

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière: Génie des procédés Option: Génie chimique

Par

M^{me}: TOUMI Khadra-Hanane

THEME

Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens
par adsorption de polluants organiques: Etude expérimentale et
modélisation.

Soutenue le 22/10/2020 devant le Jury:

GUELLAL Messaoud	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
NACEF Saci	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
AMRANE Abdeltif	Professeur	Univ. de Rennes 1	Co-directeur de thèse
BENCHEIKH-LEHOCINE Mossaab	Professeur	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examinateur
MENIAI Abdeslam Hassen	Professeur	Univ. S. Boubnider Constantine 3	Examinateur
BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examinateur
BENGUERBA Yacine	M.C.A	Univ. F. Abbas Sétif 1	Invité

*À la mémoire de mon père
À ma chère mère
À mon mari
À mon fils Anes Firas
À mon frère et mes sœurs*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de génie des procédés chimiques de la faculté de technologie de Sétif dirigé par Monsieur le Professeur S. NACEF.

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse Monsieur le Professeur S. NACEF pour son encadrement et ses conseils qui ont rendu ce travail possible, je le remercie aussi pour son aide précieuse tout au long de ces quelques années, pour les échanges et les conseils scientifiques qu'il m'a prodigués.

Je remercie également mon co-encadreur le Professeur A. AMRANE pour sa précieuse collaboration.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps consacré à lire et à évaluer mon travail.

Monsieur Y. BENGUERBA, maitre de Conférence à l'université de Sétif, n'a pas compté son temps pour me rendre service et m'apporter ses connaissances scientifiques chaque fois que je l'ai sollicité. Je le remercie pour sa contribution très intéressante à ce travail ainsi que pour la qualité et la finesse de ses explications.

Je tiens à remercier Monsieur M. Khalfaoui, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Monastir, qui nous a fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la physique statistique. Un grand merci pour les nombreux échanges quotidiens que nous avons eus et surtout pour la confiance qu'il m'a accordé durant le mois que j'ai passé au sein du laboratoire.

Je suis très reconnaissante à M. Bergaoui, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Monastir, qui, à de nombreuses reprises, m'a apporté son soutien et prodigué ses conseils.

Un grand merci à Alessandro Erto qui m'a prodigué de précieux conseils et pour son investissement dans les trois articles. Son aide m'a permis d'avancer durant ces trois dernières années.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement BARBARA ERNST pour sa contribution à la réalisation de la caractérisation de notre matériau.

J'adresse un merci tout particulier à S. Sahnoun pour sa précieuse aide.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures
Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Contexte et état de l'art

I.1. Problématique des colorants.....	4
I.1.1. Les colorants dans l'eau.....	4
I.1.2. Méthodes d'élimination des colorants.....	7
I.2. Procédé d'adsorption.....	8
I.3. Déchet agricole des grignons d'olive comme un matériau adsorbant.....	12
I.3.1. D'où provient le déchet des grignons d'olive?.....	12
I.3.2. Différents procédés de l'extraction de l'huile d'olive.....	13
I.3.3. Composition chimique de grignons d'olive.....	16

Chapitre II: Préparation et caractérisation physico-chimique des grignons d'olive

II.1. Préparation du matériau adsorbant.....	20
II.2. Techniques de caractérisation du matériau adsorbant.....	20
II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)/EDX.....	21
II.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	23
II.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	24
II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	26
II.2.5. Surface spécifique (S_{BET})	27
II.2.6. Détermination du pH point de charge zéro (pHpzc).....	28
II.2.7. Détermination de la teneur en humidité.....	29
II.2.8. Détermination de la teneur en cendre.....	30

Chapitre III : Étude de l'élimination des colorants textiles par les grignons d'olive

III.1. Adsorbant.....	32
III.2. Adsorbats.....	33
III.2.1. Le colorant bleu de méthylène (BM).....	33
III.2.2. Le colorant jaune basique 28 (BY28).....	33
III.2.3. Le colorant acide bleu 80 (AB 80).....	34
III.3. Procédure expérimental du processus d'adsorption.....	35
III.4. Étude des facteurs influençant l'adsorption des trois colorants (BM, JB 28, AB 80) sur les grignons d'olive.....	36
III.4.1. Effet de la dose de l'adsorbant.....	36
III.4.2. Effet du pH de la solution.....	40
III.4.3. III.4.3. Effet du temps de contact à différentes concentrations initiales en colorant (cinétique en fonction de la concentration initiale).....	43
III.4.4. Effet de la concentration initiale en colorant.....	46
III.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	48
III.6. Isotherme d'adsorption et modélisation.....	51
III.7. Étude de l'amélioration de la capacité d'adsorption des grignons d'olive par le lavage.....	57
III.7.1. Isotherme d'adsorption à différentes températures.....	59
III.8. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du grignon d'olive après adsorption.....	61

Chapitre IV: Modélisation multi-échelle des interactions colorants-grignons d'olive

IV.1. Etude des interactions de colorants cationiques (BM, JB 28)-grignon d'olive par une approche de la physique statistique et la théorie du COSMO-RS.....	63
IV.1.1. Traitement par la physique statistique.....	63
IV.1.2 Simulation par COSMO-RS.....	71

IV.2. Etude de l'interaction de colorant anionique (AB 80)-grignon d'olive par une autre approche de la physique statistique et la dynamique moléculaire.....	76
IV.2.1. Approche de la physique statistique.....	76
IV.2.2. Simulation par la dynamique moléculaire.....	86
Conclusion générale.....	94
Référence bibliographiques.....	97
Travaux scientifiques	

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1: <i>Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (1960)</i>	9
Figure I.2: <i>L'olivier et ses fruits</i>	12
Figure 1.3 : <i>Systèmes d'extraction par presses classiques et par super presse</i>	14
Figure I.4: <i>Système d'extraction par centrifugation à trois phases</i>	14
Figure 1.5 : <i>Système d'extraction par centrifugation à deux phases</i>	15
Figure I.6: <i>Illustration schématique d'un matériau lignocellulose; cellulose; l'hémicellulose et la lignine</i>	16
Figure 1.7: <i>Cellulose</i>	17
Figure 1.8 : <i>α-D-xylose</i>	18
Figure I.9 : <i>Monomères précurseurs des unités H, G et S</i>	18
Figure I.10 : <i>Structure chimique de la lignine</i>	19
Figure II.1 : <i>Déchet de grignon d'olive utilisé tout au long de cette étude</i>	20
Figure II.2: <i>Images MEB des grignons d'olive (GO)</i>	21
Figure II.3 : <i>Inspiré de Richard (2018)</i>	22
Figure II. 4: <i>Spectres EDX des grignons d'olive (GO)</i>	23
Figure II.5 : <i>Diffractogramme des grignons d'olive (GO)</i>	23
Figure II.6: <i>Courbe thermogravimétrique des grignons d'olive (GO)</i>	24
Figure II.7: <i>Spectre IRTF des grignons d'olive (GO)</i>	26
Figure II.8: <i>Courbe de détermination de point isoélectrique de grignon d'olive</i>	29
Figure III.1 : <i>Structure chimique du bleu de méthylène</i>	33
Figure III.2 : <i>Structure chimique du jaune basique 28</i>	34
Figure III.3: <i>Structure chimique de l'acide bleu 80</i>	34

Figure III.4 : Effet de la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'élimination des colorants BM, JB28 et AB80 ($V=20$ mL, concentration initiale 100 mg /L, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, Vitesse d'agitation 250 tr/min, temps 24 h).....	37
Figure III.5: Quantité adsorbée des colorants par gramme du grignon d'olive naturel en fonction de la dose de l'adsorbant ($V=20$ mL, concentration initiale 100 mg/L, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, Vitesse d'agitation 250 tr/min, temps 24 h).....	38
Figure III.6: Cinétiques d'adsorption du BM, JB 28 à différentes doses de l'adsorbant ($V = 20\text{mL}$, concentration initiale du colorant 100 mgL^{-1} , température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, vitesse d'agitation 250 tr / min).....	39
Figure III.7: Effet du pH initial sur le pourcentage d'élimination des colorants BM, JB28 et AB80 par les grignons d'olive ($V = 20$ mL, dosage adsorbant 10 g /L, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, concentration initiale 100 mg /L, vitesse d'agitation 250 tr / min).....	40
Figure III.8 : Évolution du pH final en fonction du pH initial pour les trois colorants BM, JB28 et AB80 ($V = 20$ mL, dosage adsorbant 10g/L, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, concentration initiale 100 mg /L, vitesse d'agitation 250 tr / min).....	42
Figure III.9: Comparaison entre l'évolution du pH final en fonction du pH initial avec les trois colorants BM, JB28 et AB80 et sans colorant ($V = 20$ mL, dosage adsorbant 10g/L, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, concentration initiale 100 mg /L, vitesse d'agitation 250 tr / min)....	43
Figure III.10 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption des colorants BM, JB28 et AB80 par les grignons d'olive ($V = 20$ mL, dosage d'adsorbant 10 g /L, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 tr / min).....	44
Figure III.11: Effet des concentrations initiales de bleu de méthylène (BM), jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (80) sur le pourcentage d'élimination et la quantité adsorbée ($V = 20$ mL, dosage d'adsorbant 10 gL^{-1} , température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 tr / min).....	46
Figure III.12 : Analyse de régression non-linéaire de données cinétiques par des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de BM, JB28 et AB80 sur les grignons d'olive.....	49

Figure III.13 : Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM, JB28 et AB80 sur les grignons d'olive ($V = 20$ mL, dose de l'adsorbant 10 g / L, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 rpm).....	52
Figure III.14 : Isothermes d'équilibre d'adsorption du BM sur le grignon d'olive 1 et grignon d'olive 2 ($V = 20$ mL, dose de l'adsorbant 10 g / L, température 30°C , pH_{BM} initial = 6,4, vitesse d'agitation 250 rpm).....	57
Figure III.15: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM sur le grignon d'olive 1 et grignon d'olive 2 ($V = 20$ mL, dose de l'adsorbant 10 g / L, température 30°C , pH_{BM} initial = 6,4, vitesse d'agitation 250 rpm).....	58
Figure III.16 : Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM, JB28 et AB80 sur le grignon d'olive 2 à différentes températures 20°C , 30°C et 40°C ($V = 20$ mL, dose de l'adsorbant 10 g/L, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial=6,6, vitesse d'agitation 250 rpm).....	59
Figure III.17: Spectre FTIR du grignon d'olive avant et après adsorption de deux colorants cationiques (BM, JB28).....	61
Figure III.18 : Spectre FTIR du grignon d'olive avant et après adsorption du colorant anionique (AB80).....	62
Figure IV.1 : Isothermes d'adsorption de BM sur les grignons d'olive à différentes températures. Comparaison entre les données expérimentales (symboles) et le modèle M1 (lignes). Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% à 293K et 313K et un intervalle de confiance de 94% à 303K.....	68
Figure IV.2 : Isothermes d'adsorption de JB28 sur les grignons d'olive à différentes températures. Comparaison entre les données expérimentales (symboles) et le modèle M2 (lignes). Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% pour les trois températures.....	69
Figure IV.3: Surface Sigma pour les molécules utilisées	73
Figure IV.4: Profils sigma des colorants basiques et des sites adsorbants.....	73
Figure IV.5: Potentiels sigma des colorants basiques et des sites adsorbants	74

Figure IV.6: Isothermes d'adsorption expérimentales de l'acide bleu 80 par le déchet agricole des grignons d'olive. (a) les données expérimentale (b) les données expérimentales avec interpolation.....	79
Figure IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les grignons d'olive à différentes températures.....	80
Figure IV.8: Fonction de distribution de l'énergie d'adsorption $f(\epsilon)$ pour l'adsorption de l'AB80 sur la surface des grignons d'olive (GO).....	80
Figure IV.9: Chaleurs isostériques de l'adsorption de l'AB80 sur la surface de grignons d'olive calculées à partir d'DEA (modèle Bimodal-Gauss-Monolayer).....	83
Figure IV.10: Représentation schématique de l'adsorption des molécules AB80 sur la surface de grignons d'olive montrant les interactions adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat qui se produisent aux étapes un et deux, respectivement.....	85
Figure IV.11: A- Cellulose/AB80, B- Hemicellulose/AB80, C- Lignine/AB80.....	87
Figure IV.12: Sites actifs de la molécule AB80 (C21, C22, O5 et O6) (A) et de la structure de la Lignine (C93, O30 et O31) (B).....	92

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1: <i>Classification des colorants selon leurs structures chimiques.....</i>	06
Tableau II.1: <i>Surface BET de quelques déchets agricoles.....</i>	28
Tableau II.2: <i>Taux d'humidité et de cendre de certains déchets agricoles.....</i>	31
Tableau III.1: <i>Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM, JB28 et AB 80 sur les grignons d'olive à différentes concentrations initiales.....</i>	50
Tableau III.2 : <i>Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....</i>	54
Tableau III.3 : <i>Capacité d'adsorption des divers colorants sur certains adsorbants agricoles naturels.....</i>	56
Tableau III.4 : <i>Paramètres obtenus des modèles de Langmuir et Freundlich.....</i>	58
Tableau III.5 : <i>Paramètres des modèles de Langmuir pour l'adsorption du BM, JB28 et AB 80 sur le grignon d'olive 2 à différentes températures 20°C, 30°C et 40°C.....</i>	61
Tableau IV.1: <i>Valeurs du coefficient de corrélation, R^2, des modèles M1, M2 et M3 pour l'adsorption BM et JB 28 sur les grignons d'olive.....</i>	67
Tableau IV.2: <i>Paramètres de physique statistique pour l'adsorption (BM) (M1) et (JB 28) (M2) sur les grignons d'olive.....</i>	69
Tableau IV.3: <i>Energies d'interaction adsorbant/adsorbat (E_{MF}, E_{HB}, E_{vdW}).....</i>	75
Table IV.4 : <i>Paramètres obtenus par ajustement en utilisant le modèle Bimodal-Gauss-Monocouche pour toutes les températures étudiées.....</i>	81
Tableau IV.5: <i>Energies d'interaction entre les sous-unités adsorbantes et l'AB80.....</i>	90
Tableau IV.6 : <i>Contributions énergétiques totales des sous-unités adsorbantes /systèmes.....</i>	90
Tableau IV.7: <i>Indices de Fukui (analyses Mulliken) d'AB80 et Lignine.....</i>	91
Tableau IV.8 : <i>E_{HOMO}(eV), E_{LUMO}(eV), potentiel chimique (μ), dureté globale (η) et électrophilie (ω) pour l'AB80 et la lignine.....</i>	93

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, plusieurs industries telles que textiles, papiers, pharmaceutiques, alimentaires et plastiques utilisent des colorants pour colorer leurs produits. Au cours du processus de teinture, une grande quantité d'eau est consommée (**Rafatullah et al., 2010; Rangabhashiyam et al., 2013**) et 10-15% de ces colorants sont perdus dans les effluents. En conséquence, un grand volume d'effluents chargés en colorants est généré et, s'il n'est pas convenablement traité, il est rejeté dans l'environnement. Il est très important d'éliminer les colorants des effluents car leurs présences posent de graves problèmes à de nombreuses formes de vie. Il existe plusieurs méthodes pour traiter les effluents chargés des colorants incluant méthodes physiques, chimiques, électrochimiques ainsi que biologiques (**Crini et al., 2006**). L'adsorption est l'une des méthodes non destructives qui permet de transférer le polluant de la phase liquide vers une phase solide. Donc, un nouveau solide contenant un colorant est formé qui doit être par la suite traité par d'autres méthodes destructives pour oxyder les colorants adsorbés, mais dans un petit volume d'eau afin de déterminer une minéralisation complète du colorant.

D'un point de vue économique, il est très avantageux d'utiliser des adsorbants à faible coût, pour compenser les besoins coûteux des traitements complémentaires qui doivent être effectués après adsorption pour éliminer complètement les colorants de l'environnement. Récemment, des matériaux naturels, des biosorbants et des déchets provenant de l'industrie et de l'agriculture, considérés comme des adsorbants à faible coût, ont été proposés par plusieurs chercheurs pour l'élimination des colorants des effluents industriels. Cependant, dans la plupart des cas, ils sont modifiés en utilisant différents traitements physiques et/ou chimiques qui améliorent les performances d'adsorption mais introduisent de nouveaux coûts. Pour cela l'utilisation de ces matériaux (à faible coût) à l'état naturel détermine des économies significatives dans le coût d'acquisition d'adsorbants qui représente l'un des coûts le plus important pour le procédé d'adsorption.

Notre recherche est orientée directement vers l'utilisation d'un déchet agricole des grignons d'olive (GO) sous sa forme naturelle pour l'élimination de divers colorants, à savoir le bleu de méthylène (BM), le jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (AB80).

En effet, l'Algérie est l'une des principaux pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive avec une production d'environ 44.320 tonnes par un an (la moyenne de 10 ans: 2004-2013). La plus importante quantité a été enregistrée en 2013 avec près de 64.700 tonnes et les données provisoires ont établi une hausse de production d'huile d'olive en 2017-2018 (environ 80.000 tonnes). Cette production génère une quantité importante de déchet solide, dénommé le grignon d'olive ou bien le résidu d'olive, qui se compose de la peau, des morceaux de noyaux, et de la pulpe des olives et une petite quantité d'huile d'olive. L'utilisation du déchet solide des grignons d'olive en tant qu'adsorbant à faible coût est donc avantageux non seulement pour l'élimination des colorants (traitement des eaux usées) mais aussi pour réduire le problème d'élimination des déchets solides.

Pour une exploitation en profondeur de ce nouvel adsorbant, l'étape la plus importante consiste à évaluer sa capacité d'adsorption, dans des conditions expérimentales analogues à celles des effluents industriels chargés en colorants. En effet, ce paramètre définit les limites thermodynamiques pour l'application d'un adsorbant donné, son potentiel et son efficacité. La capacité d'adsorption dépend du pH de la solution, de la concentration initiale en colorant, de la dose de l'adsorbant, de la température. En plus, elle dépend fortement des interactions adsorbant-adsorbant. Trois méthodes de simulation numérique à l'échelle moléculaire incluant la physique statistique, COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for a Real Solvent) et la dynamique moléculaire ont été utilisées afin de comprendre les interactions colorant-grignon d'olive et en même temps identifier les différents types d'interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption. Par la suite, l'analyse des aspects cinétiques de l'adsorption fournit des informations utiles sur les mécanismes et permet l'optimisation finale de l'utilisation d'un adsorbant.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail commence par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé, suivie de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique qui donne la problématique de la pollution de l'eau par les colorants et leurs effets sur l'environnement, les procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels en se basant sur le procédé d'adsorption. Par la suite, une présentation générale des différents adsorbants à faible coût utilisés pour l'élimination des colorants. Une attention particulière a été accordée aux

déchets des grignons d'olive utilisés dans ce travail. En plus, quelques travaux antérieurs sur l'élimination des colorants par les déchets agricoles à l'état naturel ont été résumés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental de la préparation du matériau adsorbant et les méthodes physico-chimiques de caractérisation des grignons d'olive incluant la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction par Rayons X (DRX), l'analyse thermique gravimétrique (ATG), la Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse texturale par adsorption d'azote. Enfin, le taux d'humidité, le taux de cendre et le point isoélectrique de notre matériau (GO) ont été également déterminés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude complète de l'influence de différents paramètres opératoires (temps de contact, concentration initiale du colorant, quantité d'adsorbant et pH de la solution) sur l'élimination des trois colorants par les grignons d'olive. L'étude inclut également une analyse de la cinétique d'adsorption. Deux modèles cinétiques incluant pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre ont été utilisés pour analyser les données expérimentales de la cinétique d'adsorption. Par la suite, des isothermes d'adsorption ont été déterminées pour les trois colorants et les données expérimentales de ces isothermes ont été analysées en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. Enfin une amélioration de la capacité d'adsorption du grignon d'olive a été réalisée par une augmentation du nombre de lavage avec l'eau distillée chaude.

Le quatrième chapitre est réservé à l'étude des interactions adsorbat-adsorbant en utilisant trois méthodes de simulations au niveau moléculaire incluant la physique statistique, COSMO-RS et la dynamique moléculaire afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption. Une approche de la physique statistique avec la théorie COSMO-RS a été effectuée afin de comprendre les interactions des colorants cationiques-grignon d'olive et en même temps identifier les différents types d'interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption par le calcul des énergies de ces interactions. Pour l'étude des interactions colorant anionique-grignon d'olive, on a utilisé une autre approche de la physique statistique couplée avec la dynamique moléculaire.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

CHAPITRE I

Contexte et état de l'art

CHAPITRE I: CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART

I.1. Problématique des colorants

I.1.1. Les colorants dans l'eau

Les colorants sont essentiellement des composés chimiques qui peuvent se fixer à des surfaces ou des tissus pour donner de la couleur (Yagub et al., 2014). Cette fixation-coloration est due aux groupements auxochromes et chromophores présents dans les molécules de colorants (Gupta et Suhas, 2009; Salleh et al., 2011; Fathi et al., 2015). De nombreuses industries telles que plastiques, papiers, cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires, textiles etc. utilisent les colorants pour colorer leurs produits en consommant des quantités considérables d'eau (Rafatullah et al., 2010; Rangabhashiyam et al., 2013). Plus de 100 000 colorants commerciaux sont connus avec une production annuelle de plus de 7.10^5 tonnes/an (Carneiro et al., 2007; Ali, 2010). La consommation totale mondiale de colorants dans l'industrie textile est supérieure à 10 000 tonnes/an et environ 100 tonnes/an de ces colorants sont déchargés dans le courant de l'eau (Gupta et al., 2013). Donc un grand volume d'effluents chargés de colorants est généré et, s'il n'est pas convenablement traité, il constituera un danger pour l'environnement.

Généralement, les colorants présentent une diversité structurale considérable et sont classés de plusieurs façons. Ceux-ci peuvent être classés par leur structure chimique et par leur application au type de fibre.

La classification des colorants sur la base de leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.1). Ce système est approprié car il permet d'identifier facilement l'appartenance des colorants à un groupe ou un autre. Selon cette classification, on trouve les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, triphénylméthanes, xanthènes, nitrés et nitrosés (Gupta et Suhas, 2009; Yagub et al., 2014; Ben Mansour et al., 2011). Il est à noter que les colorants azoïques sont en tête de la liste des colorants les plus utilisés et représentent plus de 65 à 70% du total des colorants produits (Ben Mansour et al., 2011).

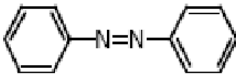
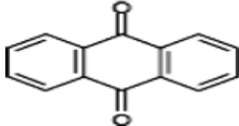
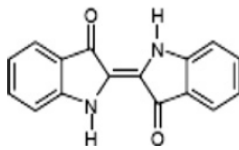
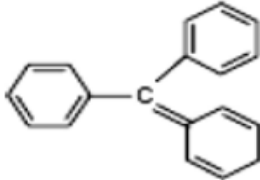
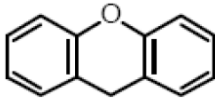
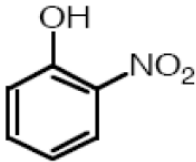
Cependant, la classification des colorants selon leur application est plus avantageuse par rapport à celle basée sur la structure chimique en raison de la complexité de la nomenclature des colorants de ce type de système. Selon la classification par le domaine d'application les colorants se répartissent en plusieurs catégories: les colorants acides, basiques, réactifs, directs, à mordants, à complexes métalliques, soufrés, de cuve et dispersés (**Gupta et Suhas, 2009**). Il convient également de souligner que la classification par application est le principal système adopté par "Colour Index" (C.I.). Dans le C.I., chaque colorant est défini par (**O'Neil et al., 1999**):

- (i) un nom générique qui est associé au domaine d'application de la molécule.
- (ii) un numéro de constitution à cinq chiffres C.I est attribué à un colorant lorsque sa structure chimique a été divulguée par le fabricant.

Par exemple, pour le colorant basique "bleu de méthylène", la dénomination générique C.I. est le bleu basique 9, de numéro C.I. 52015.

Par ailleurs, les colorants peuvent également être classés en fonction de leur charge ionique lors de la dissolution dans un milieu d'application aqueux, tels que les colorants cationiques (tous colorants basiques), anioniques (colorants directs, acides et réactifs) et non ioniques (colorants dispersés) (**Yagub et al., 2014; Etim et al., 2016**). En particulier, les colorants cationiques (basiques) sont largement appliqués dans l'industrie textile puisque ils sont hydrosolubles, rentables et largement diffusés sur le marché. On note que les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques (**Etim et al., 2016**).

Tableau I.1: Classification des colorants selon leurs structures chimiques (Yagub et al., 2014).

Classe	Chromophore
Colorants azoïques	
Colorants anthraquinoniques	
Colorants indigoïdes	
Colorants triphénylméthanés	
Colorants xanthènes	
Colorants nitrés et nitrosés	

En raison de leurs origines synthétiques et de leurs structures aromatiques, les molécules de colorant sont généralement très stables et non dégradables dans la nature. De plus, elles sont souvent toxiques et suspectées d'être cancérogènes (Ma et al., 2012). Les concentrations de colorants typiques dans les eaux usées peuvent atteindre jusqu'à 0.25 g.dm³, en fonction des types de colorants et des procédés utilisés (O'Neil et al., 1999). Il est donc très important d'éliminer les colorants des effluents car leurs présences posent de graves problèmes à de nombreuses formes de vie (Hameed et al., 2008; Rafatullah et al., 2010; Theydan et al., 2012).

I.1.2. Méthodes d'élimination des colorants

Il existe plusieurs méthodes pour traiter les effluents chargés en colorants, incluant des méthodes non destructives telles que l'adsorption (**Dulman et Cucu-Man, 2009; Franca et al., 2009**), la coagulation-floculation (**Yue et al., 2008 ; Liang et al., 2014**), la sédimentation, la filtration sur membrane (**Avlonitis et al., 2008; Liang et al., 2014**), et des méthodes destructives telles que l'ozonation (**Yildirim et al., 2011**), Fenton (**Ramirez et Costa, 2005**), photo-Fenton (**Carneiro et al., 2007**), la dégradation photo-catalytique (**Singla et al., 2014**), la dégradation électrochimique (**Mijin et al., 2012**), la pile à combustible microbienne (**Cao et al., 2010**) etc. Toutes ces méthodes ont des avantages et des inconvénients. **Crini et al., (2006); Ben Mansour et al., (2011) ; Yagub et al., (2014)** ont discuté les méthodes de traitement les plus couramment rencontrées, en citant leurs avantages et leurs inconvénients. En raison du coût élevé et des problèmes d'élimination, nombre de ces méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorant n'ont pas été largement appliquées à grande échelle dans les industries du textile et du papier (**Crini et al., 2006**).

À l'heure actuelle, il n'existe pas de procédé unique capable d'un traitement adéquat, principalement en raison de la nature complexe des effluents. En pratique, une combinaison de différents procédés est souvent utilisée pour obtenir une qualité d'eau souhaitée de la manière la plus économique. L'hybridation de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients (**Bouaziz Karime, 2014**). De nombreux procédés hybrides ont été proposés pour l'élimination de colorants tels que: l'osmose-coagulation/floculation (**Han et al., 2016**), la coagulation/floculation-nanofiltration (**Liang et al., 2014**), la photocatalyse-traitement biologique (**Chebli et al., 2011**), photo-fenton-traitement biologique, l'adsorption-photo-fenton (**Guz et al., 2014**), l'adsorption-dégradation électrochimique (**Bouaziz Karime, 2014**).

Au regard des deux derniers travaux, l'adsorption est l'une des méthodes physiques qu'il est envisageable de coupler aux méthodes destructives afin de traiter les eaux usées contenant les colorants avec succès. C'est dans ce contexte que notre recherche a été orientée vers l'utilisation de la technique d'adsorption.

La technique d'adsorption présente un réel intérêt dans le traitement des eaux chargées en colorants en raison du coût relativement faible, de la simplicité de conception, de la facilité d'utilisation et de la flexibilité remarquable pour une charge polluante élevée associée à une bonne efficacité (**Erto et al., 2017; Yagub et al., 2014**). En outre, elle peut éliminer ou

minimiser les différents types de polluants organiques (**Gupta et al., 2013**). Cette technique permet de fixer les molécules de colorants sur un solide, ce qui est considéré comme un transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide (**Mijin et al., 2012**), puisque les molécules ne sont pas détruites. Ce type de traitement nécessite de ce fait des traitements ultérieurs qui reposent sur la dégradation et la destruction des molécules de colorants et par conséquent la résolution du problème lié à l'élimination complète du polluant de l'environnement.

Le procédé d'adsorption sera détaillé dans le prochain paragraphe. Ce procédé fera l'objet des travaux de cette thèse.

I.2. Procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de liquides se fixent sur des surfaces solides des adsorbants par des forces qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. La chimisorption est illustrée par la formation de liaisons chimiques fortes entre molécules ou ions d'adsorbat à la surface de l'adsorbant, ce qui est généralement dû à l'échange d'électrons et conduit généralement à des processus chimiques irréversibles (**Dabrowski, 2001**). Cependant, la physisorption est caractérisée par de faibles liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant et donc réversible dans la plupart des cas (**Dabrowski, 2001**). L'adsorption sur la plupart des adsorbants, incluant les sous-produits agricoles, est contrôlée par des forces physiques à l'exception de quelques cas particuliers où il a été noté la chimisorption (**Yagub et al., 2014**). Les principales forces physiques contrôlant l'adsorption sont les forces de van der Waals, les liaisons hydrogènes, les attractions électrostatiques, les interactions aromatiques Π - Π , etc.

L'étape la plus importante pour l'évaluation des performances d'un adsorbant est la détermination de sa capacité d'adsorption à l'équilibre, dans des conditions expérimentales analogues à celles des effluents industriels chargés en colorants. La capacité d'adsorption à l'équilibre pour un système donné adsorbat-adsorbant est généralement déterminée par l'isotherme d'adsorption à une température constante. L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité de colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et sa concentration dans la solution à l'équilibre (**Gupta et Suhas, 2009**). L'adsorption peut être décrite par quatre types généraux d'isotherme S, L, H et C (**Figure I.1**) (**Donald., 2003**) :

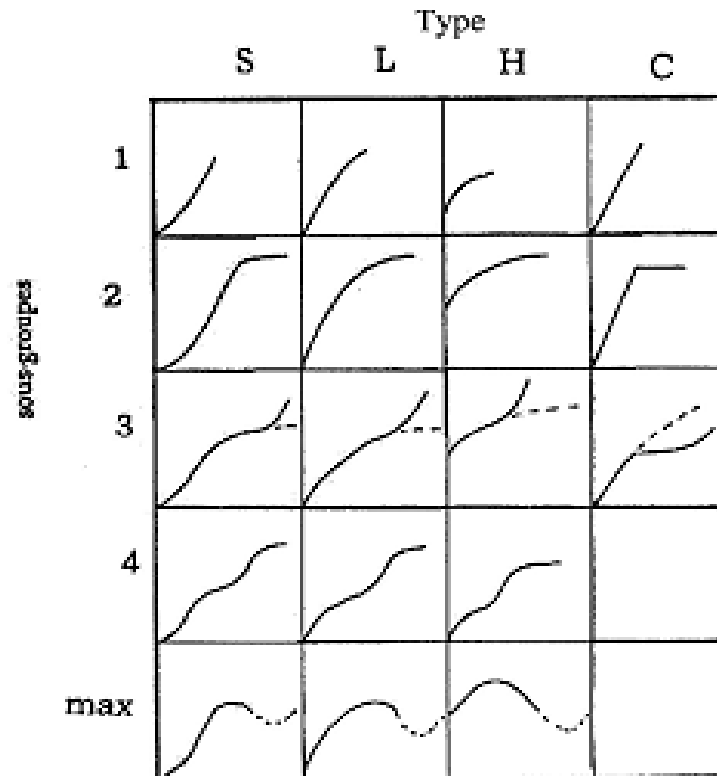


Figure I.1: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. 1960.

Les isothermes de type S indiquent qu'aux faibles concentrations la surface a une faible affinité pour l'adsorbant, qui augmente à des concentrations plus élevées. Les isothermes de type L sont caractérisées par une forte affinité adsorbant-adsorbant à des faibles concentrations, qui diminue ensuite à mesure que la concentration augmente en raison de la diminution des sites libres d'adsorption. Les isothermes de type H (haute affinité) indiquent des fortes interactions adsorbant-adsorbant telles que des complexes de la sphère interne. Les isothermes de type C présentent un mécanisme de partitionnement par lequel des ions ou des molécules sont répartis ou partitionnés entre la phase interfaciale et la solution sans aucune liaison spécifique adsorbant-adsorbant.

Les isothermes les plus courantes sont de type L ou H et sont généralement modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Ces deux modèles seront bien détaillés au chapitre III. La capacité d'adsorption dépend de différents paramètres tels que le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, la dose de l'adsorbant, la température. En plus, elle dépend fortement des interactions adsorbant-adsorbant. Trois méthodes de simulation numérique à l'échelle moléculaire incluant la physique statistique, COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for a Real Solvent) et la dynamique moléculaire ont été utilisées afin de

comprendre les interactions adsorbat-adsorbant et en même temps identifier les différents types d'interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption. Tous ces paramètres seront expliqués en détail aux chapitre III et IV par rapport aux résultats obtenus au cours de ce travail.

Par ailleurs, l'analyse des aspects cinétiques de l'adsorption fournit des informations utiles sur les mécanismes d'adsorption et permet l'optimisation finale de l'utilisation d'un adsorbant. Les données expérimentales des cinétiques d'adsorption sont décrites par divers modèles cités dans la littérature. Parmi ces modèles, on trouve le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticule.

A la fin du procédé d'adsorption, l'adsorbant sur lequel est fixé le colorant doit être traité par d'autres méthodes destructives qui permettent d'oxyder ces polluants, dans un petit volume, afin de déterminer une minéralisation complète du colorant (**Guz et al., 2014**). D'un point de vue économique, il est très avantageux d'utiliser des adsorbants à faible coût, pour compenser les besoins coûteux des traitements complémentaires qui doivent être effectués après adsorption pour éliminer complètement les colorants de l'environnement (**Mijin et al., 2012**).

Actuellement, une multitude d'adsorbants de différentes natures ont été proposés pour l'élimination des colorants à partir de l'eau usée et les plus couramment utilisés sont les charbons actifs commerciaux (**Gupta et Suhas, 2009; Yagub et al., 2014**). Ces matériaux sont relativement chers et par conséquent sont peu accessibles à grande échelle.

Récemment, des matériaux naturels, des biosorbants, des déchets provenant de l'industrie et de l'agriculture, considérés comme des adsorbants à faible coût, ont été proposés pour être utilisés à grande échelle (**Theydan et Ahmed, 2012; Dulman et Cucu-Man, 2009; Franca et al, 2009; Salleh et al., 2011; Balsamo et al., 2012**). Cependant, dans la plupart des cas, ils sont modifiés en utilisant différents traitements physiques et/ou chimiques qui améliorent les performances d'adsorption mais introduisent de nouveaux coûts. Il est à noter qu'on doit tenir compte des coûts supplémentaires de ces traitements dans l'évaluation du coût total pour dire que le matériau utilisé est économiquement intéressant ou non. Donc, il est préférable d'utiliser ces matériaux à l'état naturel s'ils arrivent à éliminer les polluants.

Notre contribution de recherche a été orientée directement vers l'utilisation des déchets agricoles à l'état naturel comme des adsorbants à faible coût pour l'élimination des colorants. Ces matériaux sont disponibles en grandes quantités et peuvent présenter un potentiel

d'adsorption en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur faible coût (**Crini et al., 2006**). Plusieurs travaux ont été publiés relatif à l'utilisation de divers types de déchets agricoles à l'état naturel pour l'élimination des différents colorants. Dans cette partie, nous essayons de donner quelques travaux.

