,06ppm), leur formation est due à la dégradation des acides aminés par les microorganismes présents dans le digesteur (640,5ppm) [37,40]. La diminution de la concentration de l'acide formique (120,7 ppm) et l'acide butyrique (680,5 ppm) est due à leurs consommations par les microorganismes pour former le méthane (CH_4) et le dioxyde de carbone (CO_2) [41]. Les acides propionique et butyrique sont considérés comme des inhibiteurs potentiels pour les méthanogènes dans le cas où leurs concentrations dépassent

2 à 3 g/L [42], ce qui n'est pas le cas, car leurs valeurs sont inférieurs à ce seuil (0,64 g/L et 0,68 g/L).

Tableau VI .11. Acides organiques présents dans la PB avant et après la méthanisation.

(a)

Echantillon	Nombre d'échantillon	Acide formique (ppm)	Acide propionique (ppm)
Initial	3	205	0
Final	3	12	63
		13.7	67.8
		12.4	62.7
Echantillon	Nombre d'échantillon	Acide butyrique (ppm)	Acide isovalérique (ppm)
Initial	3	125	0
Final	3	65	0
		74.5	0
		66.02	10.06

(b)

Echantillon	Nombre d'échantillon	Acide formique (ppm)	Acide propionique (ppm)
Initial	3	2050	0
Final	3	120	630
		130.7	670.8
		120.4	620.7
Echantillon	Nombre d'échantillon	Acide butyrique (ppm)	Acide isovalérique (ppm)
Initial	3	1250	0
Final	3	650	0
		740.5	0
		660.02	100.06

VI.2.2. Essais d'adsorption

VI.2.2.1. Bleu de méthylène

a. Effet de la concentration initiale (C_i , ppm)

D'après la figure VI.6 qui montre la variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction de la concentration initiale de bleu de méthylène (BM), on constate que :

- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BM entre 90 et 250 mg/L ou elle devient presque constante au-delà de cette valeur (palier). Ceci est probablement dû à la saturation des sites actifs de la PB donc les molécules de BM ne peuvent plus être adsorbées.
- La capacité d'adsorption maximale de la PB dans ces conditions correspond à 45.2 mg/g.

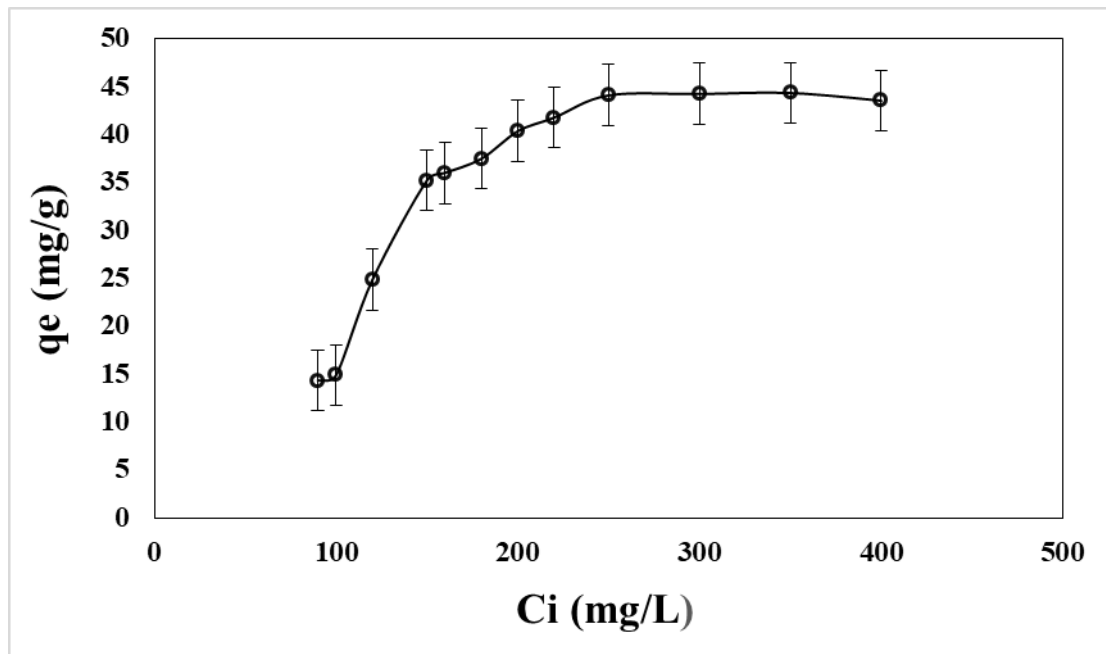


Figure VI.6. Variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction de la concentration initiale du BM.

b. Effet de temps de contact (t_c , min)

La figure VI.7 la variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction du temps de contact avec la solution du BM. On constate que :

- La capacité d'adsorption augmente rapidement au bout de 30 min à 42.3 mg/g et elle atteint 43.5 mg/g à l'équilibre au bout de 120 min, ceci est dû à une adsorption rapide du BM sur des

sites facilement accessibles, suivie d'une diffusion moléculaire vers des sites d'adsorption moins accessibles, avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites sont occupés. L'adsorption rapide est due à la forte affinité (adsorbant-adsorbat).

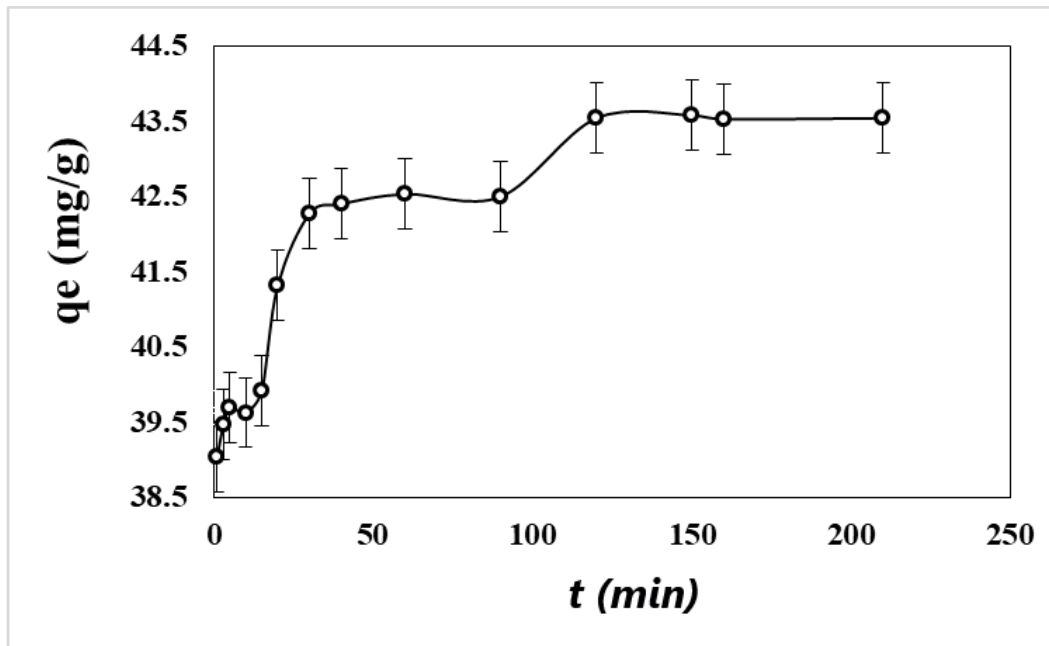


Figure VI.7. Variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction du temps de contact, avec la solution du BM.

c. Effet du pH initial (pH_i)

La figure VI.8 montre la variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction du pH initial de la solution du BM. On constate que :

- La capacité d'adsorption reste inférieure à 30mg/g entre pH = 2 et pH = 4.5 et augmente rapidement pour atteindre le maximum au-delà du pH = 6. Ceci s'explique par le fait que la surface de la PB est chargée positivement dans le domaine acide d'après le pH isoélectrique, qui est presque neutre, et comme la molécule du BM est cationique en solution aqueuse, il se produit une compétitivité entre les molécules du BM et des protons dans ce domaine.
- La capacité d'adsorption maximale et qui correspond à 44.9 mg/g est donc atteinte à des pH proches de la neutralité à partir de 5.9 ce qui correspond à une déprotonation de la solution.

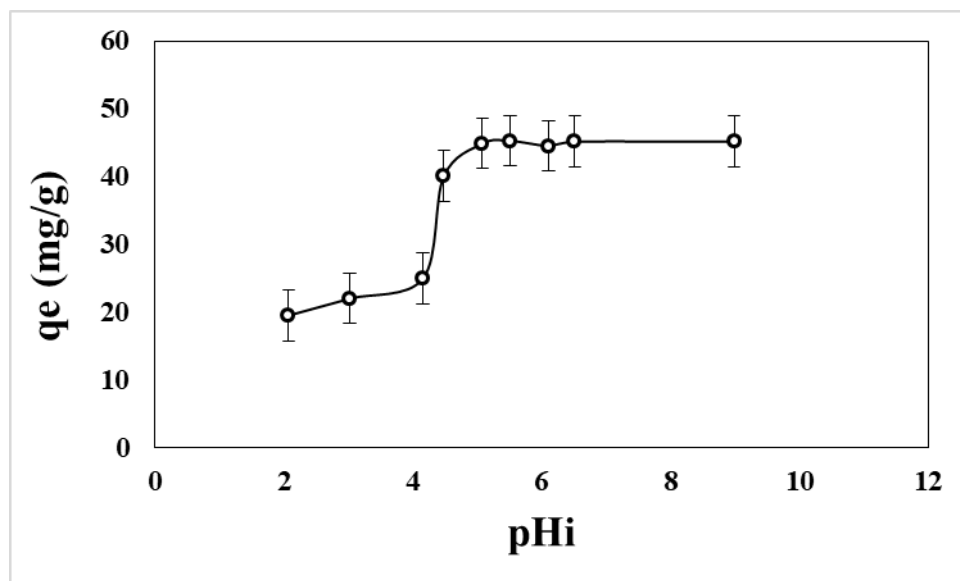


Figure V.8. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le BM en fonction de pH_i .

d. Effet de la masse d'adsorbant (m, g)

La variation de la capacité d'adsorption de la PB et du pourcentage d'élimination du BM en fonction de la masse de la PB sont présentés dans la figure VI.9 qui montre que :

-La capacité d'adsorption a nettement diminué 72.3 à 6.8 mg/g avec l'augmentation de la masse de la PB entre 0.05 à 0.90 g. L'ajout d'une plus grande quantité d'adsorbant dans une solution contenant une concentration fixe de BM diminuera le rapport « molécules de BM/sites actifs », donc même dans le cas où il y'a plus de sites actifs disponibles, le nombre de molécules de BM à adsorber serait insuffisant, ce qui diminuera la capacité d'adsorption. Ceci a été confirmé par le pourcentage d'élimination de la couleur, qui a augmenté avec l'ajout de la PB de 58 à 98%.

-La capacité d'adsorption maximale pour la poudre papetière est de 72.3 mg/g obtenue avec une masse de 0.05 g dans 25 ml de solution de BM (250mg/g).

