

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



THÈSE DE DOCTORAT EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Présentée par :

Mme BOUHADJRA Kahina épouse FODHIL

Sujet :

Composition de substrats naturels et synthétiques, et interactions avec différents polluants résiduels organiques

Devant le jury d'examen composé de :

DERRIDJ Fazia	Professeure	UMMTO	Présidente
LEMLIKCHI Wahiba	Professeure	U. Alger 1	Rapportrice
BOUKHERROUB Rabah	Directeur de recherche	U. Lille (France)	Co Rapporteur
HACHEMI Messaoud	Professeur	U. Boumerdès	Examineur
ANNANE Kahina	MCA	UMMTO	Examinatrice
OUEKOU EK Abdelkader	MCA	U. El Oued	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de plusieurs années de doctorat qui se sont déroulées en alternance au laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et au laboratoire de nanobiotechnologie et interfaces, de l'université de Lille.

J'adresse tout d'abord mes plus respectueux remerciements à Monsieur MECHERRI Med Oimar qui a commencé la direction de mon travail, depuis mon entrée au laboratoire LCAGC, et qui a pris sa retraite après une année de travail.

Je tiens aussi à exprimer mes sentiments de reconnaissance et de satisfaction à mon encadreur LEMLIKCHI Wahiba professeur à l'université Alger 1. Sa gentillesse, ses encouragements, et son attention m'ont toujours été précieux.

Je voudrais tout particulièrement remercier sincèrement Rabah BOUKHERROUB, co-directeur de ce travail, directeur de recherches à l'institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie de l'université de Lille, pour son investissement de qualité dans le suivi scientifique des résultats.

Madame DERRIDJ Fazia, professeur à l'université de Tizi Ouzou, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail en étant présidente. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très honorée d'adresser mes salutations respectueuses à Monsieur HACHEMI Messaoud professeur à l'université de Boumerdès, à Madame ANNANE Kahina, maitres de conférences à l'université de Tizi Ouzou et à Monsieur OUAKEOUAK Abdelkader, maitre de conférences à l'université d'El Oued qui ont accepté d'évaluer ce travail en qualité d'examineurs.

PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ORALES ET AFFICHÉES

Ce travail de thèse a fait l'objet de plusieurs articles, communications (orales et affichées) dans des congrès nationaux (C.N) algériens et internationaux (C.I).

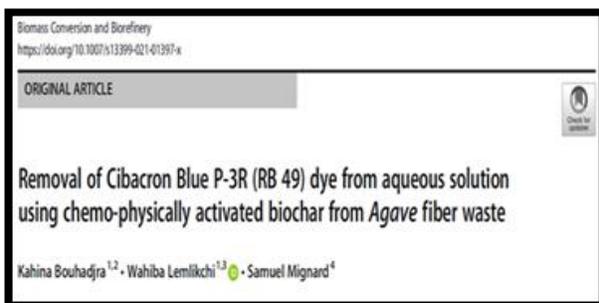
ARTICLES PUBLIÉS



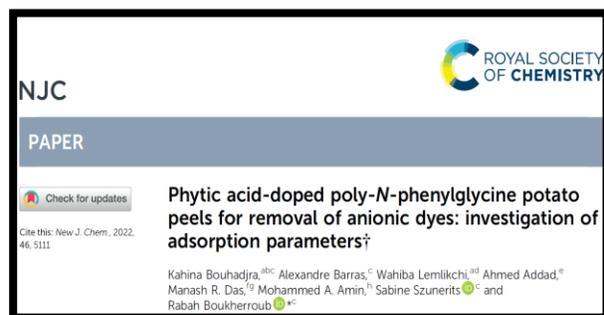
Valorisation des pelures de pommes de terre pour le traitement d'une solution aqueuse contenant un colorant textile (Reactive blue 72). In: Journal of water and environmental science. Vol. 1, (Numéro spécial ICWR 2) (2017), 219-229. **K. Bouhadjra**, W. Lemlikchi, N. Oubagha.



Enhancing removal efficiency of anionic dye (Cibacron blue) using waste potato peels powder. In Scientific reports. Vol 11, 1-10 (2021). **Kahina Bouhadjra**, Wahiba Lemlikchi, Azedine Ferhati & Samuel Mignard.



Removal of Cibacron Blue P-3R (RB 49) dye from aqueous solution using chemo-physically activated biochar from Agave fiber waste. In Journal of Biomass Conversion and Biorefinery. 1-11 (2021) **Kahina Bouhadjra**, Wahiba Lemlikchi & Samuel Mignard.



Phytic acid-doped poly-N-phenylglycine potato peels for removal of anionic dyes: Investigation of adsorption parameters. In New Journal of Chemistry. 46, 5111 (2022) **Kahina Bouhadjra**, Alexandre Barras, Wahiba Lemlikchi, Ahmed Addad, Manash R. Das, Mohammed A. Amin, Sabine Szunerits et Rabah Boukherroub.

COMMUNICATIONS ORALES



(CIEBDD'2016), Oran 16 et 17 Novembre 2016. Etude cinétique et équilibre thermodynamique de l'adsorption d'un colorant anionique sur un déchet agricole. **K. BOUHADJRA**, N. OUBAGHA, W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI. (C.I)



(ICWR-2), Ouargla 21 et 22 novembre 2016. Valorisation des pelures de pommes de terre pour le traitement des eaux des rejets textiles. **K. BOUHADJRA**, N. OUBAGHA, W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI. (C.I)



(EDE6), Maroc 12-14 décembre 2017. Etude de l'amélioration de la surface spécifique de deux adsorbants naturels, application dans le traitement des eaux colorées. **K. BOUHADJRA**, W. LEMLIKCHI, H. GRABI, S. MIGNARD (C.I).

COMMUNICATIONS AFFICHEES



(CI3E), Maroc 21 et 22 avril 2016. Etude de la cinétique et de l'isotherme de la fixation d'un colorant textile (Réactive bleu 72) sur un biomatériau. **K. BOUHADJRA**, N. OUBAGHA, W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI. (C.I).



Journée d'étude « Eco-développement des produits de terroir : potentialités et valorisation », Boumerdès 27 Avril 2016. Valorisation d'un déchet agricole en tant qu'un biosorbant d'un polluant résiduaire organique (Reactive blue 72) en solution aqueuse. **K. BOUHADJRA**, N. OUBAGHA, W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI. (C.N)



(SNMPE), Boumerdes 07 novembre 2016. Application du procédé d'adsorption sur un biomatériau pour la récupération des colorants textiles de Draa Ben Khedda. **K. BOUHADJRA**, N. OUBAGHA, W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI. (C.N)



(CIBSD 2017), Boumerdès 24 et 25 octobre 2017. Comparaison du pouvoir adsorbant d'un polluant organique sur une plante sauvage et sur un déchet agricole. **K. BOUHADJRA**, W. LEMLIKCHI, H. GRABI. (C.I)

Résumé

Le premier objectif des études présentées dans cette thèse est de caractériser deux sous-produits agricoles de la région du nord Algérien. Ensuite, nous nous sommes intéressés au procédé de biosorption des colorants textiles anioniques, le bleu turquoise (BT) et le bleu cibacron (BC) abondamment utilisés dans l'industrie textile algérienne, par des biomasses sèches : les pelures de pomme de terre (PP) et les feuilles d'agave (AL) employés à l'état brut. La première partie du travail expérimental consistait à déterminer quelques caractéristiques physicochimiques de ces biomasses végétales. Ensuite, nous avons procédé à l'étude paramétrique de l'adsorption des colorants sur PP et AL. L'influence de ces paramètres sur l'efficacité d'adsorption a été évaluée en utilisant une méthode conventionnelle en mode cuvée dite méthode en batch. La deuxième partie du travail expérimental portait sur l'amélioration des propriétés de surface de ces biomasses suite à des modifications physicochimiques réalisées par une activation chimique à l'aide de l'acide phosphorique (H_3PO_4 , 1M) et par une calcination à $800^\circ C$ sous flux d'eau. Le meilleur rendement d'adsorption du colorant BC, déterminé à pH 2,2, est observé pour les pelures de pomme de terre calinées (PPc) avec une quantité maximale adsorbée égale à 268,5 mg/g. La surface spécifique déterminée par méthode BET pour PPc est égale à 337,65 m^2/g . Dans la troisième partie du travail, nous avons opté pour un dopage de la poly-N-phénylglycine (PPG) par la poudre de pelures de pomme de terre (PP) en présence de l'acide phytique (PA), le composé ternaire PA-PPG@PP est obtenu par une polymérisation radicalaire en variant la quantité de PP employée, allant de 10 à 25 mg. La formation des groupements fonctionnels est détectée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par analyse par Raman. L'analyse par BET a révélé que l'incorporation de 15mg de PP dans PA-PPG@PP a réduit sa surface spécifique. Les capacités d'adsorption maximales, mesurées pour l'adsorption du BC et TS sur PA-PPG@PP à pH 6,5, sont égales à 215,97 et à 1147,85 mg/g, respectivement.

Mots clés : colorants anioniques, pelures de pomme de terre, feuilles d'agave, activation chimique, calcination, poly-N-phénylglycine, acide phytique, adsorption.

Abstract

The first objective of the studies presented in this thesis is to characterize two agricultural by-products of the North Algerian region. Then, we were interested in the biosorption process of anionic textile dyes, turquoise blue (TB) and cibacron blue (CB) abundantly used in the Algerian textile industry, by dry biomasses: potato peels (PP) and agave leaves (AL) used in their raw state. The first part of the experimental work consisted in determining some physico-chemical characteristics of these plant biomasses. Then, we proceeded to the parametric study of dye adsorption on PP and AL. The influence of these parameters on the adsorption efficiency was evaluated using a conventional batch method. The second part of the experimental work concerned the improvement of the surface properties of these biomasses following physicochemical modifications carried out by a chemical activation using phosphoric acid (H_3PO_4 , 1M) and by a calcination at $800^\circ C$ under water flow. The best adsorption efficiency of the BC dye, determined at pH 2.2, is observed for calcined potato peels (PPc) with a maximum adsorbed amount equal to 268.5 mg/g. The specific surface determined by BET method for PPc is equal to $337.65\text{ m}^2/\text{g}$. In the third part of the work, we opted for a doping of poly-N-phenylglycine (PPG) with potato peel powder (PP) in the presence of phytic acid (PA), the ternary compound PA-PPG@PP is obtained by a radical polymerization by varying the amount of PP employed, ranging from 10 to 25 mg. The formation of functional groups is detected by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman analysis. BET analysis revealed that the incorporation of 15mg of PP into PA-PPG@PP reduced its specific surface area. The maximum adsorption capacities, measured for the adsorption of CB and ST on PA-PPG@PP at pH 6.5, are equal to 215.97 and 1147.85 mg/g, respectively.

Keywords: anionic dyes, potato peels, agave leaves, chemical activation, calcination, poly-N-phenylglycine, phytic acid, adsorption.

INTRODUCTION GENERALE.....	14
PARTIE I: CONTEXTE DE L'ETUDE	
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES DE LA POLLUTION DE L'EAU.....	21
I.1. SOURCES DE LA POLLUTION DU MILIEU AQUATIQUE	21
I.2. TOXICITE DES SUBSTANCES POLLUANTES	22
I.2.1. Les matières organiques biodégradables.....	22
I.2.2. Les matières minérales (nitrates, phosphates).....	23
I.2.3. Les substances toxiques	23
CHAPITRE II : DECONTAMINATION DES EAUX INDUSTRIELLES PAR LE PROCEDE D'ADSORPTION.....	24
II.1. ADSORPTION.....	24
II.1.1. Définition de l'adsorption.....	24
II.1.2. Nature de l'adsorption.....	25
II.1.2.1. Adsorption physique ou physisorption.....	25
II.1.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	25
II.2. CINETIQUES D'ADSORPTION	26
II.2.1. Modèles théoriques et empiriques de la cinétique d'adsorption.....	27
II.2.1.1. Modèle pseudo-premier ordre (PFO).....	27
II.2.1.2. Modèle pseudo-second ordre (PSO)	29
II.2.1.3. Modèles de diffusion externe.....	30
II.2.1.4. Modèles de diffusion interne.....	31
II.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	32
II.3.1. Description et classification des isothermes d'adsorption	33
II.3.1.1. Description des isothermes.....	33
II.3.1.2. Classification des isothermes	34
II.3.2. Modèles d'isothermes utilisés.....	36
II.3.2.1. Modèle de Freundlich.....	36
II.3.2.2. Modèle de Langmuir	36
II.3.2.3. Isotherme de Temkin.....	37
II.4. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION	38
II.5. MECANISMES D'ADSORPTION DES POLLUANTS ORGANIQUES.....	39
II.5.1. Liaisons ioniques	39
II.5.2. Liaisons hydrogène.....	40

II.5.3. Interactions avec cations métalliques.....	40
II.5.4. Liaisons de London-Van der Waals.....	40
II.5.5. Interactions hydrophobes	40
II.5.6. Liaisons covalentes	41
II.6. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION	41
CHAPITRE III : LES COLORANTS TEXTILES	43
III.1 DEFINITION DES COLORANTS	44
III.2. UTILISATION DES COLORANTS	44
III.3. TYPES ET STRUCTURES DES COLORANTS	44
III.3.1. Les colorants naturels	44
III.3.1.1. Les colorants à mordant	45
III.3.1.2. Les colorants de cuve.....	45
III.3.2. Les colorants synthétiques.....	45
III.4. STRUCTURE DES COLORANTS	46
III.5. CLASSIFICATION DES COLORANTS	47
III.5.1. Classification chimique	48
III.5.1.1. Les colorants azoïques	48
III.5.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....	48
III.5.1.3. Les indigoïdes	48
III.5.1.4. Les phtalocyanines.....	49
III.5.2. Classification tinctoriale	49
III.5.2.1. Les colorants anioniques.....	50
III.5.2.2. Les colorants cationiques	51
III.6. POURQUOI LE TRAITEMENT DES COLORANTS ?.....	51
III.6.1. Les dangers évidents.....	51
III.6.2. Les dangers à long terme	52
III.6.3. Mutagénicité / Carcinogénicité.....	52
CHAPITRE IV : MATERIAUX ADSORBANTS	54
IV.1. ADSORBANTS CONVENTIONNELS ET NON CONVENTIONNELS	54
IV.1.1. Adsorbants conventionnels.....	54
IV.1.2. Adsorbants non conventionnels.....	55
IV.2. BIO-ADSORBANTS	56
IV.2.1. Structure des charbons non conventionnels	56
IV.2.1.1. Structure physique des charbons non conventionnels	57

IV.2.1.2. La structure chimique et les facteurs influençant l'adsorption	59
PARTIE II : MATERIEL ET METHODES	
CHAPITRE I : MATERIEL.....	69
I.1 ORIGINE DES ADSORBANTS NATURELS	69
I.2. PREPARATION DES ADSORBANTS NATURELS	72
I.2.1. Analyse de la taille des particules	72
I.2.2. Modification des adsorbants.....	74
I.2.2.1. Activation chimique	74
I.2.2.2. Activation physique.....	74
I.3. LES ADSORBANTS SYNTHETIQUES (LES POLYMERES)	75
I.3.1. Principe du dopage des polymères π -conjugués	75
I.3.1.1. Préparation de poly-N-phénylglycine (PPG).....	76
I.3.1.2. Préparation de poly-N-phénylglycine dopée par l'acide phytique (PA-PPG).....	77
I.3.1.3. Préparation de poly-N-phénylglycine/pelures de pomme de terre dopée par l'acide phytique (PA-PPG@ PP).....	78
I.4. LES ADSORBATS (COLORANTS TEXTILES)	78
I.4.1. Origines et caractéristiques des colorants	78
I.4.2. Longueurs d'ondes maximales et courbes d'étalonnage des colorants étudiés	81
CHAPITRE II : METHODES.....	82
II.1. DETERMINATION DES PARAMETRES DES ADSORBANTS	82
II.1.1. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	82
II.1.1.1. Gonflement.....	82
II.1.1.2. Capacité de rétention d'eau	82
II.1.2. Détermination des paramètres physiques.....	83
II.1.2.1. Taux d'humidité « H »	83
II.1.2.2. Taux des cendres et pourcentage de la matière volatile (MV).....	83
II.1.2.3. Mesure des masses volumiques apparente ρ (apparente), et réelle ρ (réelle) et l'indice de porosité I_p	83
II.1.2.4. Surface spécifique par méthode BET.....	84
II.1.2.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
II.1.2.6. Analyse thermogravimétrique (TG/DTG).....	85
II.1.3. Détermination des paramètres chimiques	85
II.1.3.1. Test de relargage	85

II.1.3.2. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC})	86
II.1.3.3. Mesure du potentiel zêta par zétamétrie.....	86
II.1.3.4. Composition élémentaire.....	86
II.1.3.5. Analyse des fonctions de surface et détermination de la distribution des pK_a	87
II.1.3.6. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	87
II.1.3.7. La spectroscopie Raman.....	88
II.1.3.8. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	89
II.2. ADSORPTION DES TROIS COLORANTS PAR LES MATERIAUX ETUDIES	89
II.2.1. Dispositif expérimental.....	89
II.2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	90
II.2.3. Etude paramétrique	91
PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSION	
CHAPITRE I : CARACTERISATION DES ADSORBANTS.....	95
I.1 ANALYSE PHYSIQUE DES DEUX ADSORBANTS	95
I.1.1 Surface spécifique par méthode BET.....	96
I.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	96
I.1.3 Analyse thermogravimétrique (TG)	98
I.2 ANALYSE CHIMIQUE DES DEUX ADSORBANTS.....	99
I.2.1 Test de relargage	99
I.2.2 Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC}).....	100
I.2.3 Composition élémentaire.....	100
I.2.4 Analyse des fonctions de surface et détermination de la distribution des pK_a	101
I.2.5 Analyse des fonctions de surface par IRTF	102
CHAPITRE II : EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'ADSORPTION DES COLORANTS	104
II.1 ETUDE PRELIMINAIRE : ADSORPTION DU COLORANT (BT) PAR L'ADSORBANT (PP).....	104
II.1.1 Effet du pH de la solution d'adsorbat et de la masse de l'adsorbant	104
II.1.2. Effet de la concentration initiale du colorant BT.....	106
II.1.3. Isothermes d'adsorption.....	107
II.1.4 Cinétique d'adsorption.....	108
II.1.5 Etude thermodynamique	110

II.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DU BLEU CIBACRON (BC) PAR LES ADSORBANTS BRUTS ET ACTIVES	111
II.2.1. Paramètres d'adsorption du BC par PP, PPa et PPc	111
II.2.1.1. Effet de la masse d'adsorbant (capacité d'adsorption).....	111
II.2.1.2. Effet de pH de la solution.....	112
II.2.1.3. Effet de l'agitation.....	113
II.2.1.4. Effet de la force ionique	113
II.2.1.5. Effet de la granulométrie.....	114
II.2.2. Cinétiques d'adsorption du BC par PP, PPa et PPc	115
II.2.3. Isothermes d'adsorption du BC par PP, PPa et PPc.....	117
II.2.4.1. Effet de la masse d'adsorbant.....	120
II.2.4.2. Effet du pH de la solution	121
II.2.5. Cinétiques d'adsorption du BC par AL, ALa et ALc	121
II.2.6. Isothermes d'adsorption du BC par AL, ALa et ALc.....	123
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES COMPOSITES PREPARES A BASE DE POLY-N-PHENYLGLYCINE / PELURES DE POMME DE TERRE	125
III.1 DETERMINATION DE LA QUANTITE DE LA POUDRE (PP) NECESSAIRE POUR PREPARER LE COMPOSITE TERNAIRE (PA-PPG@PP).....	125
III.2. CARACTERISATION DES COMPOSITES PREPARES	126
III.2.1. Mesure du potentiel zêta par zétamétrie	126
III.2.2. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD).....	127
III.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	130
III.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)	131
III.2.5. La spectroscopie Raman.....	132
III.2.6. Détermination de la surface BET	133
III.2.7. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	134
CHAPITRE IV : ADSORPTION DES COLORANTS (BC) ET (TS) SUR LES COMPOSITES PREPARES.....	137
IV.1. ADSORPTION DU COLORANT BLEU CIBACRON (BC).....	137
IV.1.1. Effet du pH de la solution colorée.....	137
IV.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	137
IV.1.3. Cinétique d'adsorption de BC à différentes températures.....	138
IV.1.4. Isotherme d'adsorption de BC par les matériaux bruts et activés	143
IV.2. ADSORPTION DU COLORANT TURQUOISE SOLOPHENYLE (TS)	145
IV.2.1. Cinétique d'adsorption de TS à différentes températures	145

TABLE DES MATIERES

IV.2.2. Isotherme d'adsorption de TS par PA-PPG@PP2	148
IV.3. DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DES DEUX SYSTEMES.....	150
IV.4. EFFET DE LA FORCE IONIQUE SUR L'ADSORPTION DU (BC) ET (TS) SUR PA-PPG@PP2.....	152
IV.5. ÉLIMINATION DU COLORANT TS DE L'EAU REELLE	154
IV.6. EXPERIENCES DE RECYCLAGE PAR ADSORPTION-DESORPTION.	154
CONCLUSION GENERALE	164

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I. 1: Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique (source : les Dossiers scientifiques du CNRS : l'eau, Chouteau, 2004).....</i>	22
<i>Tableau II. 2: Différences entre la physisorption et la chimisorption.....</i>	26
<i>Tableau II. 3: Représentations graphiques des cinétiques des différents modèles.....</i>	32
<i>Tableau II. 4: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles</i>	38
<i>Tableau III. 5: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.</i>	47
<i>Tableau III. 6: Structures chimiques des groupes chromophore.....</i>	49
<i>Tableau III. 7: Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques (O'Neill et al., 1999 ; Azbar et al., 2004).</i>	53
<i>Tableau IV. 8: Quelques revues sur les matériaux précurseurs pour préparer des charbons non conventionnels.....</i>	57
<i>Tableau I.9: Caractéristiques physicochimiques des trois colorants étudiés.....</i>	79
<i>Tableau I.10: Quelques caractéristiques des adsorbants bruts.....</i>	95
<i>Tableau I. 11: Composition élémentaire (en mg/g) des adsorbants PP et AL</i>	101
<i>Tableau I. 12: Analyse FTIR des poudres des deux adsorbants avant et après activation</i>	103
<i>Tableau II. 13: Paramètres des différentes isothermes étudiées</i>	107
<i>Tableau II. 14: Paramètres des isothermes d'adsorption du BT sur PP pour les deux modèles étudiés</i>	109
<i>Tableau II. 15: Paramètres thermodynamiques</i>	110
<i>Tableau II. 16: Paramètres cinétiques d'adsorption du BC sur les poudres PP, PP_a et PP_c....</i>	117
<i>Tableau II. 17: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BC sur les trois adsorbants PP, PP_a et PP_c, aux conditions optimales</i>	118
<i>Tableau II. 18: Paramètres cinétiques d'adsorption du BC sur les poudres AL, AL_a et AL_c.....</i>	122
<i>Tableau II. 19: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BC sur les trois adsorbants AL, AL_a et AL_c, aux conditions optimales.</i>	124
<i>Tableau III. 20: Analyse FTIR des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.....</i>	132
<i>Tableau III. 21: Caractéristiques de la texture des adsorbants PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2</i>	134
<i>Tableau III. 22: Concentrations relatives apparentes en pourcentage atomique des spectres XPS des adsorbants PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2</i>	135
<i>Tableau IV. 23: Paramètres cinétiques de l'adsorption du BC sur PA-PPG et PA-PPG@PP2</i>	142
<i>Tableau IV. 24: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BC sur PA-PPG et PA-PPG@PP2</i>	144
<i>Tableau IV. 25: Paramètres cinétiques de l'adsorption du TS sur PA-PPG@PP2.....</i>	147
<i>Tableau IV. 26: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant TS sur PA-PPG@PP2 à 25°C</i>	149
<i>Tableau IV. 27: Comparaison des capacités d'adsorption des colorants BC (RB 49) et TS (DB199) par des composés utilisés dans cette étude avec celles de la littérature.</i>	150
<i>Tableau IV. 28: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants BC et TS sur PA-PPG@PP2</i>	152

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	27
Figure II. 2: Signification physique des modèles PFO et PSO.....	30
Figure II.3: Isothermes d'adsorption selon IUPAC (S. Brunauer et al., 1940).	34
Figure II.4: Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al., 1960).	35
Figure II. 5: Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant, d'après Crini (2010).	42
Figure III. 6: Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile (Hao et al., 2000).	43
Figure III. 7: Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.....	46
Figure IV.8: Les sept principales familles d'adsorbants non-conventionnels, Crini (2006)	55
Figure IV.9: Classification des pores (IUPAC).....	58
Figure IV.10: La surface active d'un charbon.	58
Figure I.11 : Pomme de terre : (à gauche) la plante ; (à droite) le tubercule	71
Figure I.12 : L'agave : (à gauche) la plante ; (à droite) les feuilles.....	71
Figure I.13: principales étapes suivies pour la préparation des adsorbants.	73
Figure I.14: Schéma du four à calcination.....	75
Figure I.15: Dopage du trans-polyacétylène : création de solitons.....	76
Figure I.16: (a) Formules chimiques du monomère N- phénylglycine et du dimère N-phényl-p-phénylènediamine (en haut) et les trois structures possibles de la N- phénylglycine pour la synthèse du monomère (en bas). (b) Réaction de polymérisation.	77
Figure I.17: Structure chimique des colorants : (a) Bleu Turquoise, (b) Bleu cibacron et (c) Turquoise Solophényle.....	80
Figure I.18: Absorbance des colorants BT, BC et TS en fonction de la longueur d'onde λ , (respectivement de gauche à droite).....	81
Figure I.19: Courbes d'étalonnage des trois colorants testés.....	81
Figure II.20: Dispositif des expériences d'adsorption	90
Figure I. 21 : Droite obtenue à partir des transformées de l'équation de BET de l'échantillon PPc	96
Figure I. 22: Images MEB des poudres PP, PPa et PPc.....	97
Figure I. 23: Images MEB des poudres AL, ALa et ALc	98
Figure I. 24: Analyse thermogravimétrique (TG) des poudres PP, PPa et PPc à droite et des poudres AL, ALa et ALc à gauche.....	99
Figure I. 25: Test de relargage de l'adsorbant PP dans l'eau distillée.....	99
Figure I. 26: (a) Détermination du pH _{pzc} , (b) mesure de la charge de surface pour les deux matériaux bruts PP et AL.....	100
Figure I. 27: Courbes d'affinité protonique en fonction du pH (à droite), courbes de fonction de distribution de pK _a des fonctions de surface (à gauche), pour les deux matériaux bruts.....	101
Figure I. 28: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des adsorbants (a) : PP, PPa et PPc et (b) : AL, ALa et ALc.....	103
Figure II. 29: Capacité d'adsorption du BT sur PP à pH de la solution (pH = 5,6, V=50 mL, T = 25 °C, C = 50 mg. L ⁻¹ et t = 2h).....	105
Figure II. 30: (à gauche) Effet de pH de la solution colorée (m=0,3g, V=50mL, T=25°C, C=50mg.g ⁻¹ et t=2h) ; (à droite) Capacité d'adsorption du BT sur PP (pH=2, V=50mL, T=25°C, C=50mg.g ⁻¹ et t=2h).....	106

Figure II. 31: Effet de la concentration initiale du colorant BT ($V = 50\text{mL}$, $m = 0,15\text{g}$, $\text{pH} = 2,1$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 2\text{h}$).....	107
Figure II. 32: (à gauche) Isotherme d'adsorption du colorant BT sur PP ; (à droite) Cinétique d'adsorption du colorant BT sur PP.....	109
Figure II.33: Equation de Van't Hoff.....	110
Figure II.34: Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du BC par PP, PPa et PPc ($\text{pH} = 2$, $C_0 = 30\text{ mg. L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).....	111
Figure II. 35: Effet de pH de la solution sur le rendement d'élimination du BC par PP, PPa et PPc ($m_{\text{PP}} = m_{\text{PPa}} = 2\text{ g.L}^{-1}$, $m_{\text{PPc}} = 0,6\text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 30\text{ mg. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	113
Figure II. 36: Effet d'agitation sur l'adsorption du BC sur PP (à gauche) ; Effet de la force ionique sur l'adsorption du BC sur PP (à droite) : ($m = 2\text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 30\text{ mg. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$, $\text{pH} = 2,2$ et $T = 25^\circ\text{C}$).	114
Figure II.37: Effet de la granulométrie sur l'adsorption du BC : à gauche $C_0 = 30\text{ mg. L}^{-1}$, à droite $C_0 = 100\text{ mg. L}^{-1}$ ($m = 2\text{ g.L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$, $\text{pH} = 2,2$ et $T = 25^\circ\text{C}$).	115
Figure II. 38: Cinétiques d'adsorption du BC sur PP, PPa et PPc	116
Figure II. 39: Isothermes d'adsorption du BC sur PP, PPa et PPc à $\text{pH} = 2,2$ (à gauche) et à pH neutre (à droite) : ($m_{\text{PP}} = m_{\text{PPa}} = 2\text{ g.L}^{-1}$, $m_{\text{PPc}} = 0,6\text{ g.L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).....	118
Figure II.40: Facteur de séparation R_L en fonction de la concentration C_0 en colorant BC, déterminé pour PP, PPa et PPc.....	119
Figure II. 41: Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du BC par AL, ALa et ALc ($\text{pH} = 2$, $C_0 = 20\text{ mg. L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	120
Figure II. 42: Effet de pH de la solution sur le rendement d'élimination du BC par AL, ALa et ALc ($m_{\text{PP}} = m_{\text{PPa}} = 3\text{ g.L}^{-1}$, $m_{\text{PPc}} = 0,6\text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 20\text{ mg. L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$ et $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	121
Figure II. 43: Cinétiques d'adsorption du colorant BC par AL, ALa et ALc ($m_{\text{PP}} = m_{\text{PPa}} = 3\text{ g.L}^{-1}$, $m_{\text{PPc}} = 0,6\text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,2$, $C_0 = 20\text{ mg. L}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).	122
Figure II.44: Isothermes d'adsorption du BC sur AL, ALa et ALc ($m_{\text{AL}} = m_{\text{ALa}} = 3\text{ g.L}^{-1}$, $m_{\text{PPc}} = 0,6\text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,2$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).	123
Figure II.45: Facteur de séparation R_L en fonction de la concentration C_0 en colorant BC, déterminé pour AL, ALa et ALc.	124
Figure III.46: (a) Rendement d'élimination de BC par PP, PPG et PA-PPG, (b) Rendement d'élimination de BC par les composites ternaires préparés à différentes quantités de PP ($\text{pH} = 6,5$, $C = 100\text{ mg L}^{-1}$, $m = 0,5\text{ g. L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).....	126
Figure III. 47: Effet de pH de la solution sur le potentiel Zéta des adsorbants PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.....	127
Figure III. 48: Analyses Thermogravimétriques (ATG) des trois composites PPG, PA-PPG et PA-PPH@PP2	128
Figure III.49: Analyse Thermique Différentielle (ATD) des trois composites PPG, PA-PPG et PA-PPH@PP2	129
Figure III. 50: Images MEB des composites (a) : PPG, (b) : PA-PPG et (c) : PA-PPG@PP2	130
Figure III. 51: Spectres IR des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.....	131
Figure III. 52: Spectres Raman des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.....	133
Figure III. 53: Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C de : (a) PPG, (b) PA-PPG et (c) PA-PPG@PP2	134
Figure III. 54: Spectre de la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.	135