Namasivayam et al. (2001) ont étudié l'élimination des colorants acides (acide violet et acide bleu brillant) et des colorants basiques (rhodamine B et le bleu de méthylène) par un déchet de fibre de coco. Les déchets de peaux de banane et d'orange ont été utilisés par **Annadurai et al. (2002)**, pour l'élimination de différents colorants : méthyle orange, bleu de méthylène, rhodamine B, rouge Congo, violet de méthyle et noir amido 10B. Les déchets de peaux d'orange, ont également été utilisés comme adsorbant par **Kumar et Porkodi (2007)** en vue d'éliminer un colorant vert de malachite. **Gong et al. (2005, a et b)** ont utilisé la coque d'arachide comme un matériau adsorbant pour l'élimination de trois colorants anioniques l'amarante, le jaune orangé et le vert solide FCF et trois colorants cationiques bleu de méthylène, bleu de crésyl brillant, rouge neutre. Les déchets de blé ont été testés comme adsorbants pour l'élimination du jaune Astrazon 7GL d'une solution aqueuse (**Sulak et al., 2007**). **Alizalde-Gonzalez et al. (2007)** ont étudié l'élimination du bleu basique 41 et du bleu basique 9 par les déchets de maïs. **Lakshmi et al. (2009)** ont étudié l'adsorption du colorant Carmin d'indigo sur un déchet de riz. **Dulman et Cucu-Man, (2009)** ont testé la sciure de hêtre, comme matériau adsorbant, pour l'élimination de divers colorants : bleu direct 6, marron direct 2, vert direct 26, marron direct, rouge réactif 3, bleu basique 86. Ce dernier colorant (bleu basique 86) a été mieux retenu sur cet adsorbant que les autres colorants. Dans l'étude réalisée par **Gupta et al. (2016)**, un déchet de plante de pomme de terre (poudre de tige de pomme de terre et poudre de feuilles de pomme de terre) a été utilisé pour éliminer le bleu de méthylène et le vert de malachite. **Srivastava et Rupainwar (2011)** ont étudié l'adsorption du vert de malachite sur les écorces de mangue. **Vucurovic et al. (2012)** ont démontré que la pulpe de betterave à sucre est un adsorbant prometteur pour éliminer le bleu de méthylène des solutions aqueuses. **Hameed et al. (2008)** se sont intéressés aux déchets d'écorce du pomélo pour éliminer le bleu de méthylène. Les écorces du pomélo ont également été utilisées pour l'élimination du bleu réactif 114 d'une solution aqueuse (**Argun et al., 2014**). La coquille de ricin a été utilisée pour éliminer le bleu de méthylène (**Oladoja et al., 2008**). **Bakra et al. (2013)** ont étudié l'élimination du bleu de méthylène, Noir Ériochrome T et Alizarine S par le figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*), cladodes. Les performances de la tige de maïs en tant qu'adsorbant pour éliminer le colorant rouge direct 23 ont été établies par

Fathi et al. (2015). Etim et al. (2016) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur un déchet agricole de noix de coco (*Cocos nucifera L.*). Des tiges de chardons sont également citées dans la littérature comme un adsorbant pour l'élimination des colorants (**Smahi, 2017**). La bagasse issue de la canne à sucre a été utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène (**Meili et al., 2018**).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à un déchet agricole (sous sa forme naturelle) très abondant en Algérie nommé le résidu d'olive ou bien les grignons d'olive pour l'élimination de divers colorants, à savoir le bleu de méthylène (BM), le jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (AB80).

I.3. Déchet agricole des grignons d'olive comme un matériau adsorbant

Dans cette recherche, avant d'utiliser les grignons d'olive comme matériau adsorbant pour l'élimination des colorants, il est nécessaire tout d'abord de donner un aperçu général relatif à la production de l'huile d'olive en Algérie, l'origine et la composition chimique des grignons d'olive ainsi que leurs différentes applications.

I.3.1. D'où provient le déchet des grignons d'olive?

L'huile d'olive est une huile obtenue à partir du fruit de l'olivier (**Figure I.2**). La production de l'huile d'olive est concentrée principalement dans la région méditerranéenne où le climat est favorable à la culture de l'olivier (**Kolokassidou et al., 2009; Dermeche et al., 2013; Christoforou et Fokaidis, 2016**). L'olive est une drupe, à peau lisse, à mésocarpe charnu riche en matière grasse, renfermant un noyau ligneux, qui contient une graine. Sa forme ovoïde est typique. Sa couleur, d'abord verte, vire au noir à maturité complète chez la plupart des variétés.



Figure I.2 : *L'olivier et ses fruits.*

L'Algérie est l'une des principaux pays méditerranéens producteurs de l'huile d'olive avec une production d'environ 44.320 tonnes par an (la moyenne de 10 ans: 2004-2013). La plus importante quantité a été enregistrée en 2013 avec près de 64.700 tonnes (FAO, 2016) et les données provisoires ont établi une hausse de production d'huile d'olive en 2017-2018 (environ 80.000 tonnes) (COI, 2017). Avec une production de 65 mille tonnes d'huile d'olive en 2012/2013, l'Algérie est au 8ème rang mondial des pays producteurs de l'huile d'olive et la 3ème au niveau maghrébin après la Tunisie et le Maroc. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont par ordre d'importance, les plus gros producteurs au monde d'huile d'olive. Cette production reste faible par rapport aux conditions pédoclimatiques favorables en Algérie.

La production de l'huile d'olive génère deux types de déchets : un déchet liquide (les margines) et un déchet solide (Amarni et Kadi, 2010; Christoforou et al., 2016; Dermeche et al., 2013). Le déchet solide est appelé les grignons d'olive ou bien le résidu d'olive, qui se compose généralement de peau, la pulpe broyée de l'olive, de morceaux de noyaux et d'une petite quantité d'huile d'olive (Amarni et Kadi, 2010). Les caractéristiques de l'huile d'olive obtenue, les margines et les grignons d'olive diffèrent selon le procédé de l'extraction (Muñoz et al., 2017).

I.3.2. Différents procédés de l'extraction de l'huile d'olive

Il existe trois procédés d'extraction de l'huile d'olive, classique ou traditionnel, à trois phases et à deux phases (El Hanandeh et al., 2014; Martinez-Garcia et al., 2006).

La *méthode traditionnelle*, qui repose sur l'utilisation combinée d'un broyeur et d'une presse hydraulique, ne nécessite pas d'addition d'eau et donne une huile d'olive de très haute qualité. Cependant, le système présente des inconvénients significatifs pour la production, tels que la nécessité d'une main-d'œuvre élevée et une discontinuité du processus (Ranalli et Martinelli, 1995). Ce procédé a presque disparu dans de nombreuses zones de production. La **figure I.3** présente un schéma simplifié du procédé d'extraction classique.

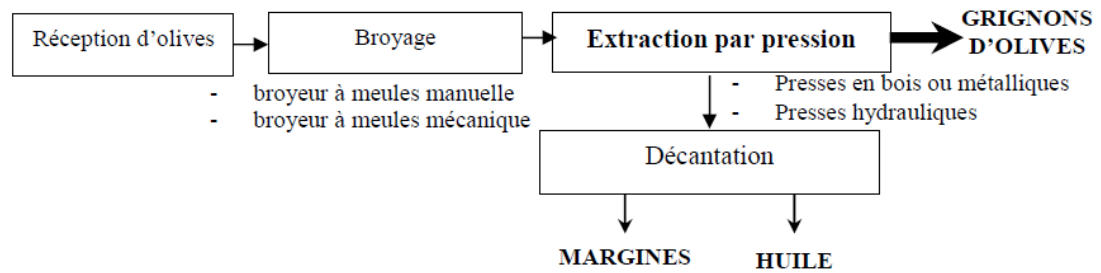


Figure I.3 : Procédé d'extraction par presses classiques et par super presse (Chouchene, 2012).

D'un autre côté, le «*procédé continu*» à trois phases présente de nombreux avantages, tels que des coûts de main-d'œuvre peu élevés et une production continue. Cependant, il a des inconvénients dans la quantité d'eaux usées produites. Ce liquide de couleur foncée (80 à 90% d'eau), appelé margine, représente 45 à 50% du volume du fruit et présente un problème environnemental important. Cette eau usée a été traitée avec succès en utilisant divers systèmes de purification (Martinez-Garcia et al., 2006). Notons que dans certains pays, ce procédé a presque disparu en raison de l'introduction du système de décanteur à deux phases. Ce procédé d'extraction est illustré dans la **figure I.4**.

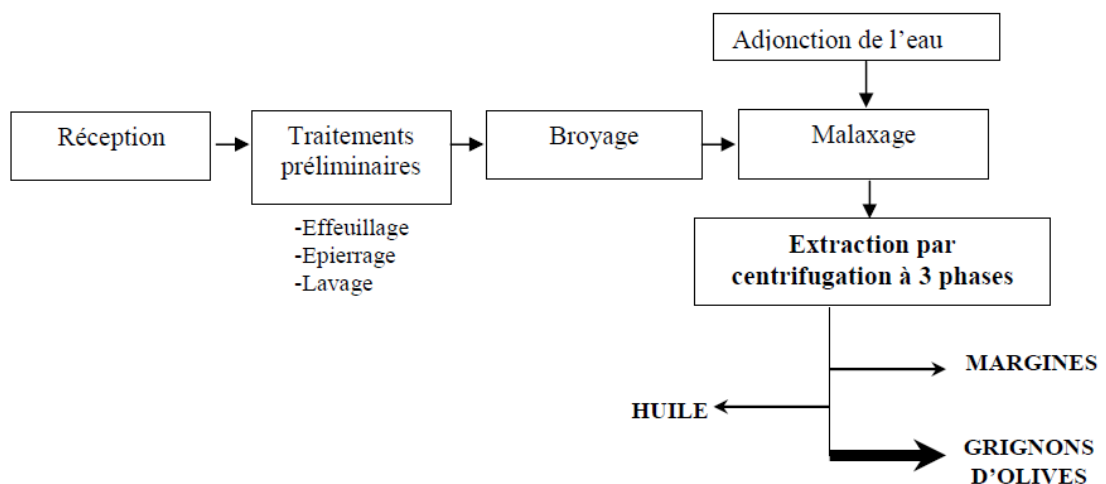


Figure I.4: Procédé d'extraction par centrifugation à trois phases (Chouchene, 2012).

Le *procédé de décanteur à deux phases* est le plus récent et peut fonctionner sans eau, réduisant ainsi considérablement les coûts de traitement et les quantités des eaux usées produites. Cependant, les grignons d'olives semi-solides produites par cette méthode ont une teneur élevée en humidité (55-60%).

La **figure I.5** présente les différentes étapes d'extraction d'huile d'olive par le procédé continu à deux phases.

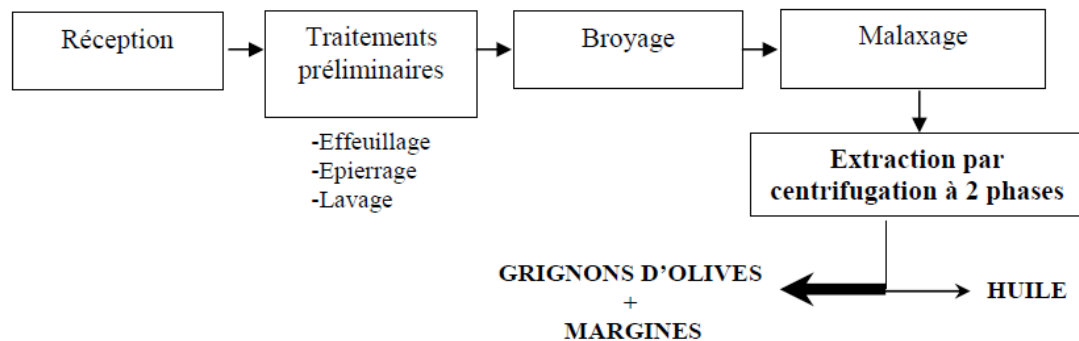


Figure I.5 : Procédé d'extraction par centrifugation à deux phases (Chouchene, 2012).

L'un des principaux inconvénients des déchets provenant des procédés de décanteurs à 2 et 3 phases est la présence de composés polyphénoliques en faibles quantités dans les grignons d'olive et les margines (Martinez-Garcia et al., 2006). La présence de polyphénols limite l'utilisation des grignons d'olive dans les aliments pour animaux, car elle peut causer des problèmes de digestion chez les bovins. Les polyphénols ont également été identifiés comme étant responsables de dommages du sol lorsqu'ils sont utilisés pour l'irrigation puisqu'ils inhibent la croissance de la microflore présente dans le sol. Les déchets semi-solides du procédé de décanteur à deux phases ne peuvent pas être purifiés par des méthodes traditionnelles, d'où la nécessité de solutions alternatives telles que l'incinération et le compostage (Dermeche et al., 2013).

En conclusion, nous signalons que les deux déchets à savoir les margines et les grignons d'olive, engendrés par la production de l'huile d'olive, provoquent un problème environnemental.

L'exploitation de ces déchets par leurs utilisations dans les différents domaines (production de bioénergies et biocarburants, production de composés phénoliques bioactifs, production d'aliments pour animaux, un précurseur pour la fabrication du charbon actif, traitement des eaux usées...etc.) donne à ces déchets un intérêt significatif d'un point de vue économique, environnemental ainsi qu'écologique (Dermeche et al., 2013). Pour cela, l'utilisation du déchet solide des grignons d'olive en tant qu'adsorbant à faible coût est donc avantageux non seulement pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses par le

procédé d'adsorption (traitement des eaux usées) mais aussi pour réduire le problème d'élimination des déchets solides.

I.3.3. Composition chimique de grignons d'olive

Les grignons d'olive sont des matériaux lignocellulosiques constitués de trois principaux composants, à savoir l'hémicellulose, la cellulose et la lignine (**Figure I.6**) dont le pourcentage de ces trois éléments varie d'un matériau lignocellulosique à un autre. Ces matériaux contiennent également des constituants extractifs tels que les lipides, les protéines, les sucres simples. Les trois principaux composants ont des poids moléculaires élevés et constituent le pourcentage le plus élevé de la masse totale, tandis que les extraits sont de petites tailles moléculaires et disponibles en faibles pourcentages (**Demirbas, 2009 ; Salleh et al., 2011 ; Rangabhashiyam et al., 2013; Anwar et al., 2014**). Ces déchets contiennent donc une variété de groupes fonctionnels qui peuvent constituer les sites actifs d'adsorption. Selon certains travaux cités dans la littérature (**Demirbas, 2004; Gracia-Ibanez et al., 2006**), les déchets agricoles des grignons d'olive comprennent environ 38 à 48.4 % de lignine, 21.50 à 23.6% d'hémicellulose et 24 à 24.3% de cellulose. Ces résultats montrent que la lignine représente presque la moitié de la masse de grignons d'olive.

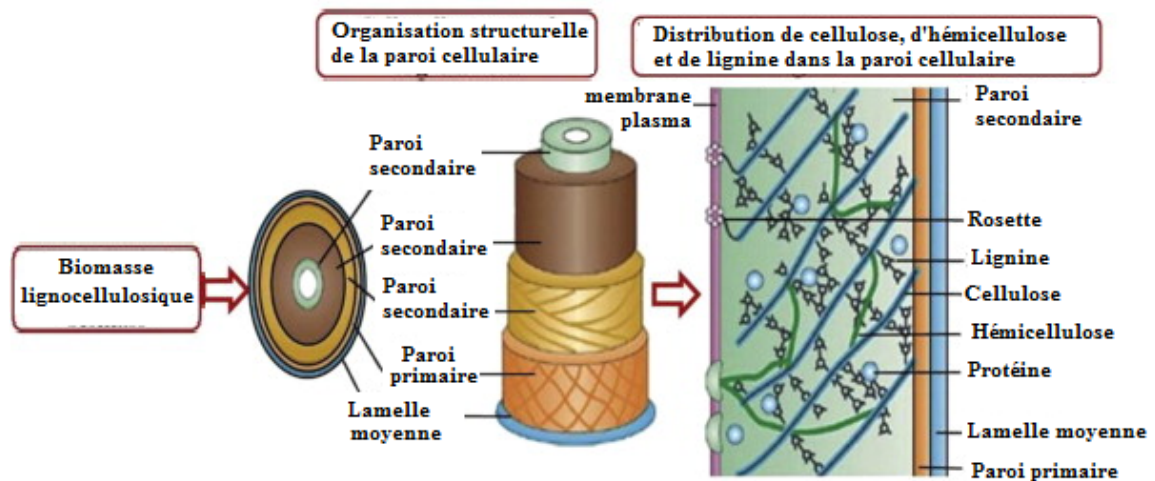


Figure I.6: Illustration schématique d'un matériau lignocellulose; cellulose; l'hémicellulose et la lignine (**Anwar et al., 2014**).

La **cellulose** est un homopolymère très stable, composé de très nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose reliées entre elles par des liaisons β -(1,4)-glycosidiques, dans une grande molécule à chaîne droite (**Anwar et al., 2014**). En raison de cette liaison, la cellobiose constitue l'unité de répétition pour les chaînes de cellulose (**Figure I.7**). La formation des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires entre les groupes OH dans la même chaîne de cellulose et les chaînes de cellulose adjacentes tendent à former parallèlement une structure super-moléculaire cristalline. Ensuite, les faisceaux de chaînes linéaires de cellulose forment une microfibrille, orientée dans la structure de la paroi cellulaire (**Demirbas, 2009**). La cellulose dans la plupart des solvants est insoluble et montre une faible accessibilité à l'hydrolyse acide et enzymatique (**Rangabhashiyam et al., 2013**).

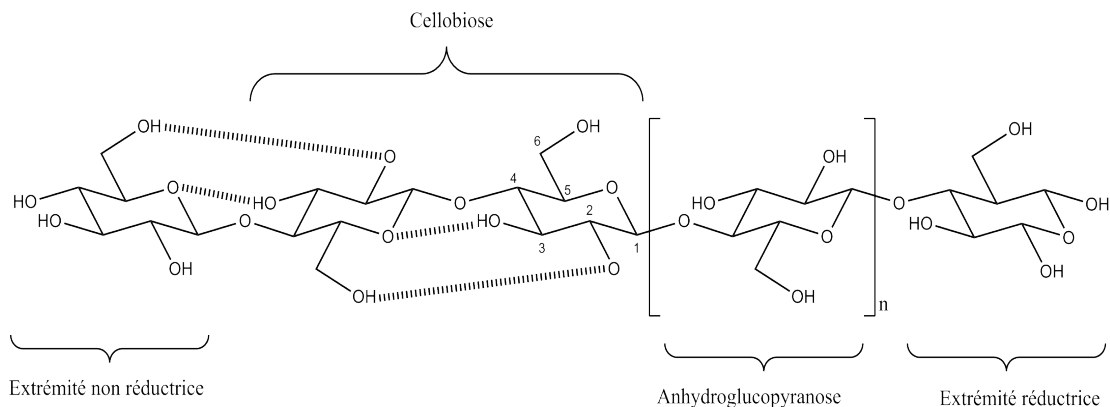
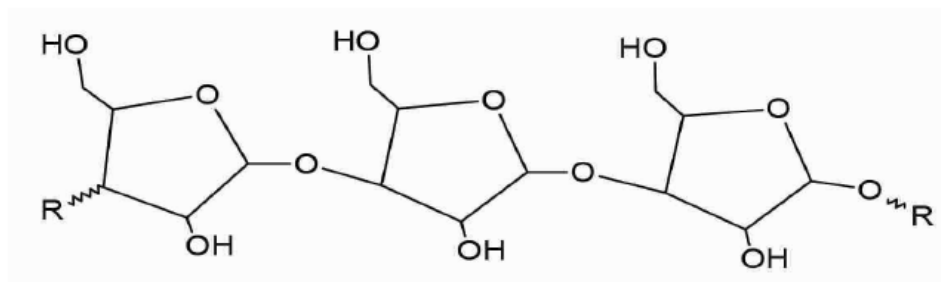


Figure I.7: Cellulose (Faugeras et al., 2012).

En comparaison avec la cellulose, l'**hémicellulose** est constituée de différentes unités de monosaccharide, de chaînes moléculaires plus courtes. Les chaînes de polymères des hémicelluloses ont des ramifications courtes et sont amorphes, ce qui les rend partiellement solubles ou gonflables dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agissent comme un matériau de ciment liant les micelles et la fibre de cellulose. Le composant sucre le plus important des hémicelluloses est la xylose qui constitue les unités de xylose liées par des liaisons β -(1,4)-glycosidiques et ramifiées par des liaisons α -(1,2)-glycosidiques avec des groupes acide 4-O-méthylglucuronique (**Figure I.8**). Les hémicelluloses sont très solubles dans les alcalis et facilement hydrolysées (**Rangabhashiyam et al., 2013**).

Figure 1.8 : α -D-xylose.

La **lignine** est un polymère amorphe, aromatique, hétérogène, qui a une structure tridimensionnelle très complexe (Demirbas, 2009). Elle est constituée des unités de phénylpropane à savoir le p-hydroxy-phénylpropane (H), le guaiacyle (G) et le syringyle (S), elles proviennent de la co-polymérisation oxydatives des précurseurs alcooliques respectifs qui sont les alcools *p*-coumaryliques, coniféryliques, sinapyliques (Figure I.9) (Bouxin, 2011). La distribution de ces unités varie d'une espèce à une autre. En effet les lignines agricoles contiennent les trois unités H, G et S, tandis que dans les lignines du bois on trouve essentiellement les unités G et S et avec une faible proportion de l'unité H. En plus, la composition des lignines agricoles est aussi variable. Par exemple, les lignines de résidus de maïs, du lin ou de chanvre, et de paille de blé ou de triticale ont cinq structures différentes (Diop, 2014).

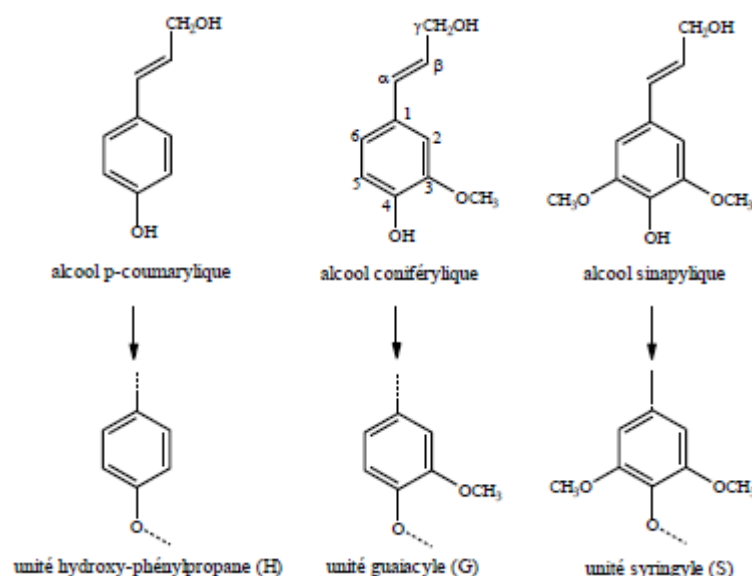


Figure I.9 : Monomères précurseurs des unités H, G et S (Bouxin, 2011).

Ces unités sont reliées entre elles par des liaisons éther (C-O-C), représentant environ les deux-tiers des liaisons inter-unités, le reste étant constitué de liaisons carbone-carbone (C-C) (**Berrima, 2015**). Les liaisons les plus abondantes sont de type éther β -O-4 (50-80% des liaisons), entre le carbone 4 du noyau aromatique et le carbone β de la chaîne propane latérale (**Berrima, 2015; Ferreira da Cruz Homem, 2011**). D'autres liaisons α -O-4, β -5, β - β , 5-O-4, 5-5 et β -1 peuvent également se produire (**Ferreira da Cruz Homem, 2011**). La structure chimique hypothétique de la lignine avec les principales liaisons inter-unités constitutives des lignines est illustrée par la **Figure I.10**.

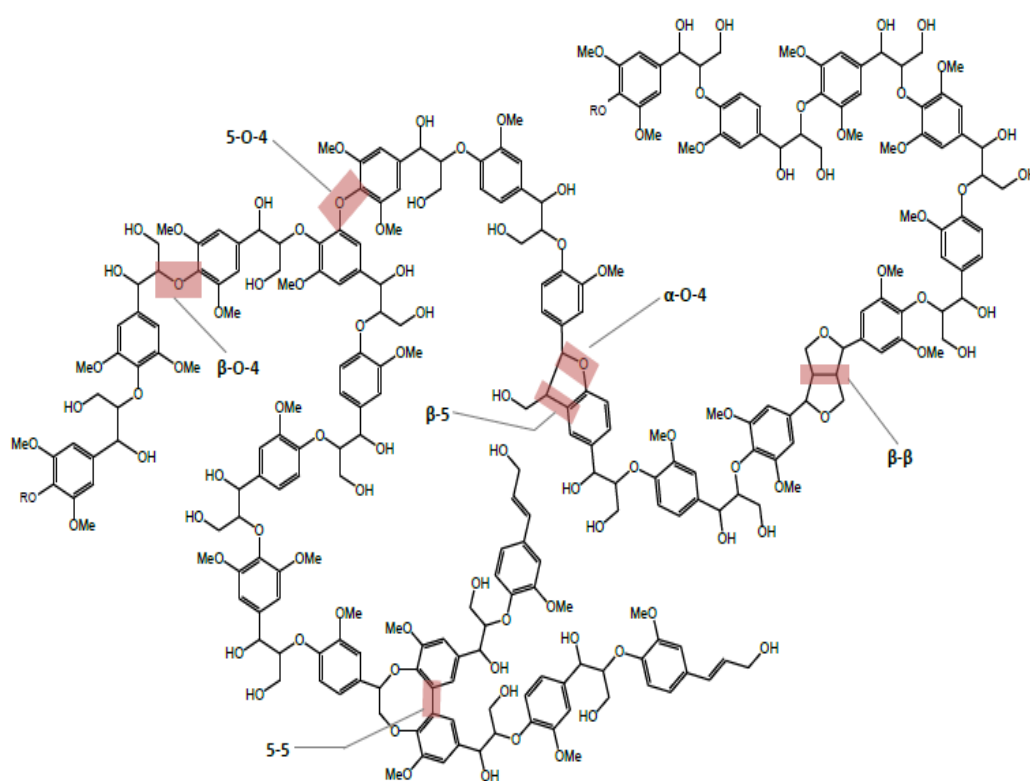


Figure I.10 : Structure chimique de la lignine (**Ferreira da Cruz Homem, 2011**).

CHAPITRE II

Préparation et caractérisation physico-chimique des grignons d'olive

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES GRIGNONS D'OLIVE

L'un des objectifs de ce travail est d'évaluer la capacité des grignons d'olive à l'adsorption des colorants textiles présents dans les effluents industriels tels que le bleu de méthylène (BM), le jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (AB80). Pour cela, il faut effectuer une caractérisation physico-chimique du matériau adsorbant utilisé pour que le processus d'adsorption puisse être interprété à travers la compréhension des mécanismes responsables de ce phénomène.

II.1. Préparation du matériau adsorbant

Les déchets de grignons d'olive utilisés dans cette étude (GO) ont été obtenus à proximité d'une industrie traditionnelle d'extraction de l'huile d'olive à Sétif, en Algérie (**Figure II.1**). Les grignons d'olive (GO) ont été séchés à l'air libre, broyés en poudre et tamisés (100 μm). Afin d'éliminer les impuretés superficielles et de réduire l'huile présente sur la surface, les grignons d'olive ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude. Ensuite, le matériau a été séché à 80 °C pendant 24 h. Aucun autre traitement chimique ou physique n'a été effectué.



Figure II.1 : Déchet de grignon d'olive utilisé tout au long de cette étude.

II.2. Techniques de caractérisation du matériau adsorbant

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractériser les grignons d'olive sont : la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX), la diffraction par Rayons X (DRX), l'analyse thermique gravimétrique (ATG/DTG), la Spectroscopie Infra Rouge à transformée

de Fourier (IRTF) et la surface spécifique (S_{BET}). Le taux d'humidité, le taux de cendre et le point isoélectrique de notre matériau (GO) ont été également déterminés.

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)/(EDX)

La morphologie de l'adsorbant des grignons d'olive a été évaluée par la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX). La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'acquisition d'images de topographie de surface en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons de haute énergie. Il est également possible d'obtenir des informations sur sa composition grâce à l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de la surface de l'échantillon. La microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX) permet d'effectuer des analyses élémentaires du matériau. Les images de surface du matériau adsorbant ont été obtenues sur un microscope **JSM-6830LV, JEOL** avec une tension d'accélération de 30kV.

Les photographies MEB présentées à la **figure II.2** ont été prises à différents grossissements pour observer les morphologies de surface du déchet des grignons d'olive.

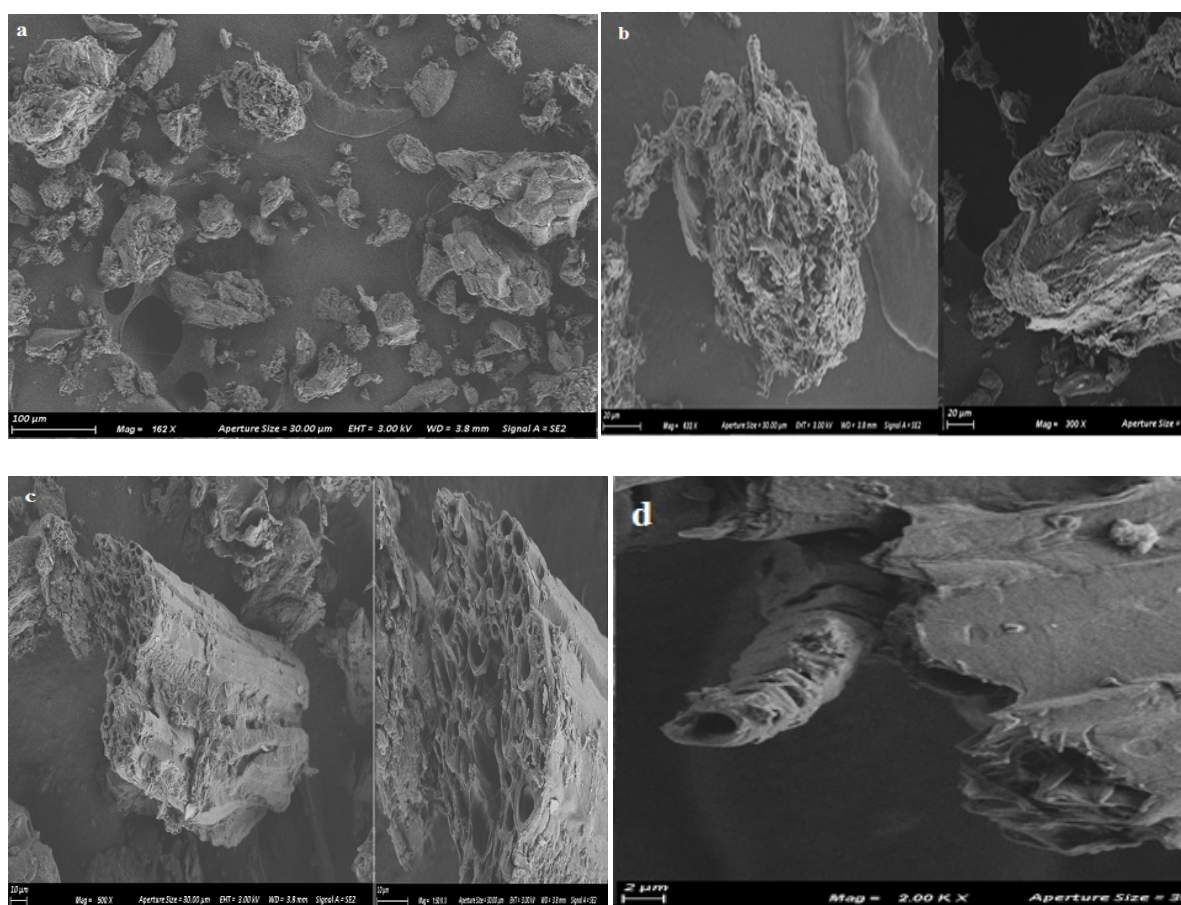


Figure II.2: Images MEB des grignons d'olive (GO).

La surface du matériau présente une morphologie hétérogène (**Fig.II.2 a et b**). La **figure II.2 c, d** montre une rugosité élevée avec des cavités creuses tubulaires de tailles différentes, qui peuvent être éventuellement utilisées pour piéger les colorants. Les mêmes résultats ont été trouvés par un déchet agricole, les coques de cacahuète (**Rehab et al., 2016**).

Richard (2018) et Faugeras (2014) ont présenté dans leurs travaux des images MEB d'un matériau lignocellulosique comparables avec celles trouvées pour les grignons d'olive. Ces auteurs ont discuté cette morphologie par la présence de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine (**Figure II.3**). Les chaînes de cellulose s'assemblent entre elles pour former des microfibrilles, à leur tour les microfibrilles s'assemblent en macrofibrilles, cimentées par les hémicelluloses et les lignines.

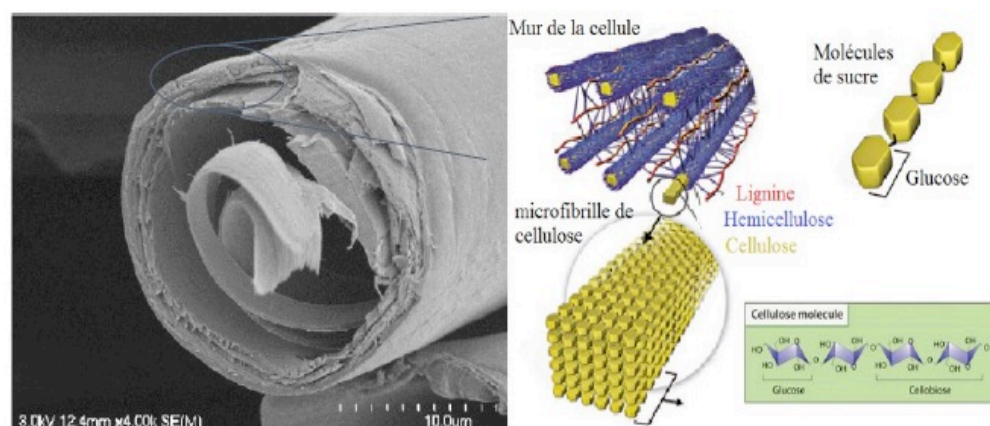


Figure II.3 : Inspiré de Richard (2018).

Les résultats EDX (**Figure II.4**) ont confirmé la présence du matériau cellulosique, sur la base du rapport atomique et massique de carbone (C) et de l'oxygène (O). L'analyse EDX a révélé que le matériau du grignon d'olive contient environ 56.6% de C, 42.8% de O et 0.5% d'Al (% masse). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus de la littérature pour le déchet du café, le pourcentage de carbone et d'oxygène sont respectivement 53.6% de C et 42.11% de O (% masse) (**Alhogbi et al., 2017**).

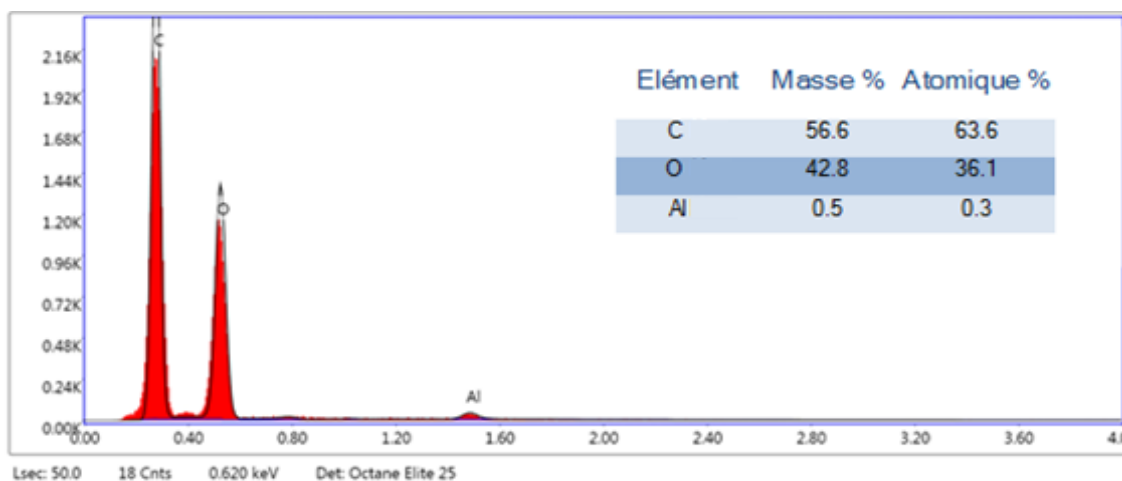


Figure II.4: Spectre EDX des grignons d'olive (GO).

II.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les phases cristallines et amorphes éventuellement présentes dans le matériau adsorbant ont été analysées par un diffractomètre de type **X Pert Pro PANalytical** avec une anticathode Cu ($\lambda_{K\alpha}=1.54$). Pour que les raies de diffraction soient visibles, il est nécessaire que les mailles cristallines se succèdent. Dans le cas où la cristallinité d'un matériau est faible, les raies de diffraction apparaissent larges.

Le résultat de la diffraction des rayons X obtenu pour le déchet des grignons d'olive est présenté sur la **figure II.5**.

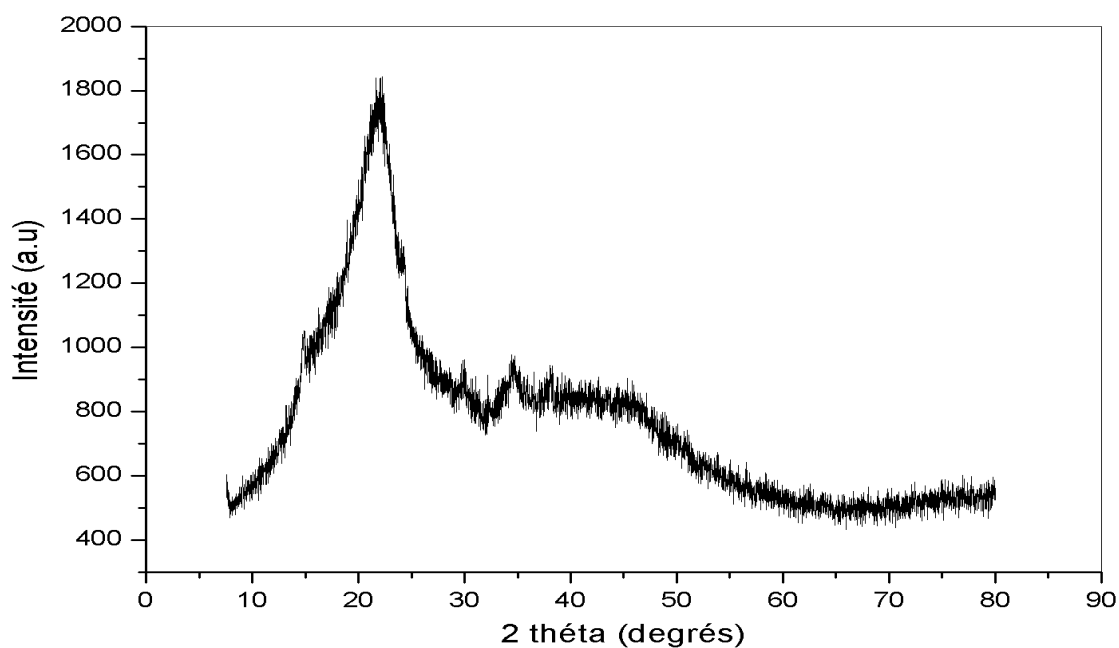


Figure II.5: Diffractogramme des grignons d'olive (GO).