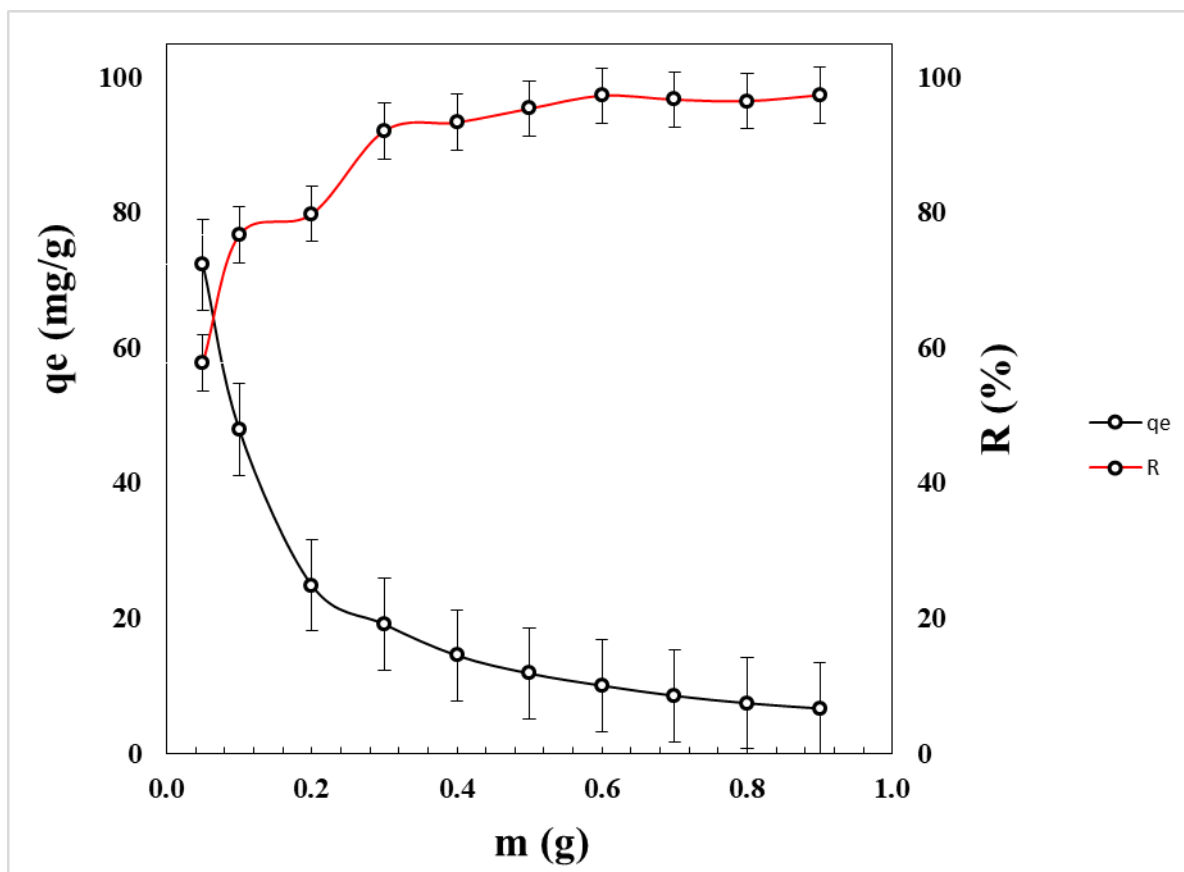


Figure VI.9. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le BM en fonction de la masse (250mg/g, 30min, 5.9, 200tr/min, 25°C).

e. Effet de température (T, °C)

La figure VI.10 montre la variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction de l'élévation de la température de 291 à 343 K. On constate que :

-La capacité d'adsorption est presque constante pour les températures supérieures à 343 K et que la capacité d'adsorption maximale de la PB pour le BM est de 48 mg/g à 291 K, ce qui correspond à la température ambiante.

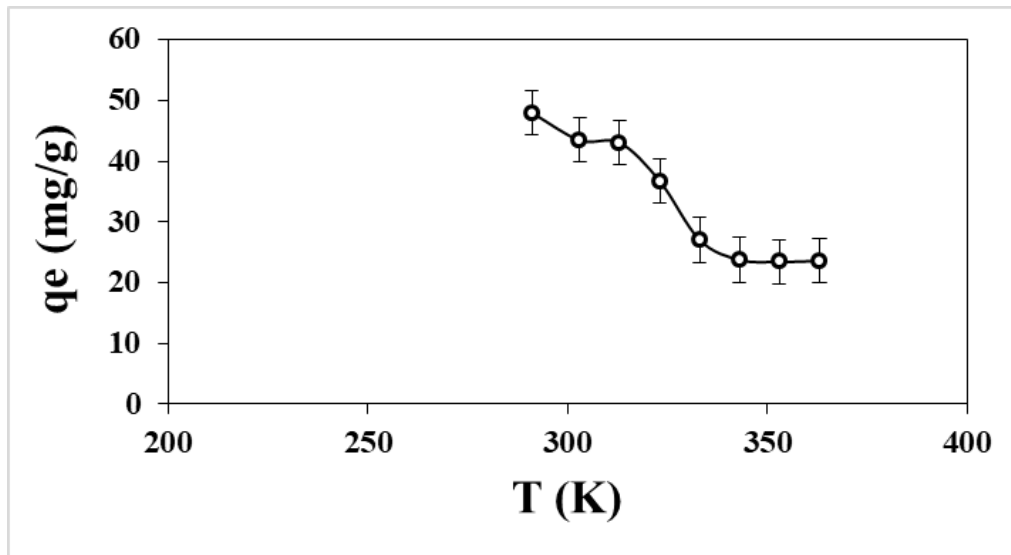
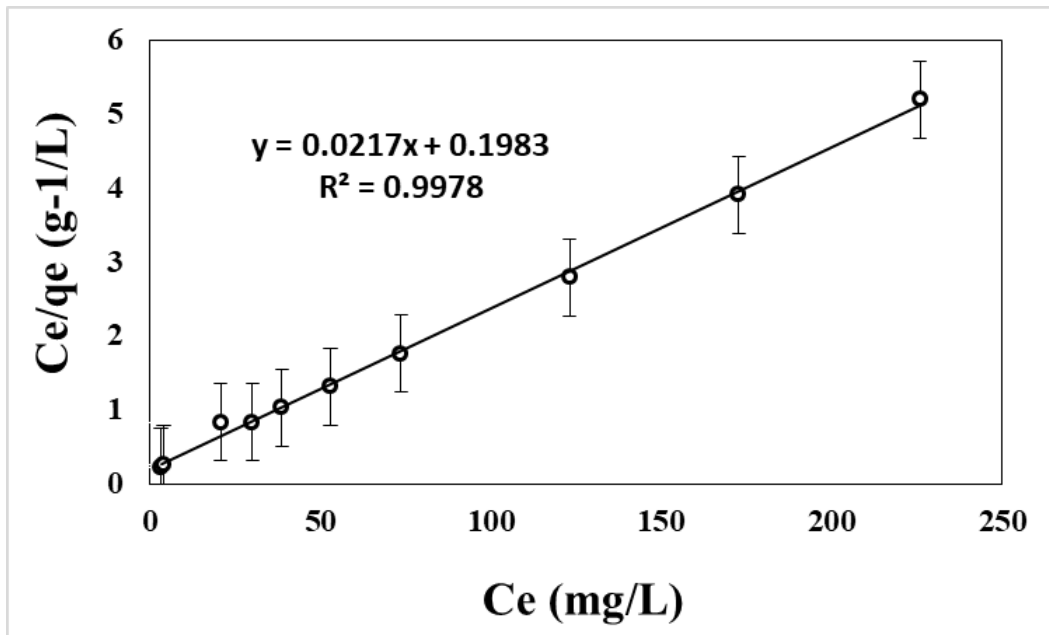


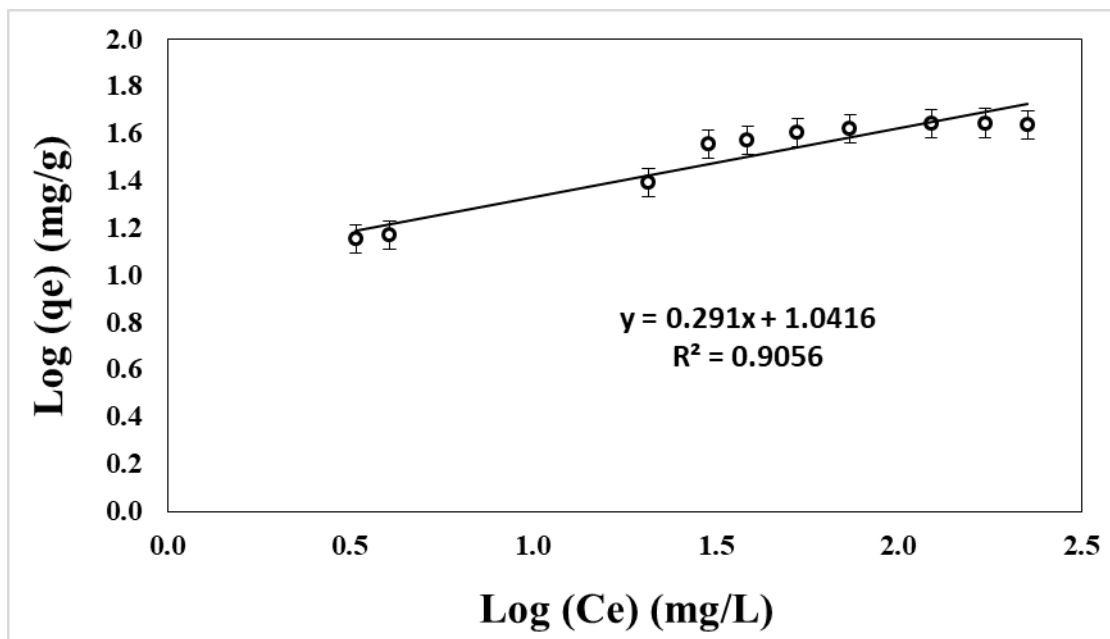
Figure VI.10. Variation de la Capacité d'adsorption de la PB pour le BM en fonction de la température.

f. Modèles isothermes

Le tableau VI.13 présente les résultats pour les deux modèles d'adsorption, Langmuir et Freundlich. Le modèle de Langmuir, qui décrit une adsorption monocouche, est celui qui s'est le mieux adapté aux données expérimentales (figure VI.11), avec un facteur de corrélation R^2 de 0.99. La capacité d'adsorption théorique selon Langmuir est de 46.1 mg/g, ce qui est proche de la valeur expérimentale observée de 45.2 mg/g. Ceci suggère la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat. Le modèle de Langmuir confirme que la réaction d'adsorption est instantanée, l'absence d'interaction entre les espèces adsorbées et la présence d'une distribution homogène des énergies d'adsorption [15].



(a)



(b)

Figure VI.11. Représentation linéaire à l'aide de données expérimentales de (a) l'isotherme de Langmuir et (b) de l'isotherme de Freundlich.

Tableau VI.13. Paramètres de l'isotherme d'adsorption.

Langmuir			Freundlich			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_f	1/n	R^2
46.1	0.109	0.99	54.7	11.005	0.29	0.91

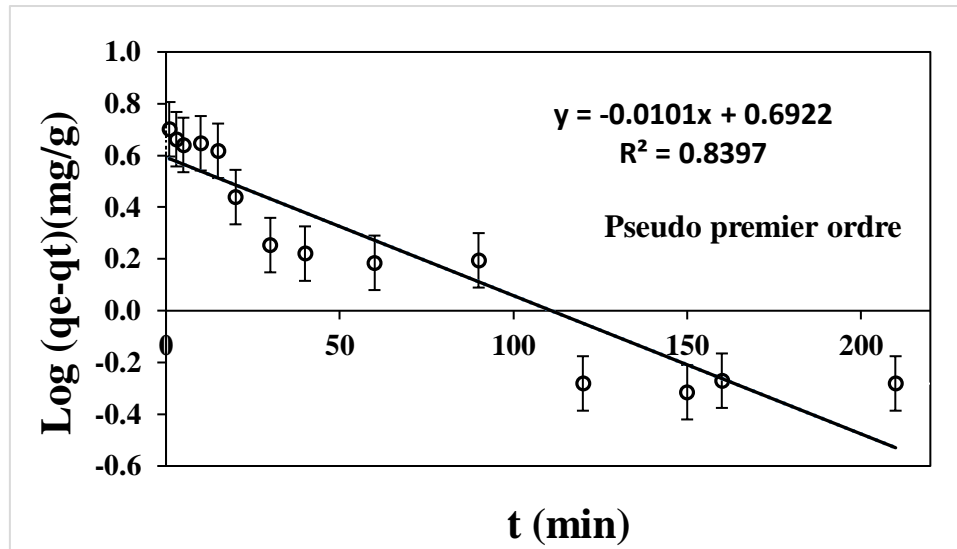
g. Modèles de la cinétique

Le modèle du pseudo-premier ordre (MPPO) et le modèle du pseudo-deuxième ordre (MPOD) ont été ajustés aux données expérimentales de la cinétique d'adsorption (Figure VI.12). Les paramètres du MPPO et du MPOD obtenus par régression linéaire sont présentés dans le tableau .V.14. La figure.V.12 montre que le MPOD s'adapte mieux que le PPOM à la capacité d'adsorption de BP, avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.99. La capacité d'adsorption calculée à partir du MPOD est de 42.7 mg/g, ce qui est plus proche de la valeur expérimentale estimée de 43.5 mg/g que celle du MPPO, qui n'est que de 1,1 mg/g.