Figure III.55: Spectres XPS à haute résolution du Cls pour (a) PPG, (b) PA-PPG, et (c) PAPPG@PP2.	136
Figure IV. 56: (à gauche) Effet de pH sur l'adsorption de BC par les deux composites ($C=100 \text{ mg. L}^{-1}$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$); (à droite) Effet de la masse du composite sur l'adsorption de BC ($C = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,5$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	138
Figure IV. 57: Effet du temps de contact en fonction de la température sur l'adsorption du colorant BC par PA-PPG à gauche et par PA-PPG@PP2 à droite ($\text{pH} = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C = 100 \text{ mg. L}^{-1}$).	139
Figure IV. 58: Effet du temps de contact en fonction de la température sur la vitesse d'adsorption du colorant BC par PA-PPG à gauche et par PA-PPG@PP2 à droite ($\text{pH} = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C = 100 \text{ mg. L}^{-1}$).	140
Figure IV.59: (a) : Isothermes d'adsorption du colorant BC par PA-PPG et PA-PPG@PP2 à 25°C et (b) : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant BC par PA-PPG@PP2 ($\text{pH} = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$)	143
Figure IV. 60: Courbes d'isothermes enregistrées pour l'adsorption de BC sur PA-PPG@PP2 à différentes températures, ajustées aux modèles de : (a) Freundlich, (b) Langmuir et (c) Temkin.	145
Figure IV. 61: Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant TS par PA-PPG@PP2 : (a) à 25°C et (b) à différentes températures ($\text{pH} = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C = 400 \text{ mg. L}^{-1}$).	146
Figure IV. 62: Effet du temps de contact, en fonction de la température, sur la vitesse d'adsorption du colorant TS par PA-PPG@PP2 ($\text{pH} = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C = 400 \text{ mg. L}^{-1}$).	146
Figure IV. 63: Isothermes d'adsorption du colorant TS sur PA-PPG@PP2 à 25°C ($\text{pH} = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$)	148
Figure IV. 64: Courbes d'isothermes enregistrées pour l'adsorption de TS sur PA-PPG@PP2 à 25°C , ajustées aux modèles de : (a) Freundlich, (b) Langmuir et (c) Temkin.	149
Figure IV.65: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de : (a) le colorant BC et (b) le colorant TS par PA-PPG@PP2	151
Figure IV. 66: Adsorption de BC et TS sur PA-PPG@PP2 en présence d'espèces anioniques, ($\text{pH} = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g/L}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{BC}] = 200 \text{ mg/L}$, $[\text{TS}] = 400\text{mg/L}$, $[\text{espèces anioniques}] = 0,05\text{M}$).	153
Figure IV.67: Efficacité d'élimination du PA-PPG@PP2 après six cycles successifs d'adsorption-désorption de TS.	155
Figure IV. 68: Spectres FTIR du colorant TS et du PA-PPG@PP2 après adsorption/désorption du colorant TS ($\text{pH}=6,5$, $m=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C= 200 \text{ mg. L}^{-1}$, $T=55 \text{ }^\circ\text{C}$, $t= 60 \text{ min}$).	155

Abréviations

1- Symboles

- A : constante de Boyd
 A_T : constante d'équilibre de Temkin ($L \cdot mg^{-1}$)
 b : constante de Langmuir (L/mg)
 bT : chaleur d'adsorption donnée par l'équation de Temkin (kJ/mol)
 B_t : constante du temps de l'équation de Boyd (mn)
 C : constante de l'équation de Weber et Morris (mg/g)
 C_0 : concentration initiale en colorant (mg/L)
 C_e : concentration à l'équilibre du colorant (mg/L)
 d_m : diamètre moyen des particules (mm)
 H (%) : Taux d'humidité
 I_p : Indice de porosité
 k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (mn^{-1})
 k_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($g/mg \cdot mn$)
 K_e : constante d'équilibre thermodynamique
 K_F : capacité d'adsorption de l'équation de Freundlich (L/mg)
 k_{id} : constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($mg/g \cdot mn^{1/2}$)
 K_T : constante d'équilibre de l'équation de Temkin (L/mg)
 m : masse de l'adsorbant introduite en solution (g/L)
 M.O (%) : Pourcentage de la matière organique
 m_i : masse de produit recueilli après tamisage (g)
 N ($6,023 \cdot 10^{23}$ molécules.mol⁻¹) : Nombre d'Avogadro
 n_F : constante de Freundlich
 P_1 (g) : Masse de la capsule contenant la masse initiale m_o (avant séchage)
 P_2 (g) : Masse de la capsule contenant la masse sèche m_s (après séchage)
 P_o (g) : Masse de la capsule vide
 q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté /g d'adsorbant)
 q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)
 q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
 R : coefficient de Boyd (h^{-1})
 r : distance entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant (cm)
 R : rendement d'adsorption (%)
 r_0 : rayon des particules adsorbantes (cm)
 R^2 : coefficient de corrélation
 R_g : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
 R_L : facteur de séparation (sans dimensions)
 T (%) : Teneur en eau
 T : température absolue (K)
 t : temps de contact (mn)
 V : volume de la solution (mL)
 ΔG° : variation d'enthalpie libre standard (kJ/mol)

ΔH° : variation d'enthalpie standard (kJ/mol)
 ΔS° : variation d'entropie standard (J/mol. K)
 θ : fraction occupée par les sites actifs ($0 \leq \theta \leq 1$)
 λ : longueur d'onde (nm)
 $\rho(\text{ap})$ (g.cm^{-3}) : Masse volumique apparente
 $\rho(\text{réelle})$ (g.cm^{-3}) : Masse volumique réelle
 Φ_i : diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm)

2- Abréviations

A : absorbance
 Ads : adsorption
 AL : Poudre des feuilles d'agave
 ALa : Poudre de feuilles d'agave activée par H_3PO_4
 ALc : Poudre de feuilles d'agave calcinée à 800°C
 ATD : analyse différentielle
 ATG : analyse thermogravimétrique
 Dés : désorption
 FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
 MEB : microscopie électronique à balayage
 PA : Acide phytique
 PA-PPG : Poly-N-phénylglycine dopée par l'acide phytique
 PA-PPG@PP1 : Poly-N-phénylglycine dopée par l'acide phytique en présence de 10 mg de la poudre des pelures de pomme de terre
 PA-PPG@PP2 : Poly-N-phénylglycine dopée par l'acide phytique en présence de 15 mg de la poudre des pelures de pomme de terre
 PA-PPG@PP3 : Poly-N-phénylglycine dopée par l'acide phytique en présence de 25 mg de la poudre des pelures de pomme de terre
 pH_{pzc} : pH de point de charge nulle
 PP : Poudre de pelures de pomme de terre
 PPa : Poudre de pelures de pomme de terre activée par H_3PO_4
 PPc : Poudre de pelures de pomme de terre calcinée à 800°C
 PPG : Poly-N-phénylglycine
 S_{BET} : Surface spécifique (Brunauer Emmett Teller)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'un des principaux problèmes que nous rencontrons aujourd'hui est la pollution de l'eau. Qu'il s'agisse d'océans, de mers, de rivières, de lacs ou de réservoirs, la pollution de l'eau se produit lorsque sa composition est modifiée de telle manière qu'elle ne remplit plus les conditions de consommation comme elle le ferait dans son état naturel. Il est très important de prendre soin de cette précieuse ressource, car elle est la plus importante pour la vie humaine et animale, ainsi que pour les plantes. L'une des principales causes de la pollution de l'eau est la présence de substances chimiques (ou autres) en quantité supérieure à la normale.

L'industrie textile reste l'une des plus polluantes industries dans le monde, son impact sur l'environnement est responsable de 17 à 20% de la pollution de l'eau. De plus, une énorme quantité d'eau est consommée lors de la production du textile en commençant par la culture du coton. Ainsi, un tee-shirt peut nécessiter, pour sa production, jusqu'à 25 000 litres d'eau. D'autre part, les teintures textiles consomment 10 950 000 000 litres d'eau chaque jour.

L'industrie textile utilise des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer les textiles, ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux (Rana et al., 2004 ; Ali et Sreekrishnan, 2001). Les étapes de teinture et de confection des processus de fabrication de textile sont reconnues pour générer beaucoup de déchets organiques. D'après Bangash et Manaf (2011), ces effluents sont saturés en colorants (10-15 %) et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux alors que cette couleur n'est généralement pas toxique si les teneurs en molécules organiques restent dans la limite de la norme autorisée. Or, les effluents traités efficacement pourraient constituer une ressource en eau et être réutilisés dans l'irrigation ou dans l'industrie.

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter et décolorer les effluents des industries textiles (Pokhrel et Viraraghavan, 2004 ; Henze, 2001 ; Thompson et al., 2001). La première méthode consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un pré-traitement primaire spécifique (procédé physico-chimique), et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique (lagunage ou la biofiltration) qui va assurer la dépollution chimique. La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par

une étape complémentaire (traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées telles que : l'ozonation et le procédé d'oxydation avancée (H.T. Gomes et al., 2008), les procédés membranaires (A. Daas et O.Hamdaoui, 2010), la coagulation chimique (F. El-Gohary ; A. Tawfik., 2009), l'électrolyse (L. Wang., 2009), le traitement biologique (M.H. El-Naas et al., 2009) ainsi que d'autres processus (T. Wu et al., 2011). Certaines de ces méthodes sont très efficaces mais elles ne sont pas utilisées à l'échelle industrielle pour des raisons à la fois technologiques et économiques. Ceci oblige donc les industriels à s'intéresser à d'autres méthodes d'épuration qui doivent être plus efficaces sans être trop onéreuses.

La technique d'adsorption semble être bien adaptée à l'industrie textile à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques (Robinson et al., 2001 ; Garg et al., 2003). L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparations des mélanges.

L'utilisation de matériaux d'origine biologique dans les procédés d'adsorption donne naissance à deux mécanismes différents. Le premier mécanisme dit « actif » fait intervenir des processus métaboliques et l'interaction entre le polluant et le microorganisme vivant est appelée bioaccumulation. En revanche, la biosorption décrite par le second mécanisme dit « passif » (ou physico-chimique) est basée sur l'interaction des groupements fonctionnels de la biomasse avec le polluant. Depuis plusieurs années, beaucoup d'études ont été faites sur le développement d'adsorbants efficaces et très peu onéreux, ces derniers contiennent des biopolymères naturels. Ces biopolymères sont très intéressants par rapport à leur structure particulière, leurs caractérisations physicochimiques, leur stabilité chimique, leur grande réactivité et excellente sélectivité vis-à-vis des cycles aromatiques et des métaux grâce à la présence de groupements chimiques réactionnels (hydroxyl, acétamino ou fonctions amines) sur leurs chaînes polymères. Les sous-produits agricoles sont souvent composés de lignine et de cellulose comme composés majoritaires, en plus de quelques groupements fonctionnels polaires de lignine tels que les alcools, aldéhydes, cétones et des groupements carboxyliques et phénoliques. Ces fonctions rentrent en interaction avec des polluants organiques à travers différents mécanismes d'adsorption (Anastopoulos et al., 2014).

Depuis quelques années, notre laboratoire développe de nouvelles méthodes de bio-adsorption visant à abattre la charge polluante des industries textiles. Les bio-adsorbants utilisés dans ce bioprocédé de décontamination proviennent de substances naturelles. L'objectif principal de cette recherche consiste en la valorisation de produits d'origine végétale à savoir les pelures de

pomme de terre (**PP**) et les feuilles d'agave (**AL**), pour piéger et transporter des molécules organiques tels que le bleu turquoise (**BT**), le bleu cibacron (**BC**) et le turquoise solophényle (**TS**), colorants anioniques récupérés de l'industrie textile de Draa Ben Khedda située dans la wilaya de Tizi-Ouzou.

Cette thèse s'articule en trois grandes parties : le contexte de l'étude, la présentation des matériels et méthodes utilisés, les résultats obtenus et leurs interprétations :

PARTIE I : Contexte de l'étude

Cette première partie en quatre chapitres comprend :

- une synthèse bibliographique sur les pollutions aqueuses (en particulier leurs origines et toxicités)
- une synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption, les cinétiques et isothermes d'adsorption, la description du mécanisme d'adsorption, et les facteurs influençant l'adsorption.
- une présentation des colorants, leurs structures et leurs classifications et enfin leurs dangers évidents.
- une présentation des adsorbants non conventionnels et de leurs propriétés physico-chimiques les plus significatives.

PARTIE II : Matériel et Méthodes

Cette partie comporte deux chapitres :

- Dans le premier chapitre sont détaillées les caractéristiques et les origines des matrices solides (adsorbants et adsorbats) utilisés lors de la réalisation de cette étude, ainsi que les protocoles expérimentaux employés pour la préparation et l'activation des adsorbants naturels et synthétiques.
- dans le deuxième chapitre, nous avons détaillé les méthodes de caractérisation des différents adsorbants employés. Suit, une description de la méthode expérimentale mise en œuvre pour le traitement des eaux colorées et l'influence de quelques paramètres qui contrôlent le processus d'adsorption.

PARTIE III : Résultats et interprétations

Cette partie comporte trois chapitres :

- Discussion des résultats de la caractérisation des adsorbants naturels (pelures de pomme de terre et feuilles d'agave)
- Etude préliminaire de l'adsorption du colorant bleu turquoise (BT) sur les pelures de pomme de terre (PP). Suivie de l'étude paramétrique de l'adsorption du colorant Bleu cibacron (BC) sur les adsorbants naturels à leur état brut (PP et AL) puis sur les deux matériaux activés chimiquement

par l'acide phosphorique (PPa et ALa) et enfin les deux matériaux activés physiquement (PPc et ALc).

- Le troisième chapitre présente la méthode de synthèse de la poly-N-phénylglycine (PPG) en utilisant le persulfate d'ammonium (APS) comme oxydant, puis la synthèse de la PA-PPG, oxydation chimique de la poly-N-phénylglycine en présence d'acide phytique employé comme dopant et enfin la synthèse de PA-PPG@PP par oxydation en présence d'APS en ajoutant un stabilisateur macromoléculaire qui est la poudre des pelures de pomme de terre (PP), apte le plus souvent à établir des liaisons hydrogène. Suit, une caractérisation des trois polymères synthétisés et de leur application dans le traitement des colorants BC et TS par la méthode d'adsorption. Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats de l'étude.

- A. Daas, O. Hamdaoui, Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 973–981.
- Ali M., Sreekrishnan T.R., (2001)-Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Advances in Environmental Research*, 5 (2), 175-196.
- Bhatnagar, Amit, Mika Sillanpää, and Anna Witek-Krowiak. "Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification–A review." *Chemical Engineering Journal* 270 (2015): 244-271.
- F. Bangash, A. Manaf, Thermodynamics of basic dyes methylene blue and basic blue adsorption on active charcoal prepared from the wood of *Ailanthus altissima*, *J. Chem. Soc. Pak.* 28 (2011) 20–26.
- F. El-Gohary, A. Tawfik, Decolorization, COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process, *Desalination* 249 (2009) 1159–1164.
- Garg V. K., Gupta R., Yadav A. B., Kumar R., (2003) - Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Treated Sawdust, *Bioresource Technology* 89, 121-124.
- H.T. Gomes, B.F. Machado, A. Ribeiro, I. Moreira, M. Rosário, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline, *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 420–426.
- Henze M., (2001) - *Wastewater Treatment-Biological and chemical processes*, ed, Springer.
- L. Wang, Aqueous organic dye discoloration induced by contact glow discharge electrolysis, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 577–581.
- M.H. El-Naas, S.A. Al-Muhtaseb, S. Makhlof, Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 720–725.
- Pokhrel D., Viraraghavan T., (2004) - Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Sci, Total, Environ*, 333 (1-3), 37-58.
- Rana T., Gupta S., Kumar D., Sharma S., RanaM., Rathore V.S., Pereira Ben M.J.,(2004)- Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R. , Nigam P., (2001)-Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative," *Bioresour. Technol.* 77, 247-255.

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

T. Wu, X. Cai, S. Tan, H. Li, J. Liu, W.D. Yang, Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 144–149.

Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C. F., (2001) - The treatment of pulp and paper mill effluent, *Bioresour, Technol* 77 (3), 275-286.

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2014). Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 200, 381-389.

PARTIE I :
CONTEXTE DE
L'ETUDE

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES DE LA POLLUTION DE L'EAU

L'eau est considérée comme un patrimoine commun à toute l'humanité. A l'état naturel, l'eau n'est pas toujours potable, mais elle n'est pas pour autant polluée. L'eau est polluée lorsque la vie aquatique est perturbée. On distingue la pollution accidentelle et la pollution chronique. Une pollution accidentelle est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire. Une pollution chronique correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels).

I.1. SOURCES DE LA POLLUTION DU MILIEU AQUATIQUE

Une agglomération urbaine ou rurale est parcourue par un flux d'eau qui conditionne son activité et son développement. Cette eau est prélevée dans le milieu naturel ; rivière ou nappe, et y retourne après avoir été utilisée pour divers usages avec des déchets provenant des utilisateurs domestiques, industriels ou agricoles. Les eaux, qu'il est nécessaire d'évacuer du milieu urbain, sont constituées par les eaux usées domestiques (lessive, cuisine, douche, WC...), les eaux pluviales (précipitations atmosphériques, eaux d'arrosage, de lavage...) et les eaux industrielles (eaux de procédé, eau de refroidissement, de lavage dans les activités de fabrication, de production, de transformation ou de service). Tous les acteurs impliqués dans la gestion de cette ressource sont unanimement convaincus qu'il faut la protéger.

Le terme « pollution », dans son sens actuel, est récent. En effet, le Petit Larousse de 1958 le définit comme une profanation, une souillure ; ce n'est qu'avec le Robert de 1970 que le terme « pollution » est associé à la notion de rendre malsain et dangereux. De ce fait, lorsqu'il se produit des dommages pour la nature par l'introduction de substances xénobiotiques, on parle de pollution de l'environnement. Pour étudier la pollution de l'environnement, il faut tenir compte de trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau. La nature de cette pollution peut être chimique ou biologique. Nous nous focaliserons, dans ce travail, sur la pollution chimique de l'eau.

Le milieu aquatique est la cible de contamination par le rejet des effluents pollués (activités humaines, industrielles, urbaines ou agricoles), induisant différentes formes de pollution ; physique, chimique et biologique (Tableau I.1).

Tableau I. 1: Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique (source : les Dossiers scientifiques du CNRS : l'eau, Chouteau, 2004).

Types de pollution	Nature	Origines
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléaires
	M.E.S. (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des sols
Chimique	Matières organiques	Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agricultures, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industries, agricultures, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicides, Fongicides)	Industries, agricultures
	Organochlorés (PCB, solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	Industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière, transports
Biologique	Bactérie, virus, champignons...	Effluents urbains, agricoles

I.2. TOXICITE DES SUBSTANCES POLLUANTES

Il existe différents types de pollutions d'origine humaine et leur toxicité varie d'une substance à une autre.

I.2.1. Les matières organiques biodégradables

Celles-ci sont issues des rejets des eaux usées domestiques ou industrielles et des rejets de sites d'élevages. Cette pollution perturbe l'équilibre biologique des rivières et les cours d'eau en faisant augmenter l'activité des bactéries. Elles consomment de l'oxygène, entraînant, par conséquent, une diminution de la disponibilité de cet oxygène pour les espèces vivantes. Lorsque la pollution est ponctuelle, la rivière peut restaurer progressivement son équilibre.

I.2.2. Les matières minérales (nitrates, phosphates)

Ces dernières proviennent des eaux usées domestiques, des industries et de l'agriculture. Il s'agit souvent de pollution chronique. L'agriculture joue un rôle important dans la pollution diffuse par les nitrates. L'excès de ces matières entraîne des déséquilibres tels que la prolifération de la végétation aquatique, l'appauvrissement de la teneur en oxygène de l'eau et la diminution des variétés d'espèces animales et végétales. C'est un phénomène que l'on appelle l'eutrophisation des cours d'eau.

I.2.3. Les substances toxiques

Elles sont nombreuses et variées : pesticides, métaux lourds, solvants chlorés... Elles proviennent de nos eaux usées domestiques (lorsqu'on jette un produit dans nos WC), industrielles, ou agricoles (utilisation des engrais et des phytosanitaires : pesticides). Ces substances peuvent être toxiques immédiatement ou à terme, par bioaccumulation (accumulation dans les organismes tout au long de la chaîne alimentaire). Elles sont susceptibles d'avoir un effet sur la faune et la flore, alors même que leur concentration dans l'eau est infime ou non mesurable...

Utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer (Crini et Badot, 2007). Toute activité, qu'elle soit domestique, agricole ou encore industrielle engendre des rejets polluants indésirables. Il faut donc continuellement chercher à protéger cette ressource. Après prélèvement dans le milieu et suite à son utilisation dans une activité humaine, toute eau devenue usée doit être ainsi retraitée. Afin de remédier à ces pollutions, qui représentent un risque pour l'homme et son environnement, un certain nombre de stratégies ont été mises au point pour le traitement des sites pollués. Les grandes familles de traitements sont : le confinement, les traitements thermiques, les traitements physico-chimiques et les traitements biologiques.

CHAPITRE II : DECONTAMINATION DES EAUX INDUSTRIELLES PAR LE PROCEDE D'ADSORPTION

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (molécules organiques, cations métalliques et particules de taille micrométrique ou nanométrique). Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles (Boeglin et al., (2000-2008)) :

- Formation d'une phase concentrée en polluant par : Evaporation, pervaporation (élimination sélective d'un solvant à travers une membrane présentant une affinité hydrophile ou hydrophobe pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.
- Minéralisation des composés organiques par : Incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.
- Extraction du polluant de la phase liquide par : Electrodéposition, électrolyse, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines, précipitation et adsorption.

II.1. ADSORPTION

Pour la plupart des molécules, la rétention des polluants dans une phase solide est la résultante de *l'adsorption* (fixation physique, chimique ou électrostatique du soluté sur un support solide), de *l'absorption* (pénétration plus ou moins uniforme dans la phase solide) et de la *précipitation* (formation d'une phase cristalline à la surface des particules). En fait, il est souvent très difficile de faire la distinction entre ces trois phénomènes. Aussi la majorité des auteurs utilisent-ils le terme « *sorption* » qui regroupe, par abus de langage, ces trois phénomènes.

II.1.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est l'un des traitements, voir le traitement le plus répandu dans la dépollution des eaux. C'est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le terme "surface" doit s'étendre à la totalité de la surface du solide ; surface géométrique pour un solide en

grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

II.1.2. Nature de l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules, présentes dans un liquide, se fixent sur les sites dits "actifs" de l'adsorbant. Elle est donc un processus spontané qui rassemble des énergies d'interactions électrostatiques et non-électrostatiques. Les interactions électrostatiques peuvent être attractives ou répulsives et dépendent des densités de charge présentes sur l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions sont généralement fortes par rapport aux autres interactions non covalentes et sont comprises entre 4 et 80 kJ.mol⁻¹ (Chiad, 2011). Les interactions non-électrostatiques sont toujours des forces attractives et regroupent des interactions de van der Waals (2 - 4 kJ.mol⁻¹) comme par exemple les interactions dispersives de London et des liaisons hydrogènes (plus énergétiques 4 - 13 kJ.mol⁻¹) (Berg et al., 2002). Ces forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique, conduisent à deux types d'adsorption :

II.1.2.1. Adsorption physique ou physisorption

Elle est due à des attractions moléculaires entre l'adsorbat et la surface d'adsorbant par des forces de van der Waals ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide. L'adsorption physique est rapide, se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées). Généralement, l'adsorption physique est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction.

II.1.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle est relativement lente, irréversible et engendre une modification des molécules adsorbées. Elle entraîne un transfert d'électrons entre les molécules du fluide adsorbées et les molécules de la surface solide, c'est une véritable réaction chimique. Les molécules s'adsorbent

sous forme de monocouche. L'énergie de liaison est plus importante qu'avec la physisorption, ce qui pose des difficultés de réversibilité du processus et qui devient parfois irréversible. La chaleur de la chimisorption est pratiquement supérieure à 100 kJ.mol^{-1} . (Hamouch, 2013 ; Ricaurte, 2009). Le tableau II.2 résume les différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau II. 2: Différences entre la physisorption et la chimisorption

Type d'adsorption	Physisorption	Chimisorption
Propriétés		
Type de liaison	Physique	Chimique
Nature des forces inter-moléculaires	Forces de Van der Waals, forces électrostatiques type dipôle, liaison d'hydrogène	Liaison covalente
Individualité des molécules	conservé	détruite
Désorption	facile	difficile
Cinétique	rapide	lente
Spécificité	Non spécifique	spécifique
Chaleur d'adsorption	$\leq 40 \text{ kJ. mol}^{-1}$	$> 100 \text{ kJ. mol}^{-1}$
Formation des couches	multicouches	monocouches
Énergie mise en jeu	Faible ($5 \text{ à } 40 \text{ kJ. mol}^{-1}$)	Elevée ($> 40 \text{ kJ. mol}^{-1}$)

II.2. CINÉTIQUES D'ADSORPTION

L'étude des cinétiques d'adsorption nous renseigne sur leurs vitesses, sur les performances de l'adsorbant utilisé ainsi que sur les mécanismes du transfert. La cinétique d'adsorption comprend trois étapes essentielles qui suivent un transfert dans le liquide jusqu'à un film qui entoure l'adsorbant (Figure II.1) :

1- La première étape est une diffusion externe ; migration du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. La différence de concentrations entre la solution et la surface de l'adsorbant est appelée force motrice de la diffusion externe (*étape rapide*).

2- La deuxième étape est une diffusion interne ; elle décrit l'adsorption du soluté dans les pores du substrat sous un gradient de concentration, les molécules diffusent soit dans le volume soit à la surface des pores (*étape lente*).

3- La troisième étape est une adsorption du soluté par les sites actifs de l'adsorbant (*étape rapide*).

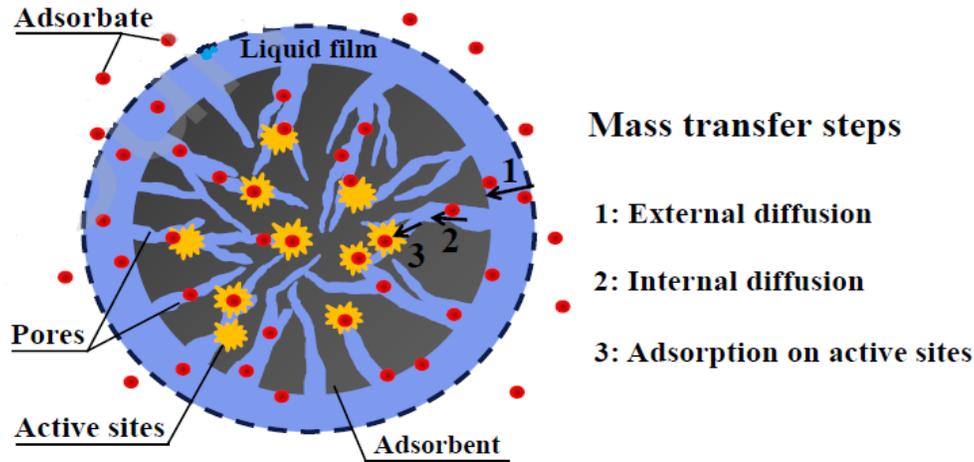


Figure II.1 : Les étapes de la cinétique d'adsorption

II.2.1. Modèles théoriques et empiriques de la cinétique d'adsorption

II.2.1.1. Modèle pseudo-premier ordre (PFO)

Le modèle PFO a été proposé par Lagergren (1898). La forme non linéaire de ce modèle est donnée par l'équation 1 (S. Lagergren., 1898) :

Equation (1):
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Après intégration de l'équation (1) et application des conditions aux limites ($q_0 = 0$), on obtient la forme intégrée donnée par l'équation (2) :

Equation (2):
$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Avec :

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (mg. g^{-1}) à l'équilibre et au temps t , k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

La constante k_1 nous renseigne généralement sur la vitesse de l'équilibre de l'adsorption (Plazinski et al., 2009). D'après l'équation (1), la vitesse d'adsorption dq_t/dt est une fonction simultanée de la constante de vitesse k_1 et de la différence de la quantité adsorbée à l'équilibre et celles adsorbées à l'instant t ($q_e - q_t$), une faible vitesse d'adsorption est possible avec de faibles valeurs de k_1 et des

valeurs élevées de $(q_e - q_t)$. De ce fait, il est plus précis de calculer la vitesse d'adsorption, pour le modèle PFO, avec l'équation (3).