Cette figure montre que le matériau du grignon d'olive est principalement amorphe avec de petits domaines cristallins. Le diffractogramme du grignon d'olive présente deux pics à $2\theta=22^\circ$ (002) et 34.7° (040) représentant la cellulose cristalline, comme il a été observé par **Pholosi et al. (2019)** lors de l'analyse par DRX des pommes de pine. Le pic principal à 22° a été également observé par **Cong et al. (2005b)** et **Rehab et al. (2016)** lors de l'analyse par DRX de la coque d'arachide. Ces résultats confirment ceux obtenus par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Il est important de souligner que pour les adsorbants à base agricole, le caractère amorphe est souhaité, car cette structure est plus désorganisée, favorisant l'exposition de sites plus actifs.

II.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'enregistrer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'utilisation de la courbe dérivée (DTG) de l'analyse ATG permet de déterminer les pertes de masse en reconnaissant plus clairement les températures de début et de fin de la réaction.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un système d'analyse thermique (SDT Q600 V20.9 Build 20), dans l'intervalle de température de 33 à 900°C (Figure II.6). Les échantillons ont été testés avec une vitesse de chauffage de $5^\circ/\text{min}$ et sous un flux d'azote. L'échantillon à analyser avait une masse d'environ 20.9 mg.

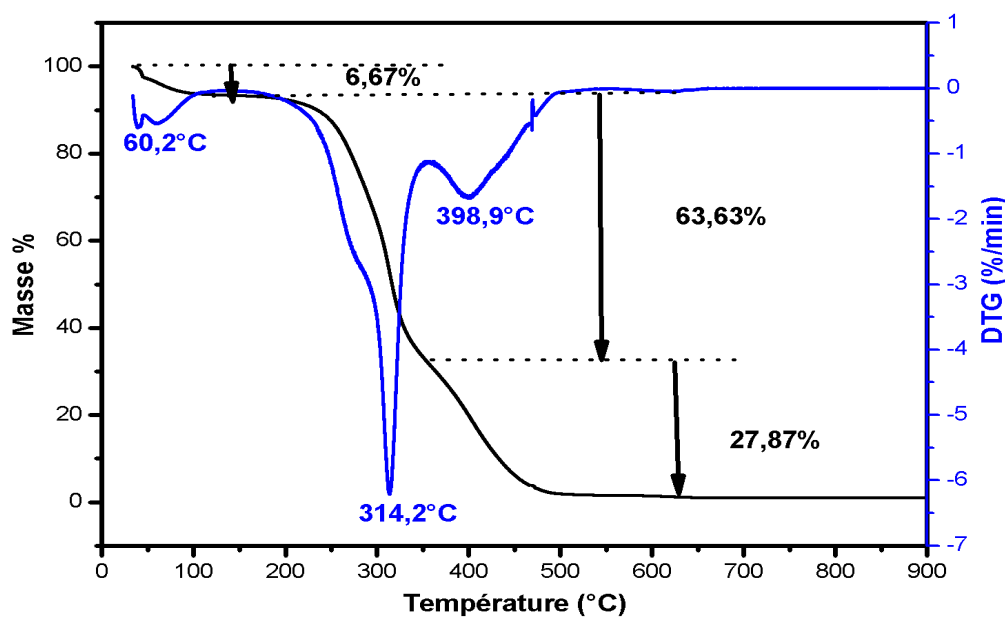


Figure II.6: Courbe thermogravimétrique des grignons d'olive (GO).

Il est connu que les matériaux lignocellulosiques sont composés principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Donc les différents profils de l'ATG et DTG des grignons d'olive présentent le comportement de ces trois composants. D'après les résultats de **Mohtar et al. (2017)**, la fraction de cellulose extraite du bouquet de fruits vide de palmier à huile présente un processus de dégradation significatif entre 200°C et 400°C. **Trache et al. (2014)** ont expliqué que la dégradation de la cellulose issue des fibres d'Alfa correspond aux principaux processus de dégradation tels que la déshydratation, la décarboxylation, dépolymérisation et décomposition d'unités glycosyle. Selon **Yang et al. (2007)**, la principale dégradation thermique de l'hémicellulose commerciale de bouleau s'est produite entre 220 et 315°C. L'hémicellulose est un polymère amorphe constitué de différentes unités de monosaccharide (xylose, mannose, glucose, galactose, etc.) de chaînes moléculaires plus courtes riches en ramifications et se dégrade à basses températures. A la différence de l'hémicellulose, la cellulose est constituée d'un long polymère de glucose sans ramifications, sa structure est très résistante, et sa stabilité thermique est élevée. **Yang et al. (2007)** et **Mohtar et al. (2017)** ont trouvé que la lignine est plus difficile à décomposer, sa dégradation se fait lentement dans une plage de température étendue, où la principale dégradation thermique de lignine commerciale s'est produite entre 100 et 900°C (**Yang, et al 2007**). Une gamme de cycles aromatiques avec différentes liaisons chimiques dans la fraction de lignine conduit à une large gamme de températures de dégradation (**Mohtar et al., 2017**). Il est connu que les composés naturels ont une structure complexe et que les températures typiques de dégradation thermique de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine peuvent être légèrement modifiées d'une source à une autre source.

Dans le cas de notre matériau, les grignons d'olive, la courbe ATG montre trois pertes de poids. La première perte de poids dans le domaine de température de 33.8°C à 150°C correspond à une perte rapide du poids de l'échantillon d'environ 6.67% due à des molécules d'eau absorbées physiquement. La deuxième perte de masse de 63.63% dans le domaine de température de 168–356°C est attribuée à la dégradation de l'hémicellulose, cellulose et de la lignine (**Rehab et al., 2016**). Selon la courbe DTG, à la température 314.2°C, la plus grande partie de matériau disparaît avec un taux de perte de masse élevé à ce stade en raison de la déshydratation, la décarboxylation, la dépolymérisation de l'hémicellulose et de la cellulose et à cause du début de la décomposition de la lignine. La troisième perte de masse de 27.87% chevauche la deuxième, dans le domaine de température de 366 à 520°C elle correspond à la décomposition thermique de la lignine et la fin de la

carbonisation de l'adsorbant. La perte de masse commence à se stabiliser aux environs de 520°C.

Ces résultats sont en accord avec l'étude de **Djilani et al. (2012)** sur un adsorbant de déchet lignocellulosique d'origine végétale «des écorces d'orange» où l'enregistrement de l'ATG montre trois étapes de décomposition, et la courbe DTG montre trois sommets à 70.2°C, 288.56 °C et 385.43 °C. Les résultats de l'ATG de coque d'arachide dans le travail de **Rehab et al. (2016)** montrent aussi trois pertes de masse, la première entre 25-116°C, la deuxième entre 116-364°C et la troisième perte de masse entre 364-600°C.

II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre infrarouge des grignons d'olive a été enregistré par un spectrophotomètre IRTF (**8400S Shimadzu**) dans une gamme de 4000-500 cm^{-1} , pour identifier les groupes fonctionnels présents sur sa surface externe (**Figure II.7**). Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille KBr.

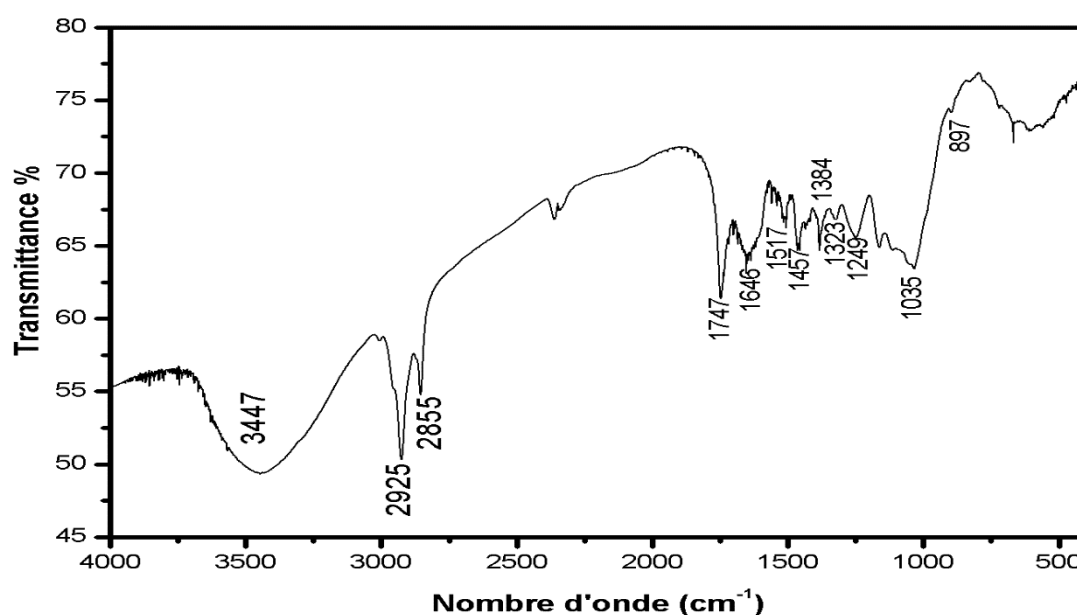


Figure II.7: Spectre IRTF des grignons d'olive (GO).

Ce spectre est assez similaire à celui d'autres matériaux lignocellulosiques tels que la coque d'arachide (**Gong et al., 2005b; Rehab et al., 2012**), les écorces de banane (**Derbal et al., 2012**), les écorces d'orange (**Djilani et al., 2012**), les noyaux d'olive (**Benamraoui, 2014**), les écorces d'amande (**Ferreira da Cruz Homem, 2011**), les coques de cacahuète (**Rehab et al., 2016**).

Une large bande apparaît à 3447 cm^{-1} indiquant la présence de groupes O-H libres sur la surface adsorbante tels que ceux des acides carboxyliques, phénols et alcools. Cette bande correspond également aux vibrations d'élongation OH de la cellulose, de la lignine et de l'eau adsorbée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par **Djilani et al. (2012)**. Les vibrations d'élongation de C-H symétriques et antisymétriques sont caractérisées par deux pics à 2925 et 2855 cm^{-1} . Ces pics indiquent la présence de groupes CH_2 et/ ou CH_3 (**Rehab et al., 2016**). Le pic situé à 1747 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de C=O des acides carboxyliques (COOH) et des esters (COOCH_3) (**Djilani et al., 2012**). Les vibrations oléfiniques (C=C) apparaissent à environ 1646 cm^{-1} et les vibrations C=C dans les cycles aromatiques présentent deux bandes à 1517 et 1427 cm^{-1} (**Baccar et al., 2009**) (existant dans la structure de la lignine). Les bandes de vibration de déformation C-H de CH_3 et $-\text{CH}_2-$ apparaissent à 1457 et 1384 cm^{-1} . La bande d'absorption de la vibration C-O des groupes carboxylates apparaît à 1323 cm^{-1} . La bande à 1249 cm^{-1} peut être attribuée à des éthers (par exemple R-O-R'), des esters (par exemple R-CO-OR') ou des groupes phénols (**Baccar et al., 2009**). Les vibrations de C-O des groupes d'alcool (R-OH) apparaissent à 1035 cm^{-1} (**Tang et al., 2017**). Enfin, le dérivé du benzène caractérisé par les vibrations hors plan C-H est responsable de la bande à 897 cm^{-1} (**Baccar et al., 2009**).

II.2.5. Surface spécifique (S_{BET})

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sur l'échantillon de GO à 77 K a été réalisée avec un appareil de marque **Micromeritics Tristar 3000**. L'analyse de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET permet de calculer l'aire spécifique des grignons d'olive (S_{BET}).

La valeur de la surface BET des grignons d'olive (GO) est de $7.39\text{ m}^2/\text{g}$. Nous présentons dans le **tableau II.1** les valeurs de surface BET de certains déchets agricoles naturels disponibles dans la littérature. Ces données montrent une faible surface spécifique. Cette faible valeur de surface spécifique BET, est caractéristique du matériau lignocellulosique (**Smahi, 2007**).

Tableau II.1: Surface BET de quelques déchets agricoles.

Matériau	Surface BET (m ² /g)	Référence
Grignons d'olive	7.39	Cette étude
Coques de cacahuète	0.57–0.01	Rehab et al. (2016)
Pailles de maïs	2.60	Xiao et al. (2014)
Écorces de banane	20.6	Annadurai et al.(2002)
Écorces d'orange	23.5	Annadurai et al.(2002)
Poudre de son de riz	1.02	Lu et al.(2018)
Poudre de bambou	0.64	Lu et al. (2018)
Noyaux d'olive	0.187	Fiol et al. (2006)

II.2.6. Détermination du pH point de charge zéro (pH_{pzc})

Pour que nous puissions décrire l'adsorption, il faut connaître la nature des charges électriques des surfaces adsorbantes, donc il est primordial de connaître le point de charge zéro (point isoélectrique) qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives, en d'autres termes le point isoélectrique est le pH où la charge nette de la surface des adsorbants est nulle (**Faria et al., 2004**). Ainsi, lorsque le $pH_{pzc} > pH$, les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront protonés par un excès de protons H⁺ et la charge globale de la surface devient positive, et lorsque $pH_{pzc} < pH$ les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution et la surface devient chargée négativement. Le point de charge nulle (pH_{pzc}) des grignons d'olive a été déterminé selon le protocole expérimental décrit par **Nandi et al. (2009)**: plusieurs solutions de l'eau distillée de pH compris entre 2 et 11 (ajustée par ajout de NaOH ou HCl à 0.1M) ont d'abord été préparées. Par la suite, une masse de 0.05 g des grignons d'olive est mise en contact avec 50 ml de chacune de ces solutions. Les suspensions ont été agitées pendant 24 heures à température ambiante (24 ± 1°C) et le pH final a été mesuré.

Le point de charge zéro a été obtenu en traçant la courbe $\Delta pH(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$ (**Figure II.8**).

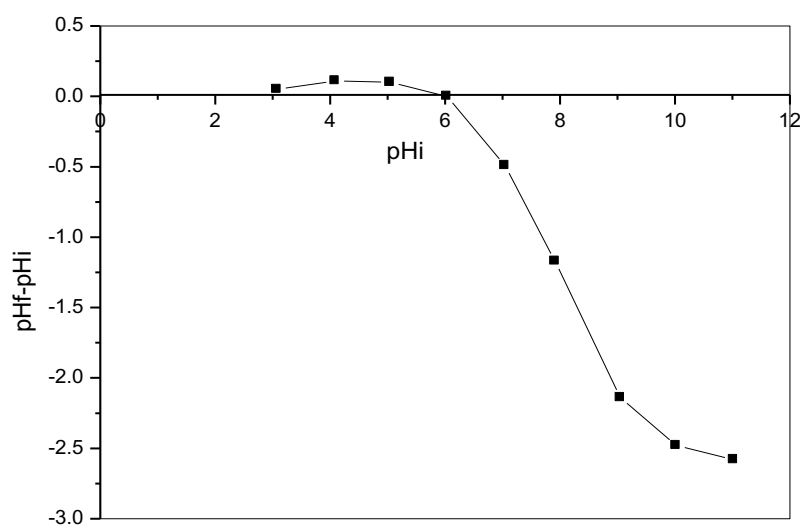


Figure II.8: Courbe de détermination du point isoélectrique de grignon d'olive.

D'après la courbe $(pH_f - pHi) = f(pHi)$, nous pouvons estimer le point isoélectrique des grignons d'olive à $pH_{PZC} = 6.0 \pm 0.3$. On peut dire donc que la surface est chargée positivement (attracteur de charges négatives) pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est chargée négativement (attracteur de charges positives) lorsque les pH des solutions sont supérieurs au pH_{PZC} .

II.2.7. Détermination de la teneur en humidité

Lors du contact d'un solide avec l'air, il absorbe une certaine humidité. Le rapport du poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du même matériau sec est appelé teneur en humidité (en pourcentage).

La teneur en humidité a été déterminée à l'aide d'une méthode de séchage au four décrite en littérature par **Ahmed et Dhedan (2012)**. On pèse un creuset en céramique qui contient 0.5g des grignons d'olive (soit m_{H3}). Ensuite, on le place dans une étuve (ou four) à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le pèse de nouveau (soit m_{H2}).

Le taux d'humidité (% H) est calculé par la formule suivante :

$$\% H = \frac{(m_{H3} - m_{H2})}{m_{H1}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

D'où :

m_{H1} : la masse initiale de grignon d'olive utilisé en (g);

m_{H2} : la masse du creuset rempli après séchage en (g);

m_{H3} : la masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II.1.2.8. Détermination de la teneur en cendre

La teneur en cendre est la matière inorganique présente dans les grignons d'olive. Elle a été déterminée par la combustion de 0.5g de grignon d'olive (placé dans un creuset en céramique) à 650°C pendant 3 heures dans un four (Ahmed et Dhedan, 2012). Avant la combustion le matériau est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. On pèse le creuset vide et rempli par les grignons d'olive après la combustion.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\% C = \frac{(m_{C3} - m_{C2})}{m_{C1}} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

D'où :

m_{C1} : la masse initiale du grignon d'olive utilisé en (g) ;

m_{C2} : la masse du creuset vide en (g) ;

m_{C3} : la masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

Les résultats d'analyses d'humidité, du taux de cendre des grignons d'olive et de certains déchets agricoles reportés dans la littérature sont indiqués dans le **tableau (II.2)**.

Tableau II.2: Taux d'humidité et de cendre de certains déchets agricoles.

Echantillon	Taux d'humidité %	Taux de cendre %	Référence
Grignons d'olive	2.8	1.2	Notre étude
Coquille de palme 'palm shell'	7.96	1.1	Adinata et al(2007)
Noyaux d'olive	1.868	3.88	Ghali (2008)
Déchets du palmier dattier naturel	12,2065	4,213	Boughaita (2018)
Noix de coco	4.01	0.37	
Coque d'arachide	5,55	3.71	Gueye et al. (2011)
Bois de jatropha	5.22	3.83	

Au regard des résultats mentionnés au tableau (II.2), on trouve que les résultats obtenus pour les grignons d'olive sont en accord avec ceux trouvés de la littérature. Les grignons d'olive naturels présentent une faible teneur en humidité, 2.8% et une faible teneur en matière minérale 1.2% (cendre). Un faible taux de cendre indique un bon adsorbant.

CHAPITRE III

Étude de l'élimination des colorants textiles par les grignons d'olive

CHAPITRE III : ETUDE DE L'ELIMINATION DES COLORANTS TEXTILES PAR LES GRIGNONS D'OLIVE

Après avoir prétraité les grignons d'olive avec l'eau distillée chaude et étudié ses caractéristiques physico-chimiques, trois colorants couramment utilisés dans l'industrie textile algérienne nommés le bleu de méthylène (BM), le jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (AB80), ont été sélectionnés comme adsorbats pour tester la capacité des grignons d'olive en tant que nouvel adsorbant pour le traitement des eaux polluées en colorants.

En premier lieu, l'effet de différents paramètres tels que la dose de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact et la concentration initiale en colorant sur l'efficacité de l'élimination des trois colorants par les grignons d'olive a été étudié. Une analyse des données expérimentales de la cinétique d'adsorption a été effectuée en utilisant deux modèles cinétiques, le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-deuxième ordre. Par la suite, cette étude d'adsorption a été complétée par la détermination de l'isotherme d'adsorption pour chaque colorant à la température ambiante. Les données expérimentales des isothermes d'adsorption des trois colorants ont été analysées en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. La signification physique des paramètres de ces modèles a été discutée.

Par ailleurs, une amélioration de la capacité d'adsorption des grignons d'olive a été réalisée par un lavage répété de ce matériau avec l'eau distillée chaude jusqu'à la clarification du liquide de rinçage. Des isothermes d'adsorption du BM, JB28 et l'AB80 sur les grignons d'olive bien lavés ont été déterminées à différentes températures.

Enfin, une étude comparative des grignons d'olive avant et après adsorption des colorants a été effectuée en utilisant la technique de la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.

III.1. Adsorbant

Les grignons d'olive utilisés dans cette étude ont été prétraités avec l'eau distillée chaude selon le mode opératoire décrit auparavant au paragraphe II.1.1 du chapitre II. D'après ce prétraitement, le matériau est utilisé sous sa forme naturelle sans aucune modification physique ou chimique afin de voir leur capacité d'adsorption à faible coût. De ce fait le coût

de cet adsorbant est seulement associé aux frais de transport et les opérations de broyage, lavage et séchage.

Dans l'ordre d'améliorer la capacité d'adsorption des grignons d'olive, un autre échantillon de ce matériau a été prétraité selon le même mode opératoire mais cette fois au cours de l'opération du lavage le matériau a été lavé à l'eau distillée chaude plusieurs fois jusqu'à la clarification du liquide de rinçage.

III.2. Adsorbats

Trois colorants couramment utilisés dans l'industrie de textile ont été sélectionnés: le bleu de méthylène (**BM**), le jaune basique 28 (**JB28**) et l'acide bleu 80 (**AB80**).

III.2.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique dénommé selon l'indice de couleur C.I. bleu basique 9, de numéro 52015. Il appartient à la famille des Xanthines (**Barka, 2008**), de structure chimique donnée par la **figure (III.1)**. La formule moléculaire de ce colorant est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, sa masse molaire est égale à $319.86 \text{ g mol}^{-1}$.

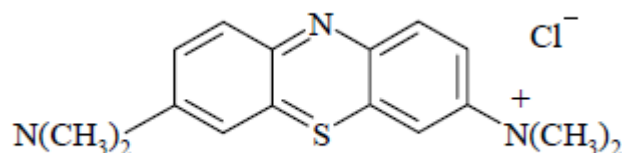


Figure III.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.

III.2.2. Jaune basique 28

Le jaune basique 28 (JB28) est un colorant cationique azoïque qui peut également être appelé colorant azométhine ($-\text{CH}=\text{N}-$) ou colorant hydrazone ($=\text{N}-\text{N}(\text{H}, \text{R})-$) (**GülhanKöneçoğlu et al., 2015**) (**Figure III.2**), dont l'indice de couleur C.I. (nom/numéro) et le nom commercial sont respectivement C.I. jaune basique 28/48054 et le Sandocryl Gold yellow B-GRL. Sa formule moléculaire est $C_{21}H_{27}N_3O_5S$, sa masse moléculaire est de $433.52 \text{ g mol}^{-1}$.

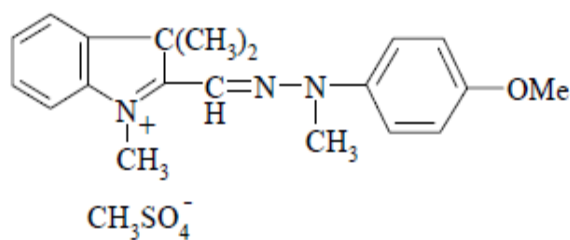


Figure III.2 : Structure chimique du jaune basique 28.

III.2.3. Acide bleu 80

L'acide bleu 80 (AB80) est un colorant anionique avec C.I. Numéro 61585, dénommé aussi acide Brillant Bleu BRUT, sa formule moléculaire est $C_{32}H_{28}N_2O_8S_2Na$, sa masse moléculaire est de $678.691 \text{ g mol}^{-1}$. Ce colorant appartient à la famille des anthraquinoniques, sa structure chimique est représentée par la **figure III.3**.

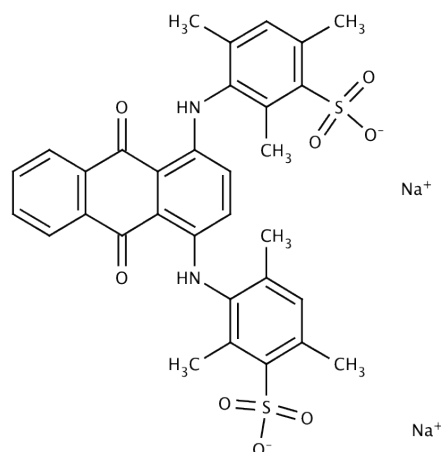


Figure III.3: Structure chimique de l'acide bleu 80.

Ces trois colorants ont été acquis auprès de Sigma-Aldrich et utilisés sans aucune purification. Les solutions aqueuses de BM, JB28 et l'AB80 ont été préparées à la concentration désirée en utilisant de l'eau distillée. Les valeurs de la solubilité du BM, JB 28 et l'AB 80 dans l'eau à la température 25°C sont respectivement de 43.6 gL^{-1} , 40gL^{-1} et 100 gL^{-1} .

III.3. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Toutes les expériences de l'adsorption des trois colorants (BM, JB28, AB80) sur les grignons d'olive ont été réalisées en mode Batch utilisant des Erlenmeyers de 100 ml. Pour les expériences de la cinétique d'adsorption, une série d'Erlenmeyers de 100 ml a été remplie avec 20 ml de solution de colorant de concentration et de pH connus puis une quantité souhaitée de l'adsorbant a été ajoutée à chaque Erlenmeyer. Les flacons d'Erlenmeyer ont été mis dans un agitateur multiposte à 250 tr/min et à une température désirée pendant une durée déterminée de 3 à 180 min. À la fin du temps d'agitation pour chaque Erlenmeyer, la suspension a été centrifugée à 2000 tr/min pendant 7 min et le liquide surnageant a été analysé par un spectrophotomètre UV-visible (*Shimadzu UV-1700*) à la longueur d'onde maximale du colorant afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption à différents pH sont 664, 438 et 627 nm respectivement pour le bleu de méthylène, le jaune basique 28 et l'acide bleu 80.

La quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t , q_t (mg g^{-1}) et le pourcentage d'élimination du colorant, $R\%$, ont été calculés comme suit:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{III.1})$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad (\text{III.2})$$

C_0 et C_t (mg L^{-1}) sont la concentration initiale du colorant et sa concentration dans le surnageant à l'instant t , respectivement; V est le volume de la solution du colorant (L); et m est la masse de l'adsorbant utilisé (g).

La procédure expérimentale concernant les expériences d'équilibre est la même que celle des cinétiques. Les échantillons ont été prélevés à l'équilibre, et les concentrations résiduelles du colorant (BM, JB28 ou bien AB80) ont été mesurées de la même manière. La quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre, q_e (mg g^{-1}) et le pourcentage d'élimination ($R\%$) ont été calculés comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{III.3})$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (\text{III.4})$$

Où C_e (mg L^{-1}) est la concentration de colorant en phase liquide à l'équilibre.

Dans ce travail, on note que toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées trois fois et les valeurs moyennes sont présentées. Un écart type maximum de $\pm 4\%$ a été obtenu.

III.4. Étude des facteurs influençant l'adsorption des trois colorants (BM, JB 28, AB 80) sur les grignons d'olive

Il existe de nombreux facteurs affectant l'adsorption du colorant, parmi lesquels nous citons le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la température, la vitesse d'agitation et la force ionique. L'optimisation de telles conditions aidera beaucoup au développement d'un procédé de traitement d'élimination de colorant à l'échelle industrielle (Yagub et al., 2014). Dans ce travail, les paramètres les plus importants influençant l'adsorption des colorants ont été étudiés.

III.4.1. Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la dose de l'adsorbant est un paramètre important dans la première étape de l'étude de l'adsorption des trois colorants (BM, JB28, AB80) sur les grignons d'olive puisque il permet de donner une idée sur l'efficacité de cet adsorbant en vue de l'élimination de ces polluants.

Afin d'évaluer l'effet de ce paramètre, différentes doses des grignons d'olive, variant de 2 à 20 gL⁻¹ pour les trois colorants ont été testées à une concentration initiale donnée du colorant 100 mgL⁻¹ et sans ajustement du pH de la solution. Les résultats expérimentaux qui représentent le pourcentage de l'élimination (R%) des trois colorants sont donnés par la **figure III.4**.

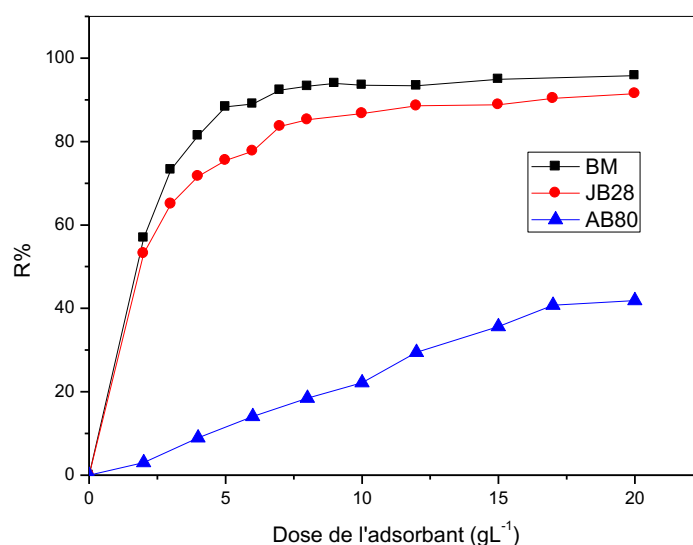


Figure III.4 : Effet de la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'élimination des colorants BM, JB28 et AB 80 ($V=20$ mL, concentration initiale 100 mgL⁻¹, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 tr/min, temps 24 h).

On peut noter d'après cette figure qu'une augmentation de la dose de l'adsorbant de 2 à 20 gL⁻¹ entraîne une élévation du pourcentage d'élimination des deux colorants cationiques de 56.90 à 95.82% pour BM et de 53.18 à 91.49% pour JB28, atteignant dans les deux cas une valeur constante. L'élimination maximale du colorant est atteinte à 7 gL⁻¹ pour BM et 9 gL⁻¹ pour JB28. Pour le colorant anionique AB80, nous observons que le pourcentage d'élimination de l'AB 80 atteint seulement 42% même à une très grande dose de l'adsorbant (20 g L⁻¹). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés dans le travail de **Lakshmi et al. (2009)**, qui ont étudié l'effet de la dose de l'adsorbant sur l'élimination du colorant Carmin d'indigo par des cendres de riz. Ces auteurs ont trouvé qu'à une concentration de 50 mgL⁻¹ du colorant et à la température 303K pendant un temps d'équilibre de 4h, le pourcentage d'élimination du colorant augmente de 36 à 96% avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant de 2 à 20 gL⁻¹.

L'augmentation du pourcentage d'élimination avec la dose de l'adsorbant peut être attribuée à l'augmentation de la surface totale disponible pour l'adsorption et par conséquent la présence de plus de sites d'adsorption (**Lakshmi et al., 2009 ; Franca et al, 2009 ; Rida et al., 2013**).

Par ailleurs, la quantité adsorbée du BM et du JB28 décroît d'une manière significative (exponentielle décroissante) avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, dans le domaine de dosage de 2 à 10 gL⁻¹, et commence à faiblir pour les doses supérieures à 10 gL⁻¹ (**Figure III.5**). Par contre les résultats obtenus avec le colorant anionique (AB80) montrent que la variation est insignifiante, ce qui nous permet de dire que l'adsorbant n'est pas adéquat pour l'élimination de ce genre de polluants dans ces conditions de pH. Ce point sera détaillé ultérieurement.

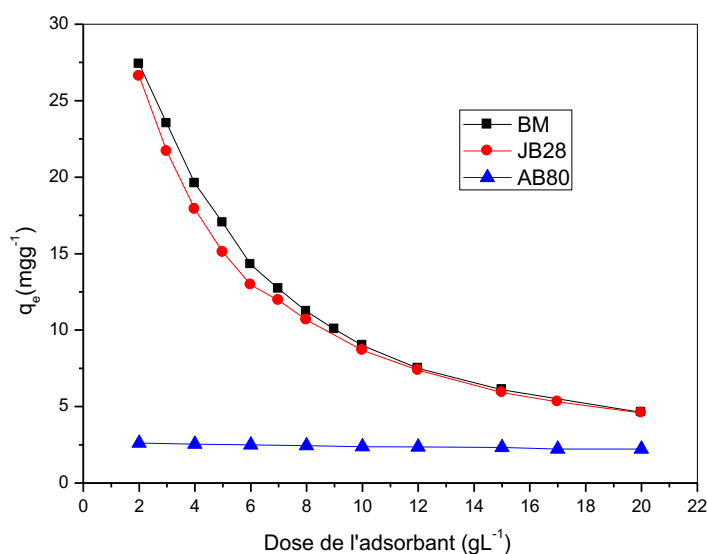


Figure III.5: *Quantité adsorbée des colorants par gramme du grignon d'olive naturel en fonction de la dose de l'adsorbant ($V=20$ mL, concentration initiale 100 mgL⁻¹, température 24 ± 1 °C, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 tr/min, temps 24 h).*

Une dose d'adsorbant plus faible signifie qu'une plus petite surface totale des grignons d'olive est exposée, ce qui entraîne l'adsorption d'un plus grand nombre de molécules du colorant sur la surface par unité de gramme de grignons d'olive (**Jalil et al., 2010 ; Etim et al., 2016**), conduisant à une quantité adsorbée du colorant cationique plus élevée.

Les temps nécessaires pour l'établissement de l'équilibre ont été déterminés en évaluant la quantité adsorbée des deux colorants cationiques (BM, JB28) en fonction du temps, à différentes doses de l'adsorbant (5, 10 et 20 gL⁻¹), avec une concentration initiale du colorant égale à 100 mgL⁻¹ et sans ajustement du pH initial de la solution. Les résultats expérimentaux obtenus qui sont donnés par la **figure (III.6)** montrent que le temps d'équilibre diminue de 60 à 3min lorsque la dose de l'adsorbant augmente de 5 à 20 gL⁻¹ pour le BM et le JB28.

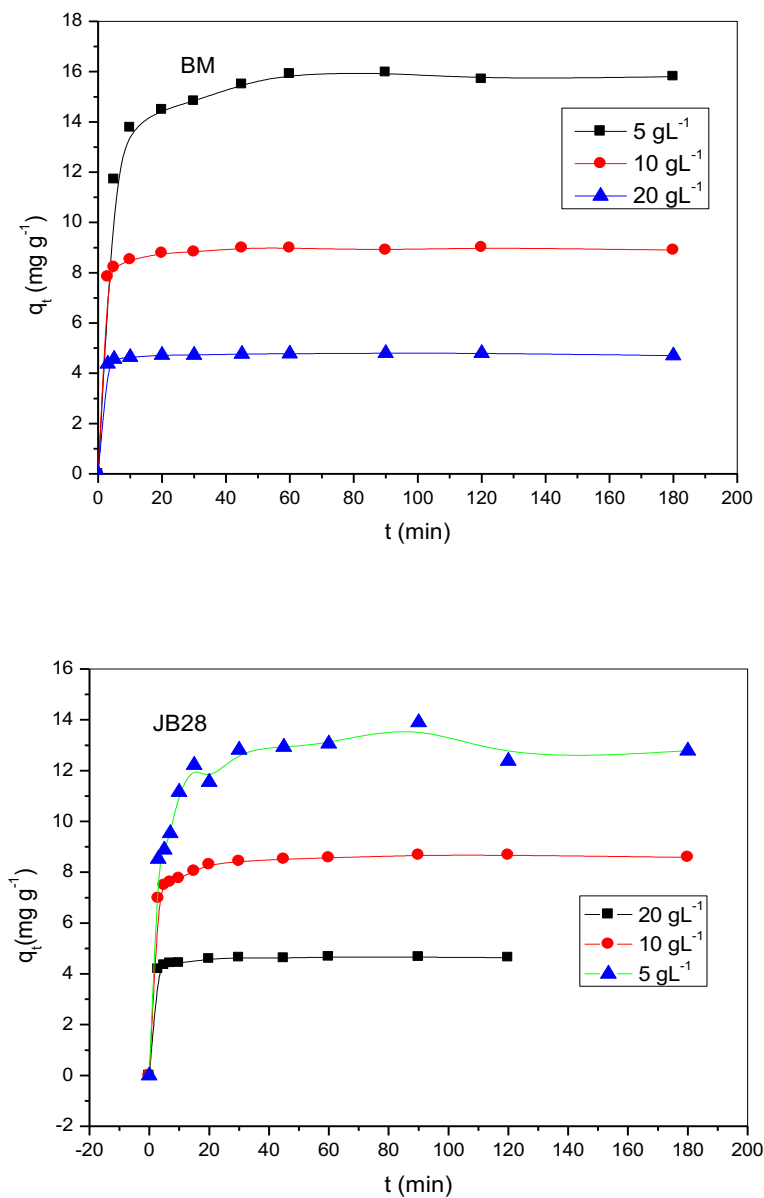


Figure III.6: Cinétiques d'adsorption du BM, JB 28 à différentes doses de l'adsorbant ($V = 20\text{mL}$, concentration initiale du colorant 100 mgL^{-1} , température $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, vitesse d'agitation 250 tr/min).