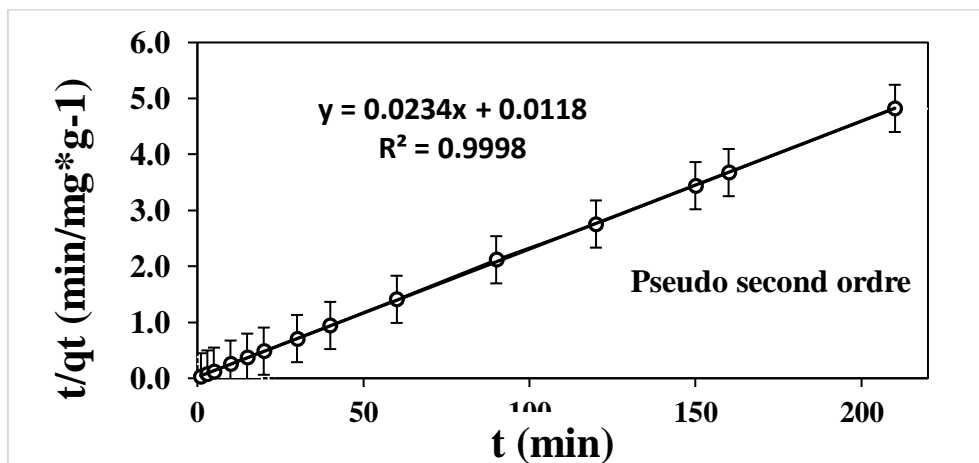
Tableau VI.14. Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre (MPPO) et du modèle du pseudo-deuxième ordre (MPOD) pour l'adsorption du bleu MB.

MPPO			MPOD		
q_e^* (mg g ⁻¹)	K_1	R^2	q_e^* (mg g ⁻¹)	K_2	R^2
1.1	0.002	0.84	42.7	0.046	0.99

q_e^* est calculé en ajustant le MPPO ou le MPOD aux données expérimentales.



(a)



(b)

Figure.VI.12. Représentation linéarisée (a) du modèle du pseudo-premier ordre (PPOM) et (b) du modèle du pseudo-deuxième ordre (PDOM) à l'aide de données expérimentales.

h. Paramètres thermodynamiques

Le tableau VI.15 montre les paramètres thermodynamiques de la capacité d'adsorption de BM par la BP. Le ΔG calculé avec (l'équation 12, chapitre III) est d'une valeur négatif dans l'intervalle de température de 291 à 363 K. Cela indique que le processus d'adsorption de BM se déroule spontanément sur les particules de BP séchées [16-17]. ΔH et ΔS sont calculés en utilisant l'ordonnée à l'origine et la pente de l'équation (11, chapitre III) ajustée aux données expérimentales (figure VI.13) avec un R^2 de 0.92. Le ΔH° est de -21.778 kJ/mol, et le ΔS° de -74.821 J/K mol. Les valeurs négatives de ΔH et ΔS indiquent que l'adsorption de BM est une

chimisorption exothermique [18], et la présence d'une diminution aléatoire des interactions moléculaires entre l'adsorbant et l'adsorbant sur l'interface solide-solution [19].

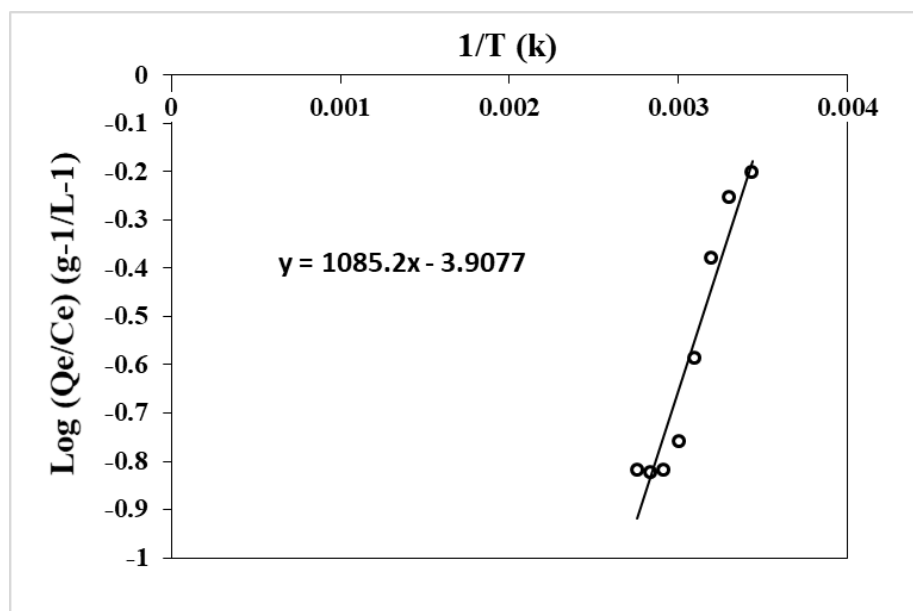


Figure VI.13. Représentation graphique du modèle thermodynamique linéarisé.

Tableau VI.15. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BM sur la PB.

C = 250mg/L ; m = 0.1g ; t = 30min				
T (K)	1/T(K)	Log (qe/Ce)	ΔG^0 (kJ/mol)	K
291	0.0034364	- 0.2012638	-0.994	1.205
303	0.0033003	- 0.2533605	-1.892	2.120
313	0.0319490	- 0.3793729	-2.640	2.758
323	0.0030910	- 0.5867813	-3.388	2.532
333	0.0030030	- 0.7582191	-4.136	4.456
343	0.0029154	- 0.8181247	-4.885	5.546
353	0.0028329	- 0.8222568	-5.633	6.817
363	0.0027548	- 0.8191124	-6.381	8.285

VI.2.2.2. Cristal violet

a. Effet de la concentration initiale (C_i , ppm)

La figure VI.14 montre la variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction de la concentration initiale du cristal violet (CV).

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de CV dans un intervalle de 100mg/L à 700 mg/L, à partir de 700 mg/L, la capacité d'adsorption devient presque constante, qui est probablement expliqué par l'occupation de tous les sites actifs sans la possibilité d'adsorber d'avantage de molécules de CV. Ainsi, la capacité d'adsorption maximale pouvant être obtenue avec la BP est de 250.7 mg/g, ce qui est presque 5 fois la capacité d'adsorption observée pour le BM, cela est probablement dû à l'affinité entre les sites actives présent dans la PB au molécules de CV plus qu'au molécules de BM, grâce aux groupes fonctionnels présents sur la boue papetière, et aussi à la taille et la forme des molécules du CV, ce qui explique la différence de la capacité d'adsorption observée pour les deux colorants [20].

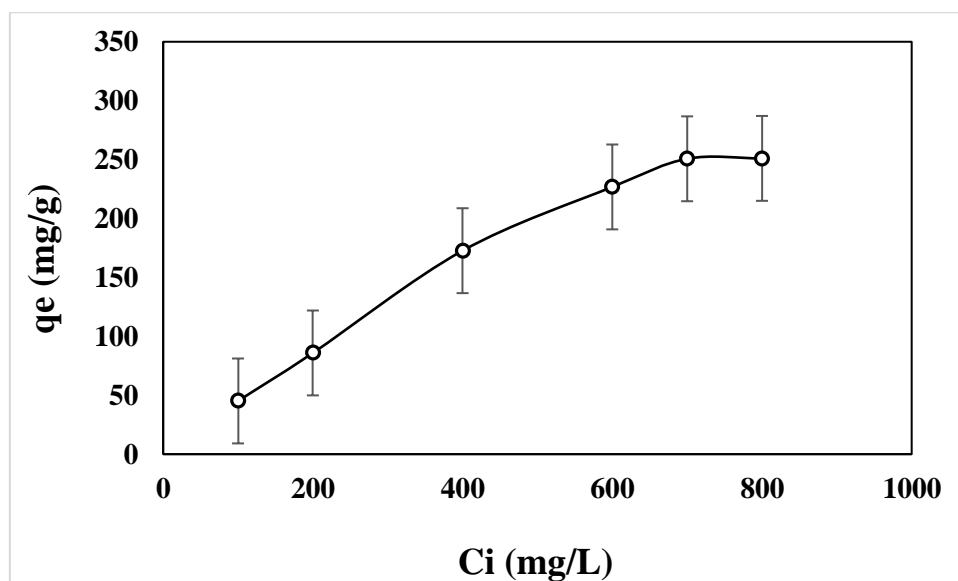


Figure VI.14. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de la concentration initiale.

b. Effet de temps de contact (t_c , min)

La figure VI.15 montre la variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction du temps de contact

Une rapide augmentation de la capacité d'adsorption entre 5 et 30 minutes est constatée. Après 30 minutes, un palier est obtenu, Ce qui signifie probablement que les sites actifs sont presque

complètement saturés à partir de 30 min pour une capacité d'adsorption de 85.3 mg /g. La capacité d'adsorption obtenue pour l'adsorption du CV par la PB est presque le double de celle de BM pendant un temps de contact de 30 min, ce qui probablement dû à l'accès facile des molécules de CV aux sites actifs de la PB, grâce à l'affinité adsorbat-adsorbant.

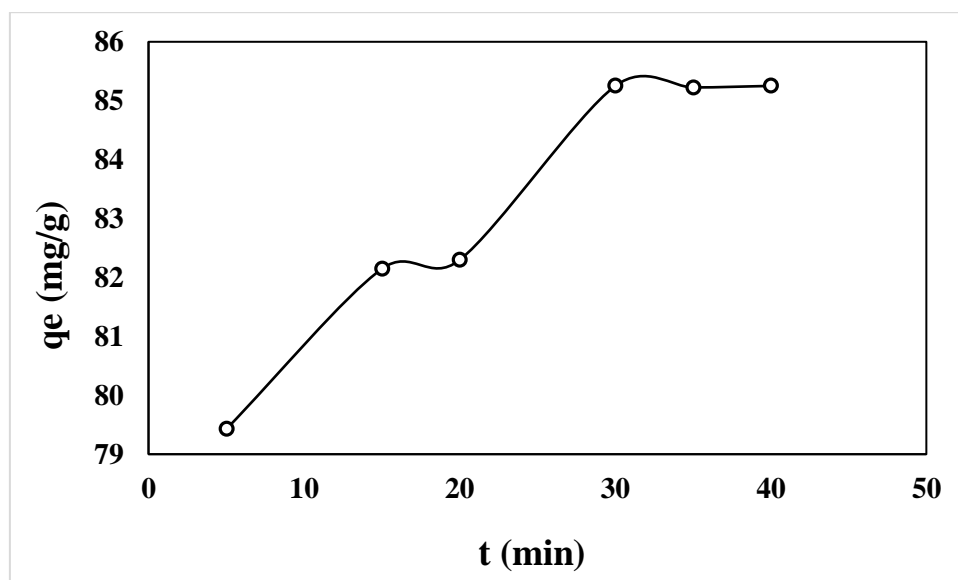


Figure.V.15. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de temps de contact.

c. Effet du pH initial (pH_i)

La figure VI.16 montre la variation de la capacité d'adsorption de la PB en fonction du pH initial de la solution du CV. On constate :

-Une augmentation lente de la capacité d'adsorption dans un intervalle de pH de 2.5 à 4, et une augmentation rapide à partir de pH 5.7, pour atteindre le maximum au-delà d'un pH 6.1, dans cette plage la surface de PB est chargée positivement comme mentionné dans l'étude du p*H*_{pzc} de la PB, donc les ions de H⁺ entrent en compétition avec les cations du CV durant le processus d'adsorption afin d'occuper les sites actifs de la PB. Ainsi, la capacité d'adsorption maximale pouvant être obtenue avec la PB est de 93.91 mg/g, avec un pH de 6.1.

Le pH acide est le pH favorable pour l'adsorption de BM et CV sur la PB, à ce pH les deux colorants sont sous formes cationiques, selon la littérature, l'adsorption de ces colorants par les matériaux lignocellulosiques est maximale à un intervalle de pH [5-6] [21].

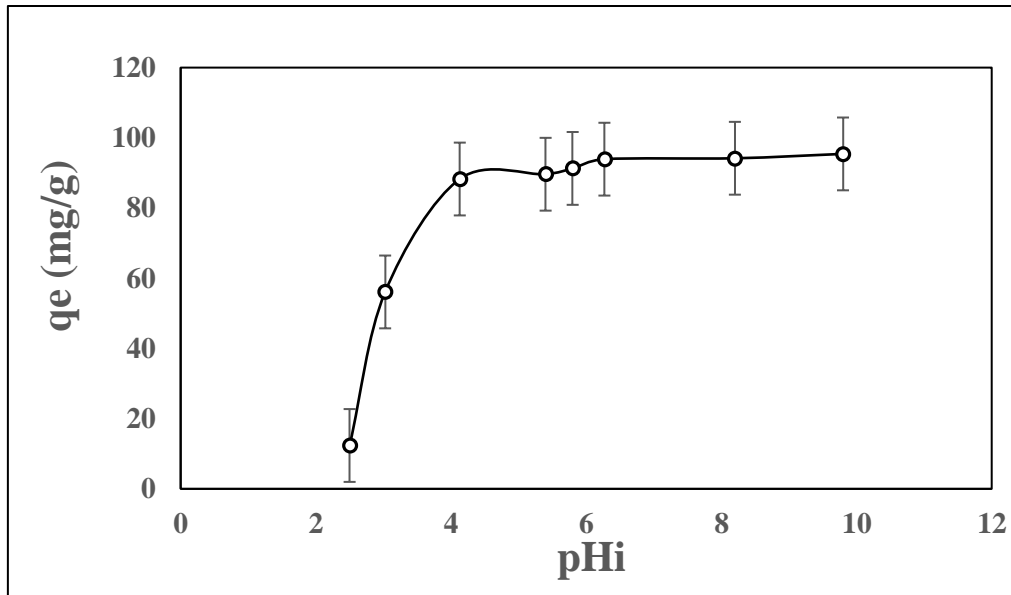


Figure VI.16. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction du pHi.

d. Effet de la masse d'adsorbant (m, g)

La figure VI.17 montre la variation de la capacité d'adsorption de la PB et le pourcentage d'élimination du CV en fonction de la masse de l'adsorbant PB. On constate :

- La capacité d'adsorption a diminué de 169.82 à 45.03 mg/g en augmentant la masse d'adsorbant de 0.025 à 0.1 g dans un volume constant de 25 ml et une concentration initiale de 700 mg/L pour le CV. Pour une masse de 0.025 g le meilleur rendement d'élimination de CV est de 84.91 %, les sites actifs présents sur la BP sont presque tous saturés, ce qui engendre la diminution des molécules de CV présents dans la solution, et la diminution de la capacité d'adsorption avec l'ajout de la masse de PB.