Equation (3) :

$$V_t = k_1 (q_e - q_t)$$

Le modèle pseudo premier ordre a été considéré comme un modèle empirique pour une longue durée. Azizian (2004) a déduit le modèle pseudo-premier ordre à partir du modèle cinétique de Langmuir, équation (4) (Langmuir., 1918), et il a analysé la signification physique de ce modèle :

Equation (4):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot C_t (1 - \theta) - k_d \cdot \theta$$

Avec : $C_t = C_0 - \beta\theta = C_0 - \frac{m \cdot q_m}{V} \cdot \theta$

En remplaçant la valeur de C_t dans l'équation (4), on obtient l'équation (5) :

Equation (5):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \left(C_0 - \frac{m \cdot q_{max}}{V} \theta \right) (1 - \theta) - k_d \cdot \theta$$

Azizian a conclu que si : $C_0 \gg \frac{m \cdot q_{max}}{V} \cdot \theta$, l'équation (5) est transformée en équation (6) qui peut être simplifiée par l'équation du modèle PFO :

Equation (6):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot C_0 (1 - \theta) - k_d \cdot \theta$$

Le modèle simplifié de Langmuir en modèles pseudo-premier ordre (PFO) et pseudo second ordre (PSO) dépend de la concentration initiale C_0 (Liu and Shen., 2008).

Guo and Wang (2019a) ont montré que le facteur $\left(\frac{m \cdot q_{max}}{V} \cdot \theta\right)$ est une constante pour tout processus d'adsorption donné, alors si le nombre de sites actifs occupés est inférieur à C_0 , ce facteur peut être négligeable (Figure II.2). Trois conditions peuvent satisfaire cette hypothèse :

- 1- La concentration initiale C_0 de la solution est assez élevée ; Ma et al. (2018) ont trouvé que le coefficient de corrélation R^2 varie, pour le modèle PFO, de 0,7556 à 0,9587 pour les concentrations en colorant Rouge Congo allant de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement.
- 2- Le processus d'adsorption est à son stade initial ; Hu et al. (2018) ont trouvé que si t est proche de zéro, le modèle PSO est proche du modèle PFO. Ho et Mckay (1999) ont confirmé que l'adsorption du Pb (II) sur la tourbe obéit au modèle PFO pendant les 20 premières minutes de contact.
- 3- L'adsorbant représente un nombre réduit de sites actifs ; il s'agit dans ce cas d'une diffusion interne ou externe. (Guo et al., 2019a) ont étudié l'adsorption des composés hydrophiles sur des

microplastiques, la cinétique suit le modèle PFO et cela peut être expliqué par le caractère hydrophobe de l'adsorbant ce qui a rendu la diffusion à l'intérieure des pores difficiles.

II.2.1.2. Modèle pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle PSO (équation 7) a été établi pour la première fois par Ho et al. (1999) pour étudier l'adsorption du plomb sur la tourbe.

Equation (7) :

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

La forme intégrée de l'équation (7) est donnée par l'équation (8) :

Equation (8):

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$$

Avec :

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) à l'équilibre et au temps t et k_2 est la constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$).

La linéarisation du modèle PSO modifie l'influence du facteur q_t ce qui induit une propagation de l'erreur (calcul inexact des paramètres du modèle PSO) (El-Khaiary et al., 2010 ; Ho, 2006 ; Kumar and Sivanesan., 2006 ; Guo and Wang., 2019c).

De même pour le modèle PFO, la constante de vitesse k_2 pour le modèle PSO nous renseigne sur la vitesse de l'équilibre de l'adsorption. D'après l'équation (7), la vitesse d'adsorption dq_t/dt est une fonction simultanée de la constante de vitesse k_2 et de la différence, des quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t , élevée au carré $(q_e - q_t)^2$. De ce fait, il est plus précis de calculer la vitesse d'adsorption pour le modèle PSO par l'équation (9).

Equation (9) :

$$V_2 = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Azizian (2004) a trouvé que, à de faibles concentrations initiales C_0 , le modèle de Langmuir (équation 8) peut être simplifié en modèle PSO. Liu (2008) a suggéré que le modèle PSO est relié à la présence de sites actifs libres. Guo and Wang (2019a) ont déduit que le modèle PSO peut remplir trois conditions (Figure II.2) :

1- La concentration initiale C_0 de la solution est assez faible ; Sabarinathan et al. (2019) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène (BM) par le polyoxométalate moléculaire. Les auteurs ont constaté que le facteur de corrélation R^2 du modèle PSO diminue de 0,8979 à 0,5905 quand la concentration en colorant BM augmente de $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2- Le processus d'adsorption est à son stade final ; Ho and Mckay (1999) ont poursuivi l'adsorption du Pb (II) sur la tourbe au-delà de 20mn, et ils ont trouvé que la cinétique obéit au modèle PSO de

20 à 90mm. Ce phénomène explique bien l'application du modèle PSO pour la plupart des études d'adsorption effectuées vu que les équilibres sont atteints.

3- L'adsorbant est abondant de sites actifs ; la modélisation des cinétiques d'adsorption par le modèle PSO est beaucoup meilleure pour les adsorbants modifiés (Xia et al., 2019 ; Islam., 2019 ; Tang et al., 2019 ; Gao et al., 2019 ; Gamoudi et Srasra., 2019).

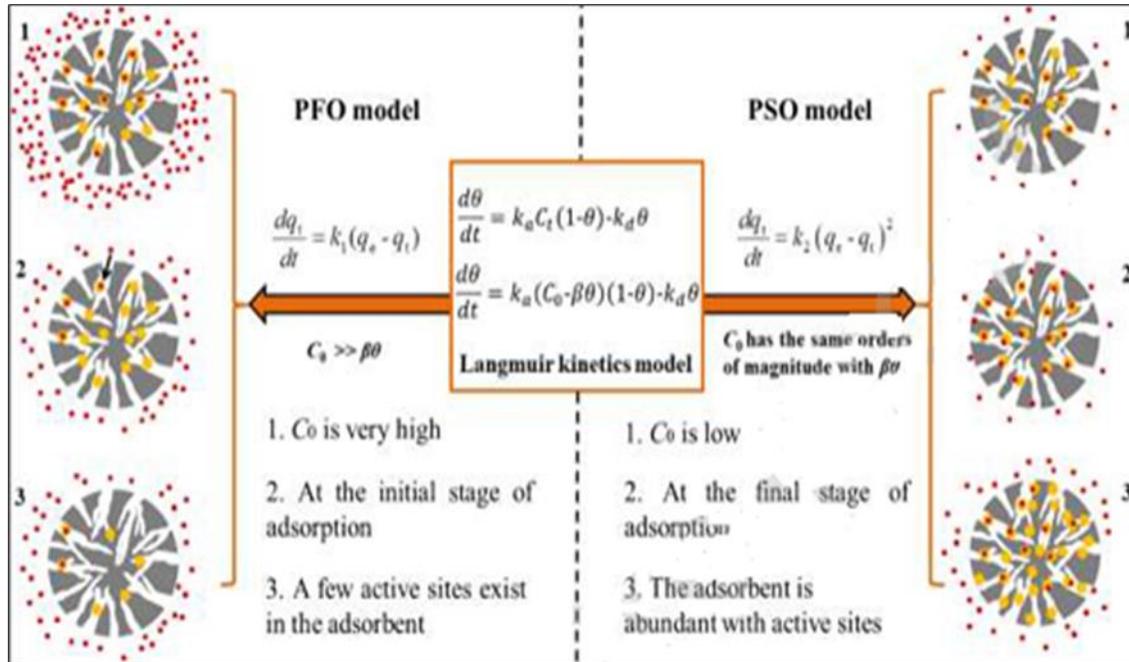


Figure II. 2: Signification physique des modèles PFO et PSO

II.2.1.3. Modèles de diffusion externe

Modèle de diffusion externe de Boyd

Le modèle de diffusion externe suppose que la migration de l'adsorbat vers l'interface solide/ liquide est une étape rapide. Parmi les modèles les plus appliqués, on cite le modèle de Boyd (équation 10). Boyd et al. (1947) ont déduit un modèle cinétique pour décrire la diffusion du polluant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

Equation (10):
$$\frac{dq}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot D^l \left(\frac{\partial C_f}{\partial r} \right)_{r=r_0}$$

Supposant que le gradient de concentration est linéaire, l'équation (10) peut être écrite de manière simplifiée (équation 11).

Equation (11):
$$\frac{dq}{dt} = R(q_e - q_t)$$

La forme intégrée de l'équation (10) est donnée par l'équation (12) :

Equation (12):

$$q_t = q_e(1 - e^{-Rt})$$

Avec :

R : constant de vitesse (h^{-1})

II.2.1.4. Modèles de diffusion interne

Tous les modèles de la diffusion interne supposent que la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de l'adsorbant est l'étape la plus lente. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur du film liquide suivie de l'adsorption dans les sites actifs de l'adsorbant est un phénomène instantané. On s'intéresse dans ce travail aux modèles de Boyd et de Weber et Morris.

Modèle de diffusion intra particulaire de Boyd

Boyd et al. (1947) ont présenté un modèle de diffusion intra particulaire (équation 13).

Equation (13):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 Bt}$$

1- Pour des valeurs de F ($0 \leq F \leq 0,05$), l'équation 13 peut être simplifiée en l'équation suivante :

Equation (14) :

$$F = 1,08\sqrt{Bt}$$

2- Reichenberg (1953) a suggéré que pour des valeurs de F : ($0 \leq F \leq 0,85$), l'équation (13) peut s'écrire de la façon suivante :

Equation (15):

$$F = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{Bt} - \frac{3}{\pi^2} (Bt)$$

L'équation (13) peut être réarrangée pour obtenir l'équation ci-dessous :

Equation (16):

$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi F}{3}}$$

3- Pour des valeurs de F : ($0,86 \leq F \leq 1$), l'équation (13) est transformée en équation (17).

Equation (17):

$$F = 1 - \frac{\pi^2}{6} e^{-Bt}$$

L'équation (17) peut être réarrangée pour obtenir l'équation ci-dessous :

Equation (18):

$$Bt = -Ln \frac{\pi^2}{6} (1 - F)$$

Sachant que $F = \frac{q_t}{q_e}$, l'équation (18) peut s'écrire de la manière suivante :

Equation (19):

$$Bt = -0,497 - Ln(1 - \frac{q_t}{q_e})$$

Si le processus d'adsorption obéit au modèle de diffusion intra particulaire de Boyd, le tracé de la courbe $Bt = f(t)$ sera une droite qui passe par l'origine (0,0).

Modèle de Weber et Morris

Weber and Morris (1963) ont déduit un modèle qui contrôle le processus de la diffusion intra particulaire. L'équation (20) représente le modèle de Weber et Morris.

Equation (20) :

$$q_t = k_3 \cdot t^{1/2}$$

Si le phénomène d'adsorption est contrôlé par une diffusion intra particulaire, le tracé de la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ sera une droite qui passe par l'origine (0,0). Si ce n'est pas le cas, l'adsorption est contrôlée par deux ou plusieurs étapes. La modélisation des différentes cinétiques est donnée sous forme linéaire (Tableau II.3). Cette dernière permet la détermination des constantes des différents modèles.

Tableau II. 3: Représentations graphiques des cinétiques des différents modèles

Modèle	Equation différentielle	Forme Intégrée	Forme linéaire	Graphe
PFO	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$	$\text{Ln}(q_e - q_t) = f(t)$
PSO	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t = f(t)$
Diffusion externe de Boyd	$\frac{dq_t}{dt} = R(q_e - q_t)$	$q_t = q_e(1 - e^{-Rt})$	$\text{Ln}\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -Rt + A$	$\text{Ln}\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = f(t)$
Diffusion interne de Boyd	-	-	$(0 \leq F = q_t/q_e \leq 0,85)$ $Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{\left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)}$ $(0,86 \leq F \leq 1)$ $Bt = -0,497 - \text{Ln}(1 - F)$	$Bt = f(t)$
Weber et Morris	-	$q_t = k_3 \cdot t^{1/2}$	$q_t = k_3 t^{1/2} + C$	$q_t = f(t^{1/2})$

II.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre substrat/soluté en traçant la quantité de soluté adsorbé q_e (mg (soluté). g^{-1} (substrat)) ou en (mmol. g^{-1}), en fonction de la concentration du soluté C_e ((mg (soluté). L^{-1} (solution)) à l'équilibre.

II.3.1. Description et classification des isothermes d'adsorption

II.3.1.1. Description des isothermes

Pour un couple adsorbant- adsorbat donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes, quant à elle, dépend de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption ; l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de la surface spécifique c'est-à-dire la surface par unité de masse du solide étudié. Dans la littérature, nous pouvons trouver un grand nombre d'isothermes d'adsorption mesurées sur différents solides. Néanmoins la majorité de ces isothermes qui résultent de la physisorption peut être regroupée en 5 classes qui ont été proposées par Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) (S. Brunauer et al., 1940). Les traits essentiels de ces isothermes sont donnés sur la Figure II.4.

1/ Isotherme de type I : A très faibles pressions relatives, la chaleur d'adsorption est grande et par conséquent le remplissage des pores est rapide. A ce niveau, l'attraction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant est largement supérieure à l'attraction entre les molécules de l'adsorbat. Lorsque les pores sont complètement remplis, il n'y a plus d'adsorption d'où la présence du plateau. Cette limite existe car les pores sont tellement resserrés qu'ils ne peuvent pas recevoir plus d'une seule couche moléculaire dans leurs trous. A pression relative proche de l'unité, nous pouvons observer dans certains cas une augmentation de la quantité adsorbée, cela correspond au remplissage de la surface externe ou des mésopores présents dans le solide. Par conséquent, le type I ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux où l'adsorption est limitée par effet d'encombrement stérique à une ou deux couches de molécules.

2/ Isothermes de type II : C'est le type le plus couramment rencontré ; ces isothermes traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses ou bien présentant des macropores (diamètre supérieur à 500 Å). Leur étude pour de très nombreux couples adsorbant-adsorbat a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz V_m adsorbée au point d'inflexion (B) de l'isotherme (figure I.1), qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.

3/ Isotherme de type III : Ce type est assez rare. Il montre une faible adsorption aux basses pressions liée à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Un tel

comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus fortes.

4/ Isothermes de types IV et V : Elles ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 15 et 1000 Å). Pour le type IV, il est comme l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Concernant l'isotherme de type V, elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

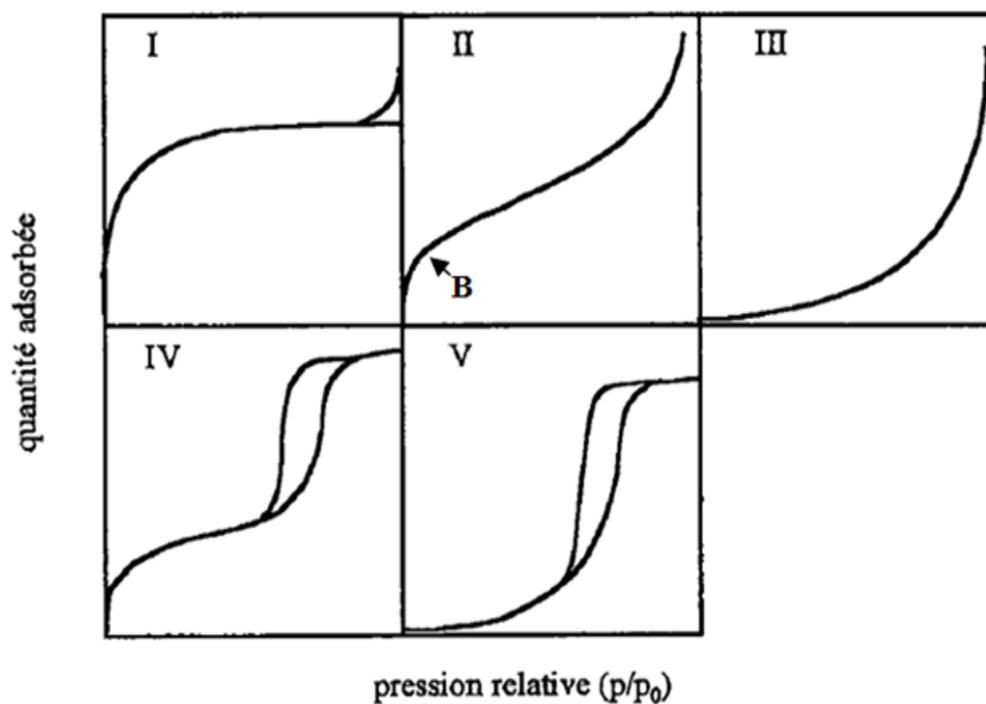


Figure II.3: Isothermes d'adsorption selon IUPAC (S. Brunauer et al., 1940).

II.3.1.2. Classification des isothermes

Différentes formes d'isothermes d'adsorption correspondent à différents types d'adsorption (Figure II.4) (Giles et al., 1960). Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

- Le type **S** (Sigmoide) : correspondant à l'adsorption d'un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente.
- Le type **L** (Langmuir) : correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.
- Le type **H** (Haute affinité) : correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant.
- Le type **C** (partition Constante) : est caractérisé par une constante de partition de substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation, ce qui est comparable à un échange de soluté entre deux liquides immiscibles. Ainsi, pour observer ce type d'isotherme, un adsorbant poreux qui a une texture flexible et des régions avec différentes cristallinités et un soluté qui a une affinité pour le substrat poreux, sont nécessaires.

Les sous-groupes 1 et 2 correspondent à une adsorption monocouche, 3 et 4, une adsorption multicouche. Le groupe m_x présente un maximum d'adsorption dont les interactions soluté-soluté deviennent plus fortes que les interactions substrat-soluté à partir d'une certaine concentration.

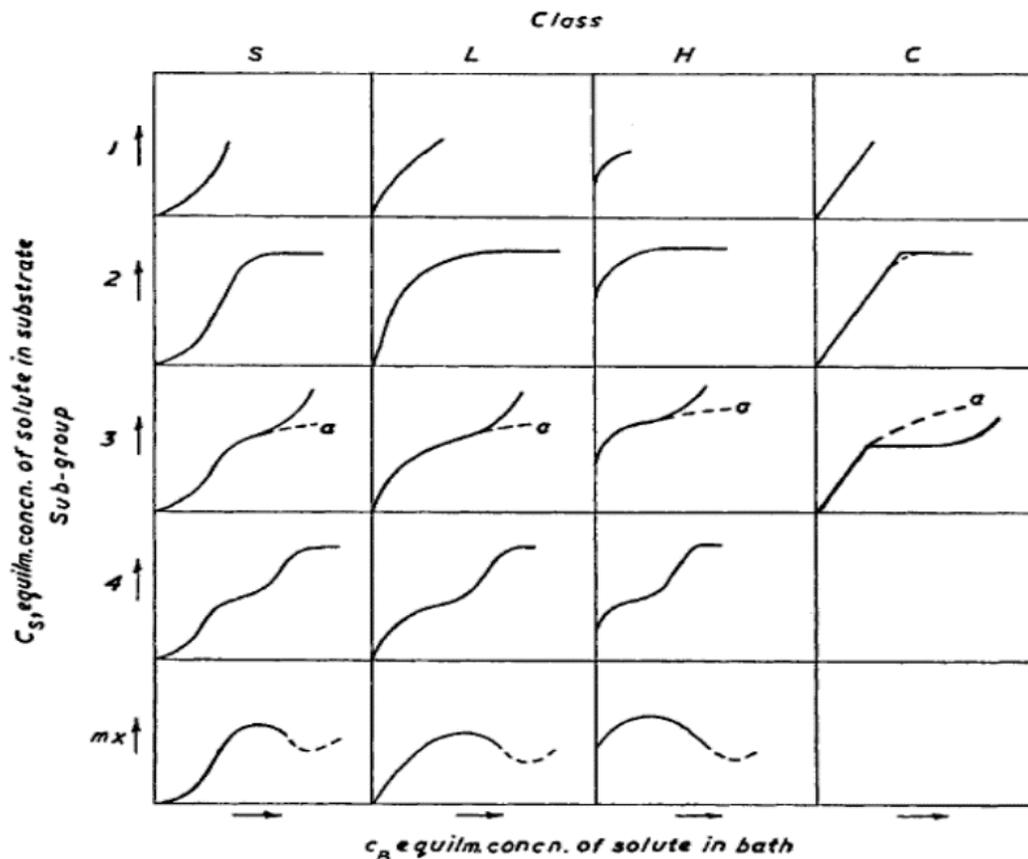


Figure II.4: Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al., 1960).

II.3.2. Modèles d'isothermes utilisés

Les isothermes d'adsorption peuvent être simulées par le modèle empirique de Freundlich (Freundlich, 1906), ou par un le modèle théorique de Langmuir (Langmuir, 1918).

II.3.2.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich nécessite deux hypothèses : les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann et les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique. La relation de Freundlich est généralement utilisée pour décrire les propriétés adsorbantes des matériaux carbonés et semble adaptée aux équilibres en solution (Sahel. M et al., 1993 ; Dusart. O et al., 1991). Dans ce cas, la capacité d'adsorption q_e est fonction de la concentration C à la puissance $1/n$ jusqu'à la formation complète de la monocouche (Equation 21). K_F et n sont des constantes caractéristiques de l'efficacité de l'adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné. K_F est directement proportionnel à la surface spécifique de l'échantillon et peut être défini comme étant un coefficient d'adsorption qui représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre, alors que $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration, $1/n < 1$ (le plus courant), l'isotherme correspond à un type-L (isotherme de Langmuir), tandis que si $1/n > 1$, cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Equation (21):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)

k_F : Constante de Freundlich (L.g⁻¹)

n_F : Exposant de Freundlich

II.3.2.2. Modèle de Langmuir

L'importance de l'isotherme de Langmuir (Equation 22) est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Cependant, dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, elle est souvent inadaptée pour trois raisons essentielles.

➤ Les surfaces réelles sont hétérogènes : les sites d'adsorptions ne sont donc pas énergétiquement identiques.

➤ C'est une théorie qui néglige les interactions entre molécules adsorbées alors que celles-ci sont du même ordre de grandeur que celles mises en jeu entre la molécule ou l'atome adsorbé et le substrat.

➤ Cette théorie néglige aussi l'attraction exercée par le substrat au-delà de la première couche.

Equation (22):

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Avec :

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg. L⁻¹)

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption monocouche (mg. g⁻¹)

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

II.3.2.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation 23) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou aux interactions latérales entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (Temkin et Pyzhev., 1940) :

Equation (23):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T \cdot C_e)$$

Avec :

b_T : chaleur d'adsorption (J/mol)

A_T : constante d'équilibre (L.mg⁻¹)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J. k⁻¹ mol⁻¹)

C_e (mg. L⁻¹) : concentration à l'équilibre et T (K) : température absolue.

La modélisation des différentes isothermes est donnée sous forme linéaire (Tableau II.4). Cette dernière permet la détermination des constantes des différents modèles.

Tableau II. 4: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles

Modèle	Forme intégrée	Forme linéaire	Graphe
Langmuir	$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	Type I: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e}$	$1/q_e = f(1/C_e)$
		Type II: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}}$	$C_e/q_e = f(C_e)$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T \cdot C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$

II.4. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION

Il existe, dans la littérature, plusieurs méthodes pour calculer la différence d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) pour un système d'adsorption. Celle-ci est composée de deux termes : la différence d'enthalpie (ΔH°) qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante ainsi que la différence d'entropie (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La variation globale d'énergie libre, en fonction de la température, s'exprime par la relation de Van't Hoff :

$$\text{Equation (24)} \quad (\Delta G^\circ) = -R_g T \ln(K_e)$$

Avec R_g est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température (K) et K_e est la constante d'équilibre thermodynamique.

Considérons les trois grandeurs thermodynamiques, ΔG° , ΔH° et ΔS° , elles sont reliées par la relation 25.

$$\text{Equation 25} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Par combinaison de l'équation 24 et l'équation 25, on aura l'équation 26 :

$$\text{Equation 26} \quad (\ln K_e) = -\frac{\Delta H^\circ}{R_g} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R_g}$$

Pour calculer la constante d'équilibre K_e pour un système d'adsorption, on doit tracer plusieurs isothermes à différentes températures. La constante K_e est déterminée à partir du meilleur modèle linéaire et exprimée en ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_e doit devenir sans dimension pour être appliqué dans l'équation

de Van't Hoff ; par ailleurs, il est recommandé d'utiliser l'équation 27 pour calculer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation de Van't Hoff.

Equation 27

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \times M(\text{adsorbat}) \times [\text{adsorbat}]^\circ$$

Avec : K_e la constante d'équilibre thermodynamique sans dimension, q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g^{-1}), C_e la concentration à l'équilibre (mg. L^{-1}) et $[\text{Adsorbat}]^\circ$ est la concentration standard de l'adsorbat (1mol.L^{-1}).

II.5. MECANISMES D'ADSORPTION DES POLLUANTS ORGANIQUES

Du point de vue expérimental, il est souvent difficile de mettre en évidence la nature des liaisons pouvant s'établir entre des solutés et un système aussi complexe (substrat). Pour un même couple adsorbant-adsorbat, plusieurs liaisons de natures différentes peuvent s'établir. Il est cependant indispensable de comprendre les mécanismes d'adsorption de manière à interpréter correctement la partition d'un soluté entre la phase liquide aqueuse et la phase solide. Dans la plupart des travaux sur l'étude des mécanismes d'adsorption, cette dernière est décrite à partir de modèles empiriques permettant de simuler les phénomènes globaux observés (Giles et al., 1960 ; Hamaker & Thompson, 1972). Malgré toutes les difficultés rencontrées dans la description des mécanismes d'adsorption des polluants organiques, on distingue 6 catégories de mécanismes (Calvet, 1989) :

II.5.1. Liaisons ioniques

Elles ont un rôle important dans l'adsorption des polluants organiques, en particulier dans le cas où il s'agit de molécules ionisables. Elles se forment entre des cations ou des anions et des charges négatives ou positives situées à la surface de l'adsorbant, respectivement. L'intensité de l'adsorption dépendra étroitement du pH de la solution. Lorsque les charges du polluant organique et de l'adsorbant sont de même signe, des ions compensateurs de charge opposée, naturellement présents dans la solution, peuvent constituer des ponts ioniques entre les deux partenaires. Les énergies de liaison peuvent dépasser 200 kJ.mol^{-1} .

II.5.2. Liaisons hydrogène

Ces liaisons électrostatiques s'établissent entre les atomes possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres (essentiellement l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (tel que N ou O). Elles peuvent se former soit avec les groupements chimiques de l'adsorbant, soit indirectement sur l'adsorbant par l'intermédiaire de molécules d'eau présentes en surface. Les polluants xénobiotiques possédant des fonctions oxygénées (carboxylique, hydroxylique ou cétonique) ou des groupements fonctionnels azotés sont concernés par ce type de liaisons.

II.5.3. Interactions avec cations métalliques

Quelques éléments adsorbants présentent à leur surface une grande variété de cations tels que des ions échangeables Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou bien Mg^{2+} et de minéraux amorphes liés. Étant donné les propriétés d'accepteur d'électrons des cations, deux types de liaisons sont possibles avec les polluants organiques (Calvet, 1989) : interactions dipôle-cation et liaisons de coordination avec des cations métalliques de transition.

II.5.4. Liaisons de London-Van der Waals

Les forces attractives impliquées dans ce type de liaisons correspondent à des interactions dipolaires entre le solvant (l'eau) et le soluté. Il s'agit de forces électrostatiques dues aux mouvements des électrons qui changent d'orbitales atomiques. Ce sont des interactions de faible énergie de liaison, généralement comprises entre 4 et 8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Billault, 1989a). Leur intensité augmente avec la taille des molécules en raison de leur nature additive (Koskinen & Harper, 1990). Ce sont les principales forces responsables de l'adsorption physique des polluants organiques.

II.5.5. Interactions hydrophobes

Il s'agit d'interactions physiques dues à la nature hydrophobe de certains polluants organiques, non ionisables, peu polaires et peu hydrosolubles, les énergies hydrophobes sont comprises entre 5 et 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Eissa et Khan, 2006). L'adsorption par liaison hydrophobe est un mécanisme de partition des molécules organiques entre la phase aqueuse et la phase solide (Calvet., 1989). Les molécules organiques peu polaires et non ionisables ont une plus grande affinité envers les éléments de nature hydrophobe que pour l'eau (Hamaker & Thompson, 1972 ; Karickhoff, 1979, 1984 ; Schwarzenbach & Westall, 1981 ; Aiken et al., 1985 ; Schwarzenbach et

al., 1992). Cette partition peut être décrite par un phénomène de solvation (Chiou et al., 1979). Pour une sphère de rayon inférieur à 10 Å, les molécules d'eau peuvent entourer une molécule de nature différente sans perdre de liaisons hydrogène, alors que pour de plus grosses sphères (rayon supérieur à 10 Å), les molécules d'eau doivent « sacrifier » des liaisons hydrogène, les molécules d'eau préfèrent donc s'éloigner des molécules qui ont un rayon supérieur à une dizaine d'ångströms, créant une interface semblable à une interface liquide/solide (Chandler, 2005).