On peut donc dire qu'une masse élevée de l'adsorbant permet l'obtention d'une adsorption superficielle très rapide à cause de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant.

III.4.2. Effet du pH de la solution

Le pH d'une solution aqueuse est l'un des paramètres les plus importants de l'adsorption en phase liquide à cause de son influence sur la charge de la surface de l'adsorbant et l'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbat (Franca et al., 2009; Djebri et al., 2016; Hosseini et al., 2011). L'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination de BM, JB 28 et l'AB80 par les grignons d'olive a été étudié dans une gamme de pH allant de 3 à 11. La concentration initiale de BM, JB28 et l'AB80 est de 100 mgL^{-1} et la dose d'adsorbant est de 10 gL^{-1} . Les ajustements du pH ont été effectués en ajoutant quelques gouttes de solutions de HCl et de NaOH concentrées ou diluées. Les résultats de l'effet du pH de la solution sont représentés sur la **figure III.7**.

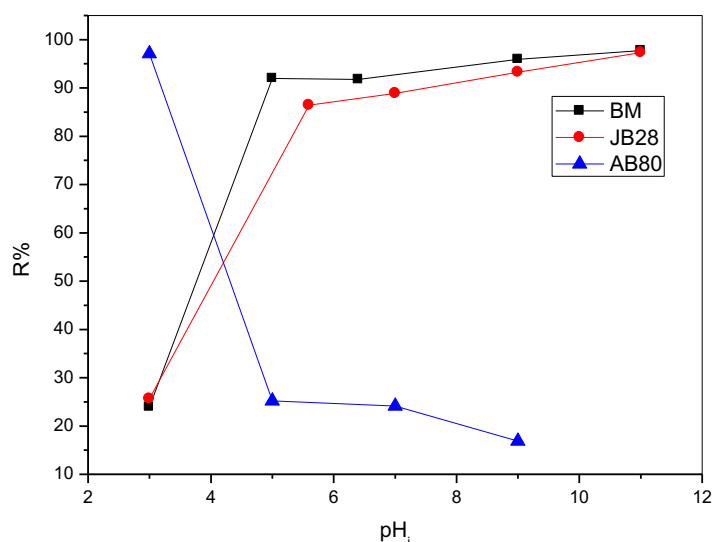


Figure III.7: Effet du pH initial sur le pourcentage d'élimination des colorants BM, JB28 et AB80 par les grignons d'olive ($V=20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 gL^{-1} , température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, concentration initiale 100 mgL^{-1} , vitesse d'agitation 250 tr/min).

D'après cette figure, on remarque que le pourcentage d'élimination des deux colorants cationiques (BM, JB28) est très faible à $\text{pH}=3$ (BM: 24%, JB28: 25%) puis augmente significativement lorsque le pH passe de 3 à 5. Au-delà du pH 5, nous observons une légère augmentation du rendement d'élimination du BM et du JB28. Le pourcentage d'élimination atteint 98% pour le BM et 97.5% pour le JB28. Concernant le colorant anionique, les résultats obtenus sont opposés à ceux trouvés pour les colorants cationiques où on observe une élimination presque totale de l'AB80 à un faible pH initial de la solution ($\text{pH}=3$) suivie d'une diminution significative du pourcentage d'élimination lorsque le pH de la solution augmente

de 3 à 5. Alors que dans la gamme de pH 5-9, une légère diminution du pourcentage d'élimination d'AB80 est observée. Bien que le milieu fortement acide (pH=3) donne un meilleur résultat d'élimination de l'AB 80 (élimination presque totale) par les grignons d'olive mais nous ne sommes pas intéressés par ce milieu car le pH des effluents chargés en colorants générés par l'industrie de textile est de 8 à 11.

Des résultats similaires de l'effet du pH ont été trouvés dans la littérature par plusieurs études portant sur l'utilisation de déchets solides agricoles, principalement sous leurs formes non modifiées, pour l'adsorption de colorants cationiques et anioniques (**Dulman et Cucu-Man, 2009; Gong et al., 2005a; Gong et al., 2005b**). Parmi ces études on cite celles effectuées par **Gong et al. (2005, a et b)** de l'adsorption de divers colorants cationiques et anioniques (bleu de méthylène, bleu de crésyl brillant, rouge neutre, amarante, jaune orangé et le vert solide) sur la coque d'arachide naturelle, où ils ont trouvé que le pourcentage d'élimination de divers colorants anioniques atteint son maximum à pH=2 (presque élimination totale) alors qu'à cette valeur de pH l'élimination des colorants cationiques est minimale. Lorsque le pH augmente de 2 à 5 les rendements d'élimination correspondant aux colorants anioniques diminuent brusquement et ceux de colorants cationiques augmentent significativement, puis au-delà du pH égal à 5 les rendements d'élimination restent constants pour les colorants anioniques et cationiques.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués à la lumière de la valeur du point de charge zéro (pH_{pzc}) des grignons d'olive, qui s'est avéré être de 6.0 ± 0.3 (**chapitre II**). Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc}, la surface de l'adsorbant est chargée positivement; inversement, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc}, la surface est chargée négativement (**Dulman et Cucu-Man, 2009**).

En milieu fortement acide (pH=3), la majorité des sites potentiels de fixation sont chargés positivement, ce qui fait augmenter l'attraction électrostatique des anions du colorant AB 80 et conduit à une élimination presque totale de ce dernier. Cependant, le rendement d'élimination des deux colorants cationiques, BM et JB 28, est très faible, à ce faible pH, à cause des forces répulsives entre les cations des colorants chargés positivement et la surface de l'adsorbant qui est également chargée positivement. En plus, la présence d'un excès d'ions H⁺ provoque une compétition entre ces ions et les cations du colorant pour occuper les sites d'adsorption et par conséquent diminue l'adsorption des colorants cationiques (**Aksu et Isoglu, 2006**). Lorsque le pH de la solution augmente, le nombre de sites d'adsorption chargés négativement augmente de plus en plus favorise l'adsorption des colorants

cationiques (BM, JB28) par des attractions électrostatiques et défavorise l'adsorption du colorant anionique l'AB80 par des répulsions électrostatiques (Hameed et al., 2008a; Hameed et al., 2008b; Aksu et Isoglu, 2006). On peut ajouter qu'il peut y avoir d'autres attractions π π entre les noyaux aromatiques du colorant et de l'adsorbant, et ou n π entre les groupements fonctionnels de surface des molécules présentes dans l'adsorbant et les noyaux aromatiques du colorant (Kifuani et al., 2018).

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption, le pH final de la solution à l'équilibre (pH_e) a été mesuré pour toutes les expériences concernant l'effet du pH initial (pH_i) de la solution sur le pourcentage d'élimination des trois colorants par les grignons d'olive. La variation du pH_e (à l'équilibre) en fonction du pH_i (pH initial de la solution) est représentée sur la **figure III.8**.

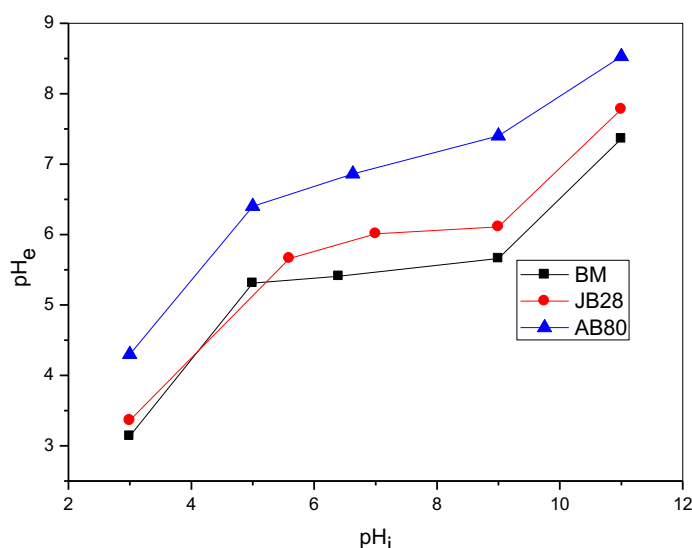


Figure III.8: Évolution du pH final en fonction du pH initial pour les trois colorants BM, JB28 et AB80 ($V = 20$ mL, dose de l'adsorbant 10 gL⁻¹, température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, concentration initiale 100 mgL⁻¹, vitesse d'agitation 250 tr/min).

D'après la **figure III.8**, on observe que le pH final n'a pas été significativement modifié par rapport au pH initial en milieu acide. Cependant, en milieu alcalin, une différence d'environ 3 unités de pH est observée. Des résultats similaires ont été trouvés dans le travail réalisé par Dulman et Cucu-Man (2009) de l'adsorption de certains colorants textiles le bleu basique 86, marron direct 2 et marron direct sur la sciure de hêtre naturelle.

Afin de voir si ces variations de pH_e , à l'équilibre, sont dues essentiellement au processus d'adsorption ou non, les mêmes expériences déterminant l'effet du pH de la solution ont été réalisées avec l'eau distillée sans colorant ; en d'autre terme avec le même procédé de détermination du point isoélectrique, cité auparavant au chapitre II (**Figure III.9**).

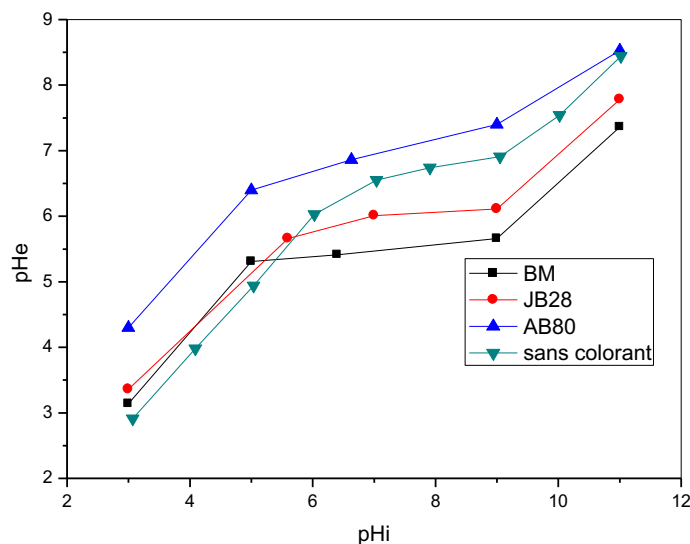


Figure III.9: Comparaison entre l'évolution du pH final en fonction du pH initial avec les trois colorants BM, JB28 et AB80 et sans colorant ($V = 20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 gL^{-1} , température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, concentration initiale 100 mgL^{-1} , vitesse d'agitation 250 tr/min).

Cette figure montre qu'il n'y a en aucun cas de modification du pH_e à l'équilibre, due au phénomène d'adsorption puisque il n'y a pas une grande différence de l'évolution du pH_e à l'équilibre avec et sans colorant. En effet, le solide tend à modifier le pH de la solution en fonction de son pH_{PZC} , obligeant la solution à changer son pH dans le sens de pH_{PZC} .

III.4.3. Effet du temps de contact à différentes concentrations initiales en colorant (cinétique en fonction de la concentration initiale)

Le temps d'équilibre ou le temps de contact est l'un des paramètres les plus importants d'un point de vue économique dans le traitement des eaux usées chargées en colorants. L'étude de l'effet du temps de contact a été réalisée à différentes concentrations initiales en colorant de 25, 50, 100 et 250 mgL^{-1} pour les deux colorants cationiques (BM et JB 28) et de 25, 50 et 100 mg L^{-1} pour le colorant anionique (AB 80). Dans ces cas, le pH de la solution n'a pas été modifié ($pH_{BM\text{initial}} = 6,4$, $pH_{JB28\text{initial}} = 5,6$, $pH_{AB80\text{initial}} = 6,6$). Pour toutes les expériences, la dose de l'adsorbant a été fixée à 10 g.L^{-1} .

L'évolution des quantités adsorbées des différents colorants (BM, JB28 et AB80) par unité de masse de grignons d'olive (mgg^{-1}) en fonction du temps de contact, à différentes concentrations initiales en colorant ($C_0 = 25, 50, 100$ et 250 mgL^{-1}), est représentée sur la figure III.10.

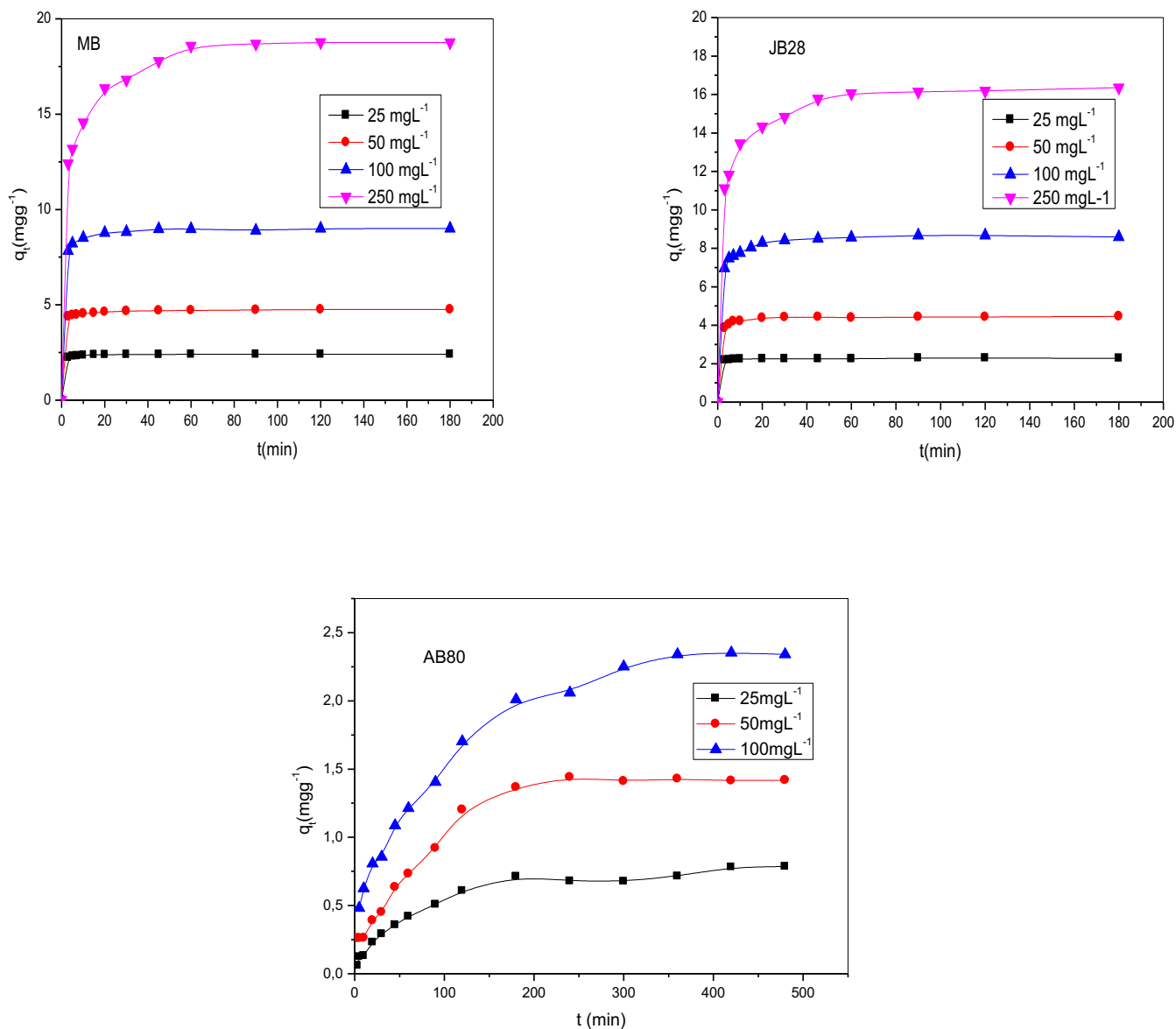


Figure III.10 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption des colorants BM, JB28 et AB80 par les grignons d'olive ($V = 20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 gL^{-1} , température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 tr / min).

Comme prévu, la quantité adsorbée de BM, JB28 et l'AB80 augmente au cours du temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Pour les deux colorants cationiques (BM, JB28), le temps d'équilibre atteint dans les 5-20 min pour des concentrations initiales inférieures ou égales à 100 mg L⁻¹. Différemment, pour les expériences où la concentration initiale est égale à 250 mg L⁻¹, l'équilibre est atteint en 60 min pour les deux colorants. D'après ces résultats, on constate qu'aux faibles concentrations, les sites actifs sont hautement disponibles (**Djebri et al., 2016**) ce qui conduit à une adsorption très rapide, c'est-à-dire une phase très rapide suivie de l'équilibre. Lorsqu'on augmente la concentration initiale du colorant, on observe que l'adsorption est rapide au début du processus, suivie d'une étape relativement lente jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Ceci peut être dû à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant au début du processus d'adsorption, en plus du fait qu'initialement une force motrice élevée rend le transfert rapide des ions du colorant à la surface des grignons d'olive. Au cours du temps, le nombre de sites vacants disponibles pour l'adsorption diminue et l'occupation des sites vacants devient de plus en plus difficile en raison de la compétition entre les molécules et l'apparition de forces répulsives entre les molécules du colorant adsorbées par les grignons d'olive et celles qui se trouvent en solution (**Yao et al., 2011; Theydan et Ahmed., 2012**).

Si on compare ces dynamiques avec celles rapportées dans la littérature de l'adsorption du colorant cationique (BM) sur le charbon actif (**Hameed et al., 2007**), on trouve que les vitesses d'adsorption sur les grignons d'olive sont plus rapides que sur les grains du charbon actif où le temps d'équilibre atteint de 2 à 3 jours. Cette différence peut être expliquée par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours du processus d'adsorption qui sont influencés par la surface spécifique et la structure poreuse ou non poreuse de l'adsorbant. Les charbons actifs ont une grande surface spécifique et une structure poreuse très importante entraînant une diffusion interne du colorant dans les pores du charbon actif qui réduit la vitesse de fixation du colorant sur les sites d'adsorption du charbon actif. Par contre dans le cas de notre matériau qui possède une faible surface spécifique et une structure poreuse limitée, le colorant peut circuler facilement et présente par conséquent une cinétique plus rapide. On note que la comparaison des cinétiques d'adsorption de différents matériaux cités dans la littérature reste très difficile, car ces cinétiques dépendent aussi des conditions opératoires (dose de l'adsorbant, vitesse d'agitation, concentration de l'adsorbat etc.) qui influent sur les différentes étapes de transfert de matière mis en jeu au cours du processus d'adsorption.

Concernant le colorant anionique (AB80), les cinétiques d'adsorption à différentes concentrations initiales en colorant sont plus lentes par rapport à celles des deux colorants cationiques (par exemple, le temps d'équilibre de l'AB 80 atteint 5 h pour une concentration de 100 mgL^{-1}). Les capacités d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du jaune basique 28 (JB 28) sont plus grandes par rapport à celles de l'acide bleu 80 (AB 80). Ces différences peuvent être dues à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules de grignons d'olive à ce domaine du pH et qui ont été bien expliquées précédemment dans l'étude de l'effet du pH de la solution (BM, JB 28: attraction électrostatique, AB 80: répulsion électrostatique).

III.4.4. Effet de la concentration initiale en colorant

Le pourcentage d'élimination et la quantité adsorbée du colorant dépend fortement de la concentration initiale en colorant (Salleh et al., 2011, Yagub et al., 2014). Les résultats obtenus du pourcentage d'élimination et la quantité adsorbée des trois colorants par les grignons d'olive, dans les mêmes conditions expérimentales, sont représentés par la **figure III.11**.

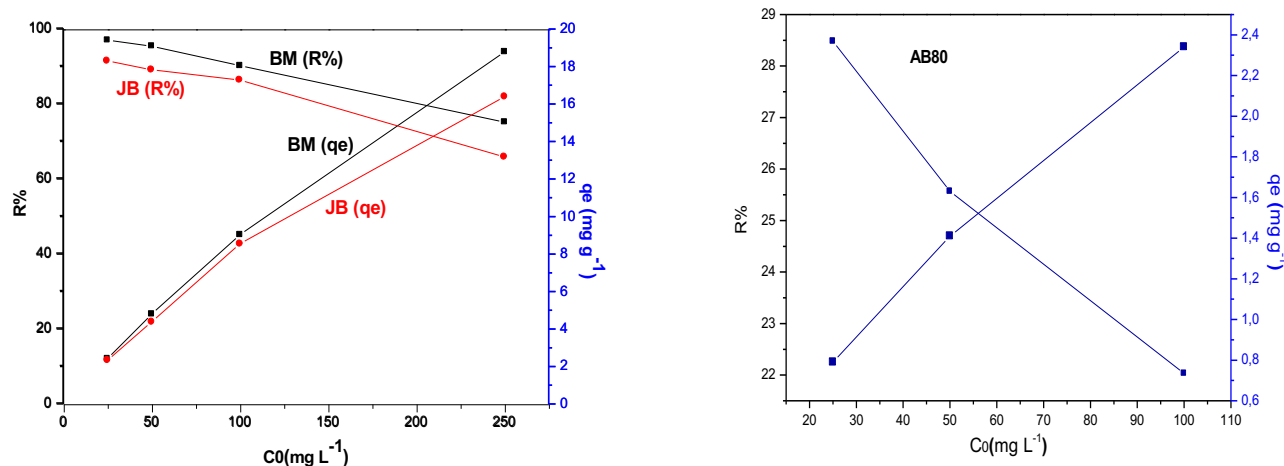


Figure III.11: Effet des concentrations initiales de bleu de méthylène (BM), jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (AB80) sur le pourcentage d'élimination et la quantité adsorbée ($V = 20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 gL^{-1} , température $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_{BM \text{ initial}} = 6,4$, $pH_{JB28 \text{ initial}} = 5,6$, $pH_{AB80 \text{ initial}} = 6,6$, vitesse d'agitation 250 tr/min).

D'après cette figure, on observe que le pourcentage d'élimination du colorant diminue de 96.21 à 74.98% pour BM et de 90.72 à 64.75% pour JB 28 lorsque la concentration initiale en colorant augmente de 25 à 250 mgL⁻¹. Pour le colorant anionique l'AB 80, une augmentation de la concentration initiale de l'AB 80 de 25 à 100 mgL⁻¹ provoque une diminution du pourcentage d'élimination de 28.48 à 22.03 %. La diminution du pourcentage d'élimination avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant peut être due à la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant (Yagub et al., 2014). À une faible concentration, il y a des sites actifs inoccupés sur la surface de l'adsorbant et lorsque la concentration initiale de colorant augmente pour la même masse de l'adsorbant, les sites actifs requis pour l'adsorption des molécules de colorant sont absents. (Salleh et al., 2011). Cela signifie qu'il y a une relation immédiate entre la concentration du colorant et les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant.

D'un autre côté, les résultats présentés à la **figure III.11** montrent également qu'une augmentation de la concentration initiale en colorant entraîne une augmentation de la quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant. Lorsque la concentration initiale du colorant cationique augmente de 25 à 250 mgL⁻¹, la quantité du colorant adsorbée augmente de 2.40 à 18.75 mgg⁻¹ pour BM et de 2.27 à 16.23 mgg⁻¹ pour JB 28. Pour le colorant anionique, la quantité de l'AB 80 adsorbée augmente de 0.78 à 2.34 mgg⁻¹ avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant de 25 à 100 mgL⁻¹. Ceci peut être attribué à une augmentation de la force motrice (gradient de concentration) avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant qui favorise le transfert de molécules du colorant de la solution vers la surface de l'adsorbant (Franca et al., 2009; Yao et al, 2011; Jalil et al., 2010). Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs recherches de l'adsorption de divers colorants anioniques et cationiques sur des déchets solides agricoles sous leurs formes non modifiées, tels que la bagasse (Meili et al., 2018), le figuier de barbarie (Barka et al., 2013), la noix de coco (Etim et al., 2016), les écorces du pomélo (Argun et al., 2014), la pomme de terre (Gupta et al., 2011), les déchets de riz (Lakshmi et al., 2009), les déchets de maïs (Alizalde-Gonzalez et al., 2007), les tiges de chardon (Smahi, 2017) etc.

III.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Deux modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre (**Langergren et Svenska, 1898**) le modèle pseudo-second ordre (**Ho et McKay, 1998**) ont été ajustés aux données expérimentales afin d'étudier les aspects cinétiques de l'adsorption des trois colorants BM, JB 28, AB80 sur les grignons d'olive et déterminer ainsi le mécanisme d'adsorption.

Chaque modèle émet des hypothèses sur les mécanismes les plus probables. Le modèle de Langergren est un modèle cinétique irréversible d'ordre un basé sur la quantité de colorant fixée à la surface de la particule. Le modèle de Ho et McKay suppose une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante indépendante du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées. Il suppose également un mécanisme de chimisorption. Ces deux modèles sont donnés par les équations suivantes:

- **Modèle du pseudo-premier ordre**

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{III.5})$$

- **Modèle du pseudo-deuxième ordre**

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{III.6})$$

Où: q_e et q_t (mgg^{-1}) sont la quantité de colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t (min), respectivement; K_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse d'adsorption de l'équation du premier ordre; K_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de l'équation du second ordre.

Une analyse de régression non linéaire a été effectuée pour ajuster les deux modèles cinétiques aux données expérimentales. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour évaluer le meilleur ajustement. De plus, cet ajustement a été validé par l'évaluation de l'erreur quadratique moyenne résiduelle (RMSE), dérivée de l'analyse de régression non linéaire. Une valeur élevée du R^2 (proche de un) et une faible valeur de RMSE donne un meilleur ajustement du modèle aux données expérimentales. Le coefficient de corrélation (R^2) et l'erreur quadratique moyenne résiduelle (RMSE) sont donnés par les équations suivantes :

$$R^2 = \frac{1 - \sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2} \quad (\text{III.7})$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (q_{e.exp} - q_{e.cal})^2} \quad (\text{III.8})$$

L'ajustement des deux modèles rapportés par les équations (III.5) et (III.6) à l'ensemble des données expérimentales de l'adsorption du BM, JB28 et l'AB80 sur les grignons d'olive à différentes concentrations initiales sont présentés sur la **figure III.12**. Les paramètres cinétiques correspondants sont donnés dans le **tableau III.1** avec les coefficients R^2 et RMSE.

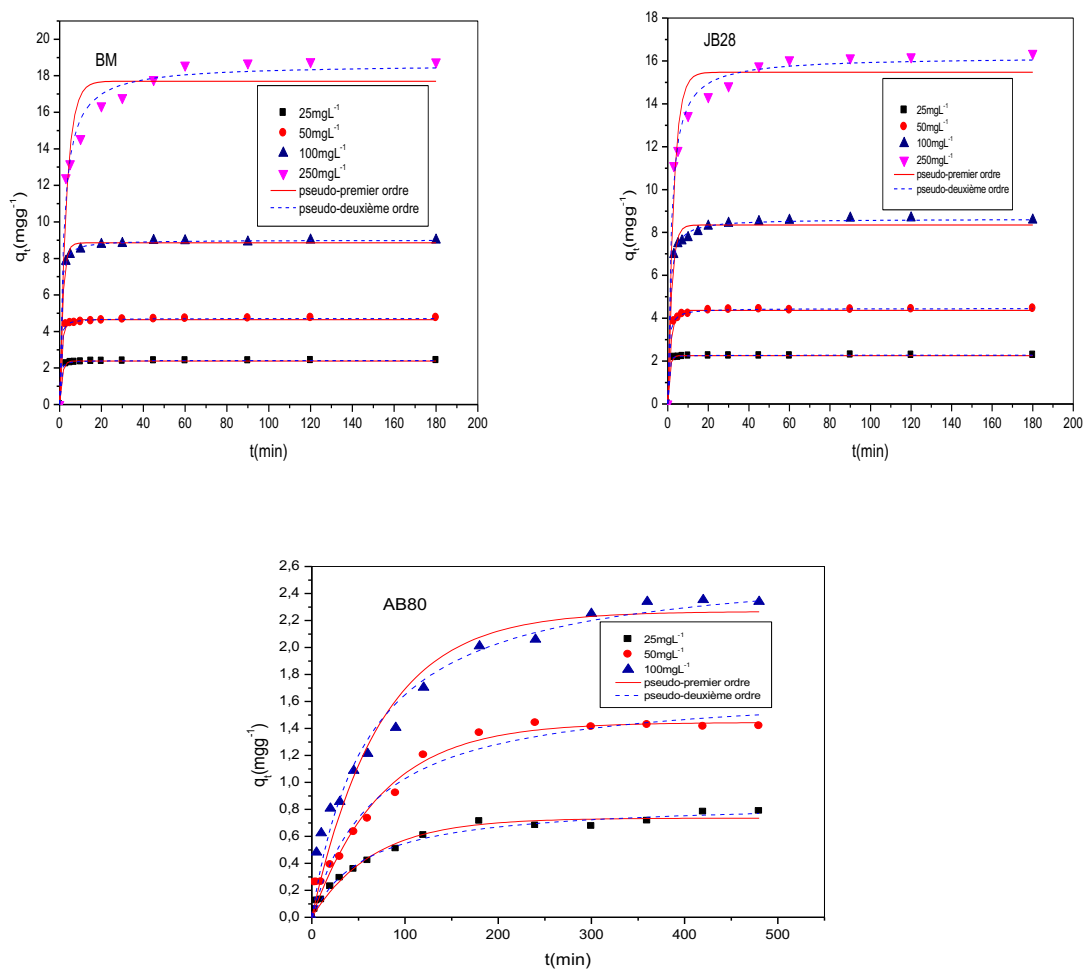


Figure III.12: Analyse de régression non-linéaire de données cinétiques par des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de BM, JB28 et AB80 sur les grignons d'olive.

Tableau III.1: Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de BM, JB28 et AB80 sur les grignons d'olive à différentes concentrations initiales.

Premier ordre						
Colorant	C ₀ (mgL ⁻¹)	q _{e,exp} (mgg ⁻¹)	q _{e,calc} (mgg ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	RMSE
BM	25	2.4	2.38	0.897	0.997	0.031
	50	4.72	4.65	0.915	0.994	0.095
	100	8.97	8.85	0.676	0.994	0.191
	250	18.75	17.70	0.312	0.943	1.311
JB28	25	2.27	2.26	1.119	0.998	0.026
	50	4.42	4.37	0.657	0.993	0.097
	100	8.60	8.35	0.526	0.979	0.332
	250	16.23	15.47	0.341	0.959	0.960
AB80	25	0.78	0.74	0.015	0.981	0.020
	50	1,5	1.44	0.013	0.974	0.101
	100	2.34	2.27	0.014	0.949	0.403
Deuxième ordre						
Colorant	C ₀ (mgL ⁻¹)	q _{e,exp} (mgg ⁻¹)	q _{e,calc} (mgg ⁻¹)	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	RMSE
BM	25	2.4	2.41	1.722	0.999	0.006
	50	4.72	4.72	0.784	0.998	0.044
	100	8.97	9.00	0.239	0.999	0.052
	250	18.75	18.63	0.028	0.985	0.669
JB28	25	2.27	2.27	3.18	0.999	0.013
	50	4.42	4.46	0.472	0.999	0.027
	100	8.60	8.63	0.145	0.997	0.117
	250	16.23	16.19	0.037	0.991	0.440
AB80	25	0.78	0.86	0.020	0.988	0.013
	50	01,5	1.71	0.009	0.969	0.121
	100	2.34	2.64	0.006	0.972	0.223

À partir des résultats mentionnés au **tableau III.1**, nous remarquons que les valeurs du coefficient de corrélation (R²) pour le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre sont supérieures à celles trouvées pour le modèle cinétique du pseudo-premier ordre à différentes concentrations initiales en colorant (BM, JB 28 et AB 80). De plus, les valeurs RMSE pour le modèle de pseudo-deuxième ordre sont significativement plus faibles si on les compare à celles retrouvées pour le modèle de pseudo-premier ordre. Ces résultats indiquent que le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre fournit le meilleur ajustement des données expérimentales de l'adsorption du BM, JB28 et l'AB80 sur les grignons d'olive quelle que soit la concentration initiale en colorant par comparaison au modèle du pseudo-premier ordre.

Le modèle du pseudo-premier ordre décrit seulement les premières minutes de l'adsorption, d'après la **figure III.12**. Au-delà d'une certaine valeur du temps de contact, le modèle du pseudo-premier ordre ne concorde pas avec les données expérimentales. Par contre le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit correctement les données expérimentales pour tout l'intervalle du temps du processus d'adsorption. Pour cela, le modèle du pseudo-deuxième ordre est le plus utilisé car il est valable pour une large gamme du temps. Les cinétiques se caractérisent essentiellement par une première phase correspondant à la fixation rapide de molécules de colorant sur les sites les plus réactifs et une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de plus faible énergie (**Crini et al., 2009**).

Les mêmes conclusions ont été trouvées dans la littérature pour des études similaires portant sur l'adsorption des colorants sur divers sous-produits agricoles sous leurs formes naturelles (**Dulman et Cucu-Man, 2009; Salleh et al., 2011**). **Crini et al. (2009)** ont cité dans leur ouvrage que *Crini et Badot* ont montré que le modèle du pseudo-second ordre est adéquat dans la majorité des cas cités dans la littérature et la meilleure description des cinétiques s'explique essentiellement par l'hétérogénéité réelle des sites d'adsorption. Le principal inconvénient de ce modèle est que la constante cinétique intègre un ensemble de paramètres (pseudo-modèle).

Par ailleurs, on peut observer que pour les trois colorants, les valeurs de la constante de vitesse diminuent lorsque la concentration initiale augmente (**Tableau III.1**), indiquant des taux d'adsorption lents à une concentration initiale plus élevée.

III.6. Isotherme d'adsorption

La relation entre la quantité de colorant adsorbée à une température constante et sa concentration dans la solution à l'équilibre est appelée isotherme d'adsorption (**Chen et al., 2011**). Les isothermes d'adsorption sont utiles pour prédire la capacité d'adsorption maximale et pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption des trois colorants (BM, JB 28, AB 80) sur les grignons d'olive. Ces isothermes ont été établies à une température ambiante ($T=24\pm 1^\circ\text{C}$) pour une gamme de concentrations initiales du colorant, de 25 à 600 mgL^{-1} pour le BM, JB28 et de 25 à 450 mgL^{-1} pour l'AB80 dont le pH de la solution n'a pas été modifié ($\text{pH}_{\text{BM Solution}}= 6,4$, $\text{pH}_{\text{JB28 Solution}}= 5,6$, $\text{pH}_{\text{AB80 Solution}}= 6,6$) et avec une dose de l'adsorbant de 10 gL^{-1} (**Figure III.13**).

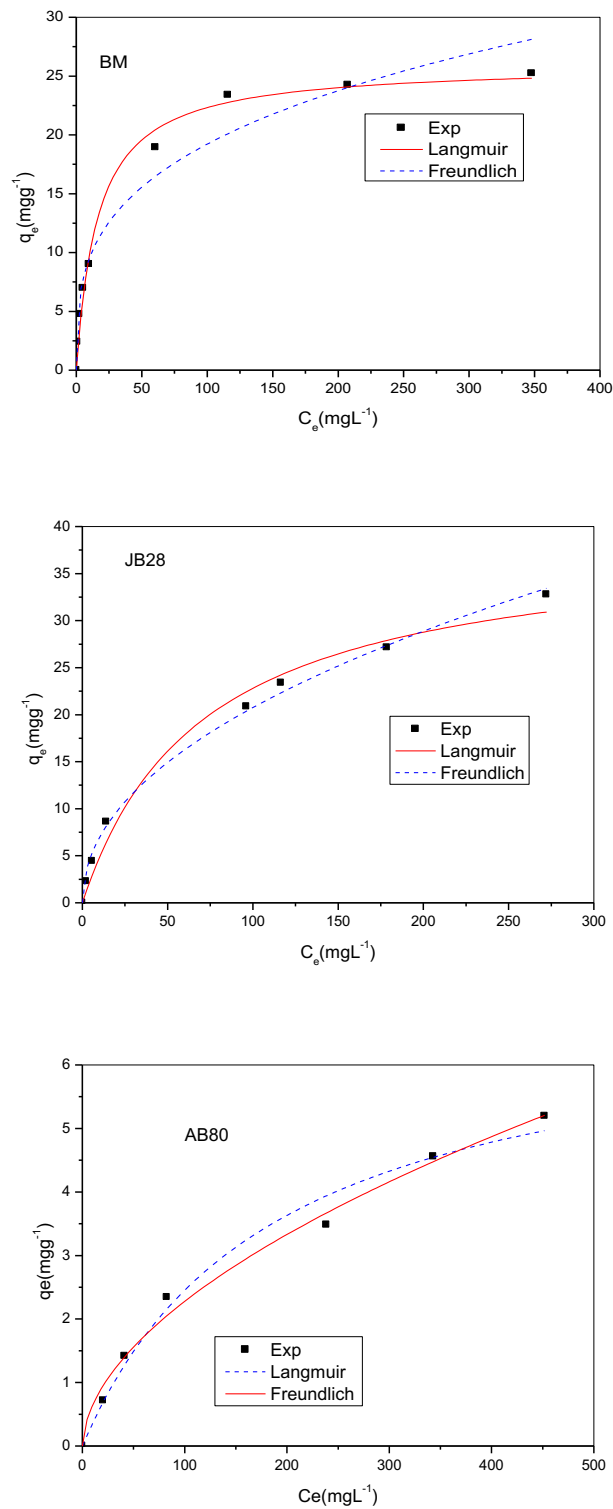


Figure III.13: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM, JB28 et AB 80 sur les grignons d'olive ($V = 20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 g L^{-1} , température $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 tr/min).