-La capacité d'adsorption obtenue pour 0.025 g de PB pour le CV est presque le double que celle observée pour le BM avec une masse de 0.05g, ce qui est expliqué précédemment, par l'accès facile et la grande affinité entre les sites actifs présents sur la PB et les molécules de CV, ce qui a abouti à obtenir une capacité d'adsorption importante avec une masse optimale.

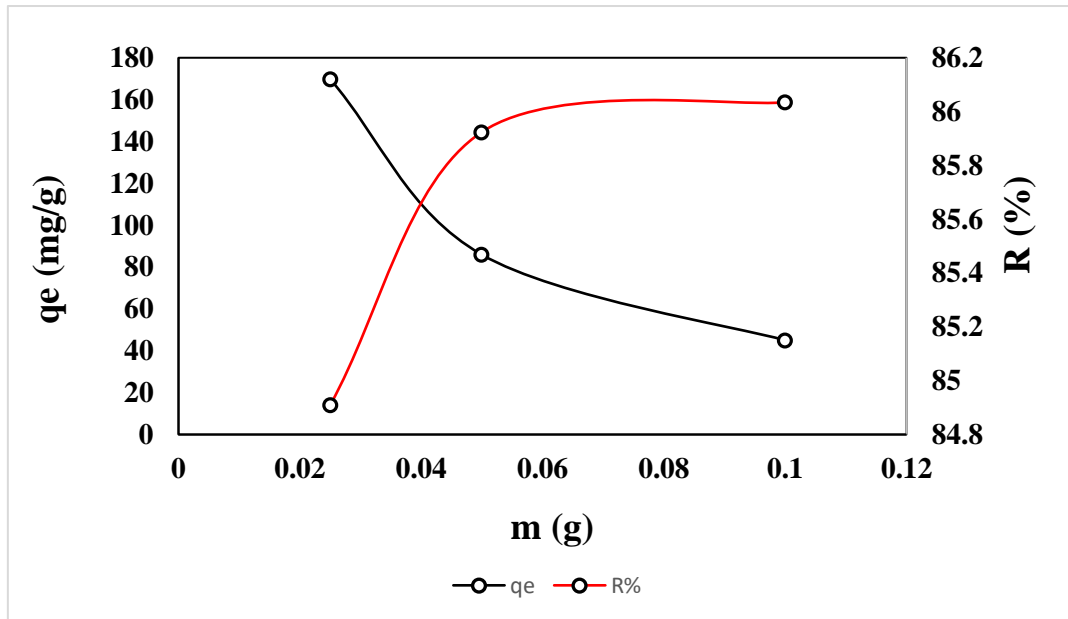


Figure VI.17. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de la masse (700mg/L ; 30 min, 6,1, 200tr/min, 25°C).

e. Effet de température (T, °C)

La figure VI.18 monte la variation de la capacité d'adsorption du CV par la PB avec l'augmentation de la température dans un intervalle de 300.8 à 333 K. A partir de la température supérieure à 323 K, la capacité d'adsorption est presque constante. La meilleure capacité d'adsorption du PB pour le CV est de 91.32 mg/g à 300.8 K, ce qui correspond à la température ambiante.

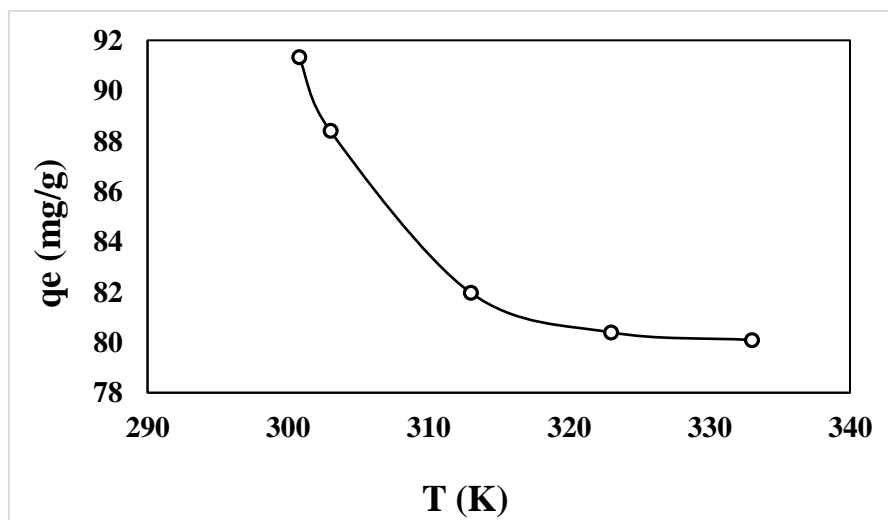
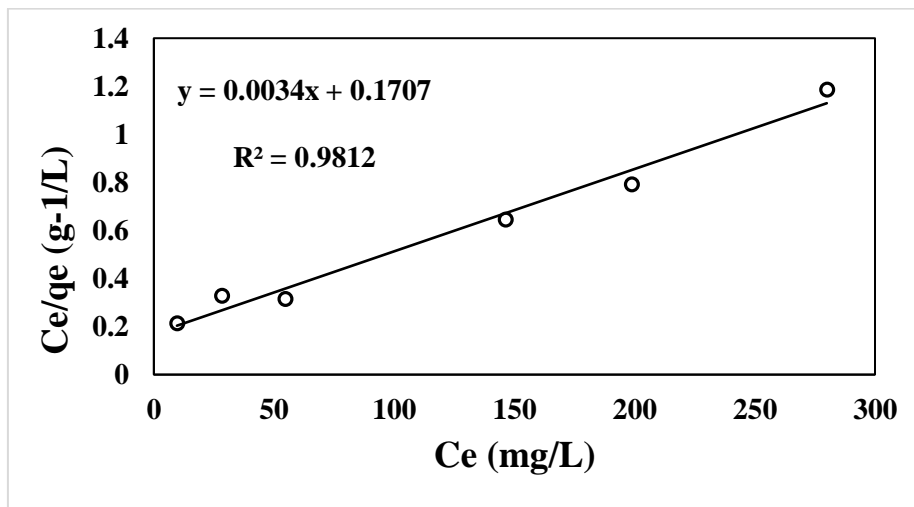


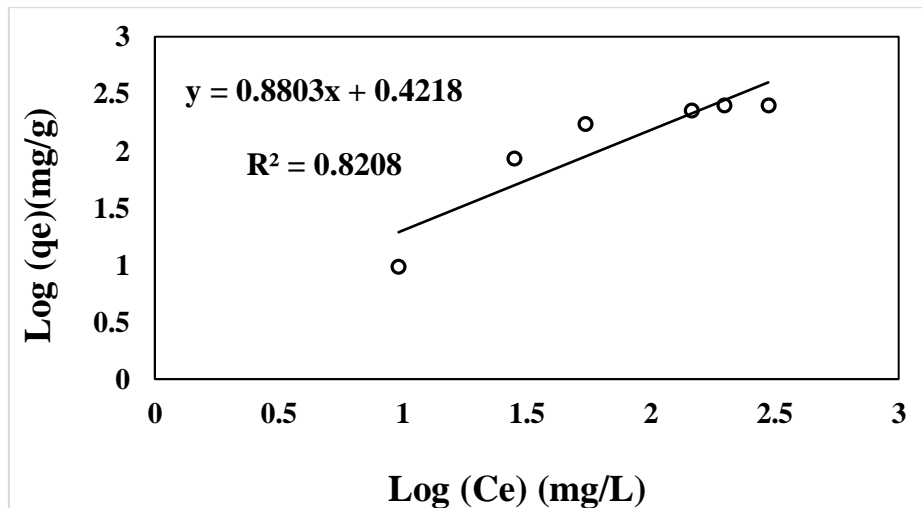
Figure VI.18. Variation de la capacité d'adsorption de la PB pour le CV en fonction de la température.

f. Les modèles isothermes

Le tableau VI.16 présente les résultats pour les deux modèles d'adsorption, Langmuir et Freundlich. Le facteur de corrélation R^2 pour le model Langmuir est d'une valeur de 0.98 qui est supérieure à celle obtenue par le model Freundlich qui est d'une valeur de 0.82, donc le modèle Langmuir est le mieux adapté aux données expérimentales (figure VI.19), avec une capacité d'adsorption théorique d'une valeur de 280.9 mg/g, ce qui est proche de la valeur expérimentale observée 250.7 mg/g. Le phénomène d'adsorption est monocouche et instantané, avec une distribution homogène des énergies d'adsorption entre les molécules de CV [15], ce qui le même cas observé pour le BM.



(a)



(b)

Figure VI.19. Représentation linéaire à l'aide de données expérimentales de (a) l'isotherme de Langmuir et (b) de l'isotherme de Freundlich.

Tableau VI.16. Paramètres de l'isotherme d'adsorption.

Langmuir			Freundlich			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_f	1/n	R^2
280.9	0.018	0.98	303.03	15,94	0.53	0.82

g. Les modèles de la cinétique

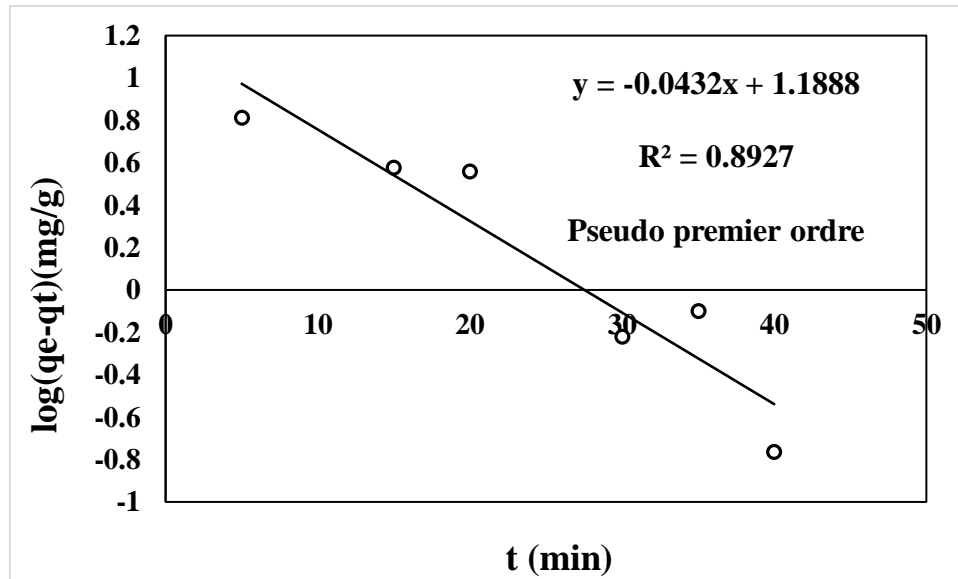
Le modèle du pseudo-premier ordre (MPPO) et le modèle du pseudo-deuxième ordre (MPOD) ont été ajustés aux données expérimentales de la cinétique d'adsorption (figure VI.21).

Les paramètres du MPPO et du MPOD obtenus par régression linéaire sont présentés dans le tableau VI.17 Le coefficient de corrélation R^2 pour le MPOD est d'une valeur de 0.99 qui est supérieur à celle obtenue par le PPOM d'une valeur de 0.89, avec une capacité d'adsorption maximale de 87.72 mg/g, ce qui est plus proche de la valeur expérimentale estimée de 88.24 mg/g, contrairement à la valeur obtenue pour le MPPO, qui n'est que de 15.45 mg/g (figure VI.20, tableau VI.17), ce qui confirme l'adaptation du MPOD à cette adsorption.