II.5.6. Liaisons covalentes

Ces liaisons chimiques résultent d'interactions interatomiques entre des sites spécifiques du polluant organique et des sites spécifiques de l'adsorbant. Les liaisons caractérisées par des énergies de liaison très élevées (plusieurs centaines de kJ) s'établissent essentiellement avec la matière organique, suite à des mécanismes d'oxydation ou de polymérisation enzymatique. C'est le cas des composés tels que les phénols, catéchols, amines aromatiques et aniline (Koskinen & Harper., 1990). Ces liaisons se mettent en place lorsque les molécules sont déjà liées à l'adsorbant par d'autres liaisons.

II.6. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans le système ternaire adsorbant-adsorbat-solution (Figure II.5). En effet, l'efficacité de la technique dépend non seulement des caractéristiques de l'adsorbant, mais aussi des différentes interactions existantes entre le matériau et le polluant, le matériau et le solvant, le polluant et le solvant, et enfin entre les molécules du polluant. Il est important de noter que, dans le système ternaire, chaque composant possède ses caractéristiques propres. La capacité d'adsorption d'un adsorbant dépend donc de plusieurs paramètres :

- La nature de l'adsorbant : Les groupements fonctionnels présents, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores ;
- La nature de l'adsorbat : La présence des groupements fonctionnels, la polarité, l'hydrophobicité, le poids moléculaire, la taille de la molécule, la solubilité et le pKa ou pKb des électrolytes ;

➤ Les conditions du milieu : Le pH, la température, la concentration de l'adsorbant et la présence de solutés en compétition.

Ces paramètres sont des facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption en solution aqueuse (Radovic L.R, 2001). L'effet détaillé de ces paramètres va être étudié dans le chapitre IV de cette partie.

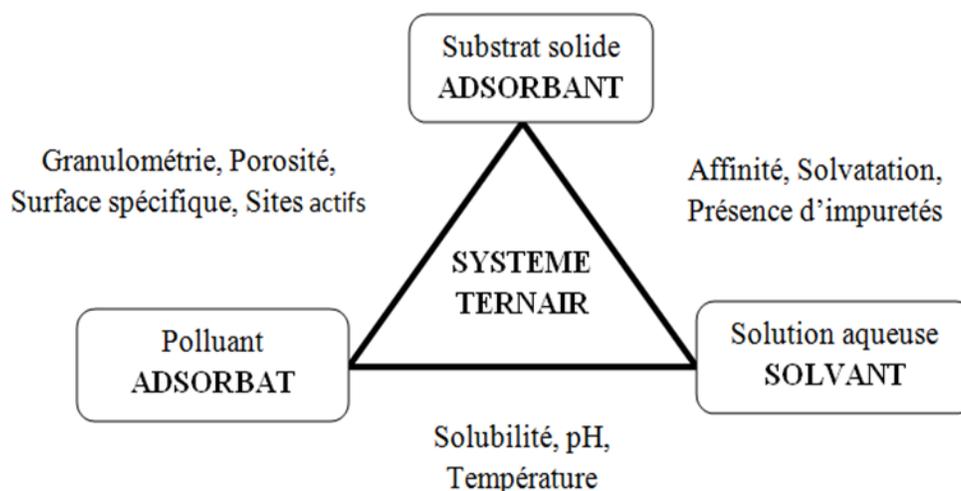


Figure II. 5: Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant, d'après Crini (2010).

Une substance inoffensive et très utile en faible quantité, mais peut être polluante en excès. Cependant, nos ressources en eau peuvent être dégradées par des substances non toxiques qui s'y retrouvent en excès ou par des substances toxiques même en petites quantités. Parmi les substances polluantes, nous pouvons citer les colorants industriels qui sont des composés organiques de structures complexes, ils sont largement utilisés dans différents domaines tels que les industries du textile. Toutefois, l'utilisation intensive ou anarchique de ces colorants engendre une pollution très marquée dans les eaux de rejet.

CHAPITRE III : LES COLORANTS TEXTILES

L'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité considérable d'eau d'une composition chimique très complexe ; elle est considérée par conséquent, parmi les secteurs industriels contemporains les plus polluants (Reid, 1996). Cette industrie représente environ 70 % de l'utilisation des colorants dont 10 à 15 % sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection (Cooper, 1995 ; Robinson et al., 2001 ; Bauer et al., 2001). L'affinité de ces colorants textiles pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986). La plus grande part des effluents est représentée par l'ennoblissement qui englobe les prétraitements (désencollage, blanchissement), la teinture ou l'impression et les opérations qui confèrent aux fibres textiles des propriétés particulières (Figure III.6).

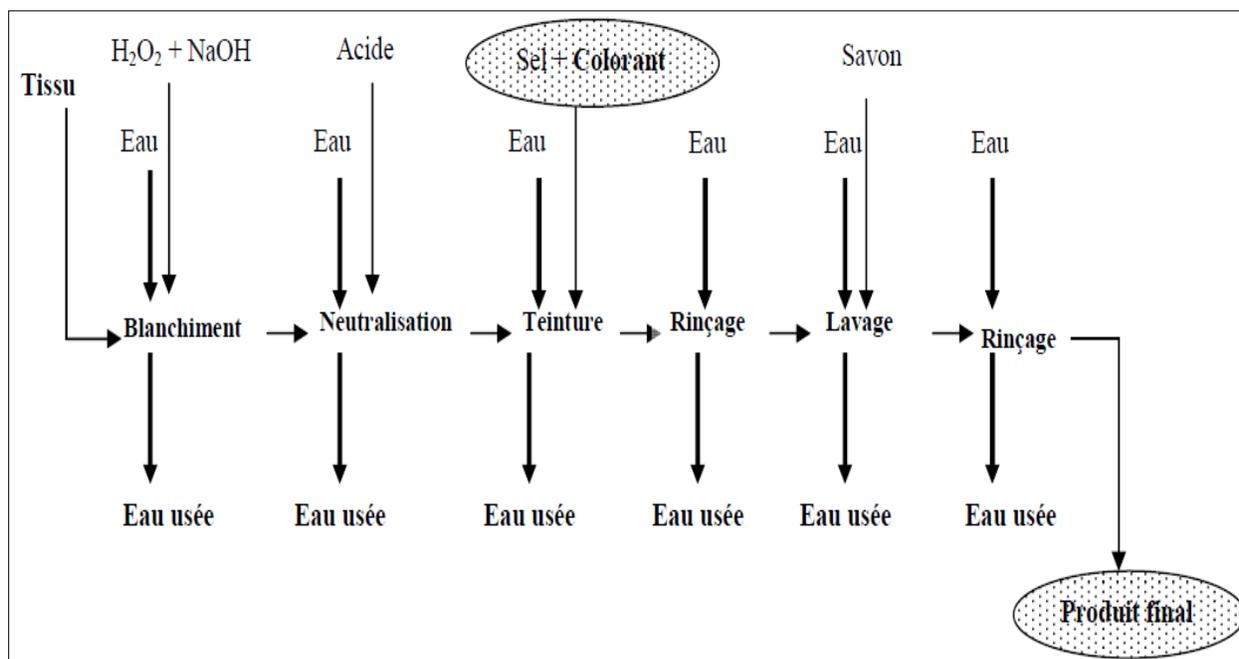


Figure III. 6: Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile (Hao et al., 2000).

III.1 DEFINITION DES COLORANTS

On appelle un pigment une substance finement divisée et insoluble dans le milieu qui le contient, ainsi, les pigments sont en suspension dans un liquide ou en dispersion dans un solide. Les colorants, quant à eux, sont des substances solubles dans le milieu qu'ils colorent. Cette propriété de coloration, résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

III.2. UTILISATION DES COLORANTS

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne.

Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs) et dans la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.).

III.3. TYPES ET STRUCTURES DES COLORANTS

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et les colorants issus de la synthèse chimique.

III.3.1. Les colorants naturels

Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine

végétale ou animale. Parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve.

III.3.1.1. Les colorants à mordant

Ils se caractérisent par la présence dans leur molécule, souvent en position voisine des groupes cétoniques, des groupes hydroxyles, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques : (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie.

III.3.1.2. Les colorants de cuve

Ils sont insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline (la cuve). L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve.

III.3.2. Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches menées depuis le milieu du XIX^e siècle ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules. La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants. Actuellement, les colorants sont répertoriés selon les critères suivants : la couleur et la marque commerciale, le procédé d'application et le code qui caractérise le colorant, ce dernier est composé de chiffres et de lettres. En outre, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. Acid Yellow 1). Cette classification existe en détail dans la couleur index.

III.4. STRUCTURE DES COLORANTS

Les matières colorantes absorbent les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante étant le chromogène, les groupements tels que C=C, C=O, N=N, N=O, C=S.... et les cycles aromatiques sont des chromophores, ces derniers possèdent souvent des auxochromes tels que OH, NH₂, ... pouvant modifier la fréquence d'adsorption des chromophores (Figure III.7). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes (Figure III.7).

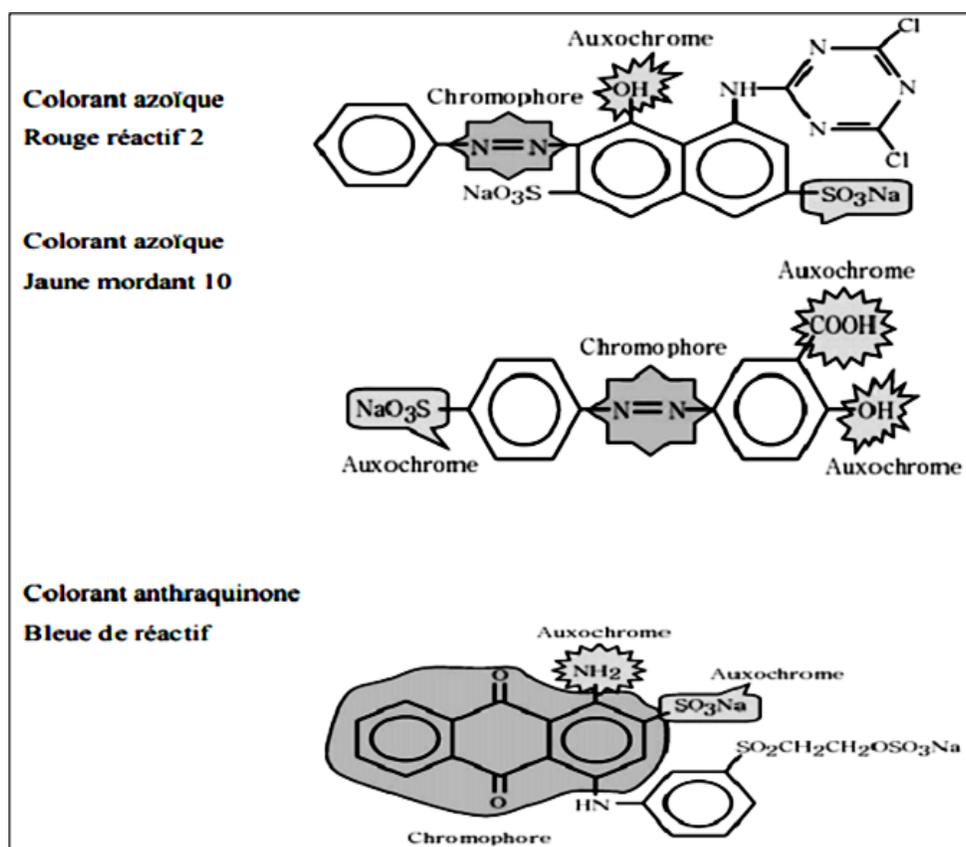


Figure III. 7: Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon et al., 1999). Les groupes chromophores sont classés par intensité décroissante dans le tableau III.5.

Tableau III. 5: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes « Groupes donneurs d'électrons »
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Seyewetz et Sisley, 1896 ; Welham, 2000 ; Zhenwang et al., 2000).

III.5. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants

d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, indigoïde et phtalocyanine (Seyewetz et Sisley, 1896), d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre), ou cationiques (basiques) ou non ioniques (Venkataraman, 1901). Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents.

III.5.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau III.6).

III.5.1.1. Les colorants azoïques

Les réactions de diazotation-copulation produisent les colorants azoïques. Sur les fibres cellulosiques, ces colorants permettent d'obtenir des nuances vives et résistantes. La molécule représente un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir).

III.5.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Ils sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Les acides anthraquinoniques sont les matières importantes pour la synthèse de ces colorants. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction d'un substituant qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus.

III.5.1.3. Les indigoïdes

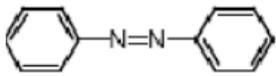
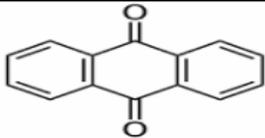
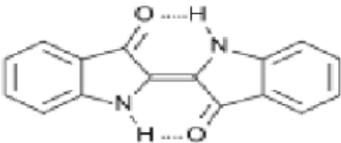
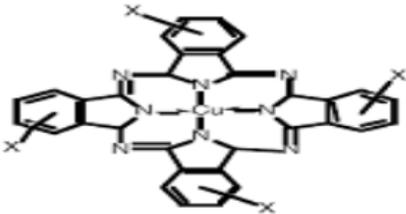
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets

hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans, il est de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

III.5.1.4. Les phthalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

Tableau III. 6: Structures chimiques des groupes chromophore

Classes chimiques	Structures
Colorants azoïques	
Colorants anthraquinoniques	
Colorants indigoïdes	
Colorant Phtalocyanines	

III.5.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (Tableau III.6).

III.5.2.1. Les colorants anioniques

Ils sont des colorants acides, très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

➤ Les colorants acides sont constitués de chromophores responsables de la coloration et de groupe sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. Les colorants acides permettent de teindre certaines fibres telles que les polyamides en bain acide. Parmi les colorants acides, on cite le méthyle orange et le rouge de méthyle.

➤ Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. On peut distinguer deux types qui sont : colorants à complexe métallifère de type 1:1 (colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire) et colorants à complexe métallifère type 1:2 (deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome).

➤ Les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$), ils sont solubles dans l'eau et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques (capacité de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres). Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Le Rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant.

➤ Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

➤ Les colorants de cuve sont des colorants insolubles rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu fortement alcalin. Cette action se nomme cuver ou réduire. Sous la forme soluble, ils ont la capacité de teindre. Après la teinture, il faut oxyder les colorants pour régénérer la forme insoluble du colorant au sein de la fibre. Les colorants de cuve sont largement

utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

➤ Les colorants au soufre sont insolubles à l'état oxydé, ils sont rendus solubles par réduction au sulfure de sodium pour la teinture, dans un procédé analogue aux colorants de cuve, plus chers. Les colorants s'obtiennent par action du soufre sur des composés organiques, notamment sur le 2-4-dinitrophénol (Sulphur Black 1) ou le toluène-2-4-diamine et la 4-nitroaniline (Sulphur Brown 12). Ils sont utilisés pour teindre de façon assez économique des fibres cellulosiques, principalement dans des nuances sombres (noir, brun, bleu foncé).

III.5.2.2. Les colorants cationiques

Les colorants cationiques, anciennement nommés colorants basiques, se composent de grosses molécules porteuses d'ions positifs, ils sont reconnus pour leurs nuances brillantes. Ces colorants sont des sels solubles dans l'eau. Ils sont utilisés en teinturerie pour teindre la laine en coloris pastel (bébés). Ils sont aussi parfois utilisés sur coton, ainsi que sur certains types de polyamides et polyester modifiés. Les colorants cationiques ont trouvé une nouvelle vie au début de l'apparition des fibres acryliques. De nouvelles gammes de colorants ont été créées avec des propriétés tinctoriales nettement supérieures aux anciens basiques. Ces colorants se teignent en milieu acide, voire fortement acide (pour certains) à une température voisine de 105 °C (95 à 98 °C sont indispensables) pour obtenir un bon rendement des colorants.

III.6. POURQUOI LE TRAITEMENT DES COLORANTS ?

III.6.1. Les dangers évidents

➤ Eutrophisation : Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tels que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement (Yusuff et Sonibare, 2004) ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants (Kaushik et al., 2010). Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

➤ Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de

matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ Dégradation de la couleur et d'odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau engendre l'apparition de goûts imparfaits, de prolifération bactérienne, de mauvaises odeurs et de colorations anormales ce qui empêche la photosynthèse des plantes aquatiques. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g. L⁻¹. La dose létale (DL₅₀) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL₅₀ signifie la mort de 50 % d'espèces animales testées expérimentalement (K. Ounissa, 1996). Les algues peuvent être inhibées à 35 % ou stimulées à 65 % par les effluents textiles. Ces observations ont été faites sur des prélèvements effectués aux U.S.A (G.E Walsh et al., 1980).

III.6.2. Les dangers à long terme

➤ La persistance : Les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle (Pagga et Brown, 1986).

➤ Bioaccumulation : Un organisme ne disposant pas de mécanismes spécifiques pour éliminer la pollution organique, si elle est absorbée, ou empêcher la résorption, alors cette substance s'accumule. Toutes espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

III.6.3. Mutagénicité / Carcinogénicité

Une étude, effectuée sur le recoupement des DL₅₀ avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger., 1987). Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (Brown et Devito, 1993 ; Chen, 2006 ; Combes et Haveland -Smith, 1982 ; DEPA, 2000 ; IARC, 1982 ; Medvedev *et al.*, 1988 ; Percy *et al.*, 1989 ; Tsuda *et al.*, 2000). Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs

métabolites l'est. L'azoréduction peut donc augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine. Nous pouvons distinguer quatre cas, ceux du:

- Colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation ;
- Colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation ;
- Colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation ;
- Colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

L'efficacité de fixation change avec la classe du colorant azoïque utilisée, qui est autour de 98 % pour les colorants basiques alors qu'elle ne dépasse pas 50 % pour les colorants réactifs comme le montre le Tableau III.7.

Tableau III. 7: Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques (O'Neill et al., 1999 ; Azbar et al., 2004).

Classe de colorant	Fibres utilisée	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80 – 93	7 – 20
Basique	Acrylique	97 – 98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactif	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 - 70	30 – 40

Certaines substances, qu'elles soient naturelles ou de synthèses, sont polluantes par leur présence même. Un petit excès d'une substance peut être résorbé par le milieu naturel grâce à son pouvoir d'autoépuration, mais un excès important d'une substance est fatal et provoque une pollution, d'où l'intérêt de mettre au point des traitements alternatifs. Les charbons actifs, matériaux adsorbants plus utilisés dans le traitement des eaux polluées, sont très efficaces vis-à-vis des colorants acides et basiques mais ils sont inefficaces pour les colorants de type dispersé ou métallifère (Aksu., 2005). Pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques.

CHAPITRE IV : MATERIAUX ADSORBANTS

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention). Néanmoins, Gadd (2009), Crini (2006, 2005), Volesky (2001), et McKay (1996) ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte, tels que :

- a) être bon marché et facilement disponible ;
- b) posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- c) présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- d) être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteur...
- e) être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques (Crini, 2005). De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre.

IV.1. ADSORBANTS CONVENTIONNELS ET NON CONVENTIONNELS

IV.1.1. Adsorbants conventionnels

Les charbons actifs (CA) utilisés depuis longtemps, continuent à être utilisés, en particulier en raison de la demande croissante d'eaux de qualité. Grâce à leur grande surface spécifique, les CA ont contribué au développement des applications faisant appel au phénomène de l'adsorption. Cependant, même si le fort pouvoir adsorbant des charbons actifs n'est plus à démontrer, ces adsorbants ont un coût relativement important. Ces adsorbants ont une texture mal définie et

possèdent une surface très hétérogène ; ils sont par conséquent très peu adaptés à l'étude fondamentale de l'adsorption. Les CA posent également des problèmes d'élimination après usage, mais aussi, et surtout, de saturation rapide. On peut citer d'autres adsorbants conventionnels commerciaux tels que les gels de silice, les zéolites, les alumines activées et les résines organiques adsorbantes.

IV.1.2. Adsorbants non conventionnels

Les vingt dernières années, de nombreuses études, essentiellement en laboratoire, ont été menées afin de remplacer les systèmes conventionnels (CA, résines, tamis moléculaires, gels de silices, alumines...) par d'autres matériaux adsorbants dits non conventionnels à faible coût appelés : *non-conventional low-cost adsorbents* (Crini, 2006). Le choix de ces adsorbants est vaste puisqu'il va des adsorbants minéraux jusqu'aux polymères synthétiques, en passant par les charbons non conventionnels et les adsorbants végétaux. On peut citer, par exemple, les argiles, les écorces d'arbres, les sous-produits industriels comme la bauxite, ou encore les polymères naturels comme la cellulose. Crini (2006) a proposé de classer ces matériaux en sept catégories (Figure IV.8).

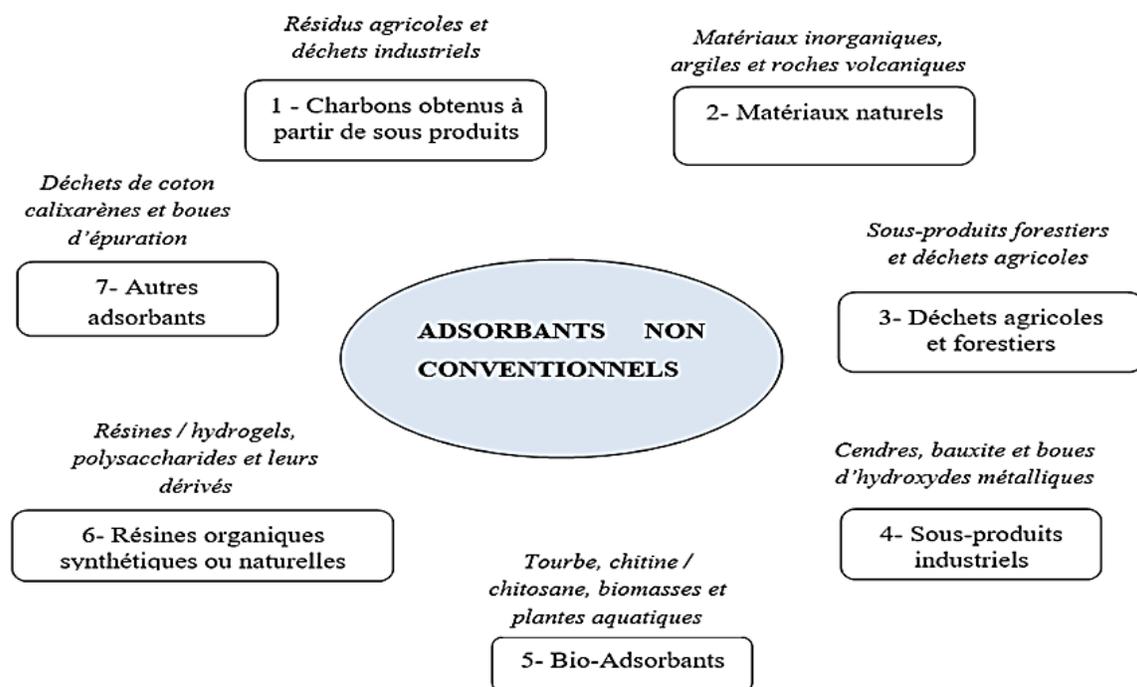


Figure IV.8: Les sept principales familles d'adsorbants non conventionnels, Crini (2006)

IV.2. BIO-ADSORBANTS

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées **bio-adsorbants** (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans (Crini et Badot, 2007). Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Les biosorbants sont des squelettes organiques constitués, pour la plupart, de polysaccharides de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères initialement appelés hydrates de carbone dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc... Les biosorbants présentent des compositions chimiques diverses, qui dépendent principalement de leur origine mais aussi de leur mode de préparation. Les groupes aminés ($-NH_2$), carboxyliques ($-COOH$), phosphates ($-PO_4^{3-}$) et sulfates ($-SO_4^{2-}$) constituent les principaux groupes fonctionnels qui vont intervenir au niveau de la fixation des polluants organiques ou métalliques (Guendouz et al., 2013 ; Zheng et al., 2010).

IV.2.1. Structure des charbons non conventionnels

Il existe des charbons dits non conventionnels, car issus de ressources elles-mêmes non conventionnelles (Franca et Oliveira., 2010 ; Gaspard et al., 2010). En effet, il y a actuellement une recherche très active autour de la possibilité d'utiliser de nouveaux matériaux précurseurs de charbons comme des déchets agricoles ou industriels, des vieux journaux, des noyaux d'olives, des pneus usés ou encore des bouteilles d'eaux en PET (Tableau IV.8). L'idée est de recycler des coproduits/déchets provenant des activités humaines. Bhatnagar et Silanpaa (2010) ont montré, par exemple, que les charbons synthétisés à partir de pelures de fruits possèdent des capacités d'adsorption aussi intéressantes que celles obtenues à partir des CA.

Tableau IV. 8: Quelques revues sur les matériaux précurseurs pour préparer des charbons non conventionnels.

Matériaux précurseurs	Polluants	Références
déchets agricoles	organiques, ETM	Franca et Oliveira., 2010
déchets agricoles	colorants	Altenor et al., 2009
déchets de coton	Reactive blue MR	Thangamani et al., 2007
pelures d'oignons	bleu de méthylène	Hameed et Ahmad, 2009
chitosane	colorant réactif	Uzun., 2006
déchets agricoles et industriels	phénols	Ahmaruzzaman, 2008
résidus de maïs	2,4-dichlorophénol	Sathishkumar et al., 2009
pelures de pomme de terre	Rejets pharmaceutiques	George Z et al., 2015
pelures d'oranges	Pb ²⁺	Liang et al., 2009
résidus de betterave à sucre	Cu ²⁺	Pehlivan et al., 2006
algues marines (Sargassum sp.)	Cr(III)	Cossich et al., 2004
algues	Cd ²⁺	Holan et al, 1993
déchets forestiers et pneus	Hg	Skodras et al., 2007
pelures de pomme de terre	Co ²⁺	George Z et al., 2016
chitosane	Cr(VI)	G.N. Kousalya et al., 2010
algues marines (C. lentillifera)	Zn ²⁺	Pavasant et al., 2006

IV.2.1.1. Structure physique des charbons non conventionnels

a- La surface spécifique

La surface interne (accessible par diffusion à l'intérieur du matériau) est généralement bien supérieure à la surface externe (directement accessible par l'extérieur) du carbone activé. Dans le procédé de fabrication, un adsorbant va développer une surface interne importante favorable à l'adsorption de molécules. Les principales grandes caractéristiques sont son aire massique (ou surface spécifique) et sa porosité. Une caractéristique importante d'un adsorbant est la largeur de ses pores c'est-à-dire le diamètre du pore cylindrique ou la distance entre les deux côtés d'un pore en forme de fente ("slit-shaped" pore). La classification adoptée par l'IUPAC est donnée sur la Figure IV.9.

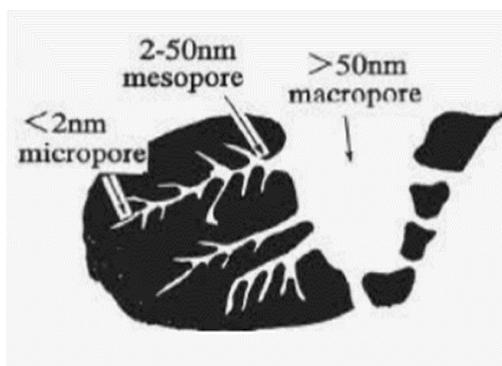


Figure IV.9: Classification des pores (IUPAC)

b- Accessibilité et taille des pores

Généralement, le paramètre clé avancé dans les phénomènes d'adsorption est la densité des sites actifs, c'est-à-dire la densité des bords libres des couches aromatiques (Figure IV.10). Mais ce paramètre n'est pas suffisant, car il faut tenir compte de l'accessibilité de ces sites vis-à-vis de l'adsorbat (Duval. B., 1989). L'accessibilité est un paramètre gouverné par la microtexture du matériau. Lorsque la taille des pores est grande et la molécule est de petite taille, la probabilité de chocs entre les molécules de l'adsorbat et les parois du pore devient négligeable par rapport aux chocs entre les molécules de l'adsorbat. L'accessibilité aux sites actifs va être le résultat de la limitation de cette diffusion par des facteurs géométriques tels que la rugosité de la surface des pores.