Selon la classification de **Giles et al. (1960)**, il semble que toutes les isothermes sont de type L avec ou sans plateau. La forme L des isothermes d'adsorption signifie une affinité adsorbat/adsorbant relativement élevée et qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de l'adsorbant. Les capacités d'adsorption maximales expérimentales du BM, JB28 et l'AB80 sont respectivement 25, 32.5 et 5.20 mgg⁻¹. On note que la capacité d'adsorption maximale pour le colorant anionique (AB80) est très faible par rapport à celle du colorant cationique (BM, JB28). Cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules de grignons d'olive dans ce domaine de pH (déjà étudié).

Dans ce travail, les équations de Langmuir et de Freundlich (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906) ont été utilisées pour simuler les isothermes d'adsorption. Le modèle de Langmuir émet l'hypothèse d'une adsorption monocouche sur une surface homogène, en négligeant toute interaction entre les molécules d'adsorbat, tandis que l'isotherme de Freundlich suppose un processus d'adsorption multicouche sur une surface hétérogène.

Ces modèles ont été exprimés sous les formes non linéaires suivantes:

- **Modèle de Langmuir**

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.9})$$

Où: q_m (mg.g⁻¹) et K_L (L.mg⁻¹) sont la quantité maximale de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant en supposant la formation d'une monocouche en surface et la constante de Langmuir qui fournit des informations sur l'énergie d'adsorption, respectivement.

- **Modèle de Freundlich**

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.10})$$

K_F (mg.g⁻¹(L.mg⁻¹)^{1/n}) et n sont les constantes de l'isotherme de Freundlich exprimant la capacité d'adsorption de l'adsorbant et l'intensité d'adsorption, respectivement.

Les ajustements des modèles aux données expérimentales et les paramètres des modèles associés au processus d'adsorption (Langmuir, Freundlich) de BM, JB28 et AB80 sur les grignons d'olive sont donnés par la **figure III.13** et le **tableau III.2**, respectivement.

Tableau III.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

Colorant	Langmuir				Freundlich			
	q_m (mgg^{-1})	K_L (Lmg^{-1})	R^2	RMSE	K_F ($\text{mgg}^{-1} (\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2	RMSE
BM	25.98	0.0608	0.990	1.010	4.7127	3.276	0.954	2.167
JB28	38.95	0.0141	0.983	1.592	2.3204	2.102	0.995	0.846
AB80	7.003	0.0053	0.984	0.313	0.182	1.824	0.990	0.180

Sur la base des valeurs de R^2 et RMSE obtenues (**Tableau III.2**), on constate que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour exprimer les données expérimentales de l'isotherme d'équilibre d'adsorption du BM que le modèle de Freundlich. Au contraire, le modèle de Freundlich donne de meilleurs résultats d'ajustement aux données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption du JB28 et de l'AB80 sur les grignons d'olive.

Les constantes des modèles d'adsorption dont les valeurs expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant peuvent être utilisées pour comparer le pouvoir adsorbant des grignons d'olive pour les trois colorants (BM, JB28, AB80).

K_F , l'une des deux constantes de Freundlich, a été utilisée comme une mesure relative de la capacité d'adsorption. K_F atteint la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre C_e s'approche de l'unité, ce qui peut donc être considéré comme un paramètre indicatif de la force d'adsorption. Une valeur supérieure de K_F indique une capacité d'adsorption plus élevée. D'après le **tableau III.2**, on remarque que la valeur de K_F pour les deux colorants cationiques (BM, JB28) est très élevée par rapport à la valeur obtenue du K_F pour le colorant anionique (AB80) ce qui indique une bonne capacité d'adsorption à la fois pour les deux colorants cationiques (BM, JB28) notant que celle du BM est la plus élevée. Le n est un paramètre empirique qui varie avec le degré d'hétérogénéité et qui est lié à la répartition des ions liés sur la surface de l'adsorbant. En général, pour $1 < n < 10$, l'adsorption est favorable, et pour des valeurs de n très élevées l'intensité de l'adsorption est forte. Dans ce travail, toutes les valeurs de n se situent dans la gamme $1 < n < 10$, ce qui montre que l'adsorption des trois colorants (BM, JB28, AB80) par les grignons d'olive est favorable.

Pour ce qui est du modèle de Langmuir, il semble être le meilleur à décrire le comportement de la saturation du biosorbant. La constante q_m de Langmuir représente la saturation en monocouche à l'équilibre. Les capacités d'adsorption en monocouche de Langmuir de BM, JB 28 et AB 80 sont de 25,98, 38,95 et de 7.003 mgg^{-1} respectivement. On remarque que ces capacités d'adsorption sont inférieures à celles des matériaux de références tels que le charbon actif (El Qada et al., 2008; Azharul Islam et al., 2017; Spagnoli et al., 2017). Cependant, il convient de souligner que, comparés à d'autres déchets agricoles (Salleh et al., 2011) ou de nature différentes (Montagnaro et Santoro, 2009), les capacités d'adsorption sont intéressantes et, dans certains cas également, supérieures à ces matériaux (Salleh et al., 2011) (Tableau III.3). Les résultats deviennent encore plus précieux si l'on considère l'absence de traitements chimique ou bien physique et avec un minimum d'opérations de prétraitement utilisées, particulièrement le lavage. L'autre constante de Langmuir K_L est liée à l'énergie libre de biosorption, ΔG . Sa valeur est l'inverse de la concentration de colorant à laquelle la moitié de la saturation de l'adsorbant est atteinte (où la quantité du colorant est liée à $q_m/2$). Une valeur élevée de K_L signifie une haute affinité adsorbat-adsorbant. La valeur de K_L pour les colorants cationiques (BM, JB28) est supérieure à la valeur du K_L obtenue pour le colorant anionique (AB80), ce qui indique que les colorants cationiques possèdent une plus grande affinité vis-à-vis des grignons d'olive par rapport au colorant anionique.

Tableau III.3 : Capacité d'adsorption en monocouche de Langmuir de divers colorants sur certains adsorbants agricoles naturels.

Adsorbant	Colorant	q_m (mgg ⁻¹)	Reference
Moelle de banane	Rhodamine B	8.5	Namasivayam et al., (1993)
Peaux d'orange	Bleu de méthylène	18.6	Annadurai et al., (2002)
	Rouge de Congo	14	
	Violet de méthyle	11.5	
	Noir amido 10B	7.9	
Peaux de banane	Bleu de méthylène	20.8	Annadurai et al., (2002)
	Rhodamine	20.6	
	Violet de méthyle	12.2	
	Noir amido 10B	6.5	
Cendres de riz	Bleu de méthylène	40.58	Vadivelan et Kumar, (2005)
Coque d'arachide	Bleu de méthylène	68.03	Gong et al. (2005a)
	Rouge neutre	87.72	
Coque d'arachide	Amarante	14.90	Gong et al. (2005b)
	Jaune orangé	13.99	
	Vert solide FCF	15.60	
Sciure	Crystal violet	37.83	Parab (2009)
Coquille de noix	Bleu de méthylène	7.81	De OliveiraBuito et al. (2010)
Écorces de mangue	Vert de malachite	0.53	Srivastava et Rupainwar (2011)
Écorces du pomélo	Bleu réactif 114	16.3	Argun et al. (2014)
Tiges de maïs	Rouge direct 23	27.11	Fathi et al. (2015)
Noix de coco	Bleu de méthylène	29.5	Etim et al. (2016)
Tiges de chardons	Bleu de méthylène	65	Smahi (2017)
Bagasse	Bleu de méthylène	17.44	Meili et al. (2018)
Grignons d'olive	Bleu de méthylène	25.98	Cette étude
Grignons d'olive	Jaunebasique 28	38.95	Cette étude
Grignons d'olive	Acide bleu 80	7.003	Cette étude

III.7. Étude de l'amélioration de la capacité d'adsorption des grignons d'olive par le lavage

Pour voir si l'augmentation du nombre de lavage de grignons d'olive avec l'eau distillée chaude au cours du procédé de prétraitement influe d'une manière significative sur la capacité d'adsorption, des isothermes d'adsorption ont été établies pour le bleu de méthylène en présence de deux matériaux de grignons d'olive. Ces deux matériaux sont : grignons d'olive 1 (lavage répété) et grignons d'olive 2 (lavage répété jusqu'à la clarification du liquide de rinçage). On note que le matériau du grignon d'olive 1 est déjà utilisé dans les parties précédentes (Figure III.14).

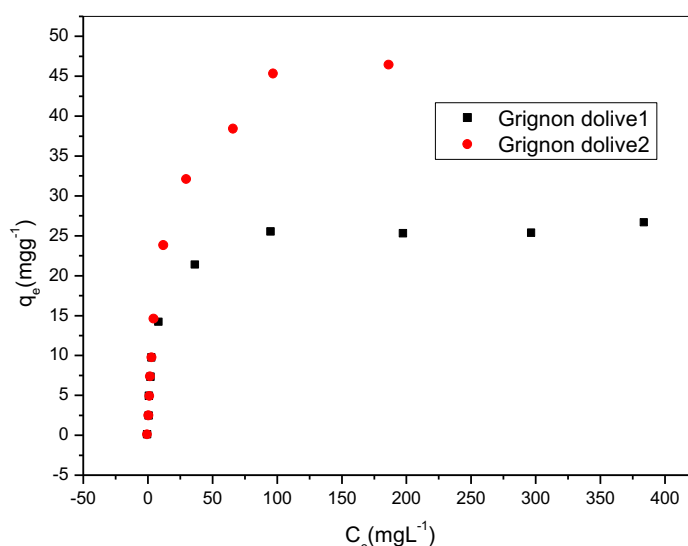


Figure III.14 : Isothermes d'équilibre d'adsorption du BM sur le grignon d'olive 1 et grignon d'olive 2 ($V = 20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 gL^{-1} , température 30°C , concentrations initiales du colorant variant de 25 à 650 mgL^{-1} , pH_{BM} initial = 6,4, vitesse d'agitation 250 tr/min).

La figure III.14 permet de comparer ces isothermes d'adsorption du BM sur les deux matériaux de grignons d'olive. La capacité d'adsorption maximale expérimentale du bleu de méthylène est de l'ordre de 50 mgg^{-1} pour les grignons d'olive 2 et elle est de 25 mgg^{-1} pour les grignons d'olive 1. Cette différence est due à la quantité des huiles présentes sur la surface des grignons d'olive qui sont de plus en plus éliminées quand on augmente le lavage de ce matériau.

Les données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène ont été analysées avec les modèles de Langmuir et Freundlich cités précédemment qui permettent de déterminer les paramètres associés au processus d'adsorption (**Figure III.15, Tableau III.4**).

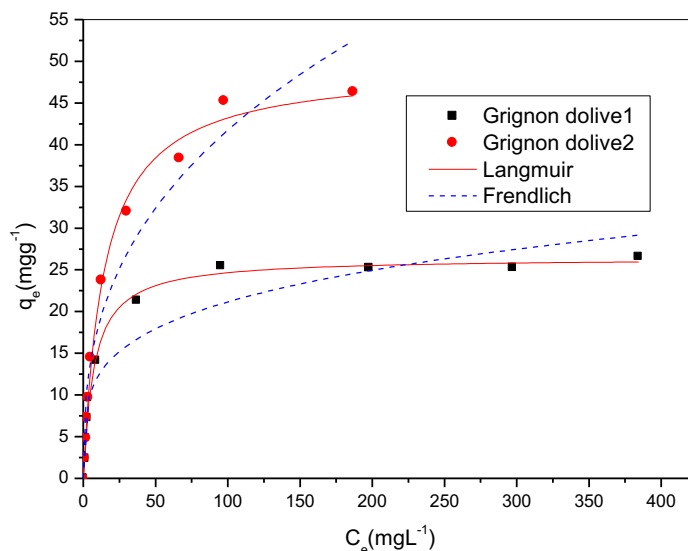


Figure III.15: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM sur le grignon d'olive 1 et grignon d'olive 2 ($V = 20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 gL^{-1} , température 30°C , pH_{BM} initial = 6,4, vitesse d'agitation 250 tr/min).

Tableau III.4 : Paramètres obtenus des modèles de Langmuir et Freundlich.

Colorant	Langmuir				Freundlich		
	q_m (mgg^{-1})	K_L (Lmg^{-1})	R^2	RMSE	K_F ($\text{mgg}^{-1} (\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
Grignon d'olive1	26.437	0,1383	0.993	1.010	7.0627	4.199	0.901
Grignon dolive2	49,364	0.0702	0.993	1.592	7.7292	2.7292	0.938

L'examen des résultats de la modélisation montre que le modèle de Langmuir décrit bien les résultats expérimentaux pour les deux matériaux avec un R^2 proche de l'unité comparé au modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption monocouche de Langmuir sur le matériau bien lavé est presque deux fois plus grande que celle obtenue sur les grignons d'olive 1.

III.7.1. Isotherme d'adsorption à différentes températures

Les résultats trouvés dans la partie précédente montrent que l'amélioration du lavage de grignons d'olives a augmenté la capacité d'adsorption d'une manière significative. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées à trois températures (20°C, 30°C, 40°C) pour étudier l'effet de la température pour les trois colorants et en même temps déterminer les capacités d'adsorption maximales de deux colorants le jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (AB80) qui ne sont pas déterminées auparavant pour les grignons d'olives bien lavés (**Figure III.16**).

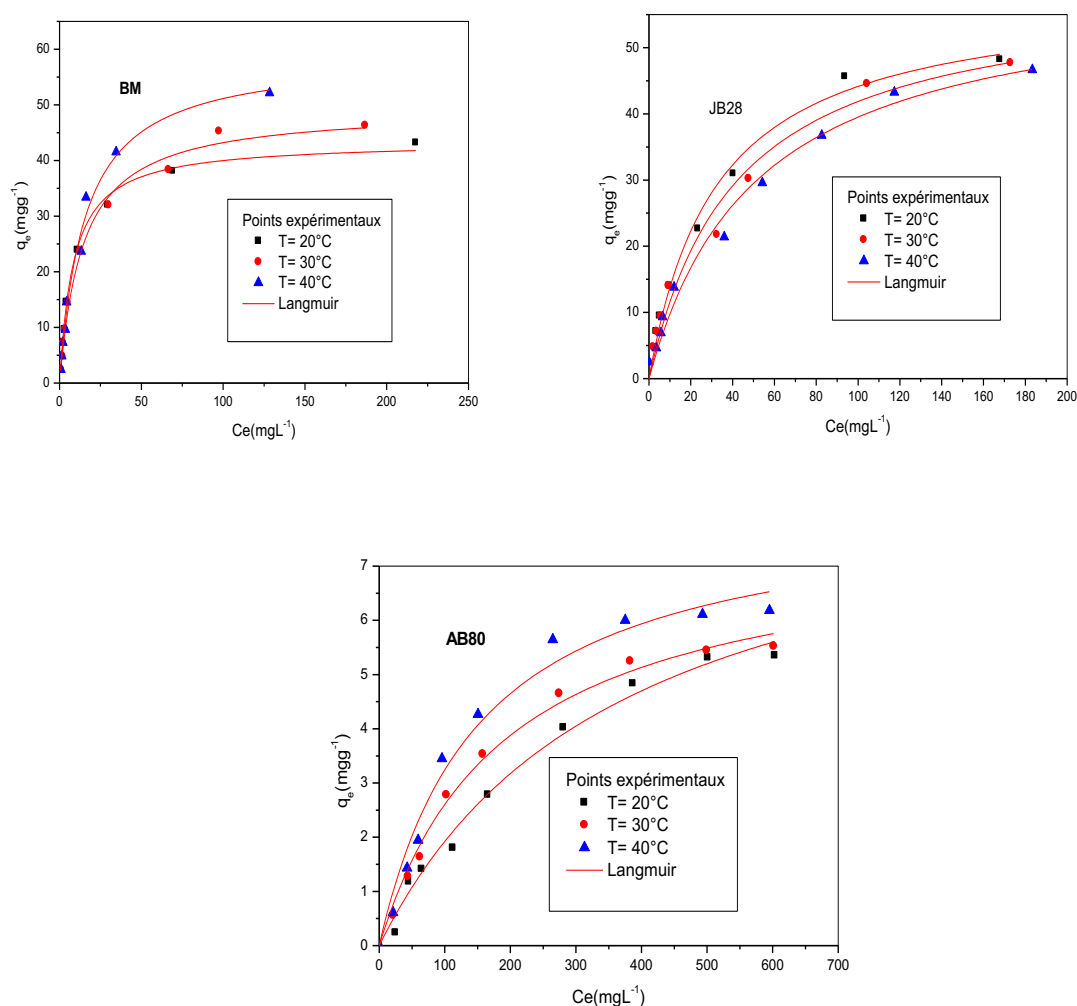


Figure III.16 : Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM, JB28 et AB80 sur le grignon d'olive 2 à différentes températures 20°C, 30°C et 40°C ($V = 20 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant 10 gL^{-1} , concentrations initiales du colorant variant de 25 à 650 mgL^{-1} , pH_{BM} initial = 6,4, pH_{JB28} initial = 5,6, pH_{AB80} initial = 6,6, vitesse d'agitation 250 tr/min).

Généralement, l'adsorption est considérée comme un processus exothermique mais les résultats trouvés pour le BM et l'AB 80 montrent que l'adsorption est endothermique. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par plusieurs études de l'adsorption de divers colorants sur les biomatériaux où l'on trouve que l'adsorption peut-être endothermique ou bien exothermique, elle dépend du système étudié adsorbat/adsorbant. **Hameed et Ahmad (2009)** ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène (BM) par la peau d'ail, et ils ont constaté que la capacité d'adsorption augmente de 82.64 à 142.86 mgg^{-1} avec une augmentation de la température de 30°C à 50°C indiquant que l'adsorption est endothermique. Par ailleurs, **Bouaziz, 2014** a étudié l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la sciure de bois naturelle et il a trouvé que la capacité d'adsorption diminue de 23.20 à 13.10 mgg^{-1} lorsque la température augmente de 30°C à 50°C. Plusieurs chercheurs ont expliqué l'amélioration de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température par une augmentation de la mobilité des molécules du colorant. Alors que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, peut être due à l'affaiblissement des forces de l'adsorption entre les sites actifs de l'adsorbant et de l'espèce de colorant, et aussi entre les molécules de colorant adjacentes sur la phase adsorbée (**Yagub et al., 2014**).

Ces isothermes d'adsorption ont été aussi analysées selon le modèle de Langmuir et Freundlich. Le modèle le plus adéquat qui décrit bien les données expérimentales à la plupart des températures étudiées sera présenté par la suite (les grandes valeurs de R^2). Un bon ajustement des données expérimentales est obtenu avec le modèle de Langmuir pour les trois colorants à différentes températures (**Figure III.16**). Les paramètres de Langmuir obtenus à différentes températures sont regroupés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5 : Paramètres des modèles de Langmuir pour l'adsorption du BM, JB28 et AB 80 sur le grignon d'olive 2 à différentes températures 20°C, 30°C et 40°C.

Colorant	Température (°C)	q_m (mgg ⁻¹)	K_L (Lmg ⁻¹)	R^2
BM	20	43.418	0.1166	0.993
	30	49.364	0.0702	0.992
	40	59.007	0.0649	0.987
JB28	20	58.469	0.0308	0.989
	30	59.121	0.0243	0.972
	40	59.817	0.0194	0.984
AB 80	20	09.057	0.0026	0.989
	30	07.583	0.0052	0.992
	40	08.206	0.0065	0.981

III.8. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du grignon d'olive après adsorption

Pour analyser le mécanisme d'adsorption de deux colorants cationiques (BM, JB28) ainsi que le colorant anionique (AB 80) sur les grignons d'olive, nous avons enregistré les spectres FTIR avant et après adsorption dans le domaine allant de 500 à 4000 cm⁻¹ (Figures III.17, III.18).

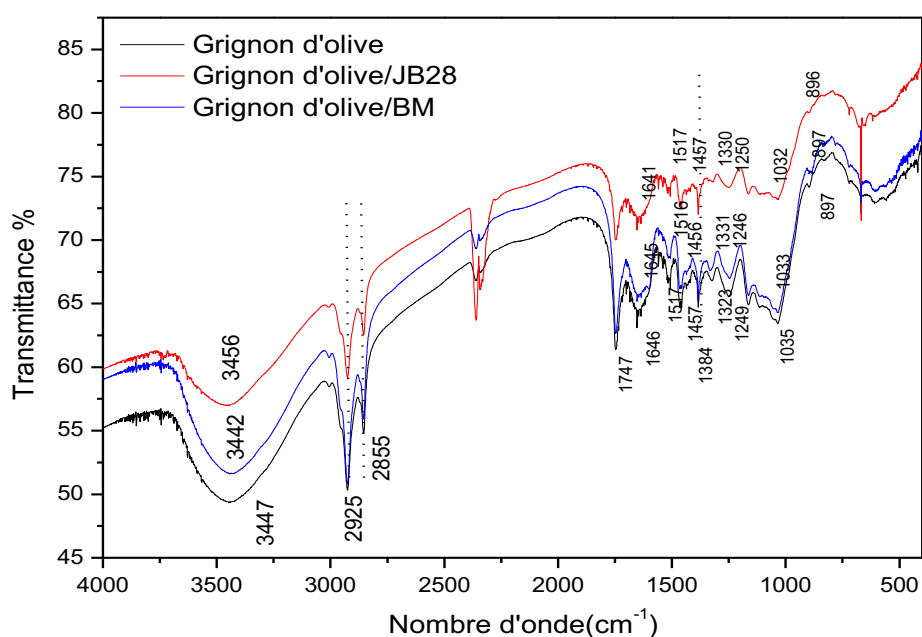


Figure III.17: Spectre FTIR du grignon d'olive avant et après adsorption de deux colorants cationiques (BM, JB28).

Avec le chargement de BM ou JB28, il y a un déplacement de certains pics autour de 3447, 1646, 1323, 1249 et 1035 cm^{-1} . Le déplacement se produit vers les nombres d'ondes supérieures ou bien inférieures. De plus, l'intensité de tous les pics diminue.

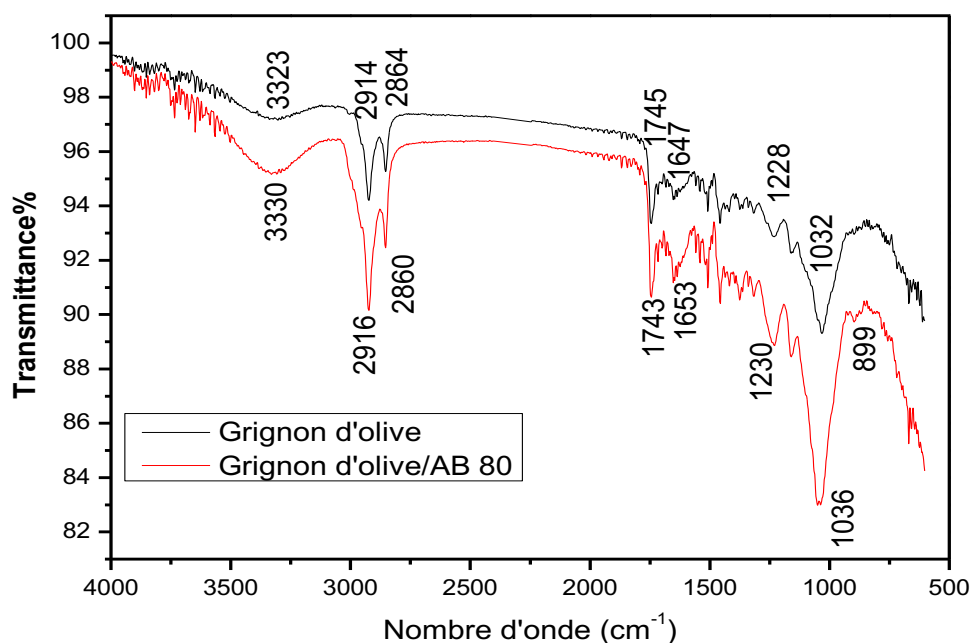


Figure III.18 : Spectre FTIR du grignon d'olive avant et après adsorption du colorant anionique (AB80).

Avec le chargement d'AB80, l'intensité de tous les pics augmente avec un décalage de quelques pics pour les nombres d'onde supérieurs ou inférieurs. De plus, le spectre FTIR du grignon d'olive chargé en colorant (AB80) montre l'apparition d'un nouveau pic à 899 cm^{-1} confirmant la présence de l'acide bleu 80.

Ainsi, ces changements indiquent que les groupes fonctionnels de surface sont impliqués dans l'adsorption des trois colorants sur les grignons d'olive.

CHAPITRE IV

Modélisation multi-échelle des interactions colorants-grignons d'olive

CHAPITRE IV: MODÉLISATION MULTI-ECHELLE DES INTERACTIONS COLORANTS-GRIGNONS D'OLIVE

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence des différents paramètres opératoires sur l'élimination des trois colorants par les grignons d'olive, et nous avons déterminé les isothermes d'adsorption, ce qui nous a permis de prédire la capacité d'adsorption maximale et de mieux comprendre le comportement de l'adsorption des trois colorants. De plus, les données expérimentales des isothermes ont été modélisées par des modèles classiques de Langmuir et de Freundlich dont les paramètres de ces modèles expriment les propriétés de surface et l'affinité adsorbat-adsorbant.

Dans le présent chapitre, nous étudions comment ces colorants interagissent avec les grignons d'olive par l'utilisation de trois méthodes de simulation numérique à l'échelle moléculaire incluant la physique statistique, COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for a Real Solvent) et la dynamique moléculaire.

Une approche de la physique statistique avec la théorie COSMO-RS a été effectuée afin de comprendre les interactions des colorants cationiques-grignon d'olive et en même temps identifier les différents types d'interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption par le calcul des énergies de ces interactions. Pour l'étude des interactions colorant anionique-grignon d'olive, on a utilisé une autre approche de la physique statistique couplée avec la dynamique moléculaire.

IV.1. Etude des interactions de colorants cationiques (BM, JB 28)-grignons d'olive par une approche de la physique statistique et la théorie du COSMO-RS

IV.1.1. Traitement par la physique statistique

Nous avons vu précédemment au chapitre III que les modèles traditionnels de Langmuir et Freundlich donnent des interprétations phénoménologiques limitées. Par ailleurs, pour approfondir l'explication du comportement et de l'évolution des systèmes physiques comportant un grand nombre de particules (systèmes macroscopiques) à partir des caractéristiques de leurs constituants microscopiques (atomes, molécules, ions, ...) nous avons adopté une approche de la physique statistique. Les modèles ainsi développés à la base

de cette approche permettront de nouvelles interprétations physicochimiques à l'échelle moléculaire pour comprendre le mécanisme physique d'adsorption. Les paramètres de ces modèles permettent d'obtenir des interprétations de point de vue stérique et énergétique. Par conséquent, il est possible d'estimer le nombre de molécules de colorants adsorbées par site, le mode d'adsorption de ces molécules sur les grignons d'olive verticale ou perpendiculaire, le nombre de sites occupés par les molécules du colorant (la densité des sites récepteurs), la quantité adsorbée à saturation, la concentration à demi-saturation et l'énergie d'adsorption molaire.

La théorie de la physique statistique est le domaine de la physique (basé sur la théorie des probabilités et des statistiques) qui peut être utilisé pour relier les propriétés microscopiques des atomes et des molécules aux propriétés macroscopiques des matériaux. Cette théorie explique la thermodynamique comme le résultat naturel des statistiques, de la mécanique classique et de la mécanique quantique, au niveau microscopique (**Dotto et al., 2015**). Différents modèles d'adsorption ont été développés sur la base du principe de la physique statistique (**Khalfaoui et al., 2003**). Nous avons vu aux chapitres I et II que le grignon d'olive est un solide composé principalement de trois fractions de composition, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (**Anwar et al., 2014**). Toutes ces trois unités sont des sites d'adsorption potentiels pour les colorants étudiés. Par conséquent, un modèle hétérogène multi-Langmuir peut être proposé comme il a été décrit par **Gritti et al. (2010)**. On suppose alors qu'une adsorption en monocouche se fait préférentiellement sur une, deux ou trois de ces unités et on suppose que chaque site d'adsorption est caractérisé par une énergie d'adsorption différente.

Quelques hypothèses simplificatrices sont adoptées afin d'établir de telle expression du modèle de physique statistique (**Khalfaoui, 2004 ; Soustelle, 2011**):

- i. On néglige les interactions mutuelles entre les molécules d'adsorbat (à l'état libre). Les molécules d'adsorbat sont traitées alors comme un gaz parfait.
- ii. Dans ce traitement, nous allons négliger les degrés de liberté internes de la molécule adsorbée en tenant compte seulement des degrés de liberté de translation. En effet, le degré de liberté de la fonction de partition de translation est de l'ordre de 10^8 et celui de la fonction de partition de vibration est de l'ordre de 10^2 , tandis que pour la fonction de partition de rotation, il ne dépasse pas l'unité.

iii. Le phénomène d'adsorption est un processus d'échange de particule de l'état libre à l'état adsorbé par le fait qu'un nombre variable de molécules interagissent avec N_M sites récepteurs situés sur une unité de masse de l'adsorbant, on l'étudie donc en utilisant l'ensemble grand canonique. La réaction ci-dessous résume l'équilibre atteint pour chaque mesure expérimentale de la quantité adsorbée entre la phase adsorbée et non adsorbée.



Où n est un coefficient stœchiométrique représentant la fraction ou le nombre de molécules A adsorbées par site S .

Ainsi, pour traiter le phénomène d'adsorption en utilisant une approche de physique statistique, le point de départ est la fonction de partition grand canonique décrivant l'état microscopique du système. Dans notre traitement, la fonction de partition grand canonique décrit l'état microscopique d'un système monocouche d'adsorption en équilibre thermodynamique est donnée par l'équation suivante (**Khalifaoui et al., 2003**):

$$z_{gc} = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(-\mu-\varepsilon)N_i} \quad (IV.2)$$

Où : ε est l'énergie d'adsorption du site récepteur; μ est le potentiel chimique; N_i est l'état d'occupation du site récepteur (0 ou 1) et β est défini comme $1/k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température ambiante.

La fonction de partition grand canonique totale liée à N_M sites récepteurs supposés identiques par unité de surface est égale à $Z_{gc=(z_{gc})^{N_M}}$.

Ainsi, le nombre moyen d'occupation N_O de N_M sites récepteurs est défini comme suit :

$$N_O = k_B T \frac{\partial \ln(z_{gc})^{N_M}}{\partial \mu} \quad (IV.3)$$

Finalement, selon l'équation (IV.1), la quantité adsorbée s'écrit:

$$Q_e = nN_O \quad (IV.4)$$

D'après l'équilibre thermodynamique, la loi d'action de masse s'écrit selon l'équation (IV.1) comme suit: $\mu_a = \mu/n$, $\varepsilon_a = \varepsilon/n$

Où l'indice a est lié à la molécule adsorbée.

D'autre part, pour exprimer la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat, on utilise la relation entre la fugacité et la concentration comme suit :

$$e^{\beta\mu a} = \frac{N}{Z_{gtr}} = \frac{c_e}{z_{gtr}} \quad (IV.5)$$

Où N est le nombre de molécules d'adsorbat, c_e est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre et z_{gtr} est la fonction de partition de translation par unité de volume qui s'écrit sous la forme :

$$z_{gtr} = \frac{Z_{gtr}}{V} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (IV.6)$$

Où m est la masse de la molécule adsorbée, V est le volume occupé par une molécule, h est la constante de Planck's, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

Cette fonction de partition de translation peut être exprimée en fonction de la solubilité par l'équation suivante :

$$Z_{gtr} = c_s e^{(\Delta E^d / RT)} \quad (IV.7)$$

Où ΔE^d (kJ/mol) est l'énergie de dissolution, C_s (mg/L) est la solubilité du colorant, R (kJ/mol K) est la constante des gaz parfaits et T (K) est la température.

Les expressions mathématiques des trois modèles dérivés à partir de ces hypothèses sont données par les équations suivantes:

- Modèle à un seul site d'adsorption (M1):

$$Q_e = \frac{n N_M}{1 + \left(\frac{c_1}{c_e}\right)^n} \quad (IV.8)$$

- Modèle à deux sites d'adsorption (M2):

$$Q_e = \frac{n_1 N_{1M}}{1 + \left(\frac{c_1}{c_e}\right)^{n_1}} + \frac{n_2 N_{2M}}{1 + \left(\frac{c_2}{c_e}\right)^{n_2}} \quad (IV.9)$$

- Modèle à trois sites d'adsorption (M3):

$$Q_e = \frac{n_1 N_{1M}}{1 + \left(\frac{c_1}{c_e}\right)^{n_1}} + \frac{n_2 N_{2M}}{1 + \left(\frac{c_2}{c_e}\right)^{n_2}} + \frac{n_3 N_{3M}}{1 + \left(\frac{c_3}{c_e}\right)^{n_3}} \quad (IV.10)$$

Où n_i ($i = 1,2,3$) est le nombre ($n_i > 1$) ou fraction ($n_i < 1$) de molécules adsorbées par site; c_i ($i = 1,2,3$) sont les concentrations à demi-saturation (mg/L); N_{iM} ($i = 1,2,3$) la densité du site récepteur (mg/g); Q_e est la quantité adsorbée (mg/g) et finalement c_e est la concentration de colorant dans la solution aqueuse à l'équilibre (mg/L).

Dans le cas d'un système solide-liquide, c_i est relié à l'énergie d'adsorption par la relation suivante (Khalfaoui et al., 2003; 2006):

$$c_i = c_{s_i} \exp\left(-\frac{\Delta E_i^a}{RT}\right) \quad (\text{IV.11})$$

Où : ΔE^a (kJ/mol) est l'énergie d'adsorption molaire; c_s (mg/L) est la solubilité du colorant; R (kJ/mol K) est la constante des gaz parfaits et T (K) est la température.

Khalfaoui et al. (2002) ont défini un nombre d'ancrage dans le cas où les molécules adsorbées adoptent une position parallèle à la surface adsorbante ($n < 1$), selon l'équation (IV.12):

$$n' = \frac{1}{n} \quad (\text{IV.12})$$

Où: n' représente le nombre de sites occupés par une molécule.

La quantité du colorant adsorbée à saturation est ensuite calculée par l'équation (IV.13):

$$N_{sat} = nN_M \quad (\text{IV.13})$$

Une analyse de la modélisation a été réalisée sur la base des trois modèles de physique statistique présentés par les équations (IV.8-IV.10). La première étape consiste à déterminer lequel des trois modèles peut le mieux interpréter les données expérimentales. Le **tableau IV.1** donne les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour les trois modèles considérés dans ce travail.

Tableau IV.1: Valeurs du coefficient de corrélation, R^2 , des modèles M1, M2 et M3 pour l'adsorption du BM et JB 28 sur les grignons d'olive.

Colorant cationique	Température (°C)	M1	M2	M3
BM	20°C	0.9964	0.9809	0.9758
	30°C	0.9919	0.9792	0.9991
	40°C	0.9850	0.9688	0.9978
JB28	20°C	0.9894	0.9920	0.9994
	30°C	0.9824	0.9905	0.9989
	40°C	0.9877	0.9920	0.9987

Les valeurs de R^2 obtenues indiquent que les trois modèles M1, M2 et M3 peuvent décrire d'une manière satisfaisante les données expérimentales. Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que l'adsorption des deux colorants cationiques (BM, JB 28) sur les grignons d'olive peut se produire sur des sites multiples (cellulose, hémicellulose et lignine) de l'adsorbant.

De plus, les critères de choix du modèle ne se limitent pas au coefficient de corrélation R^2 , mais ils sont également basés sur la signification physique des paramètres obtenus. En effet, les valeurs obtenues des paramètres du modèle M3 ne sont pas physiquement acceptables. Un exemple est le n_3 calculé à 40°C pour BM qui est supérieur à 60 et qui n'a aucune signification physique. Par conséquent, le choix s'est limité aux deux modèles M1 et M2. En suivant le critère R^2 le plus élevé, le modèle M1 a été adopté pour BM et M2 pour JB 28. Sur les **figures IV.1 et IV.2**, l'ajustement du modèle est rapporté pour BM et JB 28, respectivement.