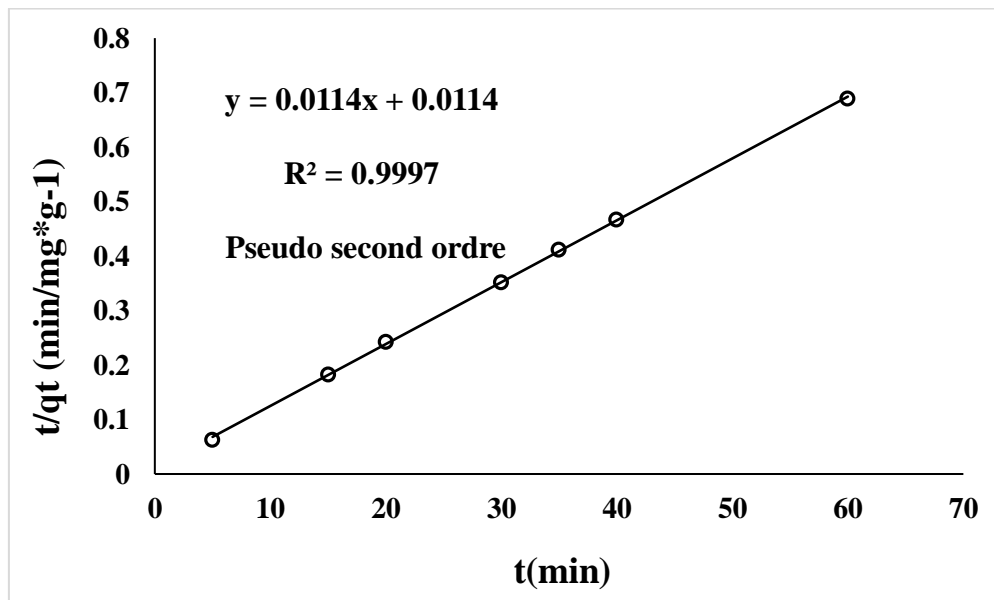
Tableau VI.17. Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre (PPOM) et du modèle du pseudo-deuxième ordre (PDOM) pour l'adsorption du CV.

PPOM			PDOM		
q_e^* (mg/g)	K_1	R^2	q_e^* (mg/g)	K_2	R^2
15.45	0.0994	0.89	87.72	0.0114	0.99

q_e^* est calculé en ajustant le PPOM ou le PDOM aux données expérimentales.



(a)



(b)

Figure VI.20. Représentation linéarisée (a) du modèle du pseudo-premier ordre (PPOM) et (b) du modèle du pseudo-deuxième ordre (PDOM) à l'aide de données expérimentales.

h. Les paramètres thermodynamiques

Le tableau VI.18 présente les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du cristal violet sur la poudre papetière brute. La valeur de $\Delta G < 0$ dans l'intervalle de température de 302.95 K à 335.15 K confirme que le procédé d'adsorption est spontanée [16-17]. Les valeurs calculées de ΔH° et ΔS° sont -23.899 kJ/mol et -66.858 J/K mol respectivement, ce qui confirme que

l'adsorption du CV par la PB est une chimisorption [18] exothermique et l'existence d'une diminution aléatoire des interactions moléculaires entre l'adsorbant et l'adsorbant sur l'interface solide-solution, ce qui est le même cas constaté pour le BM [19].

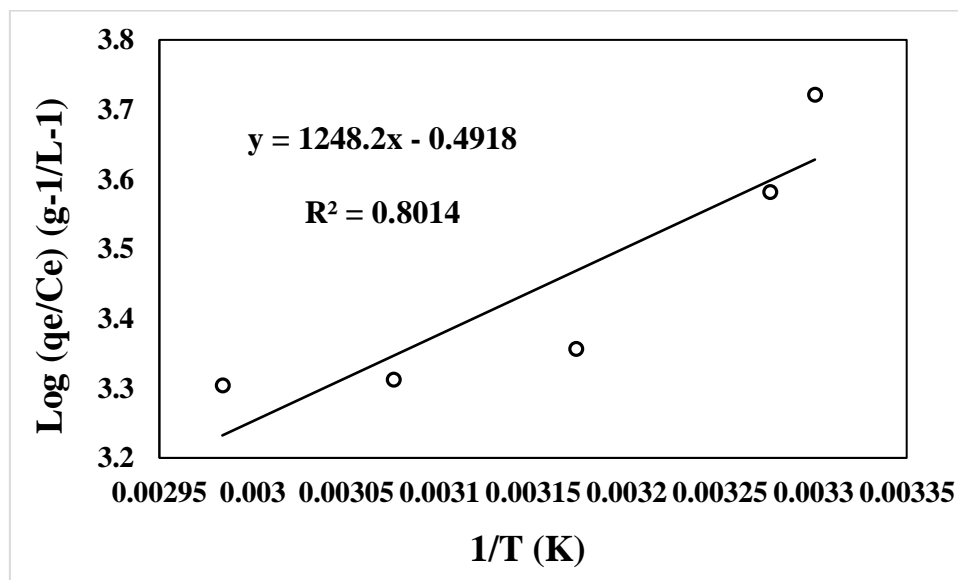


Figure VI.21. Représentation graphique du modèle thermodynamique linéarisé.

Tableau VI.18. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de CV sur la PB.

C = 700mg L⁻¹ ; m = 0.025g ; t = 30min				
T (K)	1/T(K)	Log (qe/Ce)	ΔG⁰ (kJ/mol)	K
302.95	0.00330087	0.72108432	-3644.8344	4.250745112
305.15	0.00327708	0.58124962	-3497.7468	3.969677195
315.15	0.00317309	0.35672413	-2829.1669	2.94400227
325.15	0.0030755	0.31189383	-2160.5870	2.223853352
335.15	0.00298374	0.30361299	-1492.0071	1.708222532

VI.2.2.3. Représentativité de cette étude par rapport à d'autres études sur l'adsorption de MB par des biosorbants

L'adsorption de MB a été étudiée avec d'autres biosorbants, tels que les déchets de thé, la pulpe d'olive, les balles de céréales (riz, blé, etc.), les pelures de fruits (orange, banane), la sciure de bois (cerisier, épinette, etc.) et les algues. La capacité d'adsorption rapportée pour ces résidus se situe dans une plage allant de 85,2 mg g⁻¹ pour les déchets de thé à 5,2 mg g⁻¹ pour les algues.

La boue papetière a un potentiel élevé pour être utilisé comme biosorbant grâce à sa capacité d'adsorption de 72,3 mg g⁻¹ dans les conditions optimales déterminées dans cette étude. Comme indiqué dans le tableau VI.17, la capacité d'adsorption de la boue papetière était légèrement inférieure à celle des meilleurs biosorbants rapportés dans la littérature (déchets de thé) et elle présente une capacité d'adsorption pour le MB dans la plage du charbon actif allant de 47,2 à 269,3 mg g⁻¹.

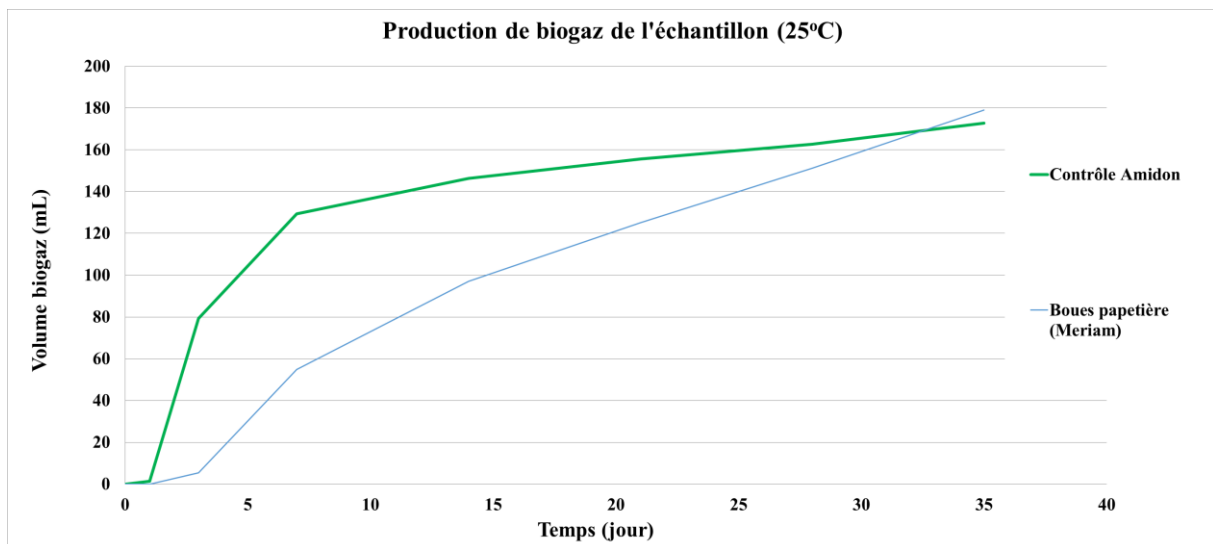
Tableau VI.17. Capacité d'adsorption des biosorbants pour le BM.

Adsorbant	Capacité d'adsorption Q₀	Référence
Déchets de thé	85.2	[22]
Pulpe d'olive	42.3	[23]
Balles de riz	40.6	[24]
Sciure de cerisier	39.8	[25]
Écales de blé	16.6-21.5	[26]
Pelures d'orange	21.1	[27]
Pelures de banane	20.8	[28]
Balle de céréales	20.3	[29]
<i>Picea abies</i>	17.9	[30]
Algues	5.2	[31]
Boues de papeterie	72.3	Cette étude

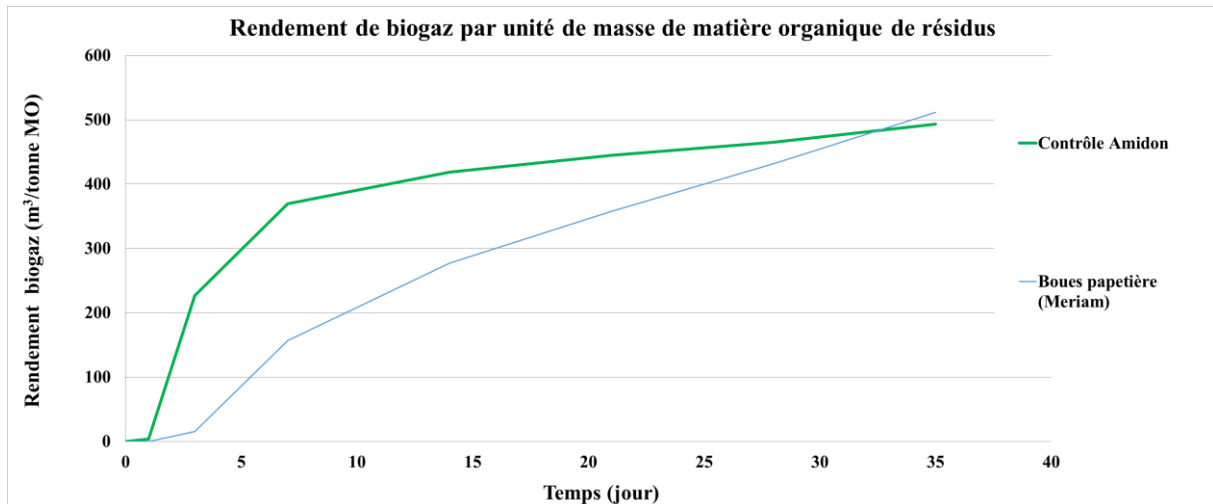
VI .2.3 Digestion anaérobie

VI .2.3.1. Production de biogaz

La figure .V.22 montre la production de biogaz par unité de temps, une augmentation de cette production constatée au fils du temps dans une base sèche (figure VI 22. a, figure VI .22.b) jusqu'à 180 ml de volume et un rendement de biogaz jusqu'à 520 m³ / tonne MO, ce qui dépasse celui du contrôle amidon (témoin) au 35^{ème} jour (dernier jour) et qui ne cesse d'augmenter, contrairement au témoin, dont la palier est atteint dès le 27^{ème} jour, en revanche, le rendement du biogaz en base humide par unité de masse du résidu est estimé à 200 m³/tonneEchan.b.h , alors que le contrôle amidon à augmenter jusqu'à 480 m³/tonneEchan.b.h (figure VI.22.c). Dans un processus de digestion anaérobie en phase humide, la teneur en matières sèches est généralement entre 10 % et 15 % ce qui correspond à 90% jusqu'à 85% en teneur en eau [43], contrairement à la phase sèche, la teneur en matières sèches est plus élevée (entre 25 % et 40 %) [20/43]. Cela signifie qu'une plus grande proportion de la masse est constituée de matières organiques solides. La production élevée du biogaz notée en phase sèche est expliqué par la teneur élevée en matières sèches, ce qui permet un meilleur contrôle de nutriments, et favorise l'activité des micro-organismes responsables de la méthanisation [44].