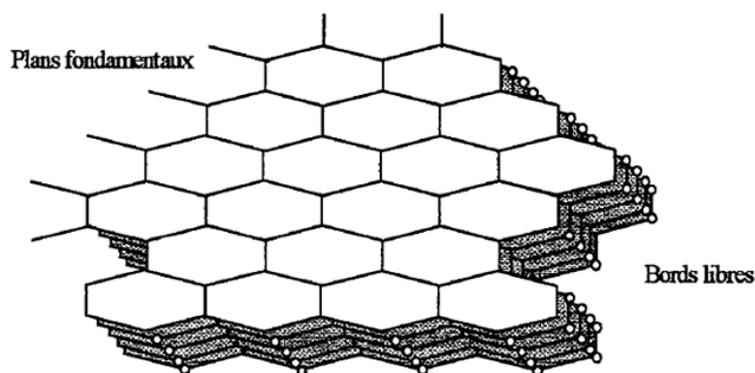


Figure IV.10: La surface active d'un charbon.

c- La polarité et la polarisabilité

L'adsorption d'une molécule sur un carbone activé se fait principalement par les forces de Van der Waals. Ainsi, la surface du carbone interagit avec une molécule ayant un moment dipolaire permanent (molécule polaire) et/ou un moment dipolaire induit (molécule polarisable). Li et al. (2002) montrent l'influence de la polarité de deux molécules de taille similaire sur l'adsorption : le méthyle tert-butyl éther (moment dipolaire de 1,37 Debye) s'adsorbe mieux, sur des fibres de carbones actives, que le trichloroéthène (0,95 Debye). Une forte polarité (un fort pourcentage en oxygène) induirait la formation de clusters autour de la molécule empêchant l'accès à certains pores. Les molécules plus polarisables comme le nitrobenzène (polarisabilité de $12,20 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) et le nitrotoluène (polarisabilité de $13,96 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) s'adsorbent en plus grande quantité sur des nanotubes de carbone que le benzène (polarisabilité de $10,40 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) et le toluène (polarisabilité de $12,12 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) (Chen et al., 2007).

d- Le gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec un solvant (généralement de l'eau). Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu (Reddad, 2002). Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec.

e- La capacité de rétention d'eau (CRE)

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants.

IV.2.1.2. La structure chimique et les facteurs influençant l'adsorption

Radovic et al. (1997) ont montré que si la surface spécifique et la taille de pores sont des paramètres importants contrôlant la quantité adsorbée, la chimie de surface est aussi influente. Elle affecte les interactions électrostatiques et dispersives.

a- La surface du matériau

Les matériaux carbonés sont essentiellement composés de carbone élémentaire associé à d'autres éléments minoritaires comme l'oxygène et l'hydrogène et selon le précurseur l'azote et le soufre. Pour la plupart, les atomes de carbone sont arrangés en cycles aromatiques formant des feuillets. Les couches aromatiques ne sont pas toujours parfaites et plusieurs types de défauts peuvent être présents : dislocation, vacance d'un ou plusieurs atomes, faute d'empilement...La réactivité chimique des atomes de carbone localisés près de ces défauts est plus grande que celle des atomes situés sur les plans fondamentaux (P.L. Walker, 1990). En effet, des études réalisées sur le graphite ont montré que les atomes des bords libres (Figure IV.10) sont beaucoup plus réactifs.

b- Les fonctions de surfaces

Les adsorbants peuvent avoir un pH acide ou basique en solution aqueuse. Une bonne corrélation entre le pH et le nombre de fonctions oxygénées de surface (et/ou le pourcentage d'oxygène) a été trouvée (M.L. Studebaker, 1957). La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface (fonctions acides, basiques ou neutres). L'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique (Lopez-Ramon *et al.*, 1999). Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant, ainsi que le point de charge nulle (PH_{pzc}), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle. Ce dernier tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (Lopez-Ramon *et al.*, 1999).

c- Le pH

Le pH est le facteur d'influence, le plus étudié dans la littérature, sur l'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant, mais également la nature des fonctions de surface de l'adsorbant. L'adsorption peut être réduite ou améliorée selon que les interactions électrostatiques entre adsorbant et adsorbant soient répulsives ou attractives (Mestre *et al.*, 2007).

d- La force ionique

Les charges de l'adsorbant peuvent être également masquées par l'ajout d'une espèce ionique comme NaCl (effet écran). Cet effet s'observe également en présence de molécules non chargées. Bautista-Toledo et al. (2005) ont ainsi montré que le bisphénol A sous sa forme moléculaire s'adsorbe mieux sur un carbone actif chargé positivement en présence de NaCl. L'augmentation de la concentration en sel rend encore l'adsorption meilleure, ce qui pourrait montrer que l'adsorption est améliorée par la diminution de la solubilité du bisphénol A liée à la présence de NaCl dans la solution.

e- La température

Les processus d'adsorption (non compliqués par des réactions chimiques) s'accompagnent souvent par un dégagement de chaleur (exothermie) de sorte que lorsqu'on a une augmentation de la température le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in colloid and interface science*, 143(1-2), 48-67.

AI, C., & Hamaker, J. W. (Eds.). (1972). *Organic chemicals in the soil environment*. Marcel Dekker, Incorporated.

Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., & MacCarthy, P. (1985). *An introduction to humic substances in soil, sediment, and water*.

Aksas, H. (2013). *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels* (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).

Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process biochemistry*, 40(3-4), 997-1026.

Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., & Gaspard, S. (2009). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1029-1039.

Azbar, N. U. R. I., Yonar, T., & Kestioglu, K. (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55(1), 35-43.

Bauer, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(1), 87-92.

Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., & Vegas Fernández, F. J. (2005). Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental science & technology*, 39(16), 6246-6250.

Beard, J. M., & Murphy, R. A. (2021). *Environmental chemistry in society*. CRC Press.

BERG, J. M. tyMocZko JI, stryer I. *Biochemistry*, 2002.

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical engineering journal*, 157(2-3), 277-296.

BILLAULT, C. (1989a) *Le rôle Epurateur du Sol*, Tome 1. Paris: AFEE, 1989, 146 p.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, 62(7), 1723-1732.

Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, 83, 145-177.

- Capon, M., Courilleu, V., & Valtte, C. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN, 2-9502444.
- Chandler, D., 2005. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature* 437, 640–647.
- Chen, W., Duan, L., & Zhu, D. (2007). Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes. *Environmental science & technology*, 41(24), 8295-8300.
- Chiad, K. (2012). Adsorption of macromolecules on interfaces studied by isothermal titration calorimetry (Thèse de Doctorat).
- Chiou, C. T., Peters, L. J., & Freed, V. H. (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 206(4420), 831-832.
- Cooper, P. (1995). Colour in dyehouse effluent. Society of dyers and colourists.
- Cossich, E. S., da Silva, E. A., Tavares, C. R. G., & Ravagnani, T. M. K. (2004). Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a fixed-bed column. *Adsorption*, 10(2), 129-138.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, 30(1), 38-70.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Crini, G. (2010). Wastewater Treatment by Sorption. In: *Sorption Processes and Pollution*, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 2, 39-73.
- Crini, G., Montiel, A. J., & Badot, P. M. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté.
- Donnet, J. B. (1977). Structure and reactivity of carbon. *Tanso*, 1977(88), 12-33.
- Dusart, O., Bouabane, H., & Mazet, M. (1991). Adsorption sur charbon actif d'acides aminés dans l'eau : détermination de paramètres d'équilibre par différentes équations. *Journal de chimie physique*, 88, 259-270.
- Duval, B. (1989). Relation entre microtexture et réactivité des coques (Doctoral dissertation, Orléans).
- Eissa, A. S., & Khan, S. A. (2006). Modulation of hydrophobic interactions in denatured whey proteins by transglutaminase enzyme. *Food Hydrocolloids*, 20(4), 543-547.
- Freundlich, H. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. Habilitationsschrift durch welche... zu haltenden Probevorlesung" Kapillarchemie und Physiologie" einladet Dr. Herbert Freundlich. W. Engelmann.

Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 84(1), 13-28.

Gaspard, S., Pintor, M.J., Durimel A., Jeanne-Rose, V. (2010). Influence of Thermal and Chemical Treatments on Activated Carbon Characteristics and Effects on Adsorption Performance with Respect to Dyes, Emerging Contaminants and Humic Acids. In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 5, 131-160.

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. 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 (Resumed)*, 3973-3993.

Guendouz, S., Khellaf, N., Zerdaoui, M., & Ouchefoun, M. (2013). Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3822-3829.

Hameed, B. H., & Ahmad, A. A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 870-875.

Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.

Holan, Z. R., Volesky, B., & Prasetyo, I. (1993). Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and bioengineering*, 41(8), 819-825.

Iupac, J. (1972). *Colloid interface chem. Pure Appl Chem*, 31, 578.

Karickhoff, S. W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10(8), 833-846.

Karickhoff, S. W. (1984). Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Journal of hydraulic engineering*, 110(6), 707-735.

Karickhoff, S. W., Brown, D. S., & Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water research*, 13(3), 241-248.

Kaushik, G., Gopal, M., & Thakur, I. S. (2010). Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three-stage bioreactor. *Bioresource technology*, 101(12), 4296-4305.

Kousalya, G. N., Gandhi, M. R., & Meenakshi, S. (2010). Sorption of chromium (VI) using modified forms of chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 47(2), 308-315.

- Kyzas, G. Z., & Deliyanni, E. A. (2015). Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. *Chemical Engineering Research and Design*, 97, 135-144.
- Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Matis, K. A. (2016). Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74-83.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Li, L., Quinlivan, P. A., & Knappe, D. R. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40(12), 2085-2100.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N., & Tian, Q. (2009). Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 425-429.
- Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37(8), 1215-1221.
- Mckay, G. (1995). *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*. CRC press.
- Merakchi, A. (2019). *Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou).
- Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F., & Carvalho, A. P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45(10), 1979-1988.
- O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., & Delée, W. (1999). Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 74(11), 1009-1018.
- Ortega, D. R. (2009). *Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: Application au traitement des biogaz* (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- Ounissa, K. (1996). *Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain. DJASSER* (Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine).
- Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., & Marhaba, T. F. (2006). Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource technology*, 97(18), 2321-2329.

Pehlivan, E., Cetin, S., & Yanik, B. H. (2006). Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 193-199.

Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C., & Rivera-Utrilla, J. (2001). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and physics of carbon*, 227-406.

Radovic, L. R., Silva, I. F., Ume, J. I., Menendez, J. A., Leon, C. L. Y., & Scaroni, A. W. (1997). An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*, 35(9), 1339-1348.

Reddad, Z. (2002). Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel : étude expérimentale et modélisation (Doctoral dissertation, Nantes).

Rehn, L. (1895). Blasengeschwulste bei Fuchsin-Arbeiten. *Arch. Klin. Clin.*, 50, 588-600.

Reid, R. (1996). Go green-a sound business decision (part 1). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 112(4), 103-105.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.

Rocher, V. G. (2008). Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

Sahel, M., & Ferrandon-Dusart, O. (1993). Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif: comparaison et simplification de différents modèles. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 6(1), 63-80.

Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Kavitha, D., Selvakumar, R., Jayabalan, R., Choi, J. G., & Yun, S. E. (2009). Adsorption potential of maize cob carbon for 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 147(2-3), 265-271.

Schwarzenbach, R. P. (1993). Gschwend; PM, Imboden, DM, Eds. *Environmental Organic Chemistry*.

Schwarzenbach, R. P., & Westall, J. (1981). Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science & Technology*, 15(11), 1360-1367.

Seyewetz A. et P. Sisley (1896). *Chimie des matières colorantes artificielles*. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), Paris Masson, France.

Skodras, G., Diamantopoulou, I., Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., & Sakellaropoulos, G. P. (2007). Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel processing technology*, 88(8), 749-758.

Srisuda, S., & Virote, B. (2008). Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials. *Journal of Environmental Sciences*, 20(3), 379-384.

Thangamani, K. S., Sathishkumar, M., Sameena, Y., Vennilamani, N., Kadirvelu, K., Pattabhi, S., & Yun, S. E. (2007). Utilization of modified silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution. *Bioresource technology*, 98(6), 1265-1269.

Uzun, I. (2006). Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and pigments*, 70(2), 76-83.

Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203-216.

Walker Jr, P. L. (1990). Carbon: an old but new material revisited. *Carbon*, 28(2-3), 261-279.

Walsh, G. E., Bahner, L. H., & Horning, W. B. (1980). Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 21(3), 169-179.

Welham A. (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyes Colour.*, 116, 140-143.

Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.

Yusuff, R. O., & Sonibare, J. A. (2004). Characterization of textile industries' effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. *Global Nest: Int. J.*, 6(3), 212-221.

Zheng, Y., Hua, S., & Wang, A. (2010). Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylic acid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*, 263(1-3), 170-175.

Zhenwang, L., ZhenLu, C., & Jianyan, L. (2000, October). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. In *15th World Conference on Non-Destructive Testing* (pp. 15-21).

Zollinger, H. (1987). Azo dyes and pigments. *Colour Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 92-100.

PARTIE II :
MATERIEL ET
METHODES

CHAPITRE I : MATÉRIEL

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux (adsorbants et adsorbats) qui ont été utilisés lors de la réalisation des expériences d'adsorption. Nous détaillerons aussi toutes les techniques de préparation des différents adsorbants naturels et synthétiques.

I.1 ORIGINE DES ADSORBANTS NATURELS

Le premier matériau, de la famille des tubercules (pelures de pomme de terre), que nous avons testé a été récupéré dans un restaurant dans la région de TIZI OUZOU au début du mois d'avril 2017 ; il est considéré comme déchet agricole. Le second matériau appartient à la famille des Agavacées (feuilles d'agave), il a été récolté dans la même région et à la même période.

a- Pomme de terre

La pomme de terre appartient à la famille des Solanacées (*Solanaceae*) qui regroupe près de 98 genres et plus de 2700 espèces de plantes, principalement natives du sud et du centre de l'Amérique. On y trouve un bon nombre de fruits et de légumes tels que : tomate, aubergine, pomme de terre, poivron, aïnelles....

- Les feuilles de la plante de pomme de terre sont alternes et mesurent 10 à 20 cm de longueur ; elles sont imparipennées et comptent 7 à 9 folioles de formes lancéolées, de tailles hétérogènes. De toutes petites folioles s'intercalent par paires entre ces feuilles. L'épiderme de ce feuillage est composé de cellules aux parois sinueuses et présentant des poils à leur surface (la quantité de cellules varie selon les variétés).

- Les tiges de cette plante, quant à elles, sont des tiges aériennes, à section circulaire ou angulaire, sur lesquelles sont disposées des feuilles, ainsi que des tiges souterraines, ou stolons, formées par des bourgeons latéraux plus ou moins longs, qui naissent à la base des tiges aériennes et qui se développent à l'horizontal, sous la surface du sol.

- Les racines de la plante de pomme de terre sont adventives et apparaissent à la base d'un tubercule ou sur les nœuds de tiges enterrées, la couleur de la peau de ces tubercules est généralement jaune, mais peut être rouge, noire ou rosée, celle de la chair pouvant également varier du blanc au jaune, plus ou moins foncé, en passant par le rose ou le violet. (Figure I.11).

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs, il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme

les céréales (30 % à 70 %), les tubercules (60 % à 90 %) et les légumineuses (25 % à 50 %). La teneur (% MS) en amylose et en amylopectine dans l'amidon de la pomme de terre, d'après Cheftel et Cheftel (1976), est de 23 et 77 % respectivement.

b- Agave

Les agaves sont des plantes de grande importance économique dans les zones arides et semi-arides du Mexique [Cervantes-Ramírez 2002] dont le nom provient du grec « *αγαυος* » qui signifie « digne d'admiration » (Figure I.12). Les plantes d'agaves étaient classées par Clusius en 1575 comme des « Aloès ». Remarquablement bien adaptées à cet environnement, certaines variétés d'agaves ont été exploitées par les premiers habitants de l'Amérique Centrale pour de multiples usages : fourrage, nourriture, boissons, médicaments, construction, tissage, papier... [Granados-Sánchez., 1993]. La famille des Agavacées a été proposée par Endlicher en 1836.

L'agave est une plante endémique sur le continent américain, elle est présente du sud du Canada jusqu'au nord de l'Amérique du Sud et dans les îles Caraïbes. On la retrouve en particulier au Mexique et dans toute l'Amérique Centrale [García-Mendoza *et al.*, 1995]. Le Mexique est le centre géographique d'origine de la famille des Agavacées qui inclut 288 espèces parmi lesquelles 166 sont des agaves. Les feuilles d'agave comprennent un parenchyme chlorophyllien (chlorenchyme) épais et recouvert d'une épaisse couche de cuticule cireuse. De ce fait, les agaves sont appelées plantes grasses ou encore plantes succulentes. Ces plantes chlorophylliennes synthétisent un grand nombre de composés organiques fondamentaux ou secondaires. Lorsqu'ils ne sont pas consommés pour l'édification des divers tissus de la plante ou pour la respiration cellulaire, ces composés sont mis en réserve, dans le cas des agaves, sous forme de fructanes (polymères solubles de fructose reliés à une molécule de saccharose terminale). L'extraction des fibres d'agave pour les séparer de la feuille a fait l'objet de plusieurs études, elle peut se faire de différentes manières par des procédés mécaniques, chimiques ou encore biologiques. Le choix de l'un des procédés dépend de l'application de la fibre et de ses propriétés morphologiques, physiques et mécaniques requises.

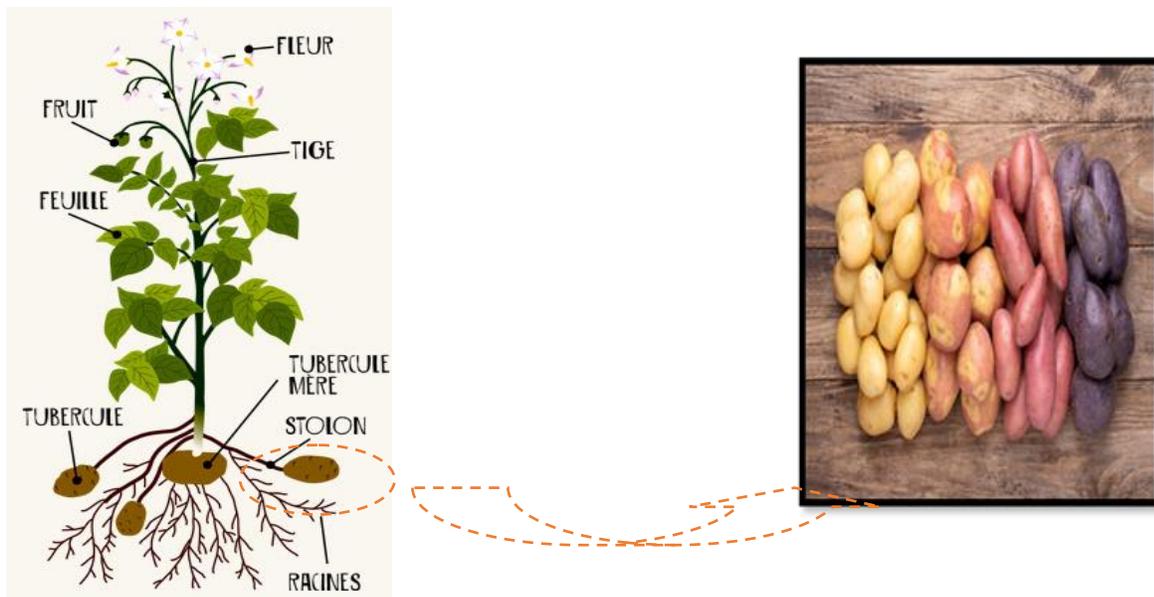


Figure I.11 : Pomme de terre : (à gauche) la plante ; (à droite) le tubercule



Figure I.12 : L'agave : (à gauche) la plante ; (à droite) les feuilles

I.2. PRÉPARATION DES ADSORBANTS NATURELS

Les pelures de pomme de terre et les feuilles d'agave ont subi des lavages à l'eau de robinet puis un séchage à l'air libre pour 5 jours. Les échantillons bruts ont été cassés en petits morceaux et placés à l'étuve (100°C) afin de faciliter le broyage en poudre. Ce dernier a été réalisé à l'aide d'un moulin à café (le séchage modéré a été pratiqué en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux). Les poudres obtenues ont été ensuite lavées à l'eau distillée (jusqu'à pH voisin de 7) et séchées à l'étuve à 105°C jusqu'à masses constantes. (Figure I.13). La poudre des pelures de pomme de terre notée (**PP**) et celle des feuilles d'agave notée (**AL**) ont été ensuite stockées dans des contenants hermétiques.

I.2.1. Analyse de la taille des particules

La taille moyenne des particules est déterminée par le passage d'une masse « m » d'adsorbant à travers une série de tamis de granulométries différentes allant de 0,043 à 0,5mm. Le tamisage est réalisé suivant l'ordre décroissant des tamis. La fraction recueillie après chaque passage est pesée est notée m_i . Le diamètre moyen des particules de l'échantillon est calculé par la relation suivante :

Equation 1:
$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} * \sum_{i=1}^n m_i \Phi_i$$

Avec m_i est la masse du produit recueilli (g), Φ_i est le diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm) et n est le nombre de fractions.

La poudre de pomme de terre (PP) a subi un deuxième broyage à l'aide d'un broyeur de marque « PM 200 Retsch », la durée du broyage étant d'une heure à une vitesse d'agitation égale à 400tr/mn. La poudre obtenue est beaucoup plus fine est son diamètre est déterminé par le zéta sizer Malvern (ZSP). La Figure I.13 représente un organigramme qui résume les principales étapes suivies pour la préparation de l'adsorbant.

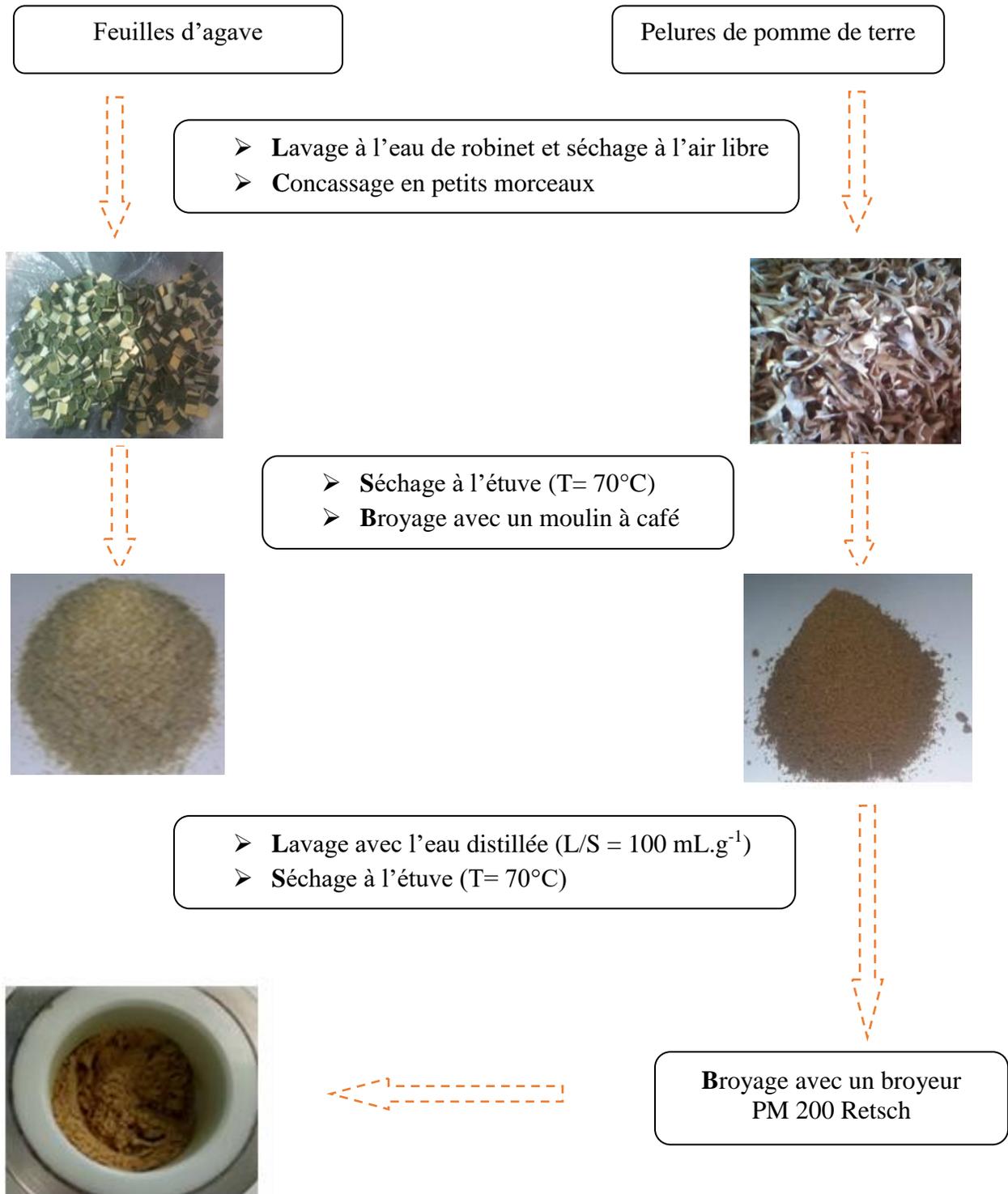


Figure I.13: principales étapes suivies pour la préparation des adsorbants.

I.2.2. Modification des adsorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. Cette modification permet la génération d'une microstructure très poreuse et augmenter de ce fait l'accessibilité à la structure interne du matériau fabriqué (création des fonctions de surface, généralement oxydées). Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

I.2.2.1. Activation chimique

L'activation chimique se déroule en une seule étape, c'est une imprégnation de la biomasse sous forme de faible granulométrie dans une solution aqueuse contenant un agent activant. Les agents activateurs les plus couramment utilisés sont KOH [Otowa., et al., 1997], ZnCl₂ [Önal., et al., 2007] et le H₃PO₄ [Deng, H. et al. 2009 ; Budinova et al., 2006]. L'agent activateur peut provoquer des réactions d'hydrolyse au sein des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique et conduire à la solubilisation de certaines macromolécules amorphes et à une déstructuration de la matrice lignocellulosique.

Dans cette étude, l'activation chimique de la poudre de pomme de terre (**PP**) et de la poudre des feuilles d'agave (**AL**) a été réalisée par action de l'acide phosphorique H₃PO₄. Une prise d'essai m = 25g de PP ou de AL est imprégnée dans un volume V= 250mL de la solution d'acide phosphorique (C= 1M), le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 18h. La poudre est ensuite lavée à l'eau distillée jusqu'à pH voisin de 7 puis séchée à l'étuve (105°C). Les deux matériaux obtenus, qu'on appellera **PPa** (pelures de pomme de terre activée) et **ALa** (feuilles d'agave activée), sont alors conservés dans des dessiccateurs pour une utilisation ultérieure.

I.2.2.2. Activation physique

Elle se réalise en deux étapes qui sont :

a- La carbonisation : Consiste à décomposer le précurseur sous l'effet de la chaleur, en absence d'oxygène, entre 500 et 1000 °C. C'est la porosité primaire du matériau carbonisé.

b- L'activation : Assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse et la formation des groupements fonctionnels de surface : le dioxyde de

carbone par exemple permet d'obtenir une microporosité serrée au cœur du matériau tandis que la vapeur d'eau crée une microporosité relativement étalée, du fait d'une meilleure diffusion.

Pour réaliser cette activation, une prise d'essai ($m = 5\text{g}$) de l'échantillon est mise dans un réacteur en quartz introduit dans un four à calcination en position verticale. En premier lieu, la température est montée à 800°C à une vitesse de chauffage égale à $27^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ sous un flux d'azote ($15\text{mL}.\text{mn}^{-1}$), le temps de la calcination est égal à 1h. Ensuite, l'activation par un agent physique est réalisée à la même température de calcination ($T = 800^\circ\text{C}$) sous une vapeur d'eau ($10\text{g}.\text{h}^{-1}$) pour un temps $t = 30\text{mn}$ (Figure I. 14). A la fin du traitement, Les deux matériaux obtenus, à partir de la poudre des pelures de pomme de terre et celle des feuilles d'agave, notés **PPc** et **ALc**, respectivement, sont alors conservés dans des dessiccateurs pour une utilisation ultérieure.

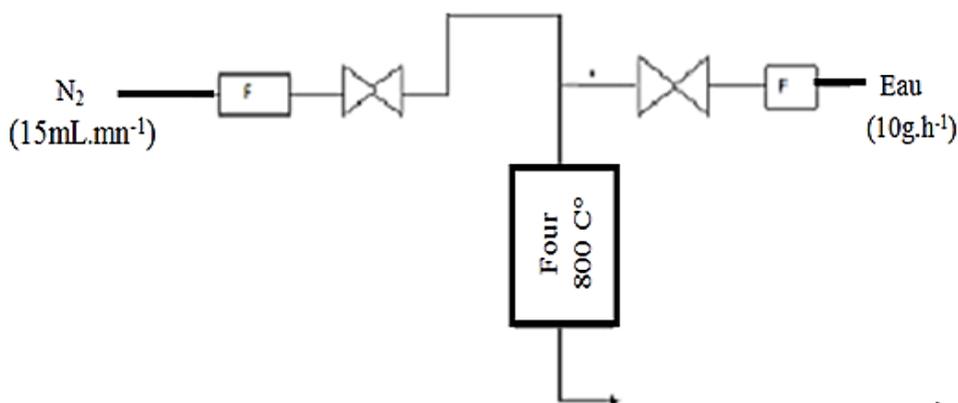


Figure I.14: Schéma du four à calcination

I.3. LES ADSORBANTS SYNTHÉTIQUES (LES POLYMERES)

Les nano fibres sont des fibres dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Elles peuvent être créées à partir de différents *polymères*, et auront donc des propriétés physico- chimiques et des applications différentes en fonction du polymère. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont des polymères conjugués pouvant comporter des hétéroatomes O, S, N... (Tels que dans le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline ou la polyphénylgyline) qui participent à la délocalisation des électrons. Les PCI deviennent conducteurs à l'issue d'un processus de dopage.