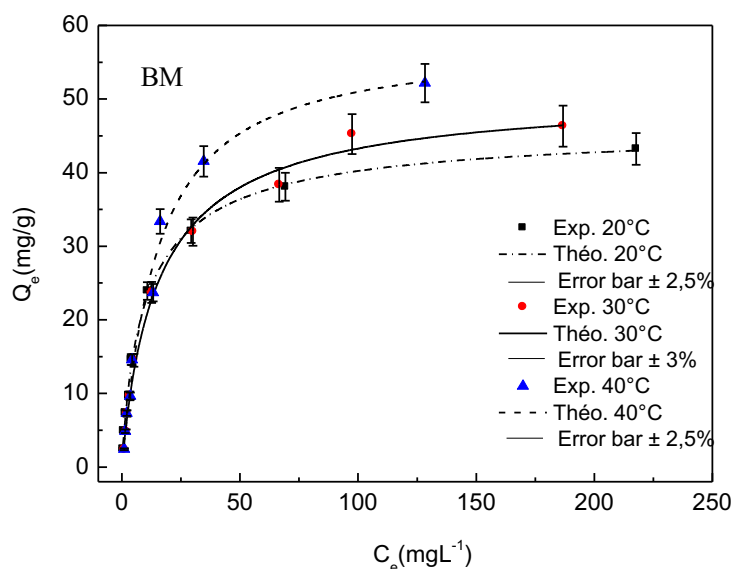


Figure IV.1 : Isothermes d'adsorption de BM sur les grignons d'olive à différentes températures. Comparaison entre les données expérimentales (symboles) et le modèle M1 (lignes). Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% à 20°C et 40°C et un intervalle de confiance de 94% à 30°C.

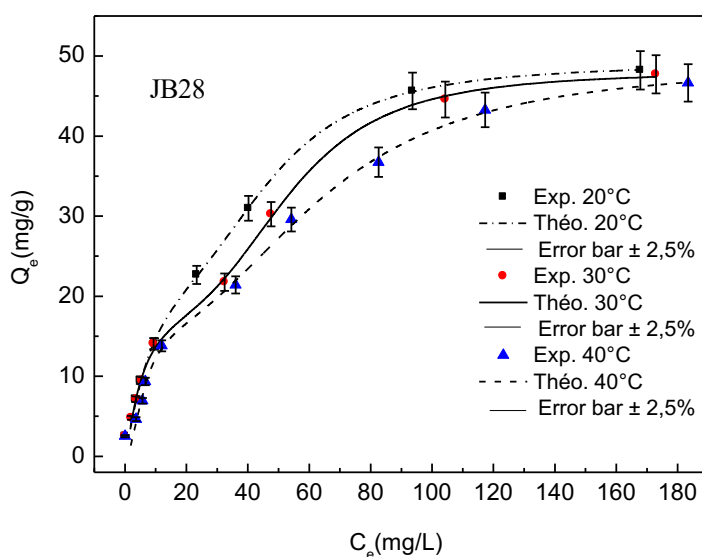


Figure IV.2 : Isothermes d'adsorption de JB28 sur les grignons d'olive à différentes températures. Comparaison entre les données expérimentales (symboles) et le modèle M2 (lignes). Les barres d'erreur représentent un intervalle de confiance de 95% pour les trois températures.

Le **tableau IV.2** résume les paramètres obtenus correspondant au modèle le mieux ajusté pour chaque colorant.

Tableau IV.2: Paramètres de physique statistique pour l'adsorption (BM) (M1) et (JB 28) (M2) sur les grignons d'olive.

Colorant cationique	Paramètre	20°C	30°C	40°C
MB	n	0.86	0.93	1.03
	N_M (mg/g)	56.68	54.95	55.08
	N_{asat} (mg/g)	48.74	51.10	53.42
	c_1 (mg/L)	11.49	15.91	14.49
	ΔE^a (kJ/mol)	20.075	19.941	20.842
JB28	n_1	1.54	1.28	2.02
	n_2	2.57	3.41	2.52
	N_{1M} (mg/g)	12.18	15.43	8.07
	N_{2M} (mg/g)	11.73	8.28	12.87
	N_{1sat} (mg/g)	18.75	19.75	16.30
	N_{2asat} (mg/g)	30.14	28.23	32.43
	c_1 (mg/L)	5.01	5.47	6.10
	c_2 (mg/L)	46.49	54.02	64.87
	ΔE_1^a (kJ/mol)	21.887	22.413	22.869
ΔE_2^a (kJ/mol)	16.461	16.644	16.717	

En outre, les paramètres d'ajustement obtenus sont tout à fait raisonnables, car les structures chimiques des deux colorants sont différentes. En effet, le BM a une charge cationique située à la fin. Cependant, pour le JB28 la charge cationique est localisée dans l'anneau. Ceci peut être justifié par le fait que chaque colorant peut être décrit par un modèle différent.

Le paramètre stérique n présente le nombre ou la fraction de molécule (s) adsorbée (s) par site. En effet, lorsque ce paramètre est supérieur à l'unité, l'adsorption est multimoléculaire et les molécules peuvent interagir avec une position verticale sur la surface de l'adsorbant. Par contre, la molécule est multi-ancrée sur la surface solide avec une position horizontale où le paramètre n est inférieur à l'unité (**Khalfaoui et al., 2014a**). Pour le bleu de méthylène (BM), la valeur de n est inférieure à l'unité sauf à la température 40°C où n est égal à 1,03 ($n = 0,97$), indiquant que dans ce cas la fixation du BM sur les grignons d'olive est perpendiculaire à la surface et qu'on ne peut adsorber qu'une seule molécule par site. On remarque, également, que n augmente avec la température, ce qui peut être attribué à une agglomération favorisée par la température (**Khalfaoui et al., 2006**). À une température inférieure à 40°C, la fixation de BM sur les grignons d'olive est parallèle ($n < 1$) à l'adsorbant. La valeur de n est proche de l'unité ce qui correspond à une valeur presque constante du nombre d'ancrage n' autour de 1, indiquant qu'une molécule de BM est ancrée par un seul site de surface de grignons d'olive. Pour le JB 28, la valeur de n (n_1 et n_2) est toujours supérieure à un, ce qui indique que sa fixation est toujours perpendiculaire et qu'une, deux ou trois molécules du JB 28 sont adsorbées par un seul site. Cela peut donner une agglomération préférentielle et ensuite une adsorption multi-moléculaire, et donc, on trouve que le nombre de sites occupés N_M (N_{1M} , N_{2M}) est inférieur au nombre de molécules de colorant adsorbées à la saturation (voir **tableau IV.2**). Pour le BM, on a constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. Différemment, pour JB 28, la capacité d'adsorption tourne autour d'une valeur moyenne avec la température. La capacité d'adsorption de BM est supérieure à la valeur correspondante de JB 28 (c'est-à-dire calculée à la même concentration à l'équilibre).

Concernant les paramètres énergétiques, C_i est lié à l'énergie d'adsorption de la molécule du colorant sur l'adsorbant. Pour le BM, il a été constaté que l'énergie d'adsorption est pratiquement constante. Pour le JB 28, l'énergie d'adsorption à deux sites augmente légèrement lorsque la température augmente, ce qui montre qu'à plus haute température, il faut plus d'énergie pour transférer le colorant de la phase liquide à la surface de l'adsorbant

(Dotto et al., 2015). De plus, il a été trouvé que pour JB 28 l'énergie d'adsorption sur le second site est relativement faible par rapport à la première montrant ainsi une affinité plus importante pour le premier site (ΔE_1^a , ΔE_2^a). Enfin, pour BM et JB 28, l'amplitude des énergies d'adsorption montre que l'adsorption est une interaction de physisorption.

IV.1.2 Simulation par COSMO-RS

Afin de mieux comprendre les différents types d'interactions mises en jeu lors de l'adsorption des deux colorants sur les grignons d'olive, nous avons choisi un autre type de modélisation complémentaire à la physique statistique. Le COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for a Real Solvent) a été utilisé pour étudier les interactions entre les molécules de colorant (BM, JB 28) et les grignons d'olive. Palomar et al. (2009) ont étudié les interactions entre deux liquides ioniques et des feuillets de graphènes dans l'eau. Bahri et al. (2012) ont étudié les interactions de différents conformères diuron avec du charbon actif. Sellaoui et al. (2017) ont étudié les interactions entre le cristal violet et les nanotubes de carbones multi-parois fonctionnalisés. Le modèle COSMO-RS combine les approches de chimie quantique, basées sur un modèle de solvation en continu qui est le COSMO, à des calculs de la thermodynamique statistique (Sellaoui et al., 2016) sans avoir besoin des données expérimentales du système étudié. L'idée de base des modèles de solvation en continu est de placer la molécule de soluté dans une cavité entourée d'un milieu diélectrique. La charge de la molécule polarise le milieu diélectrique (effet d'écrantage du champ électrique) qui en retour change les propriétés de la molécule. Le COSMO permet d'optimiser la géométrie en continu et donne ainsi une bonne description des interactions électrostatiques à la surface de la cavité (Schurer et Peukert, 2005). Les calculs quantiques ont été réalisés en utilisant le logiciel *TURBOMOLE* pour générer des fichiers cosmo qui sont utilisés par le logiciel *COSMOTHERM* pour calculer les profils sigma, les potentiels sigma et les énergies d'interactions. L'optimisation de la géométrie des molécules utilisées a été effectuée au niveau de la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT) en utilisant la fonction de Becke-Perdew (BP) avec des ensembles de bases TZVP (Aissaoui et al., 2017, Sellaoui et al., 2017).

Pour simplifier les calculs (temps de calcul) nous avons pris uniquement l'unité la plus répétée de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Le cellobiose forme l'unité de répétition pour les chaînes de cellulose. Le composant sucre le plus important des hémicelluloses est la xylose qui constitue les unités de xylose liées par des liaisons β -(1,4)-glycosidiques et ramifiées par des liaisons α -(1,2)-glycosidiques avec des groupes acide 4-O-

méthylglucuronique. Enfin, la lignine est un polymère hétérogène caractérisé par de longues chaînes largement constituées d'unités de phénylpropane, liés par des liaisons éther où les liaisons éther β -O-4 sont les plus abondantes (50-80% des liaisons) (**Voir chapitre I**).

Les trois énergies d'interaction estimées sont l'énergie électrostatique (E_{MF}), l'énergie de liaison hydrogène (E_{HB}) et l'énergie de Van der Waals (E_{vdW}). L'énergie d'interaction totale (E_{mix}) est donnée par l'addition de ces trois énergies selon les équations suivantes (**Sellaoui et al., 2017**):

$$E_{MF}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \alpha' / 2 (\sigma + \sigma')^2 \quad (IV.14)$$

$$E_{HB} = a_{eff} c_{HB} \min(0; \min(0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}) \max(0; \sigma_{acc} - \sigma_{HB})) \quad (IV.15)$$

$$E_{vdW} = a_{eff} (\tau_{vdW} + \tau'_{vdW}) \quad (IV.16)$$

$$E_{mix} = E_{MF} + E_{HB} + E_{vdW} \quad (IV.17)$$

Où : a_{eff} est la surface effective de contact; σ, σ' représentent la densité d'écrantage de charge des deux surfaces en contact; α' est la constante de « MF »; c_{HB} est la constante de la liaison hydrogène; σ_{HB} est la densité d'écrantage de charge pour la liaison hydrogène; $\sigma_{don}, \sigma_{acc}$ sont les densités d'écrantage de charge pour le donneur et l'accepteur d'électron; τ_{vdW} et τ'_{vdW} sont les paramètres spécifiques des éléments atomiques permettant de déterminer les interactions de Van der Waals par COSMOTHERM.

Il est à noter que l'énergie d'interaction est gérée avec une enthalpie de mélange qui est:

$$H_{mix} = x_m H_{A,mix} + x_n H_{B,mix} - x_m H_{pureA} - x_n H_{pureB} \quad (IV.18)$$

Alors que x est la fraction molaire, $H_{A,mix}, H_{B,mix}$ sont les énergies de A et B dans le mélange et H_{pureA}, H_{pureB} sont les énergies de A et B purs.

Sur la **figure IV.3**, la surface sigma pour les molécules de colorant ainsi que les fractions de composition de l'adsorbant sont reportées. Les **figures IV.4** et **IV.5** montrent les profils σ et les potentiels σ pour la liaison non-hydrogène (non-polaire) dont la valeur de $-0,0084 \text{ e.Å}^{-2} < \sigma < 0,0084 \text{ e.Å}^{-2}$ donnée en vert dans la **figure IV.3** et les parties de liaison hydrogène pour les différentes unités de l'adsorbant et les adsorbats.

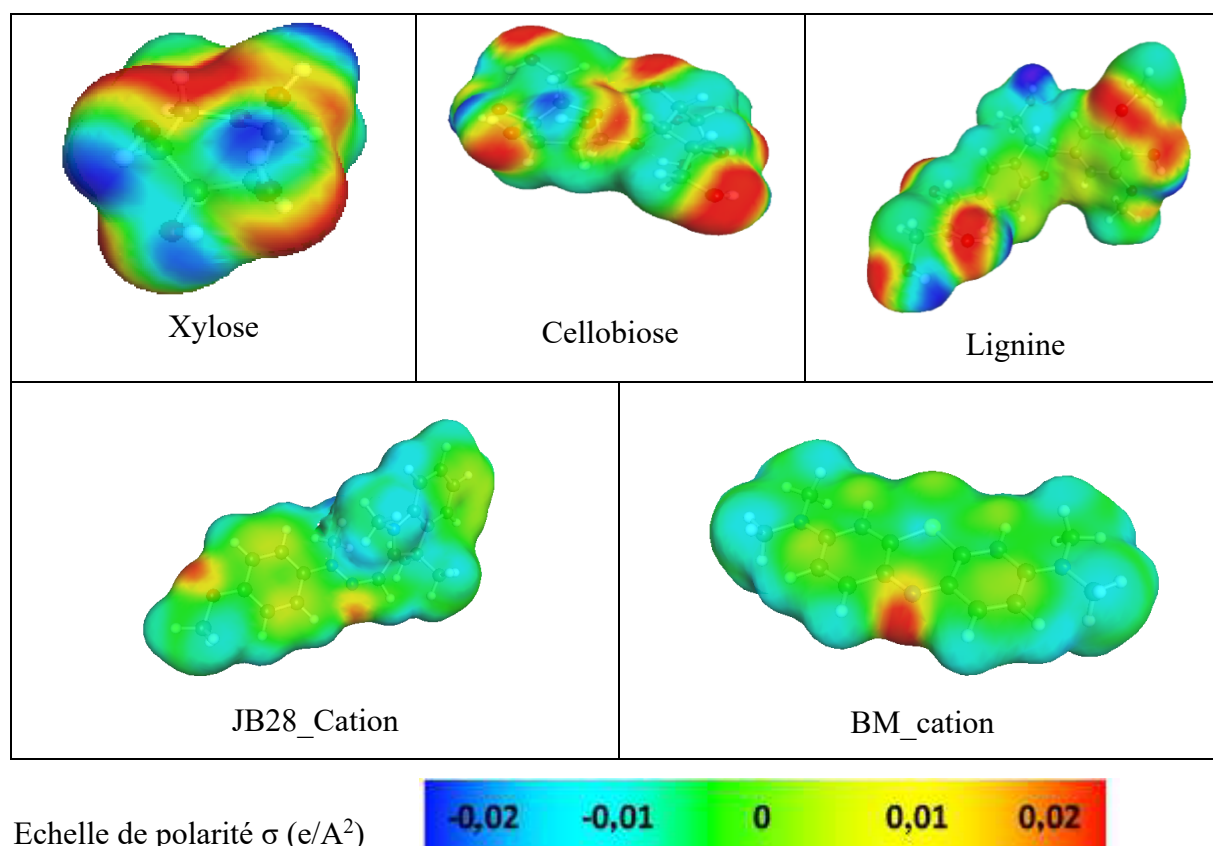


Figure IV.3: Surface Sigma pour les molécules utilisées.

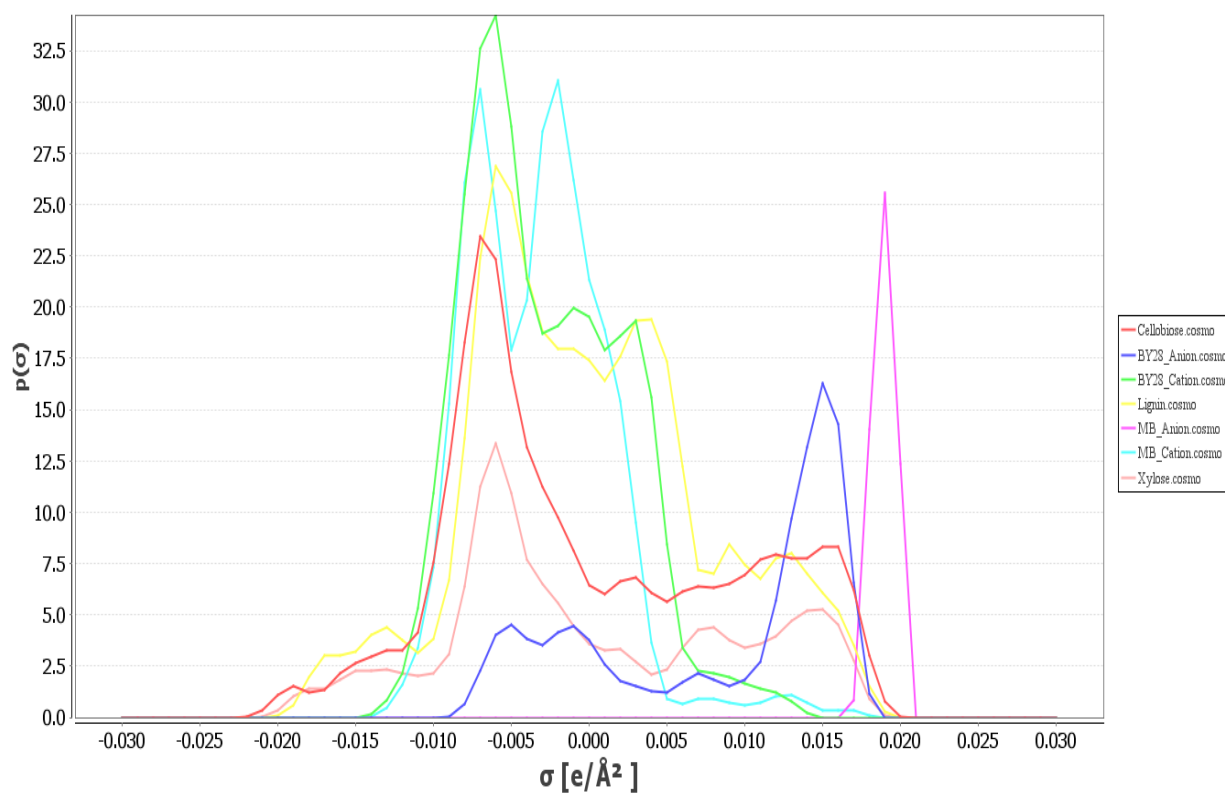


Figure IV.4: Profils sigma des colorants basiques et des sites adsorbants.

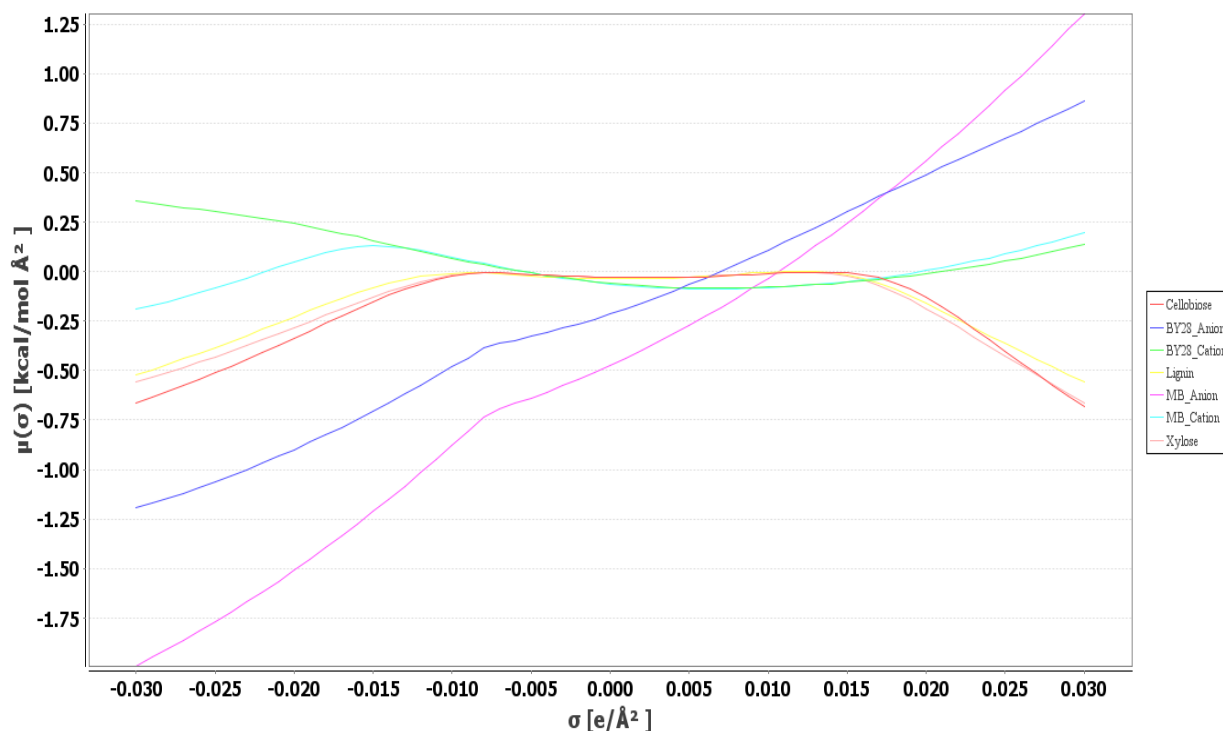


Figure IV.5: Potentiels sigma des colorants basiques et des sites adsorbants.

Les profils σ pour les atomes de liaison non-hydrogène ont un ou deux pics entre 0 et -0,0084 e.Å⁻² (**figure IV.4**), typique de l'hydrogène des groupes CH₃ et CH₂. Dans la région positive entre 0 et +0,0084 eÅ⁻², les pics observés sont caractéristiques du carbone des groupes méthyle, ou des groupes azotés non polaires, tels que le groupe diméthylamine dans le cation BM (**Figure IV.3**). Notez que les deux colorants (BM et JB28) sont presque totalement non polaires, sauf un petit plateau de très faible intensité qui est vu entre 0,0084 et 0,015 eÅ⁻² (donné en rouge sur la **figure IV.3**) caractérisant l'azote cyclique du BM et l'oxygène lié au groupe méthyle pour JB 28.

Pour l'adsorbant et ses fractions de composition (cellobiose, xylose, lignine), on a observé des pics dans la région donneur d'hydrogène entre -0,015 et -0,0084 eÅ⁻² (donné en bleu sur la **figure IV.3**), ce qui peut s'expliquer par la capacité à former des liaisons hydrogène avec des atomes chargés négativement (interagissant potentiellement avec des anions dans la solution). Nous avons également noté des pics entre 0,0084 et 0,02 eÅ⁻² dans la région accepteur d'hydrogène, caractérisant la capacité des sites d'adsorbants à former des liaisons avec les colorants cationiques.

Dans l'analyse COSMO-RS, les potentiels σ indiquent l'affinité d'un composant vis à vis de l'adsorbant. Dans le graphique σ -potentiel, une valeur négative plus élevée de μ (σ) (**Figure IV.5**) indique une interaction croissante entre adsorbant-adsorbant et une valeur positive plus élevée signifie une augmentation du comportement répulsif. Il est à noter que les sites d'adsorbants ont une affinité pour les colorants cationiques et anioniques, dans des domaines différents. Il convient également de noter que l'interaction possible entre les colorants cationiques et les sites d'adsorbants nucléophiles se situe dans la gamme comprise entre 0,015 et 0,02 eÅ⁻², où le potentiel des colorants cationiques et les sites adsorbants est négatif.

Les différentes fractions de l'adsorbant montrent la possibilité d'avoir une affinité pour les donneurs et les accepteurs d'hydrogène; cela peut se traduire par l'éventualité de les utiliser dans l'élimination des colorants cationiques et anioniques. Leur interaction avec les colorants cationiques étudiés se produit dans la région entre 0,015 et 0,02 eÅ⁻² où nous avons trouvé un μ (σ) négatif (**Figures IV.4 et IV.5**).

Les interactions entre les colorants cationiques et les sites adsorbants qui peuvent former une faible liaison d'hydrogène ont été confirmées par l'estimation des énergies d'interaction (**Tableau IV.3**) où la simulation nous a permis d'identifier le type d'interaction principale entre les colorants individuellement et les constituants de l'adsorbant.

Tableau IV.3: Energies d'interaction adsorbant-adsorbant (E_{MF} , E_{HB} , E_{vdW}).

Adsorbant	Site de l'adsorbant	E_{MF} (kcal/mol)	E_{HB} (kcal/mol)	E_{vdW} (kcal/mol)	E_{mix} (kcal/mol)
BM	Xylose	11.007	-1.116	-16.787	-6.895
	Cellobiose	10.578	-1.078	-16.585	-7.085
	Lignine	10.147	-1.053	-16.647	-7.553
JB 28	Xylose	8.098	-0.953	-16.803	-9.658
	Cellobiose	7.998	-0.950	-16.722	-9.674
	Lignine	7.732	-0.910	-16.809	-9.987

Il semble que les forces de Van der Waals (de Keesom, de Londres et de Debye) prédominent dans l'adsorption, alors qu'on a trouvé une très faible valeur (presque nulle) pour l'énergie de liaison hydrogène (E_{HB}).

Les valeurs des énergies de Van der Waals (E_{vdw}) des deux colorants BM et JB28 sur les trois sites sont pratiquement les mêmes, ce qui montre que nous avons les mêmes interactions. Les seules différences d'énergie proviennent principalement de l'énergie électrostatique E_{MF} et de la liaison hydrogène E_{HB} . On note, d'après l'énergie globale, que les deux adsorbats, BM et JB28, interagissent préférentiellement avec la lignine.

IV.2. Etude de l'interaction de colorant anionique (AB 80)-grignon d'olive par une autre approche de la physique statistique et la dynamique moléculaire

IV.2.1. Approche de la physique statistique

Partant du fait que l'approche de la physique statistique nous a permis de comprendre le mécanisme d'adsorption en se basant sur ce qui se passe à une échelle moléculaire, et que nous avons constaté qu'il y a plusieurs types d'interactions (COSMO-RS), nous allons étendre notre modélisation en tenant compte de l'hétérogénéité du déchet agricole des grignons d'olive. En effet, l'hétérogénéité des adsorbants est attribuée à leurs caractéristiques de surface, tandis que la contribution de l'adsorbat est sa conformation, sa forme moléculaire et sa taille (Do et al., 1997; Koubek et al., 1975). Le degré d'hétérogénéité a été décrit en termes de distribution d'énergie d'adsorption (DEA) et de variation de la chaleur isostérique d'adsorption (Do, 1998).

La distribution d'énergie d'adsorption (DEA) de la surface hétérogène est calculée à partir d'une équation isotherme intégrale représentant les données d'équilibre expérimentales (Roles et Guiochon, 1991; Stanley et Guiochon, 1993):

$$Q_a(c_e) = \int_{\mathcal{D}} \theta(c_e) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{IV.19})$$

Où Q_a (mg/g) est la quantité adsorbée, D est le domaine physique des énergies d'adsorption, θ est l'isotherme locale, $f(\varepsilon)$ représente la fonction DEA, ε (kJ/mol) est l'énergie du site d'adsorption, T (K) est la température absolue et C_e (mg/L) est la concentration de colorant dans la solution aqueuse à l'équilibre.

Dans cette étude, pour évaluer l'hétérogénéité de surface de grignon d'olive, l'isotherme locale utilisée est le modèle monocouche basé sur l'approche de la physique statistique. La même isotherme locale a été utilisée dans les travaux réalisés par le groupe de Khalfaoui (**Bergaoui et al., 2017 ; 2018**) pour évaluer l'hétérogénéité de surface des matériaux carbonés où il a été trouvé que l'approche de la physique statistique est un outil puissant pour fournir des modèles flexibles (**Khalfaoui et al., 2015 ; Bergaoui et al., 2015 ; Khalfaoui et al., 2003**).

L'expression du modèle monocouche est la suivante (**Bergaoui et al., 2016 ; 2017**) :

$$\theta(c_e) = \frac{n \times N_m}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{RT} \left(\frac{c_s}{c_e} \right)^n}} \quad (\text{IV.20})$$

Où :

n : nombre de molécules adsorbées par site;

N_m : (mg/g) : densité des sites récepteurs;

C_s : (mg /L) : solubilité de l'adsorbat, qui est lié à la concentration de demi-saturation exprimé par $c_{1/2} = c_s e^{\frac{\Delta E^a}{RT}}$, avec ΔE^a (kJ/mol) est l'énergie d'adsorption molaire;

R : la constante de gaz parfait (0,008314 kJ / (K mol)).

La distribution d'énergie d'adsorption (DEA), $f(\varepsilon)$ a été évaluée en appliquant une fonction gaussienne:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon-\varepsilon_m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{IV.21})$$

Avec ε_m (kJ/mol) est l'énergie moyenne la plus probable et σ (kJ/mol) est la dispersion de la distribution gaussienne. Le paramètre σ a l'avantage d'indiquer le degré d'hétérogénéité des matériaux (**Simmons et al., 2010**).

Dans notre cas, les isothermes d'adsorption expérimentales de l'AB80, présentées auparavant au chapitre III et qui seront présentées par la suite, montrent deux zones. Pour cela, nous proposons d'utiliser une fonction gaussienne bimodale telle que:

$$f(\varepsilon) = f(\varepsilon_1) + f(\varepsilon_2) \quad (\text{IV.22})$$

Où : $f(\varepsilon_1)$ et $f(\varepsilon_2)$ sont liés aux zones, une et deux, respectivement.

Enfin, selon les équations (IV.19), (IV.20) et (IV.21), l'équation intégrale utilisée pour ajuster nos données expérimentales peut s'écrire:

$$Q_a(c_e) = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{n_i \times N_{im}}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \int_{\varepsilon_{imin}}^{\varepsilon_{imax}} \frac{\exp\left(-\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_{im})^2}{2\sigma_i^2}\right)}{1 + e^{\frac{\varepsilon_i}{RT} \left(\frac{c_s}{c_e}\right)^{n_i}}} d\varepsilon_i \right) \quad (IV.23)$$

Où ε_{imin} et ε_{imax} sont respectivement le minimum et le maximum d'énergie, et i est l'indice de la zone (1 et 2).

Par conséquent, les DEA sont obtenues par la procédure d'ajustement des données d'équilibre d'adsorption avec le modèle Bimodal-Gauss-Monocouche (**équation IV.23**). Cette procédure d'ajustement a été faite en utilisant une procédure de segmentation. Pour ce faire, l'ajout de Solver de Microsoft Excel (Microsoft Corporation, 2007) a été utilisé. La méthode est basée sur l'algorithme du gradient réduit généralisé avec optimisation non linéaire. Cette procédure d'ajustement a été faite en minimisant la somme des carrés des erreurs (ERRSQ) (**Chan et al., 2012**):

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^j (Q_{calc} - Q_{meas})_i^2 \quad (IV.24)$$

Où Q_{calc} est la quantité adsorbée théorique, calculée à partir du modèle d'isotherme, Q_{meas} est la quantité adsorbée déterminée expérimentalement et j est le nombre de points de données.

Les valeurs d'erreur relatives absolues (ARE) correspondantes ont été estimées par (**Kapoor, et Yang, 1989**):

$$ARE (\%) = \frac{100}{j} \sum_{i=1}^j \left| \frac{Q_{calc} - Q_{meas}}{Q_{meas}} \right|_i \quad (IV.25)$$

D'autre part, les paramètres ajustés obtenus à partir de l'analyse DEA ont été utilisés pour calculer la chaleur isostérique d'adsorption, Q_{st} , en utilisant l'équation suivante, basée sur la règle de la chaîne, comme décrite par **Bergaoui et al., 2018** :

$$Q_{st} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\int_{\varepsilon_{imin}}^{\varepsilon_{imax}} \varepsilon_i \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{RT} - \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_{im})^2}{2\sigma_i^2}\right)}{\left\{1 + e^{\frac{\varepsilon_i}{RT} \left(\frac{c_s}{c_e}\right)^{n_i}}\right\}^2} d\varepsilon_i}{n_i \int_{\varepsilon_{imin}}^{\varepsilon_{imax}} \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{RT} - \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_{im})^2}{2\sigma_i^2}\right)}{\left\{1 + e^{\frac{\varepsilon_i}{RT} \left(\frac{c_s}{c_e}\right)^{n_i}}\right\}^2} d\varepsilon_i} \right) \quad (IV.26)$$

Les isothermes d'adsorption de l'AB80 étudiées à trois températures 20 °C, 30°C et 40 °C sont illustrées sur la **figure IV.6a**. Cette figure montre que la quantité adsorbée augmente avec l'accroissement de la température. Ce résultat indique qu'une température élevée favorise l'élimination de l'AB80 par adsorption sur la surface de grignon d'olive et que le processus est endothermique. D'autre part, comme indiqué précédemment, l'adsorbant de grignon d'olive est énergétiquement hétérogène et les caractéristiques quantitatives les plus courantes de ce phénomène sont données par la fonction de distribution d'énergie d'adsorption (DEA). Pour cela, les isothermes d'adsorption ont été ajustées avec un modèle hétérogène pour évaluer la fonction de distribution d'énergie d'adsorption (DEA) à chaque température, comme cela sera décrit dans la section suivante.

Un processus d'interpolation a été appliqué à ces isothermes d'adsorption via la fonction CERCHA dans le but d'augmenter les points de données expérimentales (**figure IV.6b**). Il est clair que les isothermes d'adsorption montrent deux étapes représentant les phénomènes physiques survenant au cours de l'adsorption de l'acide Blue 80 sur la surface du déchet agricole des grignons d'olive (échelle semi-logarithmique).

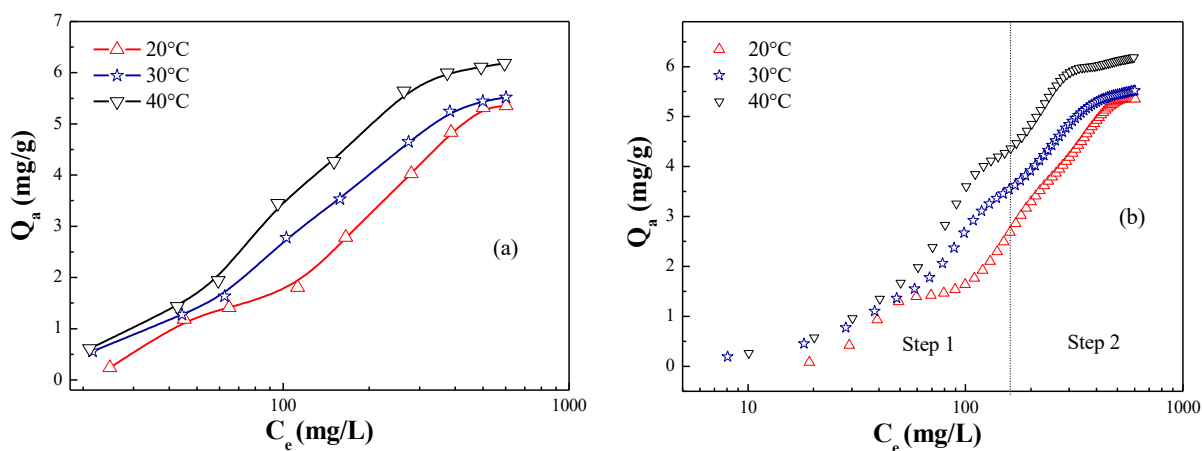


Figure IV.6: Isothermes d'adsorption expérimentales de l'acide bleu 80 par le déchet agricole des grignons d'olive. (a) les données expérimentales (b) les données expérimentales avec interpolation.

L'hétérogénéité de surface des grignons d'olive a été analysée sur la base de la procédure d'ajustement des isothermes expérimentales d'adsorption au modèle hétérogène. Cette méthode a été appliquée pour obtenir une distribution d'énergie d'adsorption fiable et stable. La **figure IV.7** montre l'ajustement des données d'équilibre d'adsorption, séparément pour chacune des deux étapes, avec le modèle Bimodal-Gauss-monocouche (**équation IV.23**).

Les fonctions DEA de l'adsorption d'AB80 sur les grignons d'olive ont été déterminées à partir des isothermes ajustées à différentes températures (**Figure IV.8**). Tous les paramètres d'ajustement sont présentés dans le **tableau IV.4**.