(a)



(b)

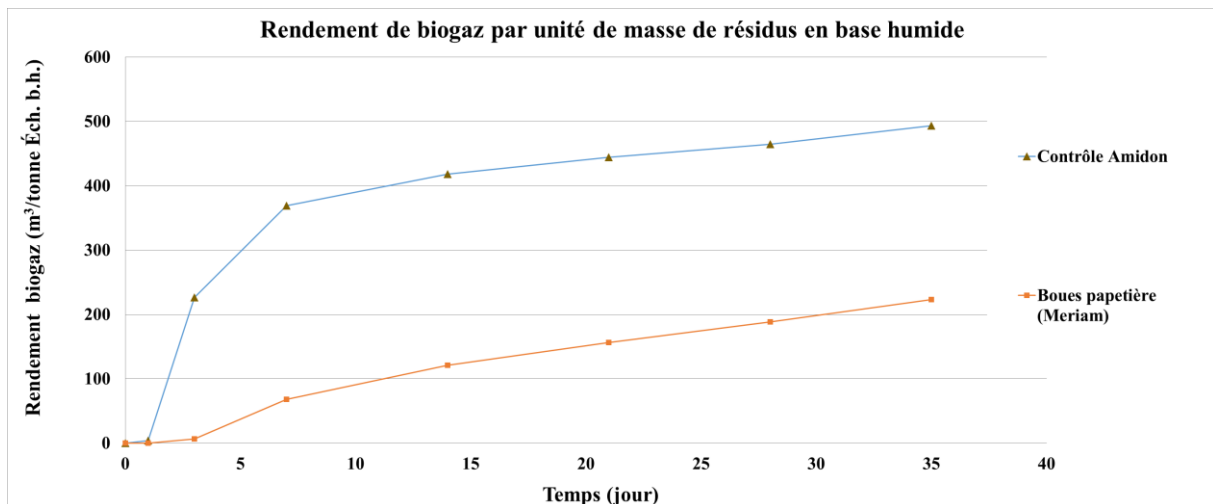
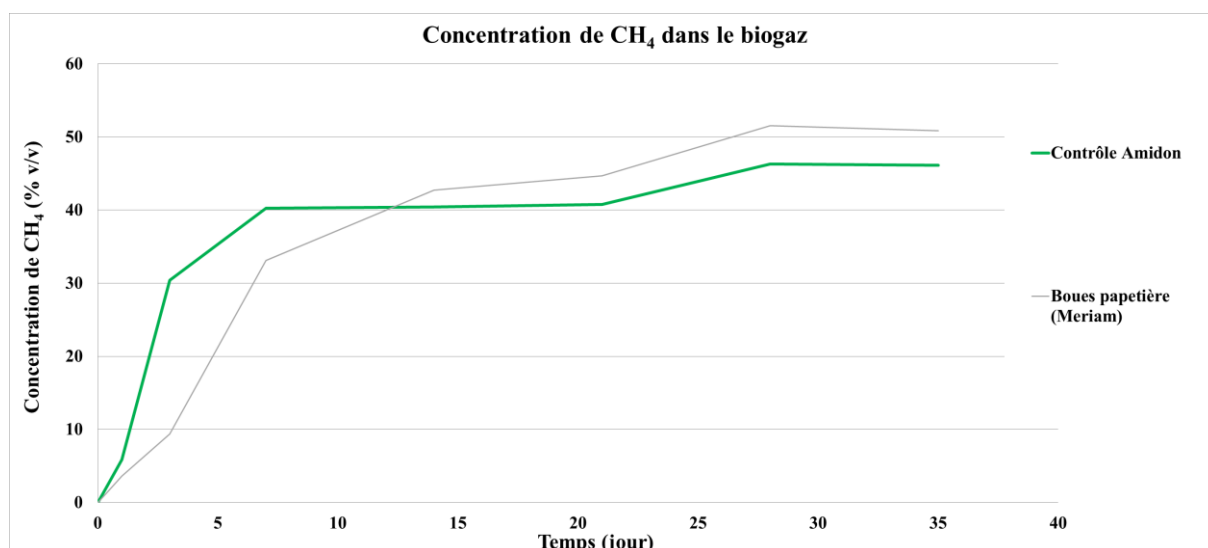


Figure VI.22. Production de biogaz à partir de la PB, (a, b) base sèche ; (c) base humide.

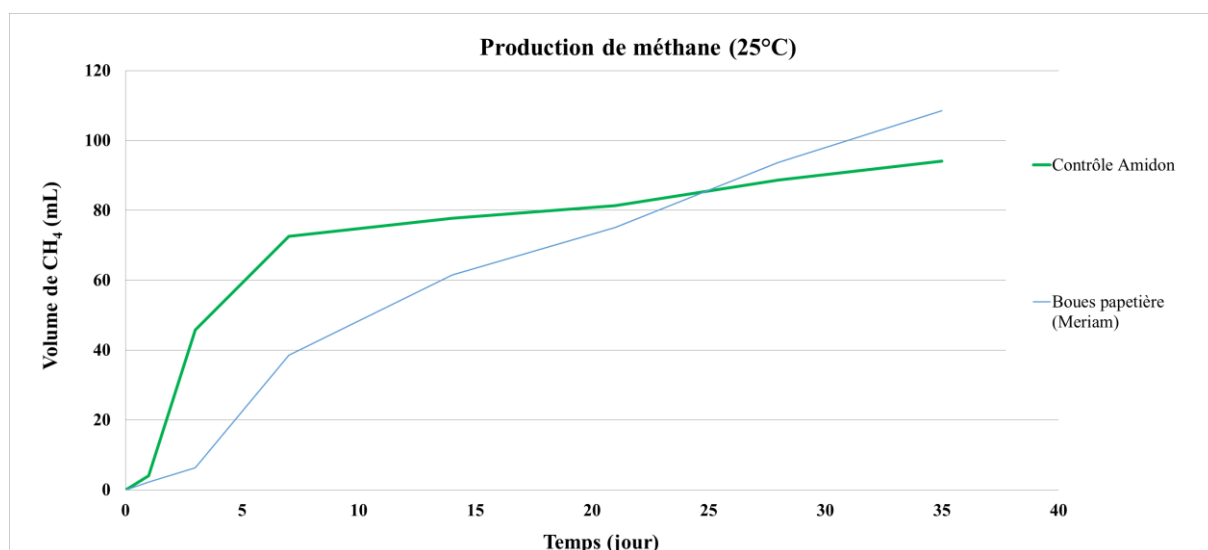
VI .2.3.2. Production du méthane (CH₄)

La figure V.23 montre la production du méthane par unité de temps dans deux bases différents. Une augmentation de la concentration du méthane dans le biogaz jusqu'à l'obtention d'un palier au 28^{ème} jour avec une valeur de 53 % v/v (Figure VI.23.a) qui est supérieur à celle du contrôle amidon 45 % v/v, le palier obtenu est expliqué par la dégradation totale de la matière organique par les microorganismes dans la base sèche. Le volume et le rendement de CH₄ (figure VI.23.b, figure V.23.c) a augmenté d'une manière rapide jusqu'à l'obtention d'une valeur de 110 ml et 320 m³/ Tonne_{MO} au 35^{ème} jour ce qui a dépassé la valeur du témoin 97 ml et 270 m³/ Tonne_{MO} au 35^{ème} jour. Par contre le rendement du méthane par unité de masse de résidu en base humide est faible avec une valeur de 120 m³/Tonne_{Ech.b.h} au 35^{ème} jour (figure VI.23.d) qui est la moitié de la valeur obtenue par le contrôle amidon avec 270 m³/Tonne_{Ech.b.h} au 35^{ème} jour (figure

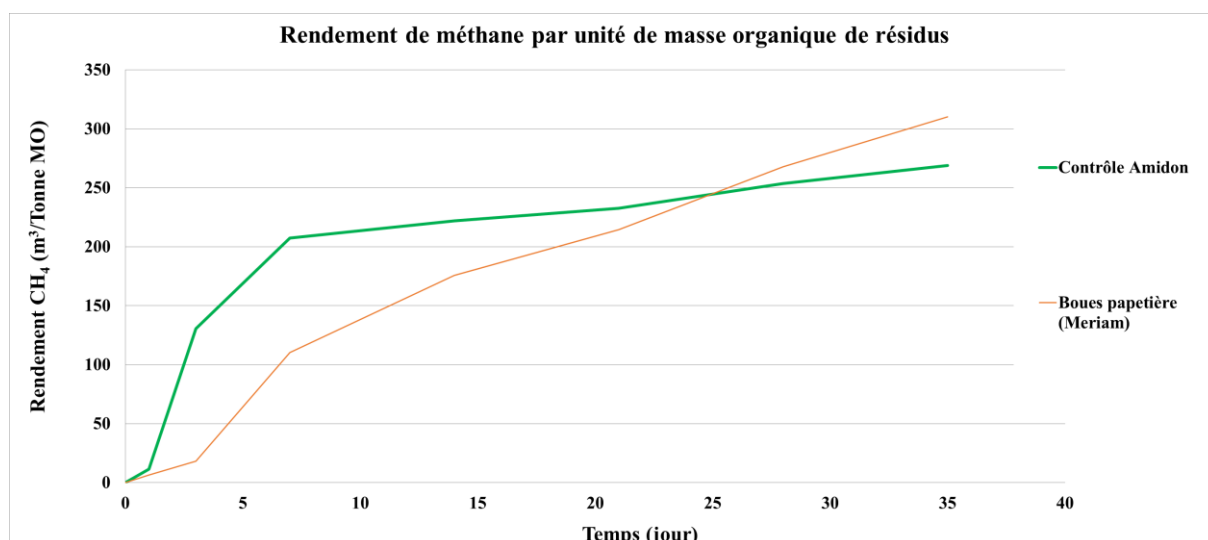
VI.24.d), le faible rendement du méthane obtenu en phase humide par rapport à la phase sèche est expliqué par la teneur élevée en matières sèches en phase sèche contrairement à la phase humide [43].



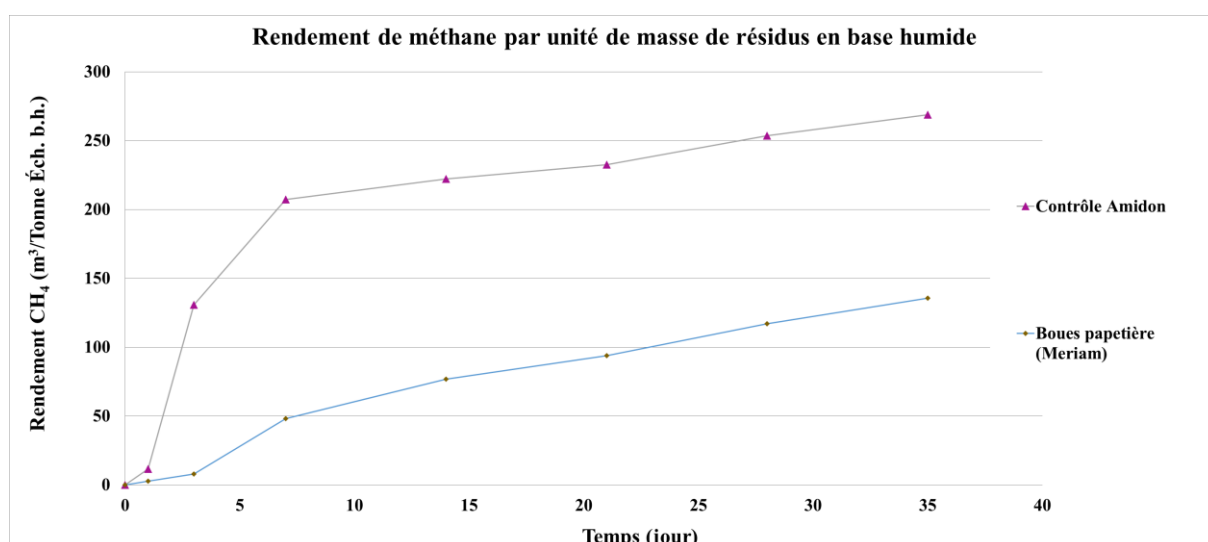
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure VI.23. Production de méthane à partir de la PB, (a, b, c) base sèche ; (d) base humide.

VI .2.3.3. Représentativité de cette étude par rapport à d'autres études sur production de biogaz en utilisant déchets lignocellulosiques

Les matériaux lignocellulosiques sont largement utilisés pour la production de biogaz par digestion anaérobie, grâce à leur richesse en matière organique, cependant le tableau VI.19 montre les différentes quantités du méthane obtenues par méthanisation pour divers substrats lignocellulosiques. Qui varient dans un intervalle de [40.8 (L_{CH4}/ KG vs)- 365(L_{CH4}/ KG vs)], dont le résultat obtenu par la boue papetière est en troisième position

Tableau VI.19. Production du méthane par différents matériaux lignocellulosiques.