I.3.1. Principe du dopage des polymères π -conjugués

Le principe du dopage consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n) ou accepteuses (dopage de type p) d'électrons dans le matériau. Le dopage des polymères relève de

processus chimiques et physiques différents et réalisés à des taux de l'ordre de 10% à 30%, ce qui signifie que l'on peut insérer un dopant pour 10 voire 30 unités monomères. Le dopage peut être effectué par voie chimique, réaction redox (pour tous les polymères conjugués) ou réactions acido-basique (dans le cas de la polyaniline). Dans le cas des polymères conjugués à structure dégénérée, le défaut créé par l'injection de charges positives (oxydation) ou négatives (réduction) est appelé soliton. Le soliton est chargé, ne possède pas d'extension spatiale finie, est donc délocalisé sur toute la chaîne conjuguée (Figure I. 15). Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent indépendants. La plupart des polymères conjugués ont des structures non dégénérées à l'état fondamental.

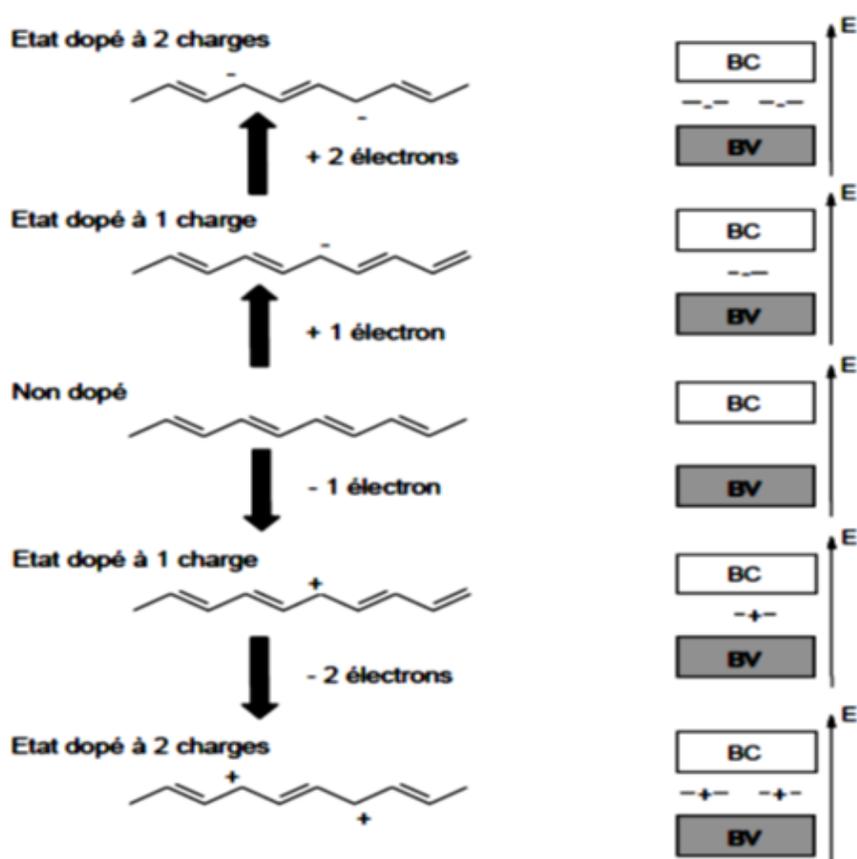


Figure I.15: Dopage du trans-polyacétylène : création de solitons

I.3.1.1. Préparation de poly-N-phénylglycine (PPG)

Le PPG a été obtenu par une réaction de polymérisation du monomère *N*-phénylglycine. Une solution homogène de *N*-phénylglycine (0,755 g, 5 mmol) et de *N*-phényl-*p*-phénylènediamine (5% en masse par rapport à la masse du monomère) a été préparée dans 25 mL d'isopropanol à l'aide d'une sonication pendant 1 h (*N*-phényl-*p*-phénylènediamine est utilisé pour accélérer la

formation de PPG) (J. H. Doh et al., 2015). À la première solution, une solution oxydante de persulfate d'ammonium ($1,25 \text{ mol. L}^{-1}$) a été ajoutée goutte par goutte, sous une agitation magnétique, jusqu'à l'obtention d'un précipité noir verdâtre. Après 24 h de polymérisation à 4°C , le PPG synthétisé a été séparé par centrifugation, lavé à l'eau distillée jusqu'à pH voisin de 7, puis placé dans un lyophilisateur pendant 48 h. La Figure I.16 illustre la formation du polymère N-poly-N-phénylglycine (PPG) par action de l'APS.

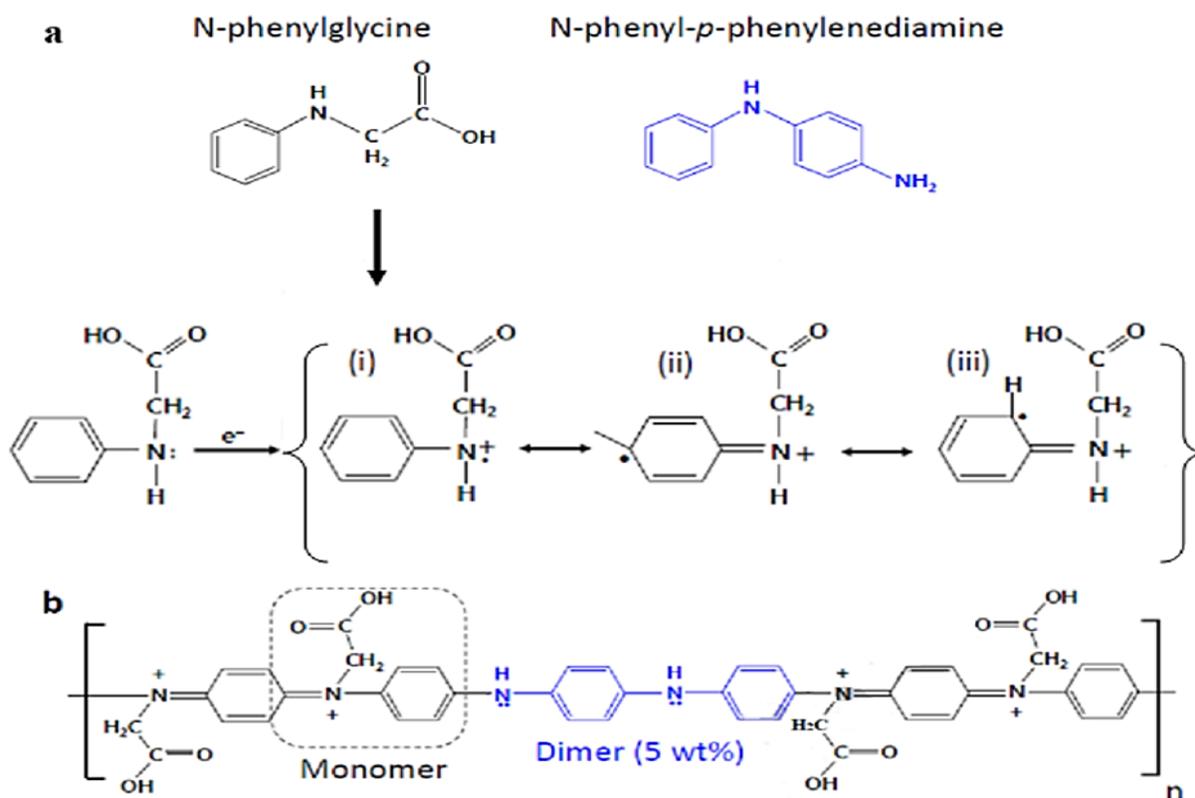


Figure I.16: (a) Formules chimiques du monomère N- phénylglycine et du dimère N- phényl-p-phénylènediamine (en haut) et les trois structures possibles de la N- phénylglycine pour la synthèse du monomère (en bas). (b) Réaction de polymérisation.

I.3.1.2. Préparation de poly-N-phénylglycine dopée par l'acide phytique (PA-PPG)

Pour la synthèse du composé binaire PA-PPG, le même protocole a été utilisé. Une solution homogène de N-phénylglycine (0,755 g, 5 mmol) et de N-phenyl-p-phénylènediamine (5% en masse par rapport à la masse du monomère) a été préparée dans 25 mL d'isopropanol à l'aide d'une sonication pendant 1 h. À la première solution, une solution d'acide phytique (2 mmol) a été

ajoutée, et le mélange a été placé sous agitation magnétique pendant 2 h. Une solution oxydante de persulfate d'ammonium ($1,25 \text{ mol. L}^{-1}$) a été ajoutée goutte par goutte, sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'un précipité noir verdâtre. Après 24 h de polymérisation à 4°C , le PA-PPG synthétisé a été séparé par centrifugation, lavée à l'eau distillée jusqu'à pH voisin de 7, puis placé dans un lyophilisateur pendant 48 h.

1.3.1.3. Préparation de poly-N-phénylglycine/pelures de pomme de terre dopée par l'acide phytique (PA-PPG@PP)

Les composites ternaires PA-PPG@PP ont été préparés par l'incorporation de la poudre de pomme de terre (PP), à trois différentes masses, dans des composés binaires PA-PPG. Le premier mélange consiste en une dispersion d'une masse de PP dans 20 mL de la solution d'acide phytique (2 mmol) sous agitation magnétique pendant 24 h. Le second mélange a été préparé par la dissolution de *N*-phénylglycine (0,755 g, 5 mmol) et de *N*-phenyl-*p*-phénylènediamine (5 % en masse par rapport à la masse du monomère) dans 25 mL d'isopropanol à l'aide d'une sonication pendant 1h. Les deux mélanges sont ensuite mis en contact sous l'agitation magnétique pendant 2 h. Une solution oxydante de persulfate d'ammonium ($1,25 \text{ mol. L}^{-1}$) a été ensuite ajoutée goutte par goutte, aux mélanges précédents, jusqu'à l'obtention des précipités noirs verdâtres. Après 24h de polymérisation à 4°C , les composés synthétisés ont été séparés par centrifugation, lavés à l'eau distillée jusqu'à pH voisin de 7, puis placés dans un lyophilisateur pendant 48 h. Les composés obtenus sont nommés PA-PPG@PP1, PA-PPG@PP2 et PA-PPG@PP3 pour les masses en PP incorporées égales à 10, 15 et 25 mg, respectivement.

I.4. LES ADSORBATS (COLORANTS TEXTILES)

I.4.1. Origines et caractéristiques des colorants

Les polluants organiques choisis dans ce travail sont des colorants textiles utilisés abondamment dans l'industrie textile algérienne implantée dans la ville de TIZI OUZOU (Nord algérien), il s'agit de l'industrie textile de Draa Ben Kheda, les noms commerciaux des colorants étudiés sont : le Bleu Turquoise, le Bleu Cibacron et le Turquoise Solophényle notés respectivement (BT), (BC) et (TS). Les caractéristiques physicochimiques des trois colorants sont représentées dans le Tableau I.9.

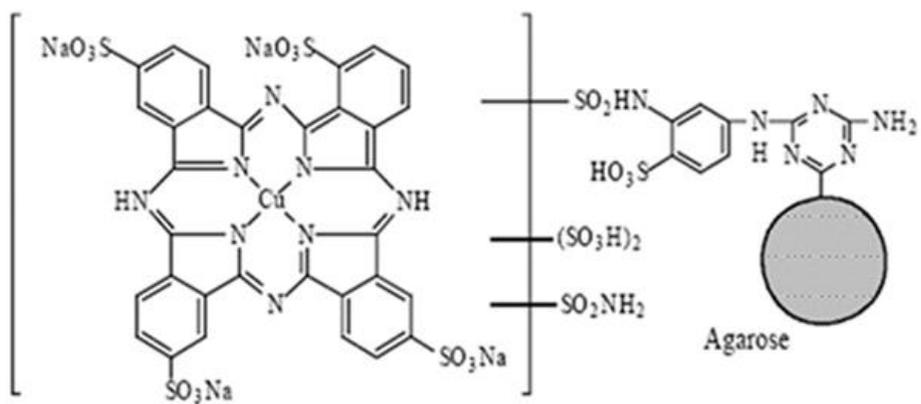
Les solutions mères, de concentration $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ en colorant, sont délicatement préparées par dissolution de 1 g du colorant dans 1 L d'eau bidistillée. À partir des solutions mères, des

solutions filles, de concentrations définies, sont préparées juste avant les essais expérimentaux de biosorption. Les formules chimiques développées de ces colorants textiles sont présentés dans la Figure I.17.

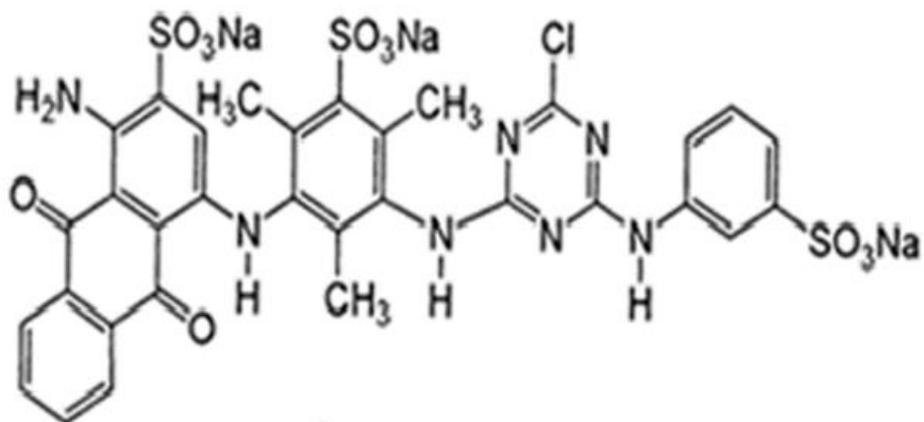
Tableau I.9: Caractéristiques physicochimiques des trois colorants étudiés

Propriétés Physicochimiques	Bleu Turquoise	Bleu Cibacron	Turquoise Solophényle
Formule brute	-	$C_{32}H_{23}ClN_7Na_3O_{11}S_3$	$C_{32}H_{18}CuN_9NaO_6S_2$
Poids moléculaire	-	878,19 g.mol ⁻¹	775, 17g.mol ⁻¹
Nom chimique	Reactive Blue 72	Reactive bleu 49	Direct blue 199
Nom commercial	Bleu Turquoise P-GR	Bleu cibacron P -3R	Turquoise Solophényle BRL
Classe chimique	Phtalocyanine	anthraquinonique	Phtalocyanine
λ_{max} (nm)	667	625	610
Solubilité	300 g.L ⁻¹ à 30°C	200 g.L ⁻¹ à 20°C	20 g.L ⁻¹ à 20°C
pH	6-9	6-8	6-8
Abréviation	BT (RB 72)	BC (RB 49)	TS (DB 199)

(a)



(b)



(c)

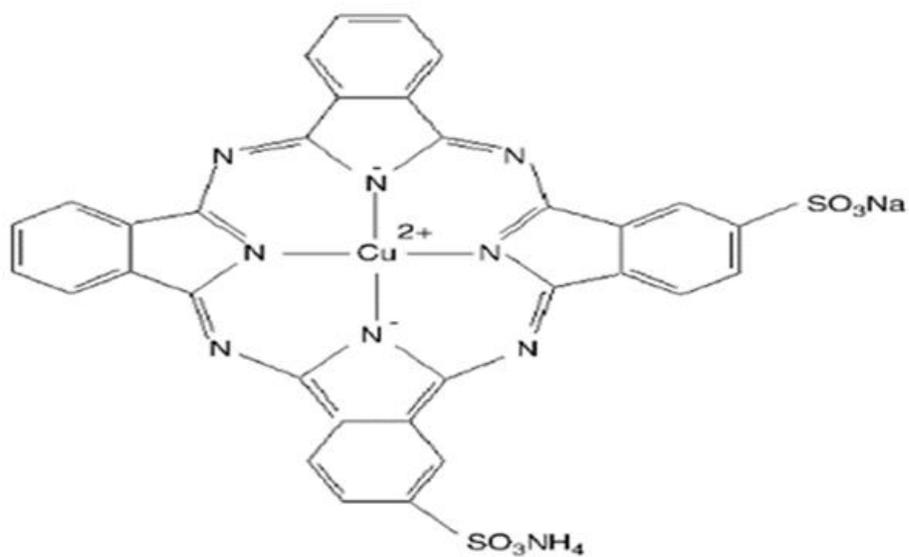


Figure I.17: Structure chimique des colorants : (a) Bleu Turquoise, (b) Bleu cibacron et (c) Turquoise Solophényle

I.4.2. Longueurs d'ondes maximales et courbes d'étalonnage des colorants étudiés

A partir des solutions mères (préparées à raison de 1000 mg. L⁻¹ dans l'eau bidistillée), des dilutions successives allant de 10 à 100 mg/L⁻¹ sont réalisées afin d'établir les courbes d'étalonnage (absorbance = f (Concentration en colorant)). Les Figures I.18 et I.19 représentent, respectivement, les longueurs d'onde maximales ainsi que les courbes d'étalonnage des trois colorants étudiés BT, BC et TS.

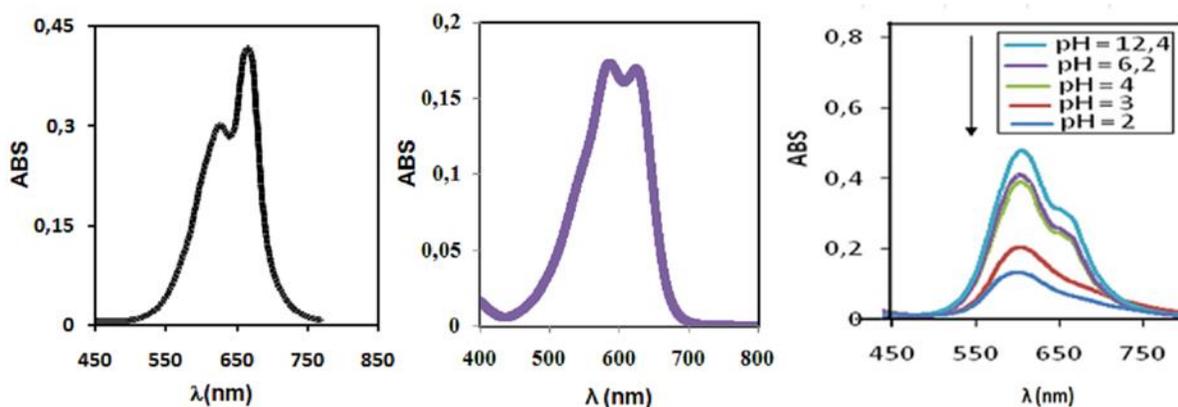


Figure I.18: Absorbance des colorants BT, BC et TS en fonction de la longueur d'onde λ , (respectivement de gauche à droite)

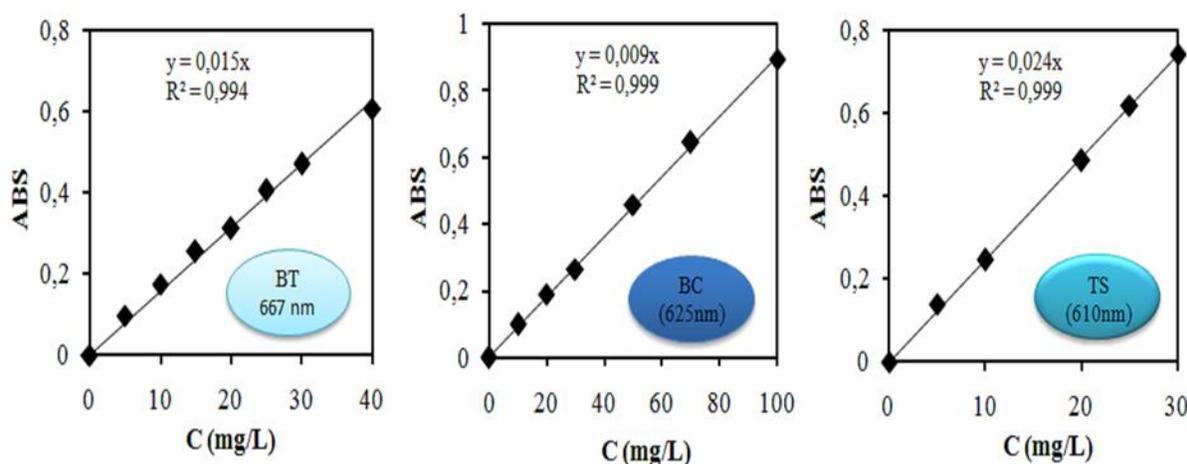


Figure I.19: Courbes d'étalonnage des trois colorants testés

CHAPITRE II : MÉTHODES

Afin d'étudier et de mettre en évidence la faisabilité d'utiliser nos adsorbants pour le traitement d'eaux contaminées par les colorants textiles, des protocoles, des techniques ainsi que des dispositifs expérimentaux doivent être mis en œuvre. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire ces essais ; il consiste en :

- Un rappel sur les techniques analytiques utilisées,
- Une description rigoureuse du matériel et dispositifs de caractérisation,
- Une description de la méthode d'opération d'adsorption.

II.1. DETERMINATION DES PARAMETRES DES ADSORBANTS

II.1.1. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

II.1.1.1. Gonflement

Le gonflement correspond à l'augmentation de volume d'une masse connue de biosorbant mise en contact avec de l'eau déminéralisée. La détermination du gonflement a été effectuée en mesurant le volume, occupé dans une éprouvette de 100 mL, par une masse connue de matériau sec. Après avoir ajouté de l'eau déminéralisée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos à la température ambiante pendant 24 heures. Le gonflement est exprimé par le rapport du volume d'échantillon hydraté, lu au moyen de la graduation de l'éprouvette, à celui de l'échantillon sec.

II.1.1.2. Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau (CRE) a été déterminée en mettant en contact 0,3 g de matériau avec de l'eau déminéralisée (Reddad., 2002). La suspension a été agitée pendant 16 heures à 4 °C au moyen d'un agitateur magnétique. Egoutté sur un tamis pendant deux heures, le matériau a été pesé avant et après séchage à 105 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La CRE est exprimée en gramme d'eau par gramme de biosorbant.

II.1.2. Détermination des paramètres physiques

II.1.2.1. Taux d'humidité « H »

Le teneur en matière sèche et le taux d'humidité renseignent sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Une prise d'essai de masse m_o (g) de la poudre de PP ou d'AL est introduite dans une capsule en porcelaine de masse P_o , le poids total initial ($m_o + P_o$) est noté P_1 . Le tout est séché à l'étuve pendant deux heures ($T^\circ=105$ °C). Après séchage la capsule et son contenu sont laissés refroidir dans un dessiccateur pendant 15 minutes puis pesé à nouveau, leur poids final est noté P_2 . La teneur en eau qui a disparu (taux d'humidité) est calculée par la relation suivante :

Equation 2:

$$H (\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_1} * 100$$

II.1.2.2. Taux des cendres et pourcentage de la matière volatile (MV)

Le taux de cendres est déterminé pour connaître le taux de la contamination en produits inorganiques du matériau de départ. Lorsque le pourcentage des cendres est élevé, il est conseillé de nettoyer le produit de départ. Une prise d'essai de masse m_o (g) de l'adsorbant est introduite dans un creuset en porcelaine de masse P_o (g). Le poids total initial ($m_o + P_o$) est noté P_1 est placé dans une étuve à une température de 110 ° C pendant 12 heures. Après séchage, on pèse le tout et le poids est noté P_2 (g). Le creuset après séchage est placé dans un four à moufle à une température de 550 °C pendant 6 heures jusqu'à ce que la couleur devienne blanchâtre est le poids final est noté P_3 . La teneur en cendres est donnée par l'équation 3 :

Equation 3 :

$$Teneur\ en\ cendre\ (\%) = \frac{P_3}{P_2} * 100$$

En déduire le pourcentage de la matière organique par l'équation suivante :

Equation 4:

$$Teneur\ en\ MV\ (\%) = \frac{P_2 - P_3}{P_2} * 100$$

Avec : P_1 , P_2 est P_3 sont les poids (en g) des creusets avec l'adsorbant, respectivement, avant séchage, après séchage et après calcination.

II.1.2.3. Mesure des masses volumiques apparente ρ (apparente), et réelle ρ (réelle) et l'indice de porosité I_p

Une quantité de biomasse (PP ou AL) est pesée ensuite placée dans une éprouvette graduée, on note le volume apparent de la biomasse (V_1). Après tassement on notera le volume réel (V_2).

La connaissance de la masse et du volume permet de déduire la masse volumique. Ces mesures nous permettront de calculer les masses volumiques apparente ρ (apparente) et réelle ρ (réelle). A partir de ces grandeurs ρ (apparente) et ρ (réelle), l'indice de porosité est déduit selon la relation ci-dessous :

Equation 5:
$$IP = \frac{\rho_{ré} - \rho_{ap}}{\rho_{ré}} * 100$$

II.1.2.4. Surface spécifique par méthode BET

La nano structure des tissus d'échantillons a été caractérisée par adsorption d'azote gazeux à -196°C en appliquant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Avant de réaliser les isothermes d'adsorption, les échantillons sont dégazés sous vide primaire afin d'éliminer les molécules adsorbées dans la porosité, ils sont alors dégazés à 200°C pendant une durée minimale de 3h. Les mesures ont été réalisées avec un appareil de marque Quantachrome ASIQ-win. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, c'est-à-dire la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

Equation 6:
$$P/[V(P_0 - P)] = \left[\frac{1}{V_M C} \right] + \left[\frac{C-1}{V_M C} \right] * P/P_0$$

Avec :

p : pression d'équilibre (kPa)

p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (kPa)

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p (l)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (l).

C : constante caractéristique du système gaz- solide étudié (sans dimension).

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_M . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation suivante :

Equation 7:
$$S_{BET} = (V_M N_a 6 / 22414)$$

Avec :

S_{BET} : surface totale de l'échantillon ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

m : masse d'échantillon (g)

22,414 : volume occupé par une mole de gaz (l. mol^{-1})

N_a : nombre d'Avogadro ($6,0224 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 °K (m^2)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L).

II.1.2.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des images et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage (en Anglais SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière (Passerel, 1987 ; Jonnard, 2011). La technique repose sur le principe de l'émission d'un faisceau d'électrons et un jeu de bobines permet de déplacer ce faisceau de façon à balayer toute la surface de l'échantillon. Pour faire de l'imagerie électronique, l'échantillon est balayé ligne par ligne selon une matrice rectangulaire. La détection d'électrons permet de reconstituer simultanément des images électroniques différentes. (Maurice et al., 1978 ; Lautrette, 2004). Dans cette étude, l'analyse a été réalisée à l'aide d'un microscope JEOL de marque FEG-SEM JSM 6330F opéré à 1 kV.

II.1.2.6. Analyse thermogravimétrique (TG/DTG)

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les échantillons ($m = 10 \text{ mg}$), placés dans une nacelle, ont été soumis à un programme de température de 30 à 800 °C (10 °C/min). Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil analyseur de marque TG 209 F3 Tarsus (Netzsch). Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique.

II.1.3. Détermination des paramètres chimiques

II.1.3.1. Test de relargage

Afin de vérifier si l'adsorbant libère des protons dans le milieu réactionnel, un test de relargage a été effectué. Cinq béchers contenant des volumes $V = 50 \text{ mL}$ d'eau distillée à des valeurs de pH allant de 2 à 12 sont additionnés de masse $m = 0,1 \text{ g}$ d'adsorbant. Les mélanges sont

soumis à une agitation magnétique (250 trs.mn^{-1}) pendant 1 heure. Le tracé du graphe pH en fonction du temps nous permet de savoir si l'adsorbant libère ou non les protons en solution.

II.1.3.2. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle (Wibowo et al., 2007). Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il est déterminé par la méthode batch réalisée dans un agitateur va-et-vient. Des valeurs initiales de pH (pH_i) de cinq solutions de NaCl ($V = 50 \text{ mL}$ et $C = 0,01 \text{ M}$) sont ajustées à des pH compris dans l'intervalle $[2 - 12]$ en utilisant des solutions de HCl ($0,1 \text{ M}$) et de NaOH ($0,1 \text{ M}$). Des masses de $0,05 \text{ g}$ des matériaux bruts et activés chimiquement sont additionnées à chaque échantillon. Après 6 h d'agitation, les solutions sont filtrées et leurs valeurs finales de pH (pH_f) sont mesurées. Le tracé du pH final en fonction de pH initial coupe la bissectrice au pH_{pzc} . Ce qui nous renseigne sur le pH où la surface de notre adsorbant ne présente aucune charge (la surface de l'adsorbant est neutre).

II.1.3.3. Mesure du potentiel zêta par zétamétrie

Le potentiel zêta (ζ) des particules permet une estimation de la charge de surface portée par celles-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques. Le principe de la zétamétrie repose sur la mesure de la mobilité électrocinétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique, l'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée : c'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène d'électroosmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte sous l'effet du champ électrique, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique. La mobilité U_e des particules est définie comme le rapport entre leur vitesse V et le champ électrique E appliqué : $U_e = V/E$. la mobilité électrophorétique (U_e) est liée à la valeur de la potentielle électrocinétique zêta(ζ).

II.1.3.4. Composition élémentaire

La composition chimique élémentaire des matériaux a été déterminée par un *Organic Elemental Analyzer (CHONS-FLASH 2000)*. Les principaux éléments déterminés par cette

méthode sont les teneurs en carbone (C), oxygène (O) et hydrogène (H), environ 1 mg de la poudre à analyser a été utilisé pour la réalisation des analyses. Pour les ions calcium (Ca^{2+}) et potassium (K^+), les mesures ont été effectuées avec un spectromètre de fluorescence X dispersif en longueur d'onde (*S4 Explorer*). Les échantillons ont été gardés sous forme de poudre et déposés dans une cuve à liquide sur un film de mylar d'épaisseur 2,5 μm , dans lequel les impuretés typiquement présentes sont Ca, P, Sb, Fe et Zn, dans des proportions connues. Ils ont été analysés avec le programme de mesure sans étalon Multi Res-Helium qui permet l'analyse sous hélium d'éléments du Sodium à l'Uranium ; programme long d'environ 30 à 40 minutes.