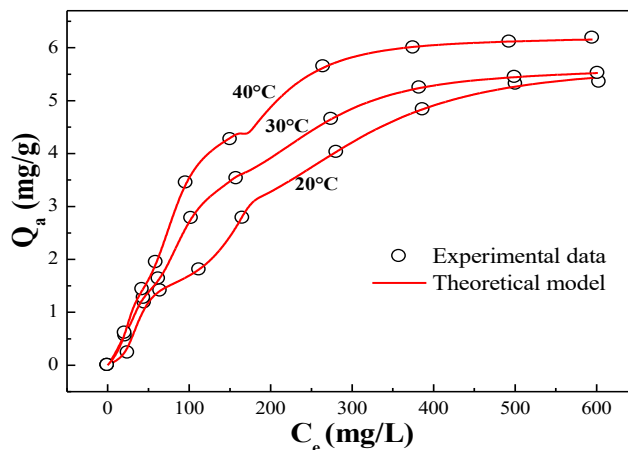


Figure IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AB80 sur les grignons d'olive à différentes températures.

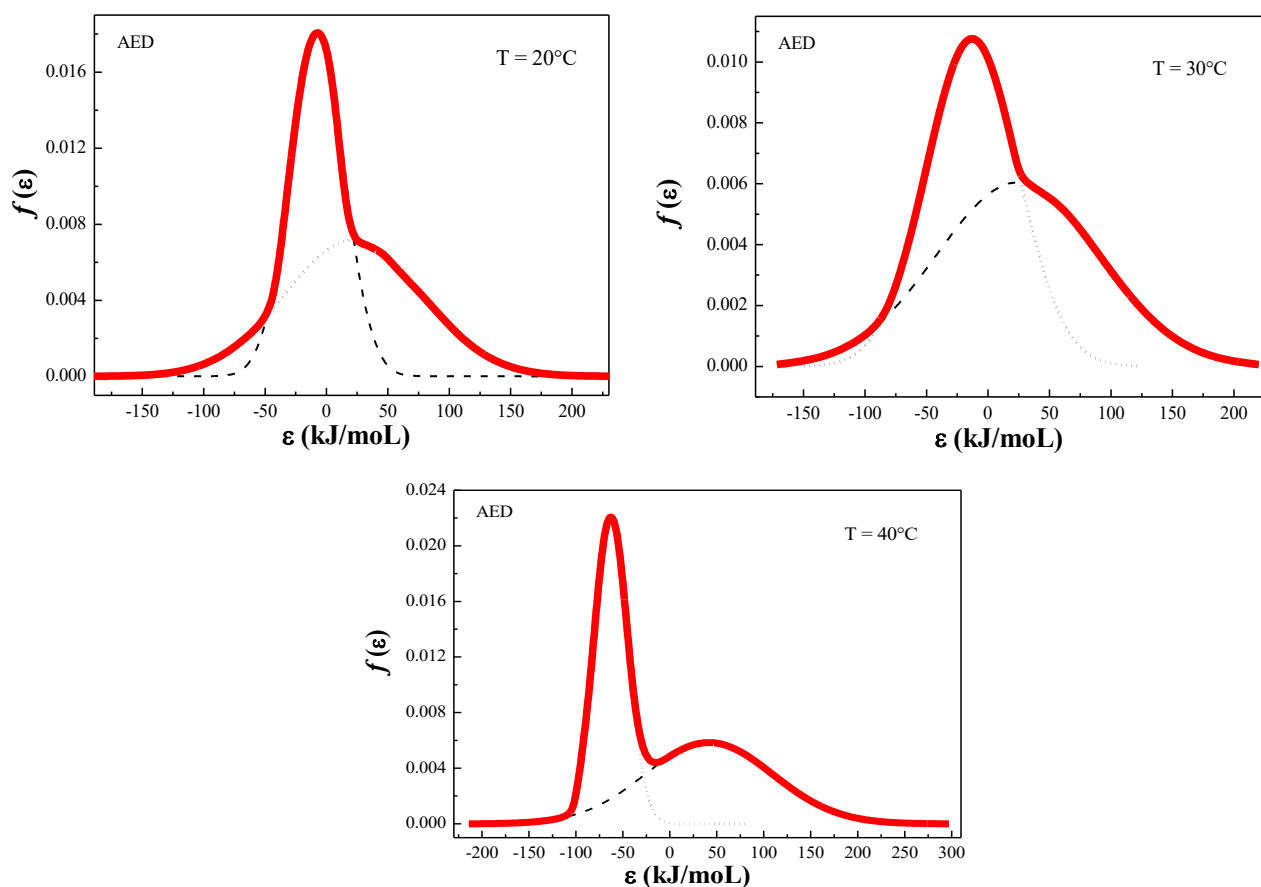


Figure IV.8: Fonction de distribution de l'énergie d'adsorption $f(\epsilon)$ pour l'adsorption de l'AB80 sur la surface des grignons d'olive (GO).

Tableau IV.4 : Paramètres obtenus par ajustement en utilisant le modèle Bimodal-Gauss-Monocouche pour toutes les températures étudiées.

	Paramètres	Températures		
		20°C	30°C	40°C
Etape 1	n_1	3.851	5.674	4.887
	$N_{1m}(mg/g)$	46.336	10.719	1.728
	$\varepsilon_{1min}(kJ/mol)$	-204.175	-149.352	-205.068
	$\varepsilon_{1max}(kJ/mol)$	189.042	123.376	79.362
	$\sigma_1(kJ/mol)$	18.312	36.116	15.752
	$c_s(mg/L)$	20000.009	20000.049	20000.363
	$\varepsilon_{1m}(kJ/mol)$	-7.566	-12.988	-62.853
	ARE (%)	9.527	1.72	4.128
Etape 2	n_2	3.67	4.333	4.29
	$N_{2m}(mg/g)$	8.3	7.595	12.953
	$\varepsilon_{2min}(kJ/mol)$	-204.99	-171.699	-214.004
	$\varepsilon_{2max}(kJ/mol)$	249.198	220.228	297.021
	$\sigma_2(kJ/mol)$	53.779	64.967	66.432
	$c_s(mg/L)$	20000.047	20000.106	20000.001
	$\varepsilon_{2m}(kJ/mol)$	22.104	24.264	41.509
	ARE (%)	0.858	0.094	0.557

On observe que les données expérimentales concordent bien avec les données théoriques pour les deux étapes (**figure IV.7**) avec des valeurs ARE inférieures qui ne dépassent pas 9.53% pour toutes les températures étudiées (**tableau IV.4**).

On peut voir que toutes les courbes de distribution d'énergie d'adsorption ont deux pics (**figure IV.8**). En effet, ces deux pics correspondent à deux étapes observées dans les isothermes d'adsorption expérimentale, comme le montre la **figure IV.6**. Les pics des courbes de DEA correspondent aux principales énergies d'adsorption du site. À leur tour, ces distributions relient l'hétérogénéité de GO aux différents types d'interactions intervenant au cours de l'adsorption (liaison hydrogène, Van der Waals, électrostatique, ...). Cela peut être principalement attribué à la composition chimique (cellulose, hémicellulose et lignine) de l'adsorbant de grignons d'olive.

Le **tableau IV.4** montre que l'énergie moyenne d'adsorption pour la première étape, ϵ_{1m} , est plus attractive (signe négatif) que la seconde (signe positif, répulsive), ϵ_{2m} , pour toutes les températures étudiées. Ceci est probablement dû aux interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat dans la première et la deuxième étape, respectivement. Le **Tableau IV.4** montre également que ϵ_{1m} augmente en valeur absolue avec l'augmentation de la température. Le même comportement a été trouvé pour ϵ_{2m} où ses valeurs se sont avérées être de 22.104kJ/mol, 24.264kJ/mol et 41.509 kJ / mol à 20 ° C, 30 °C et 40 °C, respectivement.

D'après les résultats ci-dessus, on peut constater que, pour le système d'adsorption AB80 sur une surface du grignon d'olive, une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'énergie d'adsorption qui peut être liée à l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par **Kim et al. (2018)** qui ont étudié l'adsorption de l'oléorésine de paprika (*Capsicumannuum L.*) sur un film mince de TiO₂. De plus, l'effet hétérogène a été confirmé avec le paramètre de dispersion de la distribution gaussienne, σ_1 et σ_2 , pour la première et la deuxième étape, respectivement. En général, ces valeurs augmentent avec l'élévation de la température (**tableau IV.4**). Ensuite, on peut conclure à partir de cette dernière constatation que les interactions adsorbat-adsorbant augmentent avec la température. D'autre part, les valeurs moyennes d'énergie d'adsorption conduisent à déduire que notre système présente un processus de physisorption puisque les énergies d'adsorption (ϵ_{1m}) et (ϵ_{2m}) ne dépassent pas 80 kJ/mol (**Yavorski, 1975 ; Khalfaoui et al., 2014**).

Le **tableau IV.4** présente également un paramètre important, n , qui peut fournir des informations supplémentaires utiles sur la topographie de l'adsorption. Ce paramètre stérique présente le nombre ou la fraction de molécule (s) adsorbée (s) par site. En effet, lorsque ce paramètre est supérieur à l'unité, l'adsorption est multimoléculaire et les molécules peuvent interagir avec une position verticale sur la surface de l'adsorbant. Par contre, la molécule est multi-ancrée sur la surface solide avec une position horizontale où le paramètre n est inférieur à l'unité (**Khalfaoui et al., 2014**). On peut remarquer à partir du **tableau IV.4** que ce paramètre est toujours supérieur à l'unité à toutes les températures, ce qui signifie que l'AB80 est multi-moléculaire adsorbé sur une surface de grignons d'olive avec un phénomène d'agrégation. Ces résultats de l'analyse DEA pourraient être renforcés par ceux de la chaleur isostérique d'adsorption et de la dynamique moléculaire dans les sections suivantes.

Pour décrire les effets thermiques durant le processus d'adsorption, la variable thermodynamique la plus appropriée est la chaleur isostérique d'adsorption (Q_{st} , kJ/mol). C'est l'un des besoins fondamentaux pour la caractérisation et l'optimisation d'un procédé d'adsorption (Chowdhury et al., 2011). Les chaleurs isostériques d'adsorption présentées sur la **figure IV.9** à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C) ont été estimées pour chaque étape de l'analyse DEA en utilisant **l'équation (IV.26)**.

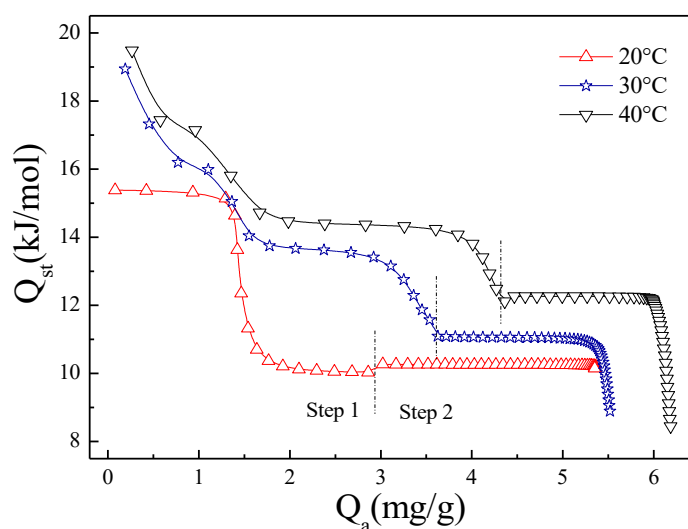


Figure IV.9: Chaleurs isostériques de l'adsorption de l'AB80 sur la surface de grignons d'olive calculées à partir d'DEA (modèle Bimodal-Gauss-Monolayer).

Pour l'adsorption physique, Q_{st} est inférieure à 80 kJ/molaire et pour l'adsorption chimique elle est comprise entre 80 et 400 kJ /mol (Suteu et Malutan, 2012). Dans la présente étude, les valeurs de Q_{st} sont entre 8.4 et 19.5 kJ /mol, ce qui indique que le processus d'adsorption de l'AB80 sur la surface de grignons d'olive (GO) est de nature endothermique et peut être attribué à une adsorption physique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DEA.

La chaleur isostérique d'adsorption peut également fournir des informations sur l'hétérogénéité de l'adsorbant. Il est généralement connu que la variation de Q_{st} avec le taux de recouvrement de la surface indique que l'adsorbant a une surface énergétiquement hétérogène. Tandis que pour une surface homogène, la chaleur isostérique d'adsorption est constante même avec une variation du recouvrement de surface (Saha et Chowdhury, 2011).

La **figure IV.9** montre que la chaleur isostérique d'adsorption de l'AB80 diminue à mesure que la quantité adsorbée augmente pour toutes les températures étudiées 20 °C, 30 °C et 40 °C, indiquant l'hétérogénéité de la surface de grignons d'olive. En plus, on peut remarquer que la température catalyse l'hétérogénéité de la surface où une hétérogénéité de surface maximale a été détectée à 40 °C. Ce dernier résultat est en bon accord avec l'analyse DEA du paramètre de dispersion de la distribution gaussienne et de l'énergie moyenne d'adsorption.

La variation de Q_{st} avec le taux de recouvrement de la surface peut être attribuée aux interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat. Initialement, l'interaction adsorbat-adsorbant se produit à des valeurs de Q_a inférieures (étape 1) entraînant des chaleurs élevées d'adsorption. Lorsque Q_a augmente (étape 2), l'interaction adsorbat-adsorbat se produit donnant des valeurs de Q_{st} inférieures. Ce même comportement a été montré par **Suteu et Malutan (2012)** dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les déchets de cello-lignine. Ces résultats consolident ceux obtenus à partir de l'analyse DEA. En effet, les valeurs négatives et positives de ε_{1m} et ε_{2m} pour la première et deuxième étape, respectivement, ont été référées aux interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat qui se sont produites à chaque étape.

La **figure IV.10** montre une représentation schématique qui reprend ce phénomène. En effet, **Suteu et al. (2012)** expliquent ce comportement par l'association du bleu de méthylène pour former des dimères ou des agrégats plus grands dans une solution ayant en particulier des concentrations élevées en colorant (**Saha et Chowdhury, 2011; Qi et al., 2011**).

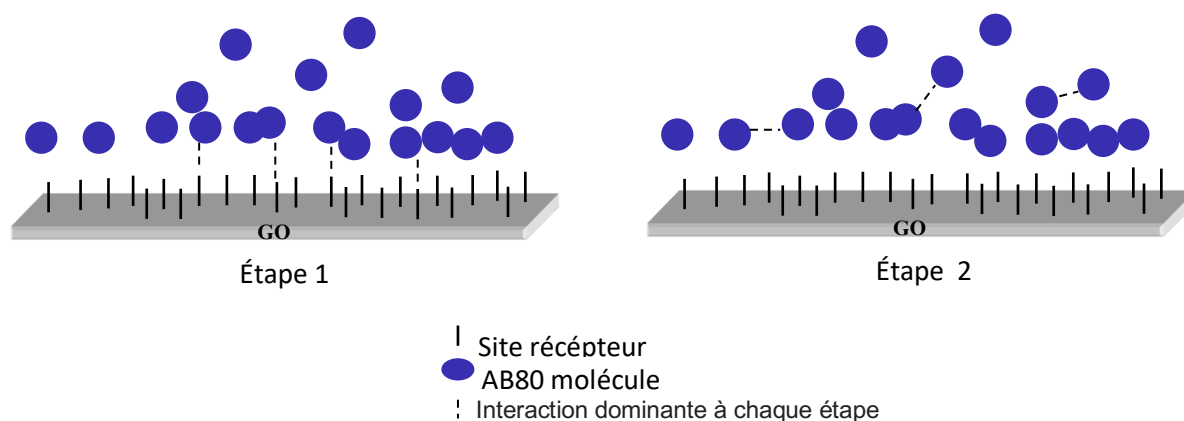


Figure IV.10: Représentation schématique de l'adsorption des molécules AB80 sur la surface de grignons d'olive montrant les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat qui se produisent aux étapes une et deux, respectivement.

Ensuite, ce résultat confirme les valeurs du paramètre n déterminées précédemment à partir de l'analyse de la physique statistique où des agrégats de molécules adsorbées ont été formés. D'autre part, il a été suggéré que les valeurs élevées des chaleurs d'adsorption à faible Q_a (étape 1) sont dues à l'existence de sites très actifs sur la surface de l'adsorbant (**Saha et Chowdhury, 2011**). Cette dernière constatation a été vérifiée dans notre cas du fait que la pente est plus importante aux faibles recouvrements de surface et ce par comparaison à celle obtenue aux taux de recouvrement élevé (**Figure IV.9**). Ainsi, ce dernier résultat confirme la présence de plusieurs types de sites d'adsorption avec des énergies de liaisons différentes sur la surface de grignons d'olive; c'est-à-dire la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Pour conclure, les résultats obtenus à partir de la chaleur isostérique d'adsorption montrent un bon accord avec ceux obtenus par analyse DEA. De plus, une compréhension approfondie de nos résultats a été faite à partir de la chaleur isostérique de l'analyse d'adsorption comparée à celle de DEA où nous avons confirmé la présence des interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat aux étapes une et deux respectivement. Pour confirmer et consolider ces résultats, une étude de la dynamique moléculaire sera présentée dans la section suivante.

IV.2.2. Simulation par la dynamique moléculaire

La description de la dynamique d'adsorption a été réalisée également par une approche théorique de la dynamique moléculaire (DM). Il s'agit de simulations informatiques visant à comprendre les interactions entre atomes et molécules, à partir de la connaissance de leurs énergies d'interaction et de leurs trajectoires lors d'interactions particulières telles que l'adsorption.

A cet effet, la simulation a été réalisée par le logiciel *Materials Studio 2017TM* développé par *Accelrys Incorporation (Cambridge, UK)* en utilisant les paramètres de champ de force de Dreiding (**Mayo et al., 1990**). Un algorithme d'optimisation de la géométrie SMART basé sur une cascade de la descente la plus élevée, ajustée sur la base de la méthode de Newton-Raphson (ABNR) et des méthodes de quasi-Newton a été choisi dans le cadre de simulation. Les seuils de convergence utilisés ont été fixés à 0,00002 kcal /mol pour l'énergie et à 0,001 (kcal / mol)/Å pour la force. Les simulations de la dynamique moléculaire ont été réalisées en supposant l'ensemble canonique NVT pour déterminer la distribution de la probabilité des états possibles du système. Le contrôle de la température a été fait par l'algorithme de Nosé (**1984**). L'algorithme standard de Verlet (**Verlet, 1967**) a été sélectionné pour intégrer la loi du mouvement de Newton, en établissant un pas de temps de 1 fs (correspondant à 1×10^{-15} s). Le temps de simulation DM est de 500 ps (correspondant à 500×10^{-12} s). Enfin, les charges ont été calculées en utilisant la méthode quantique (**Rappe et Goddard, 1991**).

Dans notre étude précédente, il a été montré que le grignon d'olive (GO) est principalement composé de trois composants: cellulose, hémicellulose et lignine (**Anwar, 2014**) (détaillé en chapitre I). La **figure IV.11** montre les boîtes construites avec les trois divers sous-unités adsorbantes (GO)_{sous-unité-adsorbat}: cellulose/AB80, hémicellulose/AB80 et lignine/AB80.

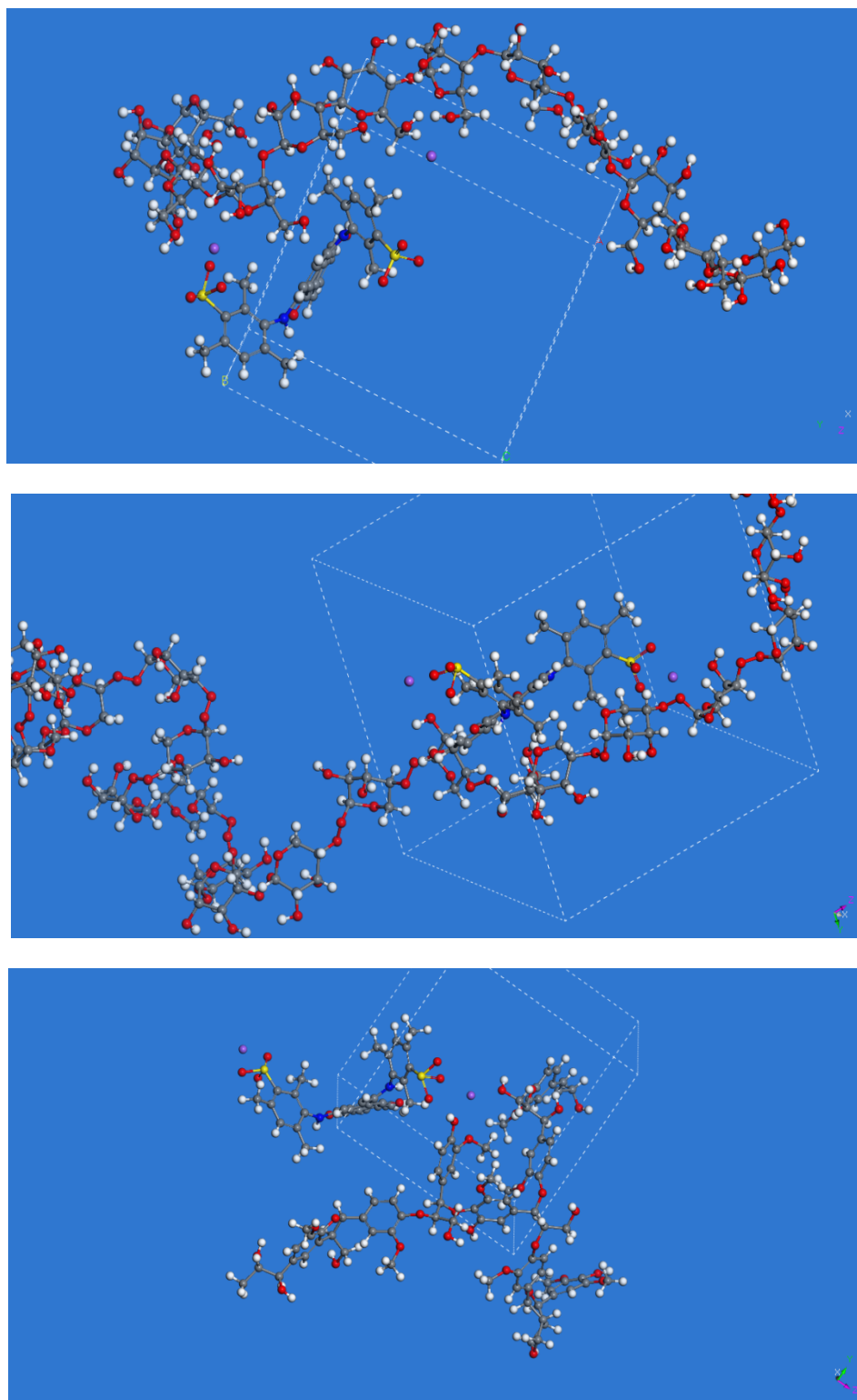


Figure IV.11: *Cellulose/AB80, Hemicellulose/AB80, Lignine/AB80.*

Les molécules modèles ont été assemblées en boîtes périodiques ayant des dimensions différentes. Pour ce faire, des liens covalents ont été pris entre la boîte périodique afin de modéliser les longues chaînes moléculaires. En particulier, les systèmes GO_{sous-unité}/AB80 ont été soumis à des conditions aux limites périodiques.

Une optimisation de la trajectoire dynamique des systèmes GO_{sous-unité}/ AB80 a été effectuée, après l'exécution de la dynamique. Cette optimisation géométrique finale a été faite avec les mêmes hypothèses que l'optimisation géométrique préliminaire.

Pour quantifier l'affinité relative, l'énergie d'interaction dans le système GO_{sous-unité}/AB80 a été calculée comme une énergie d'interaction intermoléculaire non liée E_{int} entre GO_{sous-unité} et l'AB80 en utilisant l'équation suivante (IV.27):

$$E_{int} = E_{tot}(GO_{sous-unité}; AB80) - E_{tot}(GO_{sous-unité}) - E_{tot}(AB80) \quad (IV.27)$$

$E_{tot}(GO_{sous-unité}; AB80)$ est l'énergie potentielle totale du système GO_{sous-unité}/ AB80, $E_{tot}(GO_{sous-unité})$ est l'énergie potentielle totale de la chaîne polymère de la sous-unité générique et $E_{tot}(AB80)$ est l'énergie potentielle totale de la molécule de l'AB80.

Le principe de *HSAB (Hard-Soft-Acide-Base)* appliqué au sens global a été adopté pour calculer le potentiel chimique électronique μ , la dureté globale η et l'indice d'électrophilie ω d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Ces propriétés sont calculées à partir des énergies des orbitales moléculaires E_{HOMO} et E_{LUMO} comme suit:

$$\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2 \quad (IV.28)$$

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (IV.29)$$

Physiquement, μ décrit la tendance à l'échappement des électrons d'un système d'équilibre et η décrit la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage d'électrons des molécules.

L'indice d'électrophilie ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante (**Kim et al., 2018**):

$$\omega = \mu^2 / 2 \eta \quad (IV.30)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile à acquérir une charge électronique supplémentaire.

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule, est définie comme la dérivée première de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe constant $V(r)$. Le même descripteur est défini comme la variation du potentiel chimique électronique μ par rapport à $V(r)$, au moyen d'une relation de Maxwell :

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V(r)} \right)_N \quad (\text{IV.31})$$

Pour les molécules isolées à une température nulle, la fonction de *Fukui* est mal définie en raison de la discontinuité du dérivé (**Yavorski, 1975**). Pour résoudre cette difficulté, les fonctions *Fukui* positives et négatives sont définies en utilisant des dérivées séparées gauche et droite.

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)}^+ = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (\text{IV.32})$$

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)}^- = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (\text{IV.33})$$

Lorsqu'une molécule accepte des électrons, les électrons ont tendance à passer au site qui a la plus grande valeur de f^+ où la molécule peut stabiliser des électrons supplémentaires. Par conséquent, une molécule est susceptible de subir une attaque nucléophile sur ce site. De même, une molécule est susceptible aux attaques électrophiles sur le site possédant la plus grande valeur de f^- , car c'est la région où le déplacement de l'électron déstabilise moins la molécule.

Dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), les fonctions de *Fukui* présentent la clé de l'étude de la sélectivité pour les réactions contrôlées par transfert de charge. Tous ces calculs ont été réalisés avec le module Dmol3 du logiciel *Materials Studio* avec DFT en utilisant l'approximation de gradient généralisée de Becke-Perdew (GGA BP) pour calculer la corrélation de l'énergie d'échange.

Il a été trouvé à partir de l'analyse DEA présentée précédemment que différents types d'interactions se sont produits au cours de l'adsorption AB80. Pour les identifier, la dynamique moléculaire a été réalisée. Pour cela, l'énergie d'interaction entre l'AB80 et les trois sous-unités adsorbantes (cellulose, hémicellulose et lignine) à température ambiante a été déterminée en utilisant la dynamique moléculaire (**équation IV.27**). Les valeurs des énergies d'interactions ont été reportées dans le **tableau IV.5**.

Tableau IV.5: Energies d'interaction entre les sous-unités adsorbantes et l'AB80.

	$E_{tot}(\text{GO}_{\text{sous-unité}}/\text{AB80})$ (kcal/mol)	$E_{tot}(\text{AB80})$ (kcal/mol)	$E_{tot}(\text{GO}_{\text{sous-unité}})$ (kcal/mol)	E_{int} (kcal/mol)
Cellulose/AB80	533.1390	180.7458	425.7804	-73.3872
Hemicellulose/ AB80	854.4608		856.7873	-183.0723
Lignine/AB80	297.9058		430.9946	-313.8346

On peut voir à partir du **tableau IV.5** que l'interaction entre l'AB80 et la lignine est la plus forte, ce qui conduit à émettre l'hypothèse que l'adsorption d'AB80 est principalement produite sur la partie lignine de l'adsorbant. Pour tous les systèmes générés par chaque fraction de composition, les énergies d'interaction calculées ont été trouvées attractives (signe négatif).

Le **tableau IV.6** résume toutes les contributions énergétiques totales des systèmes d'interaction sous-unités d'adsorbant/AB80.

Tableau IV.6 : Contributions énergétiques totales des sous-unités adsorbantes /systèmes.

	Cellulose/AB8 0	Hemicellulose/AB8 0	Lignine/AB8 0
Energie totale (kcal/mol)	533.1390	854.4608	297.9058
Energies de valence (diag. terms)			
Liaison	56.552	70.86	44.291
Angle	162.688	211.878	149.323
Torsion	73.583	95.273	68.353
Inversion	0.132	0.37	0.851
Energies d'interactions non covalentes			
Liaison hydrogène	-53.972	-71.708	-10.44
Van der Waals	147.366	173.434	121.991
Long range correction	-1.706	-2.557	-1.748
Electrostatique	148.496	376.911	-74.716

Comme le montre le **tableau IV.6**, pour les trois systèmes, l'énergie de Van der Waals et l'énergie de valence totale sont positives. En revanche, l'énergie de liaison hydrogène est négative. Ceci suggère que l'attraction de liaison hydrogène joue un rôle important dans

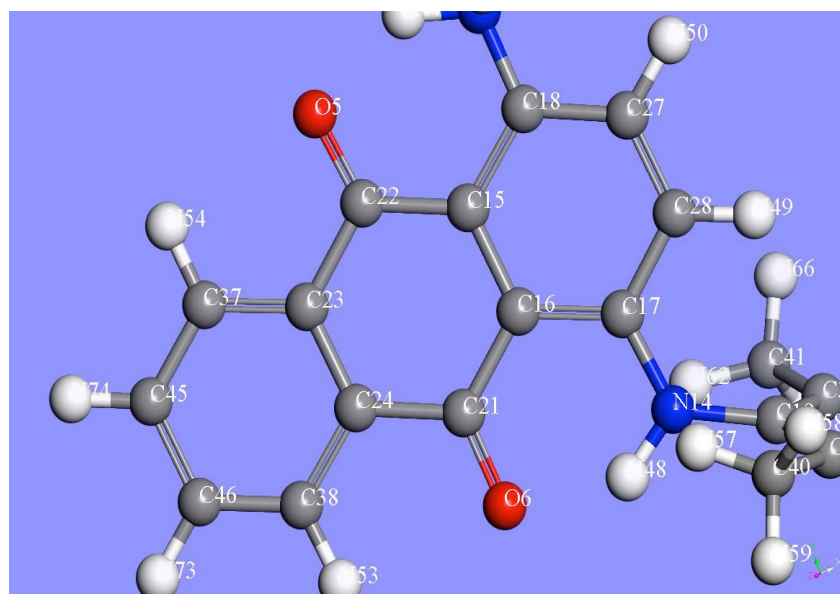
l'interaction entre ces sous-unités adsorbantes et le colorant AB80. Ensuite, cela confirme que notre système présente un processus de physisorption comme il a été trouvé précédemment par l'analyse DEA. Pour le système lignine/AB80, l'énergie d'interaction électrostatique est négative et plus forte que l'attraction des liaisons hydrogènes, ce qui montre que l'interaction dans ce système est principalement électrostatique. Ceci explique pourquoi la lignine est la fraction qui exerce la plus grande attraction pour l'AB80. En conclusion, la dynamique moléculaire joue un rôle important en tant qu'étude complémentaire de l'analyse DEA et Q_{st} . En effet, grâce aux résultats de la dynamique moléculaire DM, nous pouvons spécifier l'adsorbant (lignine) qui contribue avec une énergie d'attraction élevée dans un tel processus d'adsorption.

Les indices de *Fukui* calculés pour l'AB80 et la lignine sont présentés dans le **tableau IV.7** et leurs sites actifs sont présentés dans la **figure IV.12**. Les valeurs maximales de f^+ et f^- contrôlent l'attaque nucléophile et électrophile.

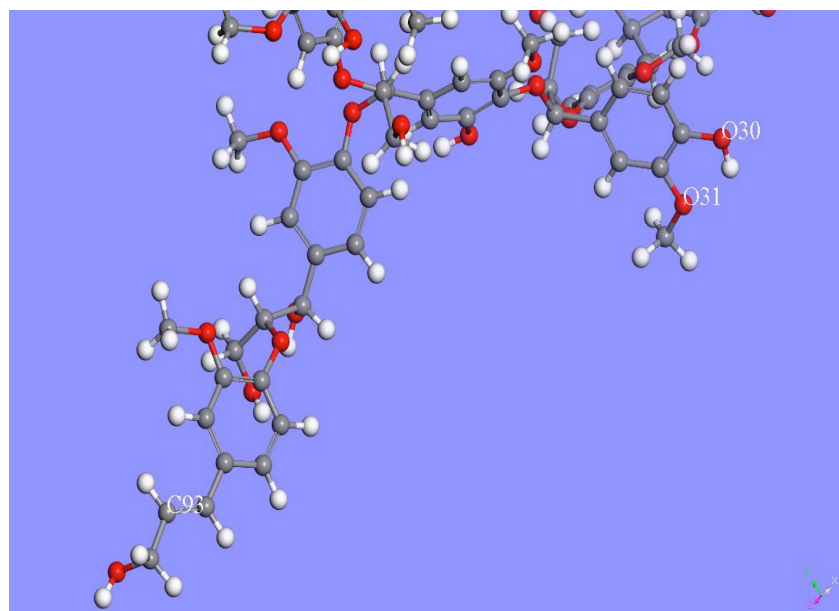
Tableau IV.7: Indices de Fukui (Analyses Mulliken) d'AB80 et Lignine.

	Charge Mulliken	f^-	f^+
AB80	S(1) :1.439; S(2) :1.420 C(39):-0.833; C(40):-0.801 C(41):-0.822; C(42):-0.815 C(43):-0.798; C(44):-0.839	N(13):0.056; N(14):0.057 C(15):0.055; C(16):0.055 O(5):0.059; O(6):0.059	C(21):0.062 C(22):0.061 C(27):0.05
Lignine	O(30):-0.688; O(45):-0.70 O(69):-0.676; O(84):-0.722 O(98):-0.716; O(105):-0.712 O(108):-0.705; O(109):-0.704 H(160):0.484; H(143):0.459 H(130):0.479; H(125):0.455	O(30):0.06; O(31):0.042	C(86):0.079 C(93):0.121

On peut voir dans le **tableau IV.7** que pour l'AB80, les plus grandes valeurs de f^- sont situées sur les atomes O(5) et O(6), ce qui indique que ces deux atomes préfèrent former une liaison chimique par donation d'électrons à la sous-unité lignine de la surface adsorbante du GO. Alors que les plus grandes valeurs de f^+ sont situées sur les atomes C(21) et C(22), ce qui suggère en outre que ces atomes sont responsables de former une liaison arrière par l'acceptation de l'électron de la surface. Pour la lignine, le **tableau IV.7** indique que O(30) et O(31) sont les donateurs d'électrons de la structure qui vont interagir avec C(21) et C(22) de la molécule AB80; C(93) est le site des électrons accepteurs de la lignine qui va interagir avec O(5) ou O(6) de la molécule AB80.



-A-



-B-

Figure IV.12: Sites actifs de la molécule AB80 (C21, C22, O5 et O6) (A) et de la structure de la lignine (C93, O30 et O31) (B).

Les valeurs calculées de $E_{HOMO}(eV)$, $E_{LUMO}(eV)$, de potentiel chimique (μ), de dureté globale (η) et d'électrophilie (ω) pour l'AB80 et la lignine sont données dans le **tableau IV.8**.

Tableau IV.8 : E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), potentiel chimique (μ), dureté globale (η) et électrophilie (ω) pour l'AB80 et la lignine.

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)
AB80	-4.789	-3.529	-4.159	0.63	13.728
Lignine	-4.799	-1.711	-3.255	1.544	3.431

La capacité de donner des électrons a été calculée par les valeurs de μ et η . Plus ces valeurs sont négatives, plus la capacité de donner des électrons est élevée. D'après les données du **tableau IV.8**, nous pouvons conclure que l'AB80 se comporte comme un donneur d'électrons et que la lignine est un accepteur d'électrons et que l'adsorption est réalisée par l'interaction entre C(93) de la lignine avec O(5) ou O(6) de la molécule AB80.

En conclusion, on peut affirmer que la dynamique moléculaire joue un rôle important en tant qu'étude complémentaire de l'analyse DEA et Qst, fournissant également des informations plus spécifiques sur la nature et l'ampleur des interactions.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, un déchet agricole algérien de grignons d'olive (GO) a été proposé comme un nouveau adsorbant pour l'élimination de trois colorants commerciaux : le bleu de méthylène (BM), le jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80. L'adsorbant a été utilisé sous sa forme naturelle, sans prétraitement significatif (c'est-à-dire coûteux).