Matériaux	Production de CH₄ (L_{CH4}/KG vs)	Référence
Pelure d'orange	365	[45]
Mélange de résidus agricole	239	[46]
Boue papetière	320	Cette étude
Canne de maïs	81.2	[47]
Feuilles vertes	55.4	[47]
Déchets de jardin	40.8	[47]

VI .3. Conclusion

Au cours de cette étude expérimentale, les boues issues de l'industrie papetière ont été utilisées à la fois comme bioadsorbant du bleu de méthylène (BM) et du cristal violet (CV), et comme biomasse pour la production de biogaz par processus de digestion anaérobie dans deux bases différentes (sèche et humide). Les différents paramètres physico-chimiques qui influents le procédé d'adsorption ont été déterminés, tels que : le temps de contact, la concentration initiale de BM et CV, le pH initial, la température et la masse de la PB, ainsi que le rendement de biogaz et de méthane. La capacité d'adsorption maximale obtenue pour le BM est de 72.3 mg/g pour des conditions optimales de 250 mg/L, 30 min, pH de 5.1, 291 K et 0.05 mg de PB, alors que la capacité d'adsorption maximale pour le CV est de 169.82 mg/g pour des conditions optimales de 700 mg/L, 30 min, pH de 6.1, 300.8 K et 0.025 mg de PB. Le modèle de Langmuir est plus compatible pour les données d'équilibre de l'adsorption de MB et de CV, indiquant une adsorption en monocouche, ainsi le model de pseudo-second-ordre est le plus adapté indiquant une cinétique rapide. L'analyse thermodynamique a montré que le BM et le CV sont adsorbés de manière spontanée ($\Delta G_0 < 0$), et que le phénomène est exothermique avec $\Delta H^0 = - 21.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta H^0 = -23.899$ respectivement. Le rendement de la production du biogaz est de 520 m³ / tonne_{MO} en base sèche et 200 m³/tonne_{Echan.b.h} en base humide, tandis que pour la production du méthane, il est de 320 m³/ Tonne_{MO} en base sèche et 120 m³/Tonne_{Ech.b.h} en base humide.

Cette étude confirme que la boue issue de l'industrie papetière peut être utilisée comme bioadsorbant pour la dépollution des eaux chargées en colorants, et également comme biomasse

pour la production de biogaz, offrant ainsi une alternative écologique et durable pour l'environnement.

Références

- [1]: Oumabady S, Sebastian SP, Kamaludeen SPB, Ramasamy M, Kalaiselvi P, Parameswari E. Preparation and characterization of optimized hydrochar from paper board mill sludge. *Sci Rep* (2020); 10: 173.
- [2] : Wang S, Wen Y, Hammarstrom H, Jonsson PG, Yang W. Pyrolysis behavior, kinetics and thermodynamic data of hydrothermal carbonization Treated pulp and paper mill sludge. *Renew Energy* (2021); 177: 1282–1292.
- [3] : Calisto V, Ferreira CIA, Santos SM, Gil MV, Otero M, Esteves VI. Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. *Bioresour Technol* (2014); 166: 335–344.
- [4] : Saha N, Saba A, Saha P, McGaughy K, Villanueva DF, Orts WJ, Hart-Cooper WM, Reza MT. Hydrothermal carbonization of various paper mill sludges: An observation of solid fuel properties. *Energ* (2019); 12: 858.
- [5]: Ackermann C. A quantitative and qualitative histological assessment of selected organs of *Oreochromis mossambicus* after acute exposure to cadmium, chromium and nickel. University of Johannesburg (South Africa) (2010).
- [6]: Khalil LB. Porosity characteristics of chars derived from different lignocellulosic materials. *Ads Sci Technol* (1999); 17: 9.
- [7] : Migneault S, Koubaa A, Erchiqui F, Chaala A, Englund K, Wolcott M P. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites. *Compos.* (2009); A 40: 80–85.
- [8]: Mendez A, Fidalgo JM, Guerrero F, Gasco G. Characterization and pyrolysis behavior of different paper mill waste materials. *J Anal Appl Pyrolysis* (2009); 86: 66–73.
- [9]: Goel G, Kalamdhad AS. An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing. *Constr Build Mater* (2017); 148: 334–343.

- [10]: He X. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. *J Chem Technol Biotechnol: International Researching process Environmental and clean technology* (2009); 84: 427-434.
- [11]: Koog S, Leary D. *Principles of Instrumental Analysis* 4th Ed, 801. Saunders College Publishing; (1992).
- [12]: Bellamy LJ. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall (1975); pp. 111-112.
- [13]: Meyer T, Edwards EA. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Resear* (2014); 65: 321-349.
- [14] : Goss MJ, Rashid MT. Best Management Practices, Barriers and Opportunities to the Use of Paper Mill Biosolids on Field Crop s. Annual Reports, 2002, 2003 and 2004. Department of Land Resource Science, university of Guelph (2004).
- [15] : Crini G, Montiel AJ, Badot PM. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, procédés membranaires bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté ;(2007).
- [16]: Karagozogl u B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. The adsorption of basic dye (AstrazonLue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* (2007); 147: 297–306.
- [17]: Zhang Z, O’Hara IM, Kent GA, Doherty WOS. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind Crop Prod* (2013); 42: 41–49.
- [18]: Guechi EK, Hamdaoui O. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by potato (*Solanum tuberosum*) peel: Equilibrium modelling, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin Water Treat* (2016); 57: 10270–10285.
- [19]: Vishwakarma PP, Yadava KP, Singh VN. Nickel(II) removal from aqueous solutions by adsorption on fly ash. *Pertanika* (1989) ; 12: 347–366.
- [20]: Shibusawa T. Relation between molecular size and diffusivity for acid dyes, disperse dyes and their model compounds in aqueous solution. *Transaction* (1987).
- [21]: Luning L, Van Zundert EHM, Brinkmann AJF. Comparison of dry and wet digestion for solid waste. *Water Sci Technol* (2003); 48: 15-20.

- [22]: Tamez Md U, Akhtarul Md I, Shaheen M, Rukanuzzaman Md. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J. Hazard Mater* (2009); 164 : 53–60.
- [23] : Banat F, Al-Asheh S, Al-Ahmad, Bni-Khalid F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresour. Technol* (2007); 98: 3017–3025.
- [24] : Vadivelan V; Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J Colloid Interf Sci* (2005); 286: 90–100.
- [25] : Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J Hazard Mater* (2007); 142 : 144–152.
- [26] : Bulut HA. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalin* (2006); 194:259–267.
- [27]: ALzaydien AS. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural jordanian tripoli. *Am J Appl Sci* (2009); 6 : 1047–1058.
- [28] : Annadurai G, Juang R, Lee D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J Hazard Mater* (2002); 92 : 263.
- [29] : Han R, Wang Y, Han P, Shi J, Yang J, Lu Y. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaf in batch mode. *J Hazard Mater* (2006); 137 : 550–557.
- [30] : Janos P, Coskun S, Pilarová V, Rejnek J. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *J. Bioresour. Technol* (2009); 100 : 1450–1453.
- [31] : Cengiz S, Cavas L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var *cylindracea*. *Bioresour. Technol* (2008); 99 : 2357–2363.
- [32] : Moletta R. Méthanisation de la biomasse (2008) ; *Tech l'ingénieur* 1–21.
- [33] : Lindner J, Zielonka S, Oechsner H, Lemmer A. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. *Envi Technol* (2015); 36: 198-207.
- [34]: Lay JJ, Li YY, Noike T. The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes. *Water Envi Chem* (1998); 70: 1075-1082.

- [35] : Kuokkanen T, Nurmesniemi H, Pöykiö R, Kujala K, Kaakinen J, Kuokkanen M. Chemical and leaching properties of paper mill sludge. *Chemical Speciation & Bioavailability* (2008); 20, 111-122.
- [36] : Rasa K, Pennanen T, Peltoniemi K, Velmala S, Fritze H, Kaseva J, Uusitalo R. Pulp and paper mill sludges decrease soil erodibility (2021); 50 : 172-184.
- [37]: Park S, Kim M. Effect of ammonia on anaerobic degradation of amino acids. *KSCE J Civ Eng* (2016); 20: 129–136.
- [38] : Ekstrand EM, Hedenström M, Svensson BH, Yekta SS, Björn A. Methane potentials and organic matter characterization of wood fibres from pulp and paper mills: The influence of raw material, pulping process and bleaching technique. *Biomass Bioenergy* (2020); 143: 105824.
- [39] : Bengoechean MO, Gandarias I, Arias PL, Barth T. Unraveling the Role of Formic Acid and the Type of Solvent in the Catalytic Conversion of Lignin: A Holistic Approach. *Chem Sus Chem* (2017); 10: 754-766.
- [40] : Liu H, Chen Y, Ye J, Xu H, Zhu Z, Xu T. Effects of different amino acids and their configurations on methane yield and biotransformation of intermediate metabolites during anaerobic digestion. *J Envi Manag* (2021); 296: 113152.
- [41] : Wang Y, Zhang Y, Wang J, Meng L. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass Bioenergy* (2009) ; 33: 848-853.
- [42] : Demeyer D, Fievez V. Ruminants et environnement : la méthanogène. *Animal Resear* (2000); 49: 95-112.
- [43]: Luning L, Van Zundert EHM, Brinkmann AJF. Comparison of dry and wet digestion for solid waste. *Water Sci Technol* (2003); 48: 15-20.
- [44]: Carneiro T F, Isaac R, Perez M, Schwartz C. Chapter, Biogas Production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion. Co-published by John Wiley and sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing, LLC, Salem, Massachusetts. Published simultaneously in Canada; (2012).
- [45] : Valenti F, Zhong Y, Sun M, Porto SMC, Toscano A, Dale BE, Sibilla F, [Liao L](#). Anaerobic co-digestion of multiple agricultural residues to enhance biogas production in southern Italy. *Waste maang* (2018); 78: 151-157.

[46] : Battista F, Remelli G, Zanzoni S, Bolzonella D. Valorization of Residual Orange Peels: Limonene Recovery, Volatile Fatty Acids, and Biogas Production. ACS Sustainable Chem Eng (2020); 8: 6834-6843.

[47]: Liew LN, Shi J, Li Y. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. Biomass Bioenergy (2012); 46: 125-132.

Conclusion générale

Au terme de l'étude menée dans le cadre de l'élaboration de cette thèse, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- La partie bibliographique a montré l'impact que peuvent causer les colorants organiques sur l'homme et l'environnement, très connus pour leur toxicité élevée, notamment le bleu de méthylène et le cristal violet qui sont largement utilisés dans le secteur industriel, ainsi que les différents procédés de valorisation des déchets lignocellulosiques et précisément le processus de bioadsorption comme technique de dépollution des eaux usées, ainsi que la digestion anaérobie pour la production de biogaz. Une étude comparative avec différents matériaux lignocellulosiques a été également réalisée afin de comparer leur capacité d'adsorption avec celle du support utilisé dans cette étude.

- L'étude expérimentale a permis en premier de caractériser la boue papetière pour l'utiliser comme support d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du cristal violet (CV), et comme biomasse pour la production de biogaz par digestion anaérobie, par diverses méthodes (détermination du pH, teneurs en solides totaux et volatils, pH isoélectrique, fluorescence des rayons X (FRX), spectroscopie de flamme, absorption atomique, Surface spécifique (S_{BET}), microscopie électronique à balayage (MEB), infra-rouge (IR), diffraction par rayons X (DRX), azote ammoniacale, alcalinité et analyse d'acides organiques). D'après les résultats obtenus il s'est avéré que la PB est riche en groupements fonctionnels (hydroxyle, carbonyle, phénoliques,...), qui constituent de véritables sites actifs pour le BM et le CV, car les biosorbants doivent leur capacité d'adsorptions aux groupement fonctionnels et non à leur surface spécifique qui est très faible, elle est de l'ordre de $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ seulement.

- L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur le processus d'adsorption des colorants organique (BM, CV) sur le poudre papetière brute, tel que : la concentration initiale, le temps de contact, le pH initial, la température et la masse a permis de déterminer les conditions optimales pour l'adsorption du BM (250 mg/L, 30min, 5.9, 18°C , 0.05g) et pour le CV (700 mg/L, 30min, 6.1, 27.8°C , 0.025g) où la capacité d'adsorption maximale a atteint une valeur de 72.3 mg/g et 169.82 mg/g, respectivement.

- Le model Langmuir est le plus compatible pour l'adsorption des deux colorants MB et CV, ce qui indique que l'adsorption se fait en monocouche, et que le processus est irréversible, et rapide correspondant à une cinétique du pseudo-second-ordre.