II.1.3.5. Analyse des fonctions de surface et détermination de la distribution des pKa

Le dosage des fonctions de surface des matériaux bruts a été réalisé en milieu aqueux à l'aide d'un titreur automatique (*MetrohlTitrino Plus*). Une prise d'essai $m = 0,1\text{g}$ du matériau à analyser est mise en contact, dans un bêcher, avec un volume $V = 75\text{mL}$ d'une solution de NaNO_3 (0,01M). La solution de nitrate de sodium a été préalablement dégazée sous flux d'azote pendant 24h. Les mélanges sont agités magnétiquement pendant 24h. On mesure le pH de la solution qui est le pH où la charge des matériaux est nulle (pH_{pzc}) puis on ajoute, goutte par goutte, une solution de HCl (0,1M) afin de ramener le pH à une valeur égale à 3. La solution est ensuite dosée automatiquement par une solution de NaOH (0,1M) est son pH est mesuré pour chaque volume $V = 0,01\text{mL}$ de NaOH ajouté en allant de pH 3 à pH 12. Une courbe d'affinité protonique en fonction du pH est tracée. La courbe $Q = f(\text{pH})$ représente l'évaluation de la quantité de protons consommés en fonction de pH. Cette courbe est traitée à l'aide d'un programme numérique SAIEUS (Solution of Adsorption Integral Equation Using Spline). Ce logiciel permet de tracer la distribution des fonctions de surface en fonction de leurs pKa. Dans la courbe $Q = f(\text{pH})$, chaque point d'inflexion correspond au pKa d'une fonctionnalité de surface donnée. Les valeurs de pKa peuvent être déterminées en se basant sur le principe de la méthode de distribution de l'affinité protonique, développée par J. Jagiello et ses collaborateurs. Ainsi, la distribution des constantes d'acidité est déterminée en utilisant les méthodes numériques du programme SAIEUS et l'intégration des pics correspond aux quantités de groupements de surface acides associés [Jagiello J., 1995].

II.1.3.6. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectroscope à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau

absorbe. La spectroscopie infrarouge, méthode non destructive, est basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ compris entre 2,5 et 25 μm , soit ν compris entre 0,04 et 0,4 μm^{-1}). Les absorptions renvoient l'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent. L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque Mattson Genesis II, sur des pastilles à base de KBr.

II.1.3.7. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique non destructive. Elle possède, néanmoins, quelques limites notamment pour l'étude des matériaux nanométriques. Le phénomène physique intervenant en spectrométrie Raman est la diffusion inélastique d'une radiation monochromatique par une substance donnée. Ce phénomène est de faible intensité, dix millions de fois plus faible que celle de la lumière incidente, qui aujourd'hui est produite par un laser (source monochromatique intense). Prédite tout d'abord par A. Smekal en 1923, et observée pour la première fois en 1928 par Sir C. V. Raman. Le spectre obtenu représente l'intensité des raies d'émission Raman en fonction de la différence de fréquence entre celle de la raie excitatrice et celles des raies de diffusion. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 est focalisé sur l'échantillon à analyser, l'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par $E_0 = h\nu_0$ avec h la constante de Planck. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique)
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence, c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ un photon Raman pour 10^7 photons incidents. L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un appareil LabRam-HR Micro-Raman system (Horiba France) pour la longueur d'onde d'excitation par la diode à la longueur $\lambda = 473 \text{ nm}$.

II.1.3.8. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les caractérisations par XPS ont été réalisées au moyen d'un spectromètre SPECS (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons). L'XPS est l'une des techniques principales utilisées pour l'analyse de la composition des surfaces des matériaux. Elle permet l'analyse sur une épaisseur de quelques nm (3-10 nm). Le principe de cette technique est fondé sur la mesure de la distribution d'énergie cinétique des électrons (photoélectrons) émis à partir des orbitales des éléments constituant un échantillon solide lorsque celui-ci est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique.

II.2. ADSORPTION DES TROIS COLORANTS PAR LES MATERIAUX ETUDIES

II.2.1. Dispositif expérimental

Les essais d'adsorption des polluants par tous les matériaux étudiés sont réalisés en mode batch dans un agitateur va-et-vient, représenté sur la Figure II.20. Pour chaque expérience d'adsorption, Le contact entre adsorbant-adsorbat est maintenu par une agitation à une vitesse égale à 300 tr.mn^{-1} (sauf pour les essais relatifs à l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des polluants). Pour ce faire, une masse « m » d'adsorbant est mise en contact avec un volume $V=25 \text{ ml}$ d'une solution synthétique de colorant à traiter de concentration initiale connue. Le pH initial de la solution colorée est ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) ou de soude NaOH (0,1M). Après un temps d'équilibre, les suspensions sont centrifugées dans une centrifugeuse de type « ORIGIO » à une vitesse de $13500 \text{ trs.mn}^{-1}$ pendant 30 mn. La concentration du filtrat est déterminée après chaque test.



Figure II.20: Dispositif des expériences d'adsorption

II.2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse une solution colorée, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution alors que, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert, elle est donnée par la relation II.1.

Equation 8:
$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

I_0 est l'intensité du faisceau incident ;

I est l'intensité du faisceau émergent ;

C est la concentration de la solution à analyser ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

ε est le coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

L est l'épaisseur de la cuve (cm) ;

On appelle absorbance (A), ou densité optique, l'expression $\log I_0/I$, l'équation II.1 devient alors comme suit :

Equation 9 :
$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

La mesure des concentrations résiduelles C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) est réalisée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement

donnée. La concentration résiduelle en colorant a été déterminée par un spectrophotomètre de type Perkin- Elmer Lambda 950, doté de cuves en quartz d'un trajet optique de 1 cm. Des dilutions ont été effectuées à chaque fois que les conditions analytiques l'imposaient. Le rendement d'élimination du colorant R (%), ainsi que la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, q_e ($mg \cdot g^{-1}$) sont calculés respectivement par les équations II.3 et II.4.

Equation 10:
$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100$$

Equation 11:
$$q_e(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m}$$

Avec :

q_e ($mg \cdot g^{-1}$) est la quantité adsorbée, par unité de masse de l'adsorbant, à l'équilibre ;

C_0 ($mg \cdot L^{-1}$) est la concentration initiale ;

C_e ($mg \cdot L^{-1}$) est la concentration initiale à l'équilibre ;

V (mL) est le volume de l'échantillon.

II.2.3. Etude paramétrique

Dans ce contexte, nous avons été amenées à évaluer l'influence des conditions opératoires sur l'adsorption des trois colorants étudiés (BT, BC et TS) par les adsorbants naturels bruts (PP et AL), traités par voie chimique (PPa et ALa) et traités physiquement (PPc et ALc), ainsi que par les adsorbants synthétiques (PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2), en mettant le point sur :

- Le pH initial de la solution ;
- La dose de l'adsorbant ;
- La vitesse d'agitation de la solution ;
- La force ionique ;
- La granulométrie ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et la solution colorée (cinétique d'adsorption) ;
- La concentration initiale des colorants (isotherme d'adsorption) ;
- La température du milieu (étude thermodynamique du système d'adsorption).

Arnaud, J., Brunet, M., & Mazza, J. (1987). Rôle des cellules B de l'intestin moyen chez *Centropages typicus* (Copepoda, Calanoida). *Reproduction Nutrition Développement*, 27(4), 817-827.

Bandosz, T. J., Jagiello, J., Contescu, C., & Schwarz, J. A. (1993). Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. *Carbon*, 31(7), 1193-1202.

Budinova, T., Ekinici, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., & Goranova, M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel processing technology*, 87(10), 899-905.

C. Raman and K. Krishnan. (1928). A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121, p. 501.

Cartier, N., Domard, A., & Chanzy, H. (1990). Single crystals of chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 12(5), 289-294.

CHEFTEL J-C. & CHEFTEL H. (1976). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments Volume 1. *Tech & Doc Lavoisier*, Paris - France. 381p.

Deng, H., Yang, L., Tao, G., & Dai, J. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1514-1521.

García-Mendoza, A.; Linares, E.; Dávila, P.; Chiang, F.; Bye, R. and Elias, T. (1995). Riqueza y endemismo de la familia Agavaceae en México. D.F. Mexico Instituto de Biología UNAM.

Granados-Sánchez, D. (1993). Cultura y utilización del maguey. Los agaves en México. Chapingo, México, Universidad Autónoma de Chapingo, : 11-22.

Jagiello, J., Bandosz, T. J., Putyera, K., & Schwarz, J. A. (1995). Determination of proton affinity distributions for chemical systems in aqueous environments using a stable numerical solution of the adsorption integral equation. *Journal of colloid and interface science*, 172(2), 341-346.

Jonnard P. (2011). Préparation des échantillons pour MEB et microanalyses. Edition EDS Sciences.

Lautrette, S. (2004). Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation : Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides (Doctoral dissertation, Limoges).

Maurice, F., Meny, L., & Tixier, R. (Eds.). (1979). Microanalyse et microscopie électronique à balayage. Editions de Physique.

Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç., & Erdoğan, S. (2007). Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 138-143.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Otowa, T., Nojima, Y., & Miyazaki, T. (1997). Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon*, 35(9), 1315-1319.

Ramírez, M. C. C. (2002). Plantas de importancia económica en las zonas áridas y semiáridas de México.

Rudziński, W., Jagiełło, J., & Grillet, Y. (1982). Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(2), 478-491.

Smekal, A. (1923). Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43), 873-875.

Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., & Ismadji, S. (2007). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 237-242.

PARTIE III :
RESULTATS ET
DISCUSSION

CHAPITRE I : CARACTERISATION DES ADSORBANTS

Dans ce chapitre nous allons étudier les caractéristiques physicochimiques de deux matériaux naturels : la poudre des pelures de pomme de terre et la poudre des feuilles d'agave, employés à l'état brut et notés (PP) et (AL), respectivement. Ces deux matériaux sont ensuite traités chimiquement par activation par l'acide phosphorique H_3PO_4 (1M) et les adsorbants fabriqués sont nommés (PPa) et (ALa). Enfin, à partir des mêmes matériaux bruts, nous avons réalisé une activation physique, par une calcination sous azote à $800^\circ C$, les adsorbants sont notés (PPc) et (ALc). Tous ces matériaux serviront de supports pour adsorption de deux colorants synthétiques : le bleu turquoise (BT) et le bleu Cibacron (BC).

I.1 ANALYSE PHYSIQUE DES DEUX ADSORBANTS

Les principales propriétés physiques des deux biosorbants examinés sont regroupées dans le Tableau I.10.

Tableau I.10: Quelques caractéristiques des adsorbants bruts

Caractéristiques	Adsorbant	
	PP	AL
Humidité (%)	9,5	11,85
CRE (g/g)	11	8
Gonflement (%)	45	25
Taux de cendre (%)	98,5	96,7
Matière volatiles (%)	1,5	3,3
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,77	0,33
Masse volumique réelle (g/cm^3)	0,83	0,35
Indice de porosité	9,64	6,28
Surface spécifique (m^2/g)	2,2	1,00

Les deux matériaux utilisés dans ce travail présentent des capacités moyennes de rétention d'eau de 11 et 8 $g \cdot g^{-1}$ pour PP et AL respectivement. Ces valeurs traduisent l'aptitude des deux matériaux à contenir une quantité d'eau égale à plusieurs fois leurs poids sec. L'affinité du matériau pour l'eau peut être synonyme d'augmentation de sa surface spécifique en milieu aqueux,

en même temps qu'elle peut être un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des pollutions aqueuses (Reddad., 2002).

Le gonflement de la poudre PP est supérieur à celui des AL, ce qui confirme le résultat de la capacité de rétention d'eau. L'indice de porosité montre que l'état de surface des adsorbants étudiés est légèrement poreux à l'état naturel, et une activation physique et chimique permet de développer davantage sa porosité.

I.1.1 Surface spécifique par méthode BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. La surface BET a été calculée en traçant l'évolution de la fraction BET en fonction de la pression relative (Figure I.21). L'équation de BET est valable pour des pressions relatives faibles ($P/P_0 \leq 0,35$), au-delà de cette valeur, certaines hypothèses ne sont plus admises. La surface spécifique de l'échantillon calciné à 800°C (PPc) donne une valeur de 337,7 m².g⁻¹.

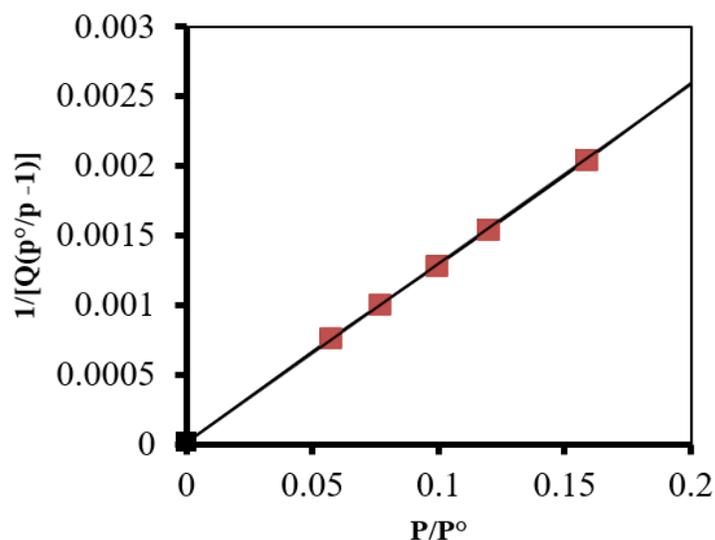


Figure I. 21 : Droite obtenue à partir des transformées de l'équation de BET de l'échantillon PPc

I.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure I.22), montre que les pores dans PPc sont plus larges que dans PP, Alors que la structure de PPa indique que la surface externe du matériau activé chimiquement présente une série de cavités de dimensions différentes réparties sur la surface. L'image du matériau calciné (PPc), illustre la morphologie de la surface

du substrat après calcination, elle montre clairement la présence de nanotubes qui semblent être bien ordonnés. Cette structure nanoporeuse peut faciliter la fixation des colorants sur le substrat PPc. Ces images MEB confirment les résultats de l'analyse BET relatifs au meilleur développement de la surface spécifique du matériau calciné par comparaison à celle du matériau natif.

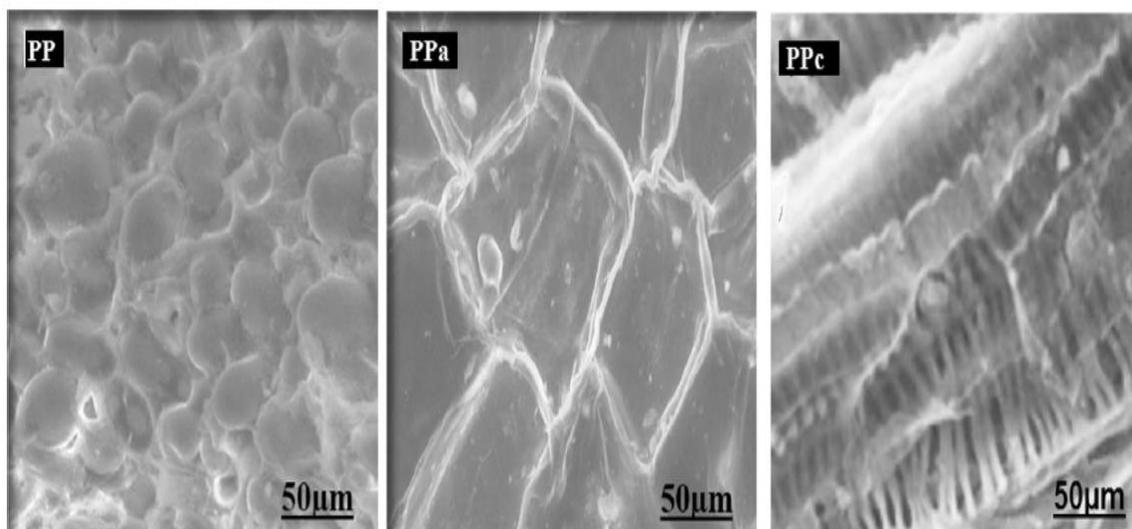


Figure I. 22: Images MEB des poudres PP, PPa et PPc

La Figure I.23 présente les images MEB pour les poudres AL, Ala et ALc. Les poudres analysées sous microscopie électronique à balayage présentent des structures amorphes. Les surfaces des particules montrent un aspect qui se rapproche de celui d'une rose de sable. Les particules sont dispersées de façon irrégulière renfermant des cavités.

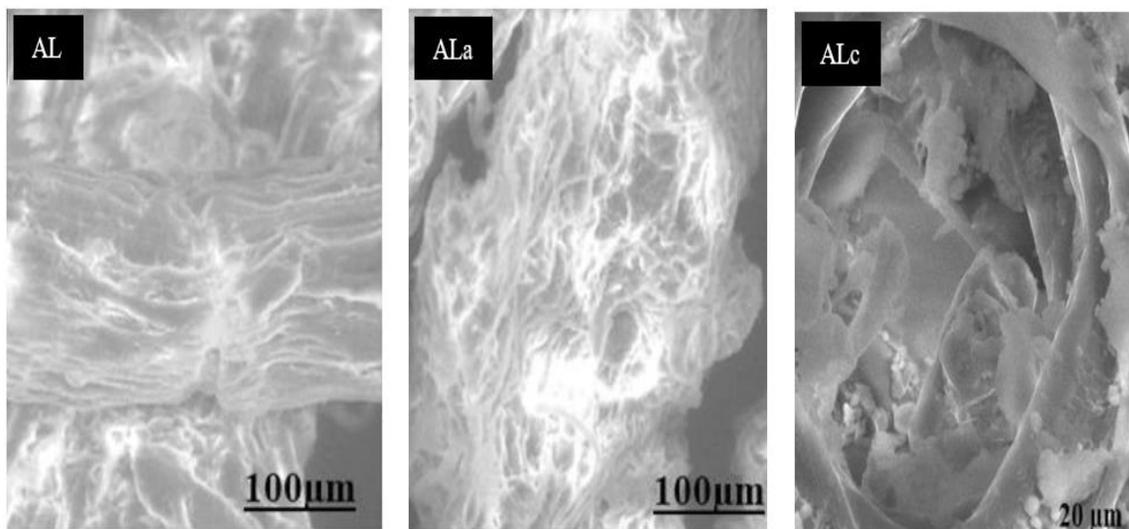


Figure I. 23: Images MEB des poudres AL, ALa et ALc

I.1.3 Analyse thermogravimétrique (TG)

La Figure I.4 montre la courbe de perte de masse obtenue à 10°C/mn pour les tous les adsorbants utilisés dans cette étude. La courbe TG montre une stabilité thermique jusqu'à 150°C pour les échantillons PPa et PPc et présente une perte continue jusqu'à environ 220 °C pour PP, cette perte de masse correspondant à l'eau physisorbée ; elle est adsorbée à la fois sur la surface et dans les pores de l'adsorbant. La décomposition thermique s'effectue entre 200 et 400°C, correspondant à la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose (Gao, Y. et al., 2013 ; Liu, D. et al., 2012). À des températures supérieures à 400 °C, la perte de biomasse peut indiquer une perte de poids de la lignine (Roman, S. et al., 2013). Les graphiques TG ont été superposés en utilisant le poids sec à 220 °C comme origine. Ceci révèle que la perte de masse due à la combustion de la lignine augmente à mesure que la masse d'eau perdue diminue, comme le montre le tableau à l'intérieur de la Figure I.24. Pour les feuilles d'agave, nous observons que la perte de masse de lignine est importante pour ALc par rapport à ALa et AL.

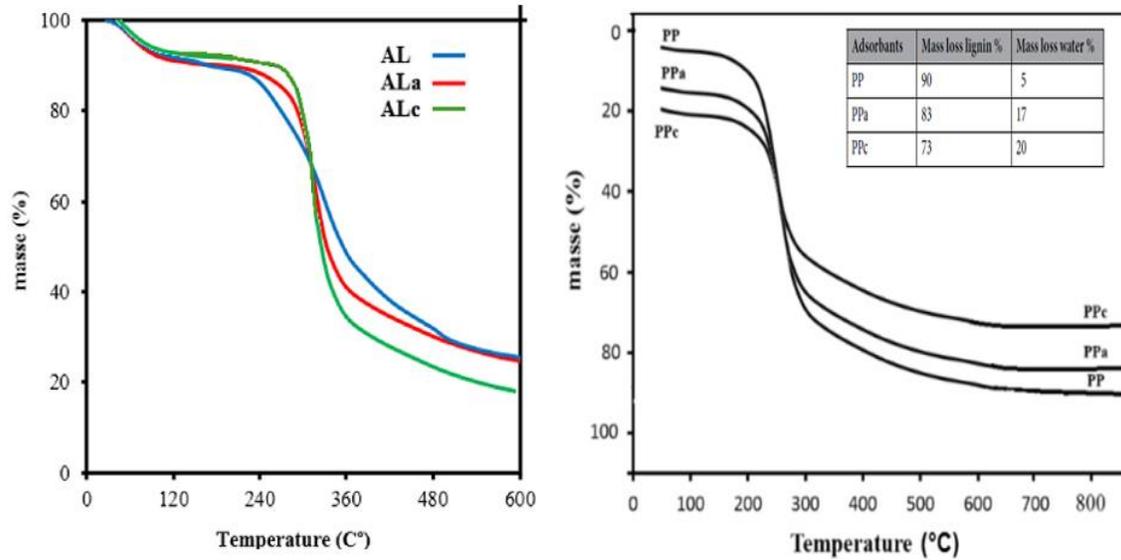


Figure I. 24: Analyse thermogravimétrique (TG) des poudres PP, PPa et PPc à droite et des poudres AL, ALa et ALc à gauche.

I.2 ANALYSE CHIMIQUE DES DEUX ADSORBANTS

I.2.1 Test de relargage

La Figure I.25 représente la variation du pH en fonction du temps. Cette étude nous permet de savoir si la biomasse libère ou non des protons en solution.

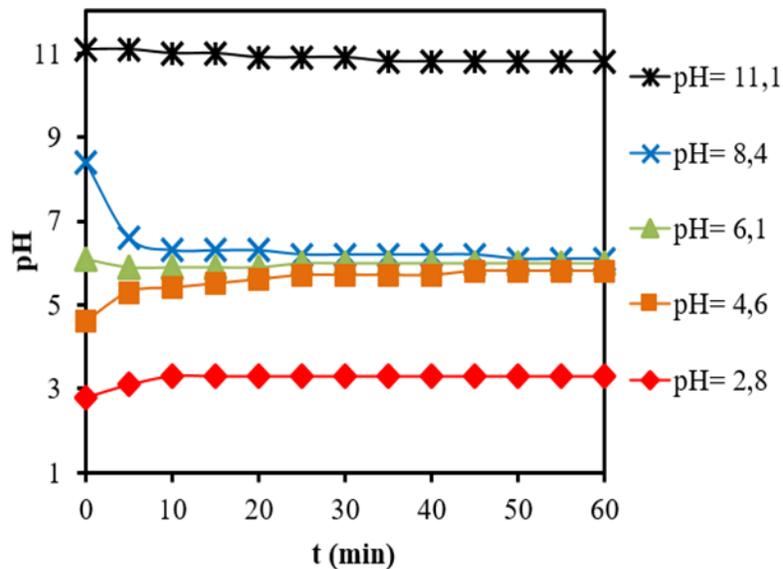


Figure I. 25: Test de relargage de l'adsorbant PP dans l'eau distillée

La Figure I.25 montre que la variation du pH est insignifiante, pour une durée de temps de 60 mn, pour des pH très acides (pH = 2,8) et pour des pH très basiques (pH = 11,1). Le même phénomène est observé pour un pH de l'eau distillée (pH = 6,1) qui passe à pH = 5,8 après 60mn de contact. Nous pouvons dire que l'adsorbant PP ne libère pas de protons en solution aqueuse et qu'il garde un pH constant de l'ordre de 6. Pour des valeurs de pH (4,6 et 8,4), la variation du pH est significative et passe à pH = 5,8 après 60 mn d'agitation.

I.2.2 Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH de charge nulle correspond comme son nom l'indique au pH en dessous duquel la surface de l'adsorbant présentera une charge nette positive et inversement le pH au-dessus duquel l'adsorbant présentera une charge nette négative. Les résultats de la méthode en batch pour la détermination du pH_{pzc} des adsorbants étudiés sont représentés par la Figure I. 26a. Les valeurs obtenues sont 6.0 pour PP et 6,25 pour AL. Ces résultats révèlent que les biosorbants possèdent une structure chimique légèrement acide, ce résultat est confirmé par la mesure du potentiel zéta des deux poudres étudiées (Figure I. 26b).

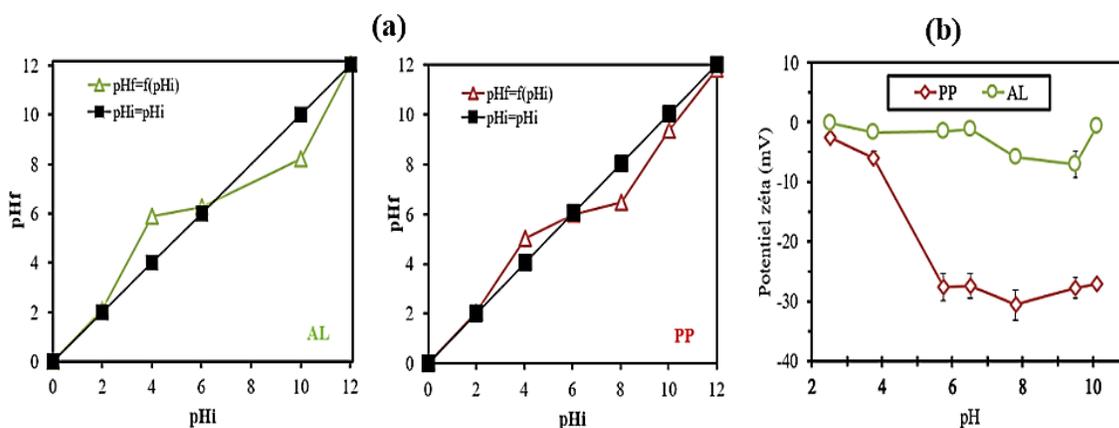


Figure I. 26: (a) Détermination du pH_{pzc}, (b) mesure de la charge de surface pour les deux matériaux bruts PP et AL

I.2.3 Composition élémentaire

Cette analyse permet de déterminer la composition en masse ou en pourcentage de l'échantillon en éléments : carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène. Néanmoins, pour la plupart des composés organiques et minéraux, ils présentent une prédominance de l'élément carbone, et une

faible quantité d'azote. Comme le montre le Tableau I.11, il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique des adsorbants.

Tableau I. 11: Composition élémentaire (en mg/g) des adsorbants PP et AL

Adsorbant	N	C	H	O	K	Ca	S
PP	1.81	43.55	06.45	43.03	4,21	0,02	0,08
AL	0.60	48.08	06.91	37.70	0,13	0,63	-

I.2.4 Analyse des fonctions de surface et détermination de la distribution des pKa

Bien que la structure des biomatériaux soit principalement constituée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine et que leur structure est généralement similaire, le type de groupes fonctionnels et leurs propriétés acides et basiques sont différents (Ho, Y. S et al., 2000 ; Gisi, S.D., et al., 2016). Les groupes de surface acides et basiques ont été estimés après des mesures de titrage potentiométrique et les résultats sont présentés sur la Figure I.27.

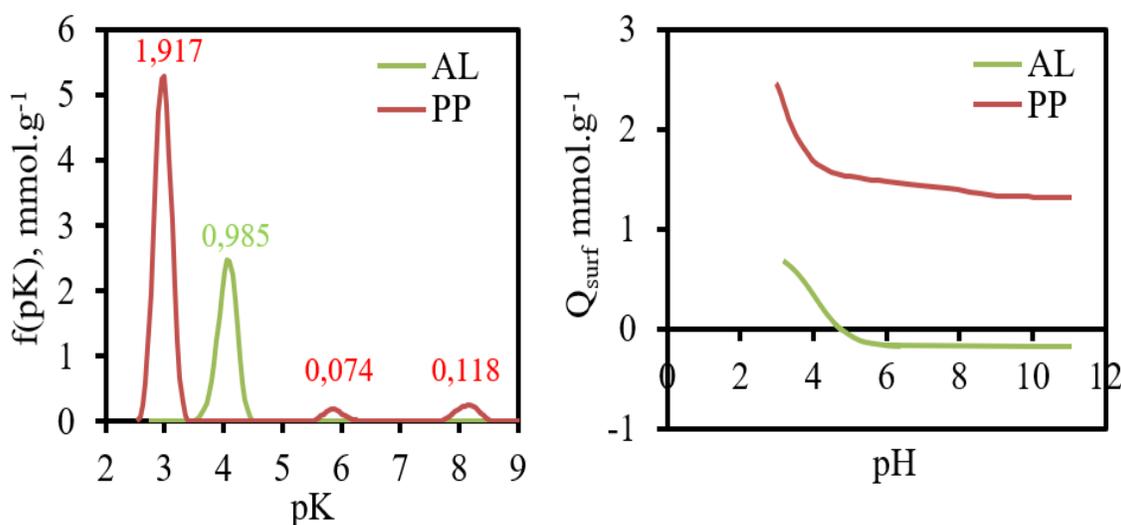


Figure 1. 27: Courbes d'affinité protonique en fonction du pH (à droite), courbes de fonction de distribution de pKa des fonctions de surface (à gauche), pour les deux matériaux bruts.