Les caractérisations physico-chimiques : MEB, DRX, ATG, FTIR des grignons d'olive qui ont été effectuées montrent l'hétérogénéité de l'adsorbant par sa composition en cellulose, hémicellulose et la lignine. Il a été trouvé par l'analyse FTIR qu'il existe différents groupes fonctionnels tels que les carboxyles, les esters, les alcools sur la surface de l'adsorbant. Le grignon d'olive donne une surface spécifique très faible de l'ordre de $7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le pourcentage d'élimination de trois colorants par les grignons d'olive est influencé par plusieurs paramètres opératoires : temps de contact, concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, pH de la solution. Les résultats de la cinétique montrent que le temps d'équilibre est minimal (15-30 min) pour les faibles concentrations ($25\text{-}100 \text{ mgL}^{-1}$) et maximal (60 min) pour les fortes concentrations (250 mgL^{-1}) dans le cas des colorants basiques (BM, JB28). Cependant, par rapport au colorant anionique, l'élimination du colorant acide bleu 80 (AB80) s'est avérée plus longue ($> 4 \text{ h}$). En plus, une augmentation de la concentration initiale en colorant entraîne une augmentation de la quantité adsorbée de trois colorants due à une force motrice plus élevée, mais le pourcentage d'élimination du colorant diminue. Ceci peut être dû à l'approche de la saturation et à la faible disponibilité des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant. Le pourcentage d'élimination du colorant varie de 56.90 à 95.82% pour BM et de 53.18 à 91.49% pour JB28 ainsi que de 3 à 41% pour l'AB 80 lorsque la dose de l'adsorbant a été augmentée de 2 to 20 g L^{-1} . Le pourcentage d'élimination de deux colorants cationiques est très faible à $\text{pH} = 3$ (BM: 23,91%, JB28: 25,60%) mais augmente significativement lorsque le pH passe de 3 à 5 pour atteindre une valeur presque constante dans l'intervalle de pH 5-11. Concernant le colorant anionique, les résultats obtenus sont opposés à ceux trouvés pour les colorants cationiques, une élimination presque totale de l'AB80 en milieu fortement acide ($\text{pH}=3$) puis une diminution significative du pourcentage d'élimination a été observée lorsque le pH de la solution augmente de 3 à 5 pour atteindre une valeur presque constante dans la gamme de pH 5-9.

Pour les trois colorants, le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre fournit le meilleur ajustement des données expérimentales de la cinétique d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption de trois colorants ont été réalisées à trois différentes températures. Les interprétations au niveau moléculaire sont réalisées sur la base de la physique statistique, des théories de COSMO-RS et de la dynamique moléculaire.

Pour BM, il a été constaté que la capacité d'adsorption diminue légèrement avec la diminution de la température et a été maximale à 40°C. Cependant, les différences n'ont pas été considérées comme significatives. Différemment, pour JB28, un caractère exothermique typique est observé, même si, dans ce cas également, de légères différences sont observées dans la gamme de température étudiée. En termes de comparaison, la capacité d'adsorption pour BM est supérieure à celle de JB28; pour les deux adsorbats, les performances sont significatives si on les compare à des déchets similaires (c'est-à-dire dérivés de l'agriculture).

L'adsorption des colorants BM et JB28 sur l'adsorbant GO a été étudiée en utilisant des modèles de physique statistique. Le modèle à trois sites d'adsorption (M3) donne des résultats satisfaisants en accord avec l'hypothèse que l'adsorbant est formé de trois fractions de composition différentes (xylose, cellobiose, lignine), toutes potentiellement actives vers l'adsorption de trois colorants. Cependant, les modèles M1 ou M2 ont été adoptés car leurs paramètres ajustés sont physiquement plus significatifs.

Une analyse de modélisation plus approfondie par la théorie de COSMO-RS a montré qu'une fraction d'adsorbant préférentiel est présentée à la fois pour BM et JB28 (c'est-à-dire lignine), le site d'adsorption du BM étant le même site d'adsorption de JB28.

En plus, d'après l'étude COSMO-RS, il a été conclu que les forces de Van der Waals sont prédominantes mais non déterminantes pour l'adsorption. Pour les deux colorants cationiques, les valeurs des énergies d'adsorption montrent que l'adsorption est une interaction de physisorption et que l'adsorption de JB28 nécessite moins d'énergie que l'adsorption de BM.

Pour l'acide bleu 80, le processus d'adsorption est de nature endothermique puisque l'élimination d'AB80 est favorisée par l'augmentation de la température. Deux étapes sont apparues dans les isothermes d'adsorption expérimentales.

La distribution de l'énergie d'adsorption DEA a été évaluée à partir d'un modèle monocouche hétérogène Bimodal-Gauss, puis la chaleur d'adsorption isostérique (Qst) a été calculée. Les résultats DEA et Qst sont en bon accord, ce qui permet de tirer les conclusions suivantes:

- Le système d'adsorption présente un processus de physisorption.
- L'hétérogénéité de l'adsorbant GO a été confirmée lorsque divers types d'interactions se sont produits au cours du processus d'adsorption. En outre, la température catalyse l'hétérogénéité de la surface.
- Les interactions adsorbat-adsorbant se sont produites avant celles des adsorbats-adsorbats.
- Des agrégats de molécules AB80 ont été formés au cours du processus d'adsorption.

Des simulations de la dynamique moléculaire ont été réalisées pour quantifier les différents types d'interactions produites lors de l'adsorption de l'AB80 tels que hydrogène, Van der Waals et les liaisons électrostatiques. Les résultats de DM nous amènent également à spécifier l'adsorbant (lignine) qui contribue avec une énergie d'attraction élevée dans un tel processus d'adsorption. L'adsorption est réalisée par l'interaction de C(93) pour la lignine avec O(5) ou O(6) de la molécule AB80.

Globalement, dans la présente étude, il a été montré que le grignon d'olive, un matériau naturel peu coûteux disponible localement en grandes quantités, est un adsorbant approprié et efficace pour éliminer les colorants des solutions aqueuses. Donc, il serait intéressant d'utiliser ce matériau pour le traitement des effluents industriels chargés en colorants.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adinata D., Daud W.M.A., Aroua M.K., «Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation», *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 599–605.

Ahmed M.J., Dhedan SK., «Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons», *Fluid Phase Equilibria* 317 (2012) 9-14.

Aissaoui T., Benguerba Y., AlOmar M.K., Al Nashef I.M., «Computational investigation of the micro-structural characteristics and physical properties of glycerol based deep eutectic solvents», *Journal of Molecular Modeling* 23 (2017) 1–11.

Aksu Z., Isoglu I.A., «Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue–G reactive dye from aqueous solution», *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 418–430.

Alhogbi B.G., «Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions», *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 6 (2017) 21–25.

Ali H., «Biodegradation of Synthetic Dyes-A Review», *Water Air Soil Pollution* 213 (2010) 251–273.

Ali R.M., Hamad H.A., Hussein M.M., Malash G.F., «Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic mechanism and economic analysis», *Ecological Engineering* 91 (2016) 317–332.

Alizalde-Gonzalez M.P., Mattusch J., Pelaez-Cid A.A., Wemrich R., «Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78 (2007) 185-193.

Amarni F., Kadi H., «Kinetics study of microwave-assisted solvent extraction of oil from olive cake using hexane Comparison with the conventional extraction», *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 11 (2010) 322 327.

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

Anwar Z., Gulfranz M., Irshad M., «Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review», *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7 (2014) 163-173.

Argun M.E, Güçlü D., Karatas M., «Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1079–1084.

Avlonitis S.A, Poullos I., Sotiriou D., Pappas M., Moutesidis K., «Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration», *Desalination* 221 (2008) 259–267.

AzharulIslam M., Ahmed M.J., Khanday W.A., Asif M., Hameed B.H., Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization–NaOH activation for methylene blue adsorption, *Journal of Environmental Management* 203 (2017) 237–244.

Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A., «Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions», *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1522–1529.

Bahri M.A., Calvo L., Lemus J., Gilarranz M.A., Palomar J., Rodriguez J.J., «Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon», *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 346–354.

Balsamo M., Di Natale F., Erto A., Lancia A., Montagnaro F., Santoro L., «Steam-and carbon dioxide-gasification of coal combustion ash for liquid phase cadmium removal by adsorption», *Chemical Engineering Journal* 207–208 (2012) 66–71.

Barka N., «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», Thèse de doctorat, Université d'Aghadir (2008).

Barka N., Ouzaouit K., Abdennouri M., El Makhfouk M., «Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus-indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 52–60.

Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement *Revue des sciences de l'eau*», *Journal of Water Science* 24 n°3 (2011) 209-238.

Benamraoui F., «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», Thèse de Magister, Université de Sétif 1 (2014).

Bergaoui M., Aguir C., Khalfaoui M., Enciso E., Duclaux L., Reinert L., Fierro J.L.G., «New insights in the adsorption of Bovine Serum Albumin onto carbon nanoparticles derived from organic resin: Experimental and theoretical studies», *Microporous Mesoporous Materials* 241 (2017) 418-428.

Bergaoui M., Aguir C., Khalfaoui M., Enciso E., Torralvo M.J., Duclaux L., Reinert L., Vayer M., Ben Lamine A., «Bovine serum albumin adsorption onto functionalized polystyrene lattices: A theoretical modeling approach and error analysis», *Progress of Theoretical and Experimental Physics*.(2015) 033J001 (25 pages) DOI: 10.1093/ptep/ptv026.

Bergaoui M., Khalfaoui M., Villarroel-Rocha J., Barrera D., Al-Muhtaseb S., Enciso E., Sapag K., Ben Lamine A., «New insights on estimating pore size distribution of latex particles: Statistical mechanics approach and modeling», *Microporous Mesoporous Materials* 224 (2016) 360-371.

Bergaoui M., Nakhli A., Al-Muhtaseb S., Khalfaoui M., «Adsorption process of n-alkanes onto BAX-1100 activated carbon: Theoretical estimation of isosteric heat of adsorption and energy distribution of heterogeneous surfaces», *Journal of Molecular Liquids* 252 (2018) 399-407.

Berrima B., «Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif», Thèse de doctorat, Université de Grenoble- Alpes (2015).

Bouaziz Karime I., «Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique», Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 (2014).

Boughaita I., «Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants», Thèse de doctorat, Université de Skikda (2018).

Bouxin F., «Solvolyse des lignines : Production de synthons aromatiques de faibles masses», Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (2011).

Cao Y., Hu Y., Sun J., Hou B., «Explore various co-substrates for simultaneous electricity generation and Congo red degradation in air-cathode single-chamber microbial fuel cell», *Bioelectrochemistry* 79 (2010) 71–76.

Carneiro P.A., PupoNogueira .R.F., Zanoni M.V.B., «Homogeneous photodegradation of C.I.reactive blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation», *Dyes Pigment* 74 (2007) 127–132.

Chan L., Cheung W., Allen S., McKay G., «Error analysis of adsorption isotherm models for acid dyes onto bamboo derived activated carbon», *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20 (2012) 535-542.

Chebli D., Fourcade F., Brosillond S., Nacef S., Amrane A., «Integration of photocatalysis and biological treatment for azo dye removal-application to AR183», *Environmental Technology* 32 No. 5 (2011) 507–514.

Chen D., Chen J., Luan X., Ji H., Xia Z., «Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange», *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1150– 1158.

Chouchene A., «Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique», Thèse de doctorat, Université de Monastir et Université De Haute-Alsace (2012).

Chowdhury S., Mishra R., Saha P., Kushwaha P., «Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk», *Desalination* 265 (2011) 159-168.

Christoforou E., Fokaides P.A., «A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques», *Waste Management* 49 (2016) 346-363.

Couture L., Zitoun R., «Physique statistique», Edition Ellipses, Paris (1992).

Crini G., «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review», *Bioresource Technology* 97 (2006) 1061-1085.

Crini G., Pierre-Marie Badot P.M, Eric Guibal E., «Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application», Presses Univ. Franche-Comté (2009).

Dabrowski A., «Adsorption-from theory to practice», *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (2001) 135-224.

Demirbas A., «Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review», *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1-9.

Demirbas A., «Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004) 243-251.

Dermeche S., Nadour M., Larroche C., Moulti-Mati F., Michaud P., «Review Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies», *Process Biochemistry* 48 (2013) 1532-1552.

Diop A., «Extraction, dépolymérisation et valorisation de la lignine kraft de la liqueur noire», Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières (2014).

Djebri N., Boutahala M., Chelali N.E., Boukhalfa N., Zeroual L., «Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies», *International Journal of Biological Macromolecules* 92 (2016) 1277-1287.

Djilani C., Zaghdoudi R., Modarressi A., Rogalski M., Djazi F., Lallam A., «Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste», *Chemical Engineering Journal* 189-190 (2012) 203-212.

Djilani C., Zaghdoudi R., Modarressi A., Rogalski M., Djazi F., Lallam A., «Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste», *Chemical Engineering Journal* 189–190 (2012) 203–212.

Do D., Do H.D., «A new adsorption isotherm for heterogeneous adsorbent based on the isosteric heat as a function of loading», *Chemical Engineering Journal* 52 (1997) 297–310.

Do D.D., «Adsorption analysis: equilibria and kinetics», *Chemical Engineer Series, Volume 2*, Imperial College Press, London (1998).

Donald L. Sparks, «Sorption Phenomena on Soils», *Chapitre 5 pp.133-186* (2003).

Dotto G.L., Pinto L.A.A., Hachicha M.A., Knani S., «New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment», *Food Chemical* 171 (2015) 1–7.

Dulman V., Cucu-Man S.M., «Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust», *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1457–1464.

El Hanandeh A., «Energy recovery alternatives for the sustainable management of olive oil industry waste in Australia: life cycle assessment», *Journal of Cleaner Production* (2014) 1–11.

El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M., «Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons», *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 174–184.

Erto A., Chianese S., Lancia A., Musmarra D., «On the mechanism of benzene and toluene adsorption in single-compound and binary systems: energetic interactions and competitive effects», *Desalination Water Treatment* 86 (2017) 259–265.

Etim U.J., Umoren S.A., Eduok U.M., «Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution», *Journal of Saudi Chemical Society* 20 (2016) S67–S76.

Fathi M.R., Asfaram A., Farhangi A., «Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies *Spectrochimica Acta Part A*», *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135 (2015) 364–372.

Faugeras P.A., «Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier», Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières (2012).

Ferreira da Cruz Homem V.M., «Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas», Thèse de doctorat, Université de Porto (2011).

Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., « Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Olive Stone Waste», Separation and Purification Technology, 50 (2006) 132-140.

Food and Agriculture Organization (FAO). The State of World Fisheries and Aquaculture 2016. Contributing to Food Security and Nutrition for All. Rome (2016) 200 pp.

Franca A.S., Oliveira L.S., Ferreira M.E., «Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds», Desalination 249 (2009) 267–272.

Freundlich F.H., Uber die adsorption in losungen (Adsorption in solution), Zeitschrift für Physikalische Chemie 57 (1906) 385–470.

Ghali S., «Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux», Thèse de Magister, Université de Skikda (2008).

Giles C.H., Mcewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., «Studies in Adsorption. Part XI. A System of classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids», Journal of the Chemical Society 3 (1960) 3973-3993.

Gong R., Ding Y., Li M., Yang C., Liu H., Sun Y., «Utilization of powdered peanuthull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution», Dyes and Pigments 64 (2005a) 187–192.

Gong R., Li M., Yang C., Sun Y., Chen J., «Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull», Journal of Hazardous Materials B121 (2005b) 247–250.

Gritti F., Guiochon G., «Comparison between heterogeneous multi-Langmuir and homogeneous electrostatically modified Langmuir models in accounting for the adsorption of small organic ions in reversed-phase liquid chromatography», *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 5584–5594.

Gueye M., Blin J., Brunschwing C., «Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H_3PO_4 », Journées Scientifiques du 2iE. Campus 2iE Ouagadougou, 6^{ème} édition 4-8 avril (2011).

Gupta N., Kushwaha A.K., Chattopadhyaya M.C., «Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of Methylene Blue and malachite green dye from aqueous solution», *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016) S707-S716.

Gupta V.K., Kumar R., Nayak A., Saleh T.A., Barakat M.A., «Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review», *Advances in Colloid and Interface Science* 193–194 (2013) 24–34.

Gupta V.K., Suhas I., «Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review», *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.

Guz L., Curutchet G., Torres Sanchez R.M., Candal R., «Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions», *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 2344–2351.

Hameed B.H., Ahmad A.A., «Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass», *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 870–875.

Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A., «Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust», *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143-149.

Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., «Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 316 (2008) 78–84.

Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., «Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocosnucifera*) bunch waste», *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 65–72.

Han G., Liang C.Z., Chung T.S., Weber M., Staudt C., Maletzko C., «Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater», *Water Research* 91 (2016) 361-370.

Ho Y.S., McKay G., «Sorption of dye from aqueous solution by peat», *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 115–124.

Hosseini S., Khan M.A., Malekbala M.R., Cheah W., Choong T.S.Y., «Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies», *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1124– 1131.

Jalil A.A., Triwahyonob S., Adama S.H., Rahima N.D., Aziza M.A.A., Hairomc N.H.H., Razalia N.A.M., Abidin M.A.Z., Mohamadia M.K.A., «Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud», *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 755–762.

Kapoor A., Yang R., «Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents», *Gas Separation Purification* 3 (1989) 187-192.

Khalifaoui A., «Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane», Thèse de doctorat, Université de Constantine (2012).

Khalifaoui M., «Modélisation des isothermes d'adsorption par la physique statistique. Application à l'adsorption des colorants», Thèse de doctorat, Université de Monastir (2004).

Khalifaoui M., Baouab M.H.V., Gauthier R., Ben Lamine A., «Dye adsorption by modified cotton: steric and energetic interpretations of model parameter behaviors», *Adsorption Science Technology* 20 (2002) 33–47.

Khalifaoui M., Baouab M.H.V., Gauthier R., BenLamine A., Acid dye adsorption onto cationized polyamide fibres: Modeling and consequent interpretations of model parameter behaviors», *Journal Colloid Interface Science* 296 (2006) 419–427.

Khalifaoui M., Ghali A.E., Aguir C., Mohamed Z., Baouab M.H.V., Ben Lamine A., «Study on adsorption of herbicide onto functionalized cellulose extracted from *Juncus acutus* L. plant: Experimental results and theoretical modeling», *Industrial Crops and Products* 67 (2015) 169-178.

Khalifaoui M., Knani S., Hachicha M., Ben Lamine A., «New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment», *Journal Colloid Interface Science* 263 (2003) 350-356.

Khalifaoui M., Nakhli A., Aguir C., Omri A., M'henni M., Ben Lamine A., «Statistical thermodynamics of adsorption of dye DR75 onto natural materials and its modifications: double-layer model with two adsorption energies», *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014a) 3134-3144.

Khalifaoui M., Nakhli A., Aguir C., Omri A., M'henni M.F., Ben Lamine A., «Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonica oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach», *Canadian Journal of Physics* 92 (2014b) 1185-1195.

Kifuani K.M., Kifuani Kia Mayeko A., NokiVesituluta P., IlingaLopaka B., EkokoBakambo G., MbalaMavinga B., MuswemaLunguya J., «Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbantissu de déchetsagricoles de *CucumeropsismanniiNaudin*», *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 12(1) (2018) 558-575.

Kim T.Y., Kim J.H., Kim H.B., Park K.H., Lee J.W., Cho S.Y., «Adsorption and Kinetics Properties of TiO₂ photoelectrode using Natural Paprika Oleoresin (*Capsicum annum L.*) Dye for Dye-Sensitized Solar Cells», *International Journal Electrochemical Science* 13 (2018) 3935-3947.

Kolokassidou K., Szymczak W., Wolf M., Obermeier C., Buckau G., Pashalidis I., «Hydrophilic olive cake extracts: Characterization by physicochemical properties and Cu(II) complexation», *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 442–447.

Koubek J., Pašek J., Volf J., «The isosteric heat of adsorption on heterogeneous surfaces», *Journal Colloid Interface Science* 51 (1975) 491-498.

Kumar K.V., Porkodi K., «Batch adsorbed design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel», *Dyes and Pigments* 74 (2007) 590–594.

Lakshmi U.R., Srivastava V.C., Mall I.D., Lataye D.H., «Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye», *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 710–720.

Langergren S., Svenska B.K., Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898) 1–39.

Langmuir I., «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum», *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361– 1403.

Liang C.Z., Sun S.P., Li F.Y., «Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/ flocculation and nanofiltration», *Journal of Membrane Science* 469 (2014) 306-315.

Lu L., Lin Y., Chai Q., He S., Yang C., «Removal of acenaphthene by biochar and raw biomass with coexisting heavy metal and phenanthrene», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 558 (2018) 103-109.

Ma J., Yu F., Zhou L., Jin L., Yang M., Luan J., Tang Y., Fan H., Yuan Z., Chen J., «Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes», *ACS Applied Materials & Interfaces* 4 (2012) 5749–5760.

Martinez-Garcia G., Bachmann R.T., Williams C.J., Burgoyne A., Edyvean R.G.J., «Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals», *International Biodeterioration & Biodegradation* 58 (2006) 231–238.

Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A., «DREIDING: a generic force field for molecular simulations», *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8897-8909.

Meili L., Lins P.V.S., Costa M.T., Almeida R.L., Abud A.K.S., Soletti J.I., Dotto G.L., Tanabe E.H., Sellaoui L., Carvalho S.H.V., Erto A., «Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling», *Progress in Biophysics and Molecular Biology* (2018) In Press, Corrected Proof <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011>.

Mijin D.Z., Ivic' M.L.A., Onjia A.E., Grgur B.N., «Decolorization of textile dye CI Basic Yellow 28 with electrochemically generated active chlorine», *Chemical Engineering Journal* 204–206 (2012) 151–157.

Mohtar S.S., Tengku Malim Busu T.N.Z., Ahmad Mujahid Md Noor, Shaari N., Mat H., «An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch», *Carbohydrate Polymers* 166 (2017) 291-299.

Montagnaro F., Santoro L., «Reuse of coal combustion ashes as dyes and heavy metal adsorbents: Effect of sieving and demineralization on waste properties and adsorption capacity», *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 174–180.

Muñio I., Díaz M.T., Apeleo E., Pérez-Santaescolástica C., Rivas-Cañedo A., Pérez C., Cañeque V., Lauzurica S., Fuente J.dl, «Valorisation of an extract from olive oil waste as a natural antioxidant for reducing meat waste resulting from oxidative processes», *Journal of Cleaner Production* 140 (2017) 924-932.

Namasivayam C., Dinesh Kumar M., Selvi K., Ashruffunissa Begum R., Vanathi T., Yamuna R.T., «Waste coir pith-a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters», *Biomass and Bioenergy* 21 (2001) 477–483.

Namasivayam C., Kanchana N., Yamuna R.T., «Waste banana pith as adsorbent for the removal of rhodamine-B from aqueous solutions», *Waste Manage* 13 (1993) 89–95.

Nandi B.K., Groswami A., Kpurkait M., «adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin», *Journal of Hazardous Materials* 161(2009) 387-395.

Nosé S., «A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods», *Journal of Chemical Physics* 81 (1984) 511-519.

O'Neil C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Delée W., «Colourin textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review», *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 74 (1999) 1009–1018.

Oladoja N.A., Aboluwoye C.O., Oladimeji Y.B., Ashogbon A.O., Otemuyiwa I.O., «Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation», *Desalination* 227 (2008) 190-203.

Palomar J., Lemus J., Gilarranz M.A., Rodriguez J.J., «Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon», *Carbon* 47 (2009) 1846–1856.

Parab H.H., «Use of agro-industrial wastes for removal of basic dyes from aqueous solutions», *Clean-Soil, Air, Water* 37 (12) (2009) 963–969.

Pholosi A., Naidoo B.E., Ofomaja A.E., «Enhanced arsenic (iii) adsorption from aqueous solution by magnetic pine cone biomass», *Materials Chemistry and Physics* 222 (2019) 20-30.

Puentes-Cárdenas I.J., Chávez-Camarillo G.M., Flores-Ortiz C.M., Cristiani-Urbina M.d.C., Netzahuatl-Muñoz A.R., Salcedo-Reyes J.C., Pedroza-Rodríguez A.M., Cristiani-Urbina E., Adsorptive Removal of Acid Blue 80 Dye from Aqueous Solutions by Cu-TiO₂, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 3542359, 15 pages, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/3542359>.

Qi Y., Hoadley A.F., Chaffee A.L., Garnier G., «Characterisation of lignite as an industrial adsorbent», *Fuel* 90 (2011) 1567-1574.

Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., «Review Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review», *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.

Ramirez J.H., Costa C.A., «Experimental design to optimize the degradation of synthetic dye orange II using fentons reagent», *Journal of Catalysis* 107 (2005) 68–76.

Ranalli A., Martinelli N., «Integral centrifuges for olive oil extraction, at the third millennium threshold. Transformation yields», *Grasas y Aceites* 46 (1995) 255–263.

Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraju N., «Review Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents», *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 629–641.

Rappe A.K., Goddard W.A III, «Charge equilibration for molecular dynamics simulations», *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 3358-3363.

Richard C., «Caractérisation chimique des fibres d'asclépiade et l'effet de différents traitements sur son comportement», SCA 730 Activité de recherche et mémoire, Université de Sherbrooke (2018).

Rida K., Bouraoui S., Hadnine S., «Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite», *Applied Clay Science* 83–84 (2013) 99–105.

Roles J., Guiochon G., «Determination of the surface energy distribution using adsorption isotherm data obtained by gas-solid chromatography», *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 4098-4109.

Saha P., Chowdhury S., «Insight into adsorption thermodynamics», *Thermodynamics*, Intech Open, (2011), DOI: 10.5772/13474. Available from: <https://www.intechopen.com/books/thermodynamics/insight-into-adsorption-thermodynamics>

Salleh M.A.M., Khalid Mahmoud D., Karim W.A.W.A., Idris A., «Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review», *Desalination* 280 (2011) 1–13.

Schurer G., Peukert W., «Prediction of Adsorption Equilibria from Physical Properties of the Pure Components», *Adsorption* 11 (2005) 43–47.

Sellaoui L., Dotto G.L., Peres E.C., Benguerba Y., Lima E.C., Lamine A.B., Erto A., «New insights into the adsorption of Crystal Violet dye on functionalized multiwalled carbon nanotubes: Experiments, Statistical Physics and COSMO–RS models application», *Journal of Molecular Liquids* 248 (2017) 890–897.

Sellaoui L., Guedidi H., Masson S., Reinert L., Levêque J.-M., Knani S., Lamine A.B., Khalfaoui M., Duclaux L., «Steric and energetic interpretations of the equilibrium adsorption of two new pyridinium ionic liquids and ibuprofen on a microporous activated carbon cloth: statistical and COSMO-RS models», *Fluid Phase Equilibria* 414 (2016) 156–163.

Simmons C.T., Kuznetsov A., Nield D., «Effect of strong heterogeneity on the onset of convection in a porous medium: Importance of spatial dimensionality and geologic controls», *Water Resources Research* 46 (2010) 1-12.

Singla P., Sharma M., Pandey O.P., Singh K., «Photocatalytic degradation of azo dyes using Zn-doped and undoped TiO₂ nanoparticles», *Journal of Applied Physics A* 116 (1) (2014) 371–378.

Smahi Z., «Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques», Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2017).

Soustelle M., «Cinétique chimique: éléments fondamentaux», Edition Lavoisier (2011).

Spagnoli A.A., Giannakoudakis D.A., Bashkova S., «Adsorption of methylene blue on cashew nut shell-based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters», *Journal of Molecular Liquids* 229 (2017) 465–471.

Srivastava R., Rupainwar D.C., «A comparative evaluation for adsorption of dye on neem bark and mango bark powder», *Indian Journal of Chemical Technology* 18 (2011) 67–75.

Stanley B.J., Guiochon G., «Numerical estimation of adsorption energy distributions from adsorption isotherm data with the expectation-maximization method», *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 8098-8104.

Sulak M.T., Dermirbas E., Kobyas M., «Removal of Astrazon yellow 7 GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran», *Bioresource Technology* 98 (2007) 2590–2598.

Suteu D., Malutan T., «Industrial cellolignin wastes as adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions», *Bio-Resources* 8 (2012) 427-446.

Tang J., Li Y., Wang X., Daroch M., «Effective adsorption of aqueous Pb² by dried biomass of *Landoltia punctata* and *Spirodelapolyrhiza*», *Journal of Cleaner Production* 145 (2017) 25-34.

Theydan S.K., Ahmed M.J., «Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97 (2012) 116–122.

Trache D., Donnot A., Khimeche K., Benelmir R., Brosse N., «Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from alfa fibres», *Carbohydrate Polymers* 104 (2014) 223–230.

Vadivelan V., Kumar K.V., «Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk», *Journal of Colloid and Interface Science* 286(2005) 90–100.

Verlet L., «Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules», *Physical review* 159 (1967) 98.

Vucurovic V.M., Razmovski R.N., Tekic M.N., «Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 108–111.

Xiao L., Bi E., Du B., Zhao X., Xing C., «Surface characterization of maize-straw-derived biochars and their sorption performance for MTBE and benzene», *Environmental Earth Science* 71 (2014) 5195–5205.

Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., «Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review», *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014) 172–184.

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C., «Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin», *Pyrolysis Fuel* 86 (2007) 1781–1788.

Yao Y., He B., Xu F., Chen X., «Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes», *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 82–89.

Yavorski B., Detlaf A., «Aide-mémoire de physique», Editions Mir-Mouscou (1975).

Yıldırım A.O., Gül S., Eren O., Kuşvuran E., «A comparative study of ozonation, homogeneous catalytic ozonation, and photocatalytic ozonation for CI Reactive Red 194 azo dye degradation», CLEAN–Soil Air Water 39 (8) (2011) 795–805.

Yue Q.Y., Gao B.Y., Wang Y., Zhang H., Sun X., Wang S.G., Gu R.R., «Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater», Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 221–227.

**TRAVAUX
SCIENTIFIQUES**

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Publications internationales:

K.H Toumi, Y. Benguerba, A. Erto, G. L. Dotto, M. Khalfaoui, C. Tiar, S. Nacef, A. Amrane, Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algerian olive cake waste, *Journal of Molecular Liquids* 264 (2018) 127–133.

K.H Toumi, Y. Benguerba, A. Erto, G.L. Dotto, S. Nacef, Abdeltif Amrane, Efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions using the low–cost Algerian olive cake waste adsorbent, *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society JOM* (2018).

K.H Toumi, M. Bergaoui, M. Khalfaoui, Y.Benguerba, A.Erto, G.L. Dotto, A. Amrane, S.Nacef, Computational study of Acid Blue 80 dye adsorption on low cost agricultural Algerian olive cake waste: Statistical mechanics and molecular dynamic simulations, *Journal of Molecular Liquids* 271 (2018) 40-50.

Résumé

Récemment, de nombreux chercheurs ont prouvé la capacité des déchets et des sous-produits de l'agriculture comme des matériaux adsorbants à éliminer de nombreux types de polluants y compris les colorants, en raison de leur faible coût et de leur abondance dans la nature. Pour cela, la présente étude se concentre sur l'adsorption de trois colorants incluant le bleu de méthylène (BM), le jaune basique 28 (JB28) et l'acide bleu 80 (AB80) sur un déchet agricole algérien de grignons d'olive sous sa forme naturelle sans aucun traitement physique ou chimique (GO). Une étude complète de l'influence de différents paramètres opératoires sur le rendement d'élimination de trois colorants par les grignons d'olive (temps de contact, concentration initiale du colorant, quantité d'adsorbant et pH) a été réalisée incluant également une analyse de la cinétique. Deux modèles cinétiques incluant pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre ont été utilisés pour analyser les données expérimentales de la cinétique d'adsorption. Des isothermes en batch ont été réalisées à différentes températures pour chaque colorant. Des caractérisations physico-chimiques (MEB, DRX, ATG, FTIR) des grignons d'olive ont été effectuées montrant l'hétérogénéité de l'adsorbant par sa composition en cellulose, hémicelluloses et la lignine. Trois méthodes de simulation numérique à l'échelle moléculaire incluant la physique statistique, COSMO-RS et la dynamique moléculaire (DM) ont été utilisées afin de comprendre les interactions colorant-grignon d'olive et en même temps identifier les différents types d'interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption. Un modèle monocouche de la physique statistique a été utilisé pour quantifier le nombre de molécules de colorant adsorbées par site, le mode d'adsorption de ces molécules sur les grignons d'olive verticale ou perpendiculaire, le nombre de sites occupés par les molécules du colorant (la densité des sites récepteurs), la quantité adsorbée à saturation, la concentration à demi-saturation et l'énergie d'adsorption molaire. Par ailleurs, un modèle monocouche bimodal-Gauss hétérogène a été développé sur la base d'une approche de la physique statistique pour évaluer la distribution d'énergie d'adsorption (DEA) puis la chaleur isostérique d'adsorption (Q_{st}). Les évaluations d' DEA et Q_{st} ont montré que les interactions adsorbant-adsorbant, adsorbant-adsorbant et des agrégats de molécules AB80 ont été formés au cours du processus d'adsorption. En outre, l'hétérogénéité de l'adsorbant GO a été évaluée à partir de DEA et confirmée par Q_{st} montrant que la température catalyse l'hétérogénéité de la surface, puis différents types d'interaction ont eu lieu au cours de l'adsorption des trois colorants. Ces types d'interactions ont été identifiés par des simulations DM et COSMO-RS comme liaison hydrogène, Van der Waals et des liaisons électrostatiques etc.

Mots-clés: Colorants; Adsorption; Grignons d'olives; Physique statistique ; Dynamique moléculaire, COSMO-RS.

Abstract

Recently, many researchers have proved the capability of waste materials and by-products from the agriculture as adsorbents to remove many types of pollutants including dyes, due to their low cost and their abundance in nature. For this, the present study is focused on the adsorption of Methylene Blue (MB), Yellow Basic 28 (BY28) and Acid Blue 80 (AB80) on agricultural Algerian olive cake waste (AAOCW) as-it-is without any further chemical or physical pre-treatment. The effect of different operating parameters such as contact time, dye initial concentration, adsorbent amount and pH on the efficiency of the dye removal by AAOCW was studied. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were used to interpret the kinetic data. Batch isotherm studies were carried out under varying experimental conditions of temperature. Olive cake waste is characterized by several methods (SEM, XRD, FTIR) that show the heterogeneity of adsorbent by its composition in cellulose, hemicelluloses and lignin. The molecular modelling using statistical physics, COSMO-RS and molecular dynamics (DM) were used to understand the interactions between dyes and adsorbents and at the same time identify the different types of interactions involved during the adsorption process. The statistical physics model was used to quantify the number of adsorbed dye molecules per site, the anchorage number, the receptor sites density, the adsorbed quantity at saturation, the concentration at half saturation and the molar adsorption energy. Indeed, a heterogeneous Bimodal-Gauss monolayer model was developed based on statistical physics approach to evaluate the adsorption energy distribution (AED) and then the isosteric heat of adsorption (Q_{st}). The evaluations of AED and Q_{st} showed that the adsorbent-adsorbate interactions occurred before adsorbate-adsorbate ones and aggregates of AB80 molecules were formed during adsorption process. Furthermore, the heterogeneity of AAOCW adsorbent was evaluated from AED and confirmed with Q_{st} analysis showing that the temperature catalyzes the heterogeneity of surface and then different kinds of interaction were occurred during AB80 adsorption. These kinds of interactions were identified by MD and COSMO-RS simulations such as Hydrogen, Van der Waals and electrostatic bonds etc.

Keywords: Dyes; Low cost adsorbent; Olive cake waste; Statistical physics; Molecular dynamics; COSMO-RS.

المخلص

في الأونة الأخيرة، أثبت العديد من الباحثين قدرة النفايات الزراعية كمواد ماصة للقضاء على العديد من أنواع الملوثات، بما في ذلك الأصباغ، بسبب انخفاض كلفتها ووفرتها في الطبيعة. لهذا الغرض، تركزت الدراسة الحالية على ادمصاص ثلاثة أصباغ بما في ذلك الأزرق الميثيلين (BM)، الأصفر الأساسي 28 (BY 28) والحمض الأزرق 80 (AB80) على نفايات الزيتون في شكله الطبيعي دون أي علاج فيزيائي أو كيميائي (GO). كما تم إجراء دراسة كاملة لتأثير معالم التشغيل المختلفة (زمن ادمصاص، تركيز الصبغة الأولي، كمية الممتزات ودرجة الحموضة). تم استخدام نموذجين حركيين بما في ذلك النظام الأول والنظام الثاني لتحليل البيانات التجريبية لحركية ادمصاص.

تم إجراء توصيفات فيزيوكيميائية (SEM، DRX، FTIR...) لنفايات الزيتون تبين عدم تجانس الممتز بتركيبه من السليولوز، الهيميسليولوز واللجنين. تم استخدام ثلاث طرق على المستوى الجزيئي بما في ذلك الفيزياء الإحصائية، والديناميكيات الجزيئية لفهم تفاعلات الأصباغ مع نفايات الزيتون وفي نفس الوقت تحديد أنواعها تم استخدام نموذج أحادي الطبقة للفيزياء الإحصائية لتحديد عدد جزيئات الصبغ الممتصة في الموقع، وكيفية ادمصاص هذه الجزيئات على نفايات الزيتون، وعدد المواقع التي تشغلها جزيئات الصبغ (كثافة مواقع المستقبل)، والكمية الممتصة عند التشبع وتركيز نصف التشبع وطاقة ادمصاص المولي بالإضافة إلى ذلك، تم تطوير نموذج أحادي الطبقة غير متجانس- على أساس منهج الفيزياء الإحصائية لتقييم توزيع طاقة ادمصاص (AED) وحرارة ادمصاص (Q_s) تم تقييم عدم تجانس الممتز عن طريق DEA وأكد تحليل Q_{st} التي تبين أن درجة الحرارة تحفز عدم تجانس السطح، ثم حدوث أنواع مختلفة من التفاعلات بين الصبغ ونفايات الزيتون أثناء ادمصاص و التي تم التعرف عليها عن طريق الديناميكا الجزيئية و COSMO

الكلمات المفتاحية: الأصباغ، نفايات الزيتون، ادمصاص، التفاعلات، الفيزياء الإحصائية. الديناميكيات الجزيئية، COSMO-RS