- L'étude thermodynamique pour le BM et le CV a montré que l'adsorption est une chimisorption spontanée ($\Delta G < 0$), et exothermique ($\Delta H < 0$).
- Concernant l'application de la boue papetière comme biomasse pour la production du biogaz, le rendement de production de biogaz est de $520 \text{ m}^3/\text{Tonne}_{\text{MO}}$ en base sèche et $200 \text{ m}^3/\text{Tonne}_{\text{Ech.an.b.h}}$ en base humide, tandis pour la production du méthane, le rendement est de $320 \text{ m}^3/\text{Tonne}_{\text{MO}}$ en base sèche et $120 \text{ m}^3/\text{Tonne}_{\text{Ech.b.h}}$ en base humide. Par comparaison de ces résultats avec ceux obtenus avec d'autres biomasses (pailles de céréales, cannes de maïs...) ils semblent être très acceptables.

Enfin, la valorisation des boues issues de l'industrie papetière ouvre des perspectives prometteuses pour la dépollution des eaux usées. Ces boues peuvent être employées comme bioadsorbants, améliorant ainsi l'efficacité de la purification en capturant divers polluants, tandis que leur conversion en biomasse pour la production de biogaz offre une source d'énergie renouvelable. Pour exploiter pleinement ces opportunités, des efforts supplémentaires sont nécessaires. Cela inclut l'optimisation des bioadsorbants et des processus de conversion en biogaz, ainsi que le développement de technologies hybrides et de projets pilotes à grande échelle. Des études de cycle de vie approfondies, une collaboration interdisciplinaire et une sensibilisation accrue sont également essentielles pour garantir une transition réussie vers des pratiques de gestion des déchets plus durables et respectueuses de l'environnement dans le secteur papetier.

Annexes

Techniques de caractérisation

1. Fluorescence par rayons X (FRX)

1. a. Définition

La fluorescence X (ou fluorescence XRF) est une technique d'analyse chimique utilisée dans le but de déterminer la composition élémentaire d'un matériau, C'est une méthode non destructive et rapide largement utilisée dans divers domaines.

1. b. Principe

Son principe repose sur l'excitation des atomes d'un matériau par un rayonnement X incident. Lorsque ces atomes sont excités, ils émettent des rayons X caractéristiques, dont l'énergie et l'intensité sont spécifiques à chaque élément.

1. c. Appareillage

L'appareillage est constitué de :

- Une source de rayon X.
- Un détecteur à dispersion d'énergie.
- Des dispositifs pour contrôler le positionnement et l'orientation de l'échantillon.
- Des systèmes de refroidissement pour le tube à rayons X.
- Des filtres pour ajuster le spectre du rayonnement X incident.
- Des logiciels pour l'analyse et l'interprétation des données.

2. Spectroscopie de flamme

2. a. Définition

La spectroscopie de flamme est une technique d'analyse chimique utilisée pour déterminer la concentration des éléments métalliques dans un échantillon liquide en solution, elle est utilisée notamment dans les domaines de l'environnement, de la géologie, de la médecine et de l'industrie.

2. b. Principe

Son principe repose sur l'excitation des atomes d'éléments métalliques dans la solution à l'aide d'une flamme. Lorsque les atomes sont excités, ils émettent de la lumière à des longueurs d'onde

spécifiques qui sont caractéristiques de chaque élément. En mesurant l'intensité de cette lumière émise à des longueurs d'ondes particulières, les éléments présents et leurs concentrations dans l'échantillon sont déterminés.

2. c. Appareillage

L'appareillage comprend :

- Un bruleur pour vaporiser l'échantillon liquide et produire une flamme stable.
- Un nébuliseur pour transformer l'échantillon liquide en un fin aérosol.
- Une flamme pour valoriser et exciter l'échantillon
- Un monochromateur pour séparer la lumière émise en fonction de sa longueur d'onde
- Un détecteur pour mesurer l'intensité de la lumière émise
- Un système d'acquisition de données et logiciel d'analyse

3. Spectroscopie d'absorption atomique

C'est une méthode d'analyse chimique quantitative utilisée pour la détermination de la concentration d'éléments métalliques présents dans un échantillon liquide ou solide. Elle est réputée pour son importante utilisation dans divers domaines.

3. a. Principe

Son principe repose sur l'absorption de la lumière par les atomes d'un élément spécifique à des longueurs d'onde caractéristiques.

3. c. Appareillage

L'appareillage comprend :

- Une lampe à cathode creuse comme source de lumière.
- Un monochromateur pour sélectionner une longueur d'onde spécifique de la lumière émise par la lampe.
- Une cellule d'atomisation pour optimiser, vaporiser et exciter l'échantillon.
- Un détecteur pour mesurer l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon.
- Un système d'acquisition de données et logiciel d'analyse.

4. Surface spécifique (S_{BET})

La surface spécifique (S_{BET}) est calculée par la théorie de Brunauer-Emmett-Teller, c'est une mesure de la surface totale accessible d'un matériau poreux, exprimée en ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), elle est utilisée dans tous les domaines liés à la science des matériaux.

4. a. Principe

Son principe se repose sur l'adsorption de gaz sur la surface d'un matériau poreux, formant une couche monomoléculaire uniforme, suivie de l'analyse de l'isotherme d'adsorption, ce qui permet de calculer la surface spécifique SBET à partir des données expérimentales d'adsorption.

4. b. Appareillage

L'appareillage est composé de :

- Un adsorbent pour mesurer l'adsorption de gaz sur la surface du matériau.
- Un système de régulation de la pression et de la température pour maintenir des conditions constantes pendant d'adsorption.
- Un gaz adsorbant (l'azote (N_2) et l'argon (Ar)).
- Une lampe à décharge comme source de lumière monochromatique.
- Un détecteur de pression pour mesurer la pression du gaz dans la cellule d'adsorption.
- Un ordinateur et logiciel d'analyse des données expérimentales.

5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

C'est est une technique d'analyse qui permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans un composé chimique et de déterminer sa structure moléculaire, en utilisant les spectres de longueurs d'ondes infrarouges du rayonnement électromagnétique, c'est une méthode utilisée dans divers domaines scientifiques.

5. a. Principe

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de la lumière infrarouge par les molécules du composé chimique à identifier ce qui correspond à des vibrations spécifiques de liaisons chimiques dans chaque molécule, ce qui fournit un spectre IR caractéristique pour avoir des informations sur la composition et la structure du composé.

5. b. Appareillage

- Une Source de rayonnement infrarouge.

- Un monochromateur pour séparer le rayonnement infrarouge en différentes longueurs d'ondes.
- Un détecteur pour mesurer l'intensité du rayonnement infrarouge qui passe à travers l'échantillon.
- Un système optique pour acheminer le rayonnement infrarouge à travers l'échantillon et vers le détecteur avec une efficacité maximale.
- Un ordinateur et logiciel d'analyse des données expérimentales.

6. Diffraction des rayons X (DRX)

6. a. Définition

C'est une technique qui permet de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon à caractériser par bombardement de rayons X, elle est utilisée dans plusieurs domaines pour l'analyse cristalline des différents matériaux.

6. b. Principe

Son principe repose sur le phénomène de la diffraction des rayons X, sur l'échantillon désiré à caractériser. L'interaction entre les électrons des atomes qui composent une structure cristalline. Cela provoque la dispersion des rayons X dans différentes directions, ce qui détermine la structure cristalline de l'échantillon.

6. c. Appareillage

Il comprend :

- Une source des rayons X.
- Un monochromateur pour sélectionne une longueur d'onde spécifique des rayons X émis par la source.
- Un goniomètre pour pouvoir manipuler l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon.
- Un détecteur pour enregistrer les intensités des rayons X diffractés par l'échantillon.
- Un ordinateur et un logiciel d'analyse des données expérimentales.

Résumé

Cette étude qui s'inscrit dans le domaine de la valorisation des déchets a permis d'explorer le potentiel innovant des boues papetières en tant que bioadsorbant pour dépolluer les eaux chargées en colorants organiques, et en biomasse pour la production d'énergie (biogaz) par digestion anaérobie. Après une étude bibliographique approfondie, une étude expérimentale est réalisée sur la boue papetière (BP) à savoir la caractérisation physico-chimique par (DRX, FTIR, FX, SAA, pH isoélectrique), ainsi que des essais d'adsorption de deux colorants très présents dans les effluents industriels : le bleu de méthylène (BM) et le cristal violet (CV). L'influence des paramètres physico-chimiques tels que pH, Ci, temps de contact, T et masse du support, ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que la BP possède une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis du BM et du CV correspondant à 72.3 mg/g et 169.82 mg/g respectivement. L'étude des modèles a montré que l'adsorption suit le modèle de Langmuir (en monocouche), et d'après le modèle cinétique elle est rapide et suit la cinétique du pseudo second ordre. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est spontanée ($\Delta G < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). Le rendement de Biogaz produit est de 520 m³/Tonne_{MO} en base sèche et 200 m³/Tonne_{Echan.b.h} en base humide, ce qui correspond à une production de méthane de 320 m³/Tonne_{MO} en base sèche et 120 m³/Tonne_{Ech.b.h} en base humide.

Mots clés : Boue papetière, bioadsorbant, dépollution, biogaz, colorants, adsorption, traitement des eaux.

Abstract

This study in the field of waste recovery explored the innovative potential of paper sludge as a bioadsorbent to depollute water loaded with organic dyes and as a biomass for energy production (biogas) by anaerobic digestion. After an in-depth bibliographical study, an experimental study was carried out on paper sludge (BP), involving physico-chemical characterization by (DRX, FTIR, FX, SAA, isoelectric pH), as well as adsorption tests on two dyes widely present in industrial effluents: methylene blue (BM) and crystal violet (CV). The influence of physico-chemical parameters such as pH_i, C_i, contact time, T and material mass were studied to determine optimum adsorption conditions. The results obtained showed that BP has a good adsorption capacity towards BM and CV corresponding to 72.3 mg/g and 169.82 mg/g respectively. The model study showed that adsorption follows the Langmuir model (monolayer), and according to the kinetic model, it is rapid and follows pseudo-second-order kinetics. The thermodynamic study showed that adsorption is spontaneous ($\Delta G < 0$) and exothermic ($\Delta H^\circ < 0$). Biogas yield is 520 m³/Tonne_{MO} in the dry basis and 200 m³/Tonne_{Echan.b.h} in the wet basis, corresponding to methane production of 320 m³/Tonne_{MO} in the dry basis and 120 m³/Tonne_{Ech.b.h} in the wet basis.

Key words: Paper sludge, bioadsorbent, pollution control, biogas, dyes, adsorption, water treatment.

ملخص البحث

استكشفت هذه الدراسة في مجال تثمين النفايات الإمكانات المبتكرة لحماة الورق كمادة ماصة حيوية لتنظيف المياه المحملة بالأصبغ العضوية، وكمكتلة حيوية لإنتاج الطاقة (الغاز الحيوي) عن طريق الهضم اللاهوائي. بعد دراسة بيبليوغرافية متعمقة، تم إجراء دراسة تجريبية على الحمأة الورقية (BP)، بما في ذلك التوصيف الفيزيوكيميائي عن طريق (DRX، FTIR، FX، SAA، الأس الهيدروجيني المتساوي الكهرومغناطيسي)، بالإضافة إلى اختبارات الامتزاز على صبغتين موجودتين على نطاق واسع في النفايات الصناعية السائلة: الميثيلين الأزرق (BM) والبنفسجي البلوري (CV). تمت دراسة تأثير المعلمات الفيزيوكيميائية مثل الأس الهيدروجيني، ووقت التلامس، وT، وكتلة المادة لتحديد ظروف الامتزاز المثلى. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن BP لديها قدرة امتزاز جيدة تجاه BM و CV بما يعادل 72.3 مج/جم و 169.82 مج/جم على التوالي. أظهرت الدراسة النموذجية أن الامتزاز يتبع نموذج لانجموير (الطبقة الأحادية)، ووفقاً للنموذج الحركي فإنه سريع ويتبع حركية الترتيب الثاني الزائف. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتزاز تلقائي ($\Delta G < 0$) وطارده للحرارة ($\Delta H^\circ < 0$). ويبلغ إنتاج الغاز الحيوي 520 م³/طن من الميثان في القاعدة الجافة و 200 م³/طن من الميثان في القاعدة الرطبة، وهو ما يقابل إنتاج الميثان بمقدار 320 م³/طن من الميثان في القاعدة الجافة و 120 م³/طن من الميثان في القاعدة الرطبة.

الكلمات المفتاحية: الحمأة الورقية، الممتز الحيوي، التحكم في التلوث، الغاز الحيوي، الأصبغ، الامتزاز، معالجة المياه.