Il est possible d'évaluer la répartition des pKa de surface en réalisant une courbe de titrage par la soude entre un pH 3 et 11. En tenant compte de la force ionique, on peut mesurer la quantité de protons consommés appelée aussi affinité protonique. Dans la courbe $Q = f(\text{pH})$, chaque point d'inflexion correspond au pKa d'une fonctionnalité de surface donnée. Les valeurs de pKa peuvent

être déterminées en se basant sur le principe de la méthode de distribution de l'affinité protonique, développée par J. Jagello et ses collaborateurs. Ainsi, la distribution des constantes d'acidité est déterminée en utilisant les méthodes numériques du programme SAIEUS et l'intégration des pics correspond aux quantités de groupements de surface acides associés (Jagiello J., 1995). On constate que la poudre PP est plus riche en groupes de surface, avec une prédominance des fonctions de type acide carboxylique pour les deux adsorbants PP et AL. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs des pH_{pzc} déterminées précédemment pour les deux adsorbants. La valeur obtenue pour les groupes de pK_a comprise entre 7 et 11, pour la poudre PP, est peut-être liée à la présence des groupes phénoliques.

I.2.5 Analyse des fonctions de surface par IRTF

Les spectres infrarouges obtenus pour la poudre PP avant et après activation sont présentés par la Figure I. 28a et les pics caractéristiques de chaque adsorbant sont donnés par le Tableau I. 12. On remarque une distribution de pics similaire pour les deux matériaux PP et PPa, et les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées. La Figure (I.28a) montre différentes bandes d'adsorption caractéristiques larges et fines, ces dernières sont attribuées à l'existence de fonctions organiques telles que (-OH, -C-H, C=C et cycles aromatiques). Les principales différences dans les spectres IRTF des charbons activés (PPc), après la pyrolyse à haute température (800 °C), apparaissent dans les régions de 1400 et 1040 cm^{-1} . Pour le PPc, les bandes à 1412 cm^{-1} sont dues aux vibrations du squelette C=C des cycles aromatiques et la bande 1036 cm^{-1} est attribuée aux structures C-O-C des polysaccharides. Notons que ces groupements fonctionnels sont responsables des forces d'attraction entre les sites chargés positivement de l'adsorbant et les charges négatives ou des doublets libres des hétéroatomes de l'adsorbat.

La Figure (I. 28b) montre que les spectres des matériaux préparés à base des feuilles d'agave (AL). Le matériau brut (AL) et préparé après activation avec de l'acide phosphorique (ALa) sont assez similaires. La principale différence dans le spectre IRTF de charbon activé (ALc), après pyrolyse à haute température (800 °C), se situe dans les régions de 1400 et 1040 cm^{-1} . Pour ALc, les bandes à 1397 cm^{-1} peuvent correspondre aux élongations C=O des groupements carboxyles et/ou aux vibrations d'élongations des C-H dans les structures méthyliques.

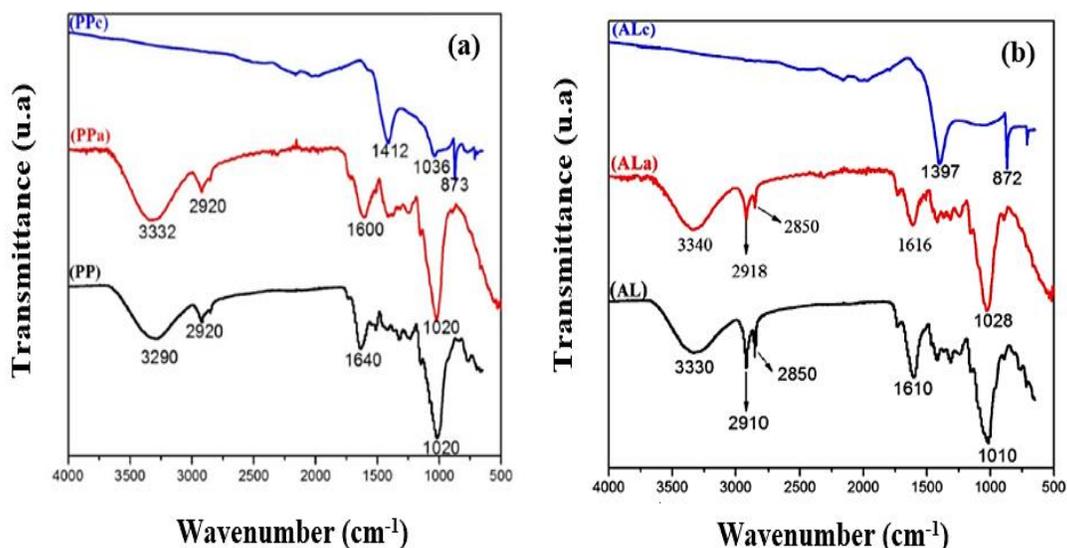


Figure I. 28: Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des adsorbants (a) : PP, PPa et PPc et (b) : AL, ALa et ALc

Tableau I. 12: Analyse FTIR des poudres des deux adsorbants avant et après activation

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)						Attribution
PP	PPa	PPc	AL	ALa	ALc	
3290	3332	-	3330	3340	-	Existence de fonctions -OH libres et associées.
2929	2920	-	2910	2918	-	Vibration d'élongation des C-H dans -CH et -CH ₂ .
1739	1742	-	1710	1718	-	Présence de la liaison C = O (ester ou acide)
1640	1600	-	1610	1616	-	Groupements carboxylates (COO⁻) ou C=C .
1453	1459	1412	1460	1472	1397	Elongation C-O des groupements carboxyle ou C=C des cycles aromatiques.
1020	1020	1036	1010	1028	-	Elongation des liaisons C-O-C des polysaccharides (cellulose, amidon...)

CHAPITRE II : EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'ADSORPTION DES COLORANTS

II.1 ETUDE PRELIMINAIRE : ADSORPTION DU COLORANT (BT) PAR L'ADSORBANT (PP)

Les expériences ont été effectuées en batch en étudiant l'adsorption du colorant bleu turquoise (BT) sur la poudre des pelures de pomme de terre (PP). Les paramètres étudiés sont le pH initial de la solution, la dose du biosorbant, le temps de contact, la concentration initiale en colorant et la température. La modélisation des isothermes, l'étude cinétique ainsi que l'étude thermodynamique du processus d'adsorption ont été examinées.

II.1.1 Effet du pH de la solution d'adsorbat et de la masse de l'adsorbant

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption (Gupta et al., 2011 ; Tavlieva et al., 2013), il a un effet sur la quantité adsorbée et il peut modifier :

- la charge de la surface de l'adsorbant,
- le degré d'ionisation de l'adsorbat,
- le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (El Haddad et al., 2013 ; Nandi et al., 2009).

De ce fait, le pH peut contrôler l'adsorption des colorants par des particules en suspension vue que les molécules adsorbées et/ou les particules d'adsorbant peuvent avoir des groupements fonctionnels qui sont affectés par la concentration de la solution en ions H^+ , ces derniers sont impliqués dans le processus d'adsorption moléculaire des sites actifs de l'adsorbant. Le pH joue un rôle très important sur la capacité d'adsorption. Pour un pH égal à celui de la solution du colorant BT (pH = 5,6), nous avons obtenu une valeur maximale du rendement d'adsorption ($R=17,48\%$) (Figure II. 29). Ce pourcentage est faible et cela pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption due aux faibles interactions entre le colorant anionique (BT) et la surface d'adsorbant chargée négativement pour cette valeur de pH (Patil et Shrivastava, 2010). Nous avons constaté que le pourcentage d'élimination du colorant BT par PP croît avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et ceci est facilement compréhensible, l'augmentation de la quantité d'adsorbant engendre une augmentation de la surface spécifique et donc le nombre des sites

d'adsorption disponibles (Hameed, 2010) ; par conséquent, l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé jusqu'à atteindre un palier de saturation à 0,3 g. La quantité adsorbée, quant à elle, diminue de plus en plus et au fur et à mesure que la masse d'adsorbant augmente : ($q_e = 23,2 \text{ mg.g}^{-1}$, $m = 0,01 \text{ g}$) et ($q_e = 1,23 \text{ mg.g}^{-1}$, $m = 0,5 \text{ g}$). La diminution de la capacité d'adsorption, quand la dose augmente, est attribuée à une compétition de sites négatifs défavorisant la fixation des molécules du colorant. En effet, il se produit des forces électrostatiques répulsives entre les sites de l'adsorbant de mêmes charges freinant ainsi le processus d'adsorption du BT sur les sites de l'adsorbant.

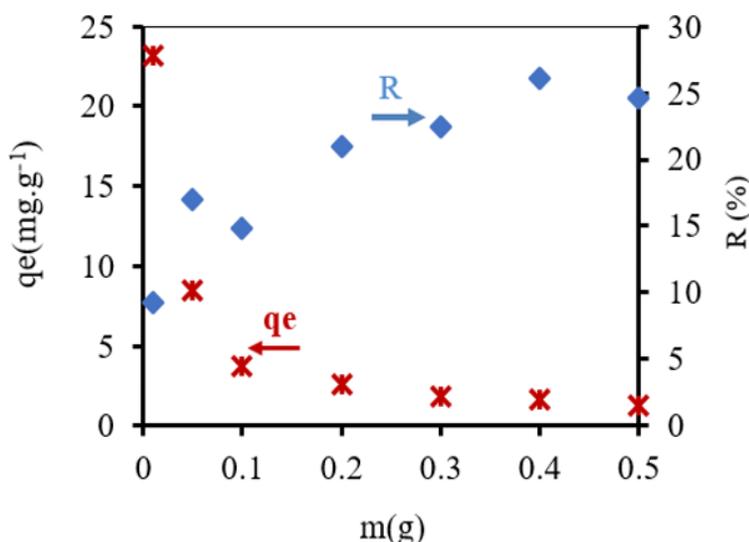


Figure II. 29: Capacité d'adsorption du BT sur PP à pH de la solution (pH = 5,6, V=50 mL, T = 25 °C, C₀ = 50 mg. L⁻¹ et t = 2h)

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du BT, une prise d'essai $m = 0,3 \text{ g}$ de PP est mélangée avec un volume $V = 50 \text{ mL}$ de la solution colorée à une concentration $C = 50 \text{ mg. L}^{-1}$. Le pH initial de la solution varie dans l'intervalle (2 – 10). Les résultats de la Figure II.30 montrent que la meilleure adsorption est attribuée pour un milieu de contact (adsorbant/adsorbat) acide (pH = 2,1). Par ailleurs, nous avons refait la même expérience de détermination de la capacité d'adsorption en fixant le pH de la solution colorée à 2,1 (Figure II.30), le rendement d'adsorption du BT sur PP était, dans ce cas, plus élevé pour une même quantité d'adsorbant : ($m = 0,15 \text{ g}$, $R = 17,48 \%$, pH = 5,6) et ($m = 0,15 \text{ g}$, $R = 96,95 \%$, pH = 2,1). Ce pourcentage d'élimination a été observé par Lemlikchi et al. (2011) lors de l'élimination du même colorant par l'hydroxyapatite. L'équilibre est atteint pour une masse d'adsorbant égale à 0,15 g. Par conséquent, cette masse est choisie pour les expériences suivantes.

Mécanisme d'adsorption : A des valeurs de pH inférieurs à pH_{pzc} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement. Cependant, les molécules du colorant BT sont adsorbées grâce aux interactions électrostatiques avec la charge positive de l'adsorbant dans le domaine de pH acide, ce qui confirme que le colorant BT est un colorant anionique.

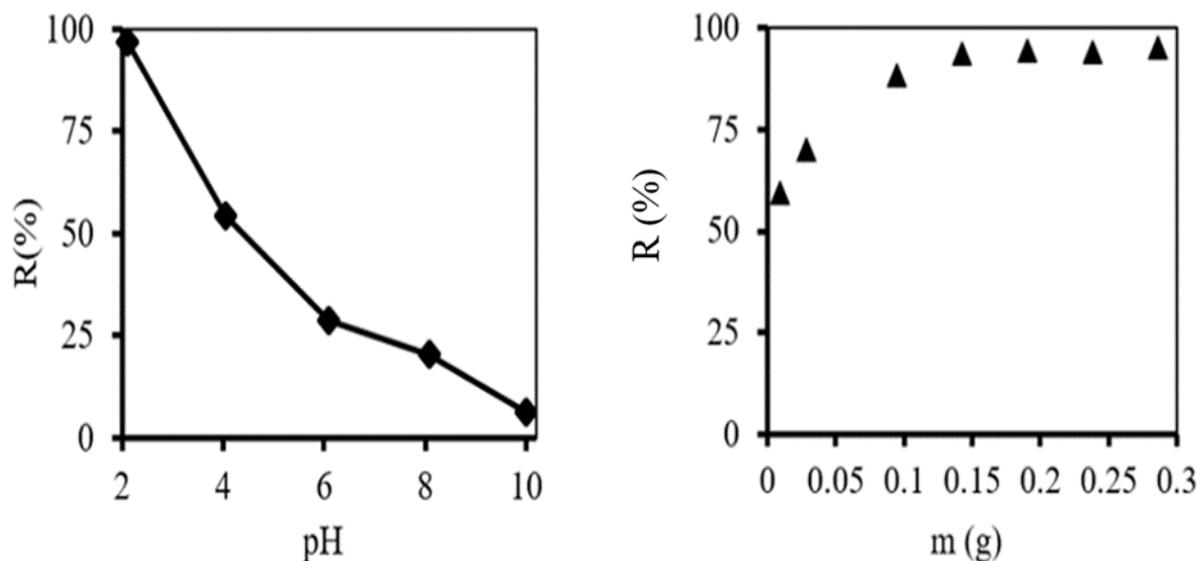


Figure II. 30: (à gauche) Effet de pH de la solution colorée ($m = 0,3g$, $V = 50mL$, $T = 25^{\circ}C$, $C = 50mg.g^{-1}$ et $t = 2h$) ; (à droite) Capacité d'adsorption du BT sur PP ($pH = 2$, $V = 50 mL$, $T = 25^{\circ}C$, $C = 50 mg.g^{-1}$ et $t = 2h$)

II.1.2. Effet de la concentration initiale du colorant BT

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide, puisqu'elle est considérée comme un échange de force motrice entre toutes réactions chimiques. Dans le but d'étudier son effet, des concentrations différentes allant de 5 à 1000 $mg.L^{-1}$ ont été étudiées. Comme il a été montré sur la (Figure II.31), on constate que les quantités adsorbées sont directement proportionnelles à l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Les rendements d'élimination des concentrations faibles (5 à 100 $mg.L^{-1}$) sont compris entre $R = 50,4\%$ et $R = 89,70\%$. Par ailleurs, pour des concentrations plus élevées (250 à 1000 $mg.L^{-1}$), le rendement d'élimination décroît de 67,2 % à 49,61 %. Cela pourrait être traduit par une grande compétition des molécules d'adsorbât vers les sites d'adsorption pour les concentrations élevées contrairement aux concentrations faibles ; ce qui conduit alors à une adsorption favorisée (M.A. Ahmad, 2010 ; P. Baskaralingam, 2007). Le meilleur rendement

d'élimination du colorant BT par PP est observé pour une concentration de 50 mg. L⁻¹, cette concentration est choisie pour les expériences suivantes.

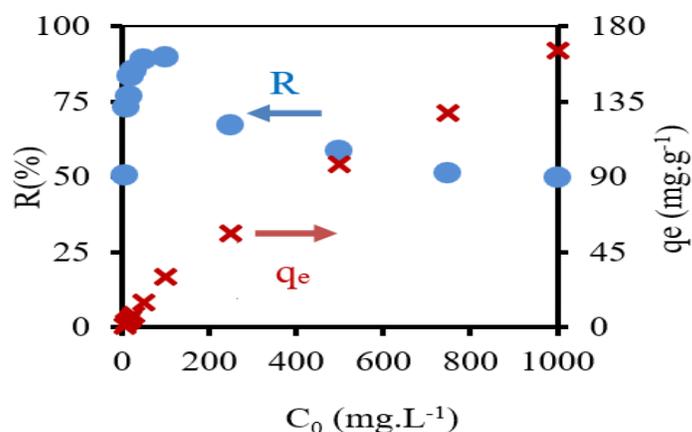


Figure II. 31: Effet de la concentration initiale du colorant BT ($V = 50\text{mL}$, $m = 0,15\text{g}$, $\text{pH} = 2,1$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t = 2\text{h}$)

II.1.3. Isothermes d'adsorption

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de notre système, nous avons appliqué deux modèles différents : Langmuir et Freundlich (LANGMUIR, 1918 ; FREUNDLICH, 1926). L'isotherme d'adsorption a été étudiée pour des concentrations en colorant BT allant de 10 à 250 mg. L⁻¹ (Figure II.32). A partir de l'isotherme de Langmuir, deux formes linéaires ont été étudiées afin de choisir le meilleur modèle à partir du coefficient de régression R^2 . Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich sont donnés sur le Tableau II.13. Il a été trouvé que l'adsorption obéit à l'isotherme de Freundlich ainsi qu'à l'isotherme de Langmuir de Type II (Tableau II.13). La quantité maximale adsorbée déterminée par le modèle de Langmuir est égale à 76,92 mg. g⁻¹.

Tableau II. 13: Paramètres des différentes isothermes étudiées

Isotherme		Paramètres	
Langmuir	q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L. mg ⁻¹)	R^2
	Type I	142,85	0,016
	Type II	76,92	0,033
Freundlich	K_f (mg.g ⁻¹)	n	R^2
	1,752	1,536	0,940

Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$). Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par une constante dimensionnelle notée paramètre d'équilibre R_L (ou facteur de séparation). La valeur de R_L déterminée par la relation (1) pour l'adsorption du BT sur PP est égale à 0,10 ce qui indique que notre adsorption est favorable.

Equation1:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Avec : C_0 la concentration maximale du colorant BT (mg. L^{-1}), K_L la constante de Langmuir et R_L la valeur indicatrice du type de l'isotherme pour être irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) et non favorable ($R_L > 1$) (. Mahmoodi, 2008).

II.1.4 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique a été réalisée afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption (Figure II. 32). Les expériences sont effectuées en agitant une masse $m = 0,15$ g d'adsorbant avec 50 mL de la solution du colorant BT ($C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$) à différentes périodes du temps de contact (5 – 120 min). Deux modèles de la cinétique d'adsorption du BT sur PP ont été étudiés : le modèle de pseudo premier ordre et celui de pseudo-second ordre. Le temps d'équilibre de l'adsorption du BT par PP est estimé égal à 60mn (déterminé préalablement) : l'adsorption est rapide pendant les 5 premières minutes du contact et le rendement d'adsorption est très élevé ($R = 79 \%$). Par ailleurs, nous ne remarquons pas d'amélioration significative du rendement d'adsorption pour 150 mn de contact. Ce temps d'équilibre court est très important pour développer un matériau bio adsorbant pour la technologie de traitement des eaux (Wang et al, 2013).

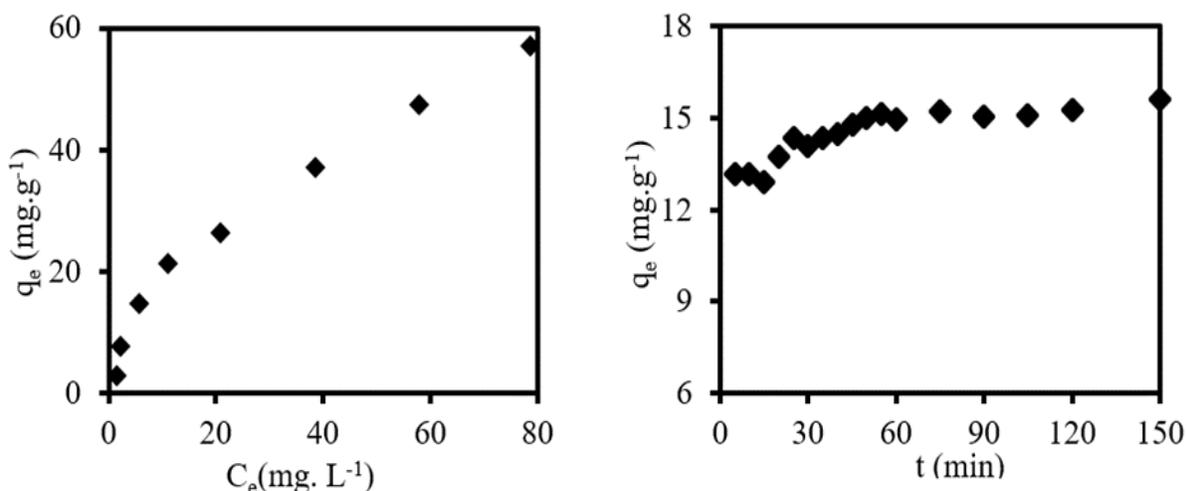


Figure II. 32: (à gauche) Isotherme d'adsorption du colorant BT sur PP ; (à droite) Cinétique d'adsorption du colorant BT sur PP.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption (Y. S. HO, 2003). Le modèle pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du BT sur PP. Nous constatons aussi que la quantité adsorbée calculée par le modèle pseudo -second ordre ($q_e^{\text{cal}} = 15,63 \text{ mg. g}^{-1}$) est plus proche de la quantité mesurée expérimentalement ($q_e^{\text{exp}} = 15,24 \text{ mg. g}^{-1}$). Les paramètres d'adsorption des deux modèles sont donnés dans le (Tableau II.14).

Tableau II. 14: Paramètres des cinétiques d'adsorption du BT sur PP pour les deux modèles étudiés

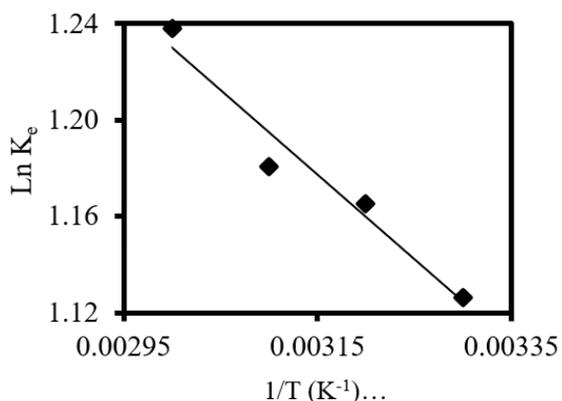
Modèle	Paramètres			
	K_1 (mn ⁻¹)	q_e^{cal} (mg. g ⁻¹)	R^2	q_e^{exp} (mg. g ⁻¹)
Pseudo premier ordre	0,016	2,317	0,845	15,24
	K_2 (g.mg ⁻¹ .mn ⁻¹)	q_e^{cal} (mg. g ⁻¹)	R^2	
Pseudo second ordre	0,033	15,63	0,999	

II.1.5 Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique d'un système d'adsorption reflète sa faisabilité. Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du BT sur PP tels que la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) sont déterminées à partir de la pente et de l'intersection du graphe linéaire $\ln K_e$ en fonction de $(1/T)$ (Figure II.33) (équation 26, PARTIE I). La variation d'enthalpie libre de Gibbs (ΔG^0), pour chaque température étudiée, est déduite de l'équation 25 (PARTIE I). Les paramètres thermodynamiques sont inscrits dans le Tableau II.15.

Les valeurs négatives de ΔG^0 suggèrent que l'adsorption du BT sur PP est très favorable. Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 sont égales à 6,817 KJ. mole⁻¹ et à 44,01 J. mole. K⁻¹, respectivement. Cette valeur positive de ΔH^0 montre que l'adsorption est endothermique quant à la valeur positive de l'entropie ΔS^0 ; elle reflète une augmentation aléatoire du désordre sur l'interface solide/solution durant l'adsorption. La valeur de ΔG^0 comprise entre -20 et 0 KJ. mole⁻¹ (S. Erenturk et al, 2007 ; A. Ozcan et al, 2006) et celle de ΔH^0 inférieure à 40 KJ. mole⁻¹) (M. El Haddad et al, 2012) montrent que l'adsorption est physique.

Tableau II. 15: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BT sur PP



$-\Delta G^0$ (KJ. mole ⁻¹)				ΔH^0	ΔS^0
				(KJ.mole ⁻¹)	(J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
298	308	318	328		
6,42	6,86	7,20	7,77	6,82	44,01

Figure II.33: Equation de Van't Hoff de l'adsorption du BT sur PP

II.2. ETUDE DE L'ADSORPTION DU BLEU CIBACRON (BC) PAR LES ADSORBANTS BRUTS ET ACTIVES

II.2.1. Paramètres d'adsorption du BC par PP, PPa et PPc

II.2.1.1. Effet de la masse d'adsorbant (capacité d'adsorption)

Au cours des essais préliminaires de biosorption du colorant BT, colorant anionique, sur la poudre PP, nous avons remarqué que le meilleur rendement est atteint pour un $\text{pH} = 2$. Nous avons donc été amenées à déterminer la capacité d'adsorption des adsorbants étudiés à un pH acide vue que le colorant BC est un colorant anionique.

L'effet de la masse d'adsorbant sur le processus d'élimination du colorant (BC) est considéré comme l'un des paramètres les plus importants qui doit être optimisé (Mahmoud et Mohamed, 2014). La Figure II.34 montre la variation du rendement d'élimination du colorant BC en fonction de la quantité d'adsorbant ; celle-ci varie de 2 à 5 g. L^{-1} pour PP, de 2 à 3 g. L^{-1} pour PPa et de 0,1 à 2 g. L^{-1} pour PPc. Les conditions expérimentales sont les suivantes : $\text{pH} = 2$, $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

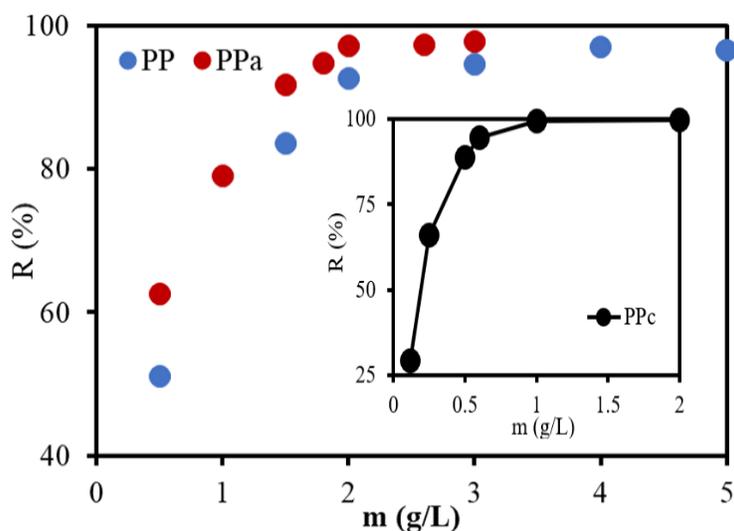


Figure II.34: Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du BC par PP, PPa et PPc ($\text{pH} = 2$, $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pour tous les adsorbants employés, le rendement augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre une valeur limite (Figure II. 34). Ce comportement peut être attribué à la disponibilité d'une grande surface spécifique, par conséquent un nombre suffisant de sites d'adsorption. Les valeurs maximales du rendement d'élimination ($R\%$) du BC sont 96,69,

97,70 et 99,77 %, respectivement, pour PP, PPa et PPc et ces valeurs sont atteintes pour des valeurs de la dose de l'adsorbant, respectivement, de 4, 2 et 1 g. L⁻¹. Nous avons choisi une dose de 2 g. L⁻¹ pour PP et PPa et 0,6 g.L⁻¹ pour PPc, afin d'optimiser les autres paramètres, car au-delà de ces quantités, le taux d'élimination est insensible à la masse de l'adsorbant et demeure inchangé.

II.2.1.2. Effet de pH de la solution

Le pH joue un rôle très important dans le processus d'adsorption des colorants. La Figure II.35 montre l'effet du pH sur le rendement d'élimination du colorant BC par les trois adsorbants étudiés. A des valeurs de pH fortement acides (pH = 2,2), le rendement d'élimination, pour un temps de contact égal à 2h, était très important pour PP (R = 76,41%), pour PPa (R = 84,26 %) et pour PPc (R = 96,6%). Pour des valeurs de pH faibles, la surface de l'adsorbant devient plus positive, ce qui favorise les forces d'attraction électrostatique entre les charges négatives (SO₃⁻) du colorant BC et la charge positive de l'adsorbant dans cet intervalle de pH. A l'exception de l'adsorbant PPc, le rendement d'élimination demeure presque constant dans l'intervalle de pH [2 – 10], il passe de (R= 92,6 %, pH = 2,2) à (R = 86,3 %, pH = 7,5), cela pourrait être expliqué par le fait que les molécules du colorant CB ne sont pas adsorbées uniquement par les groupements ioniques SO₃⁻ (Jafari, 2016). Ce résultat ne correspond pas à celui rapporté par Kyzas (2016), où la carbonisation de la poudre des pelures de pommes de terre à 800 °C a provoqué un changement de la texture du charbon actif préparé.

Les quantités maximales du colorant BC adsorbées par PP, PPa et PPc, pour un temps de contact égal à 2 h et pH = 2,2, sont estimées à 11,46, 13,5 et 46,3 mg. g⁻¹, respectivement. Par ailleurs, le pH (2,2) est choisi comme pH optimal pour les autres manipulations qui suivent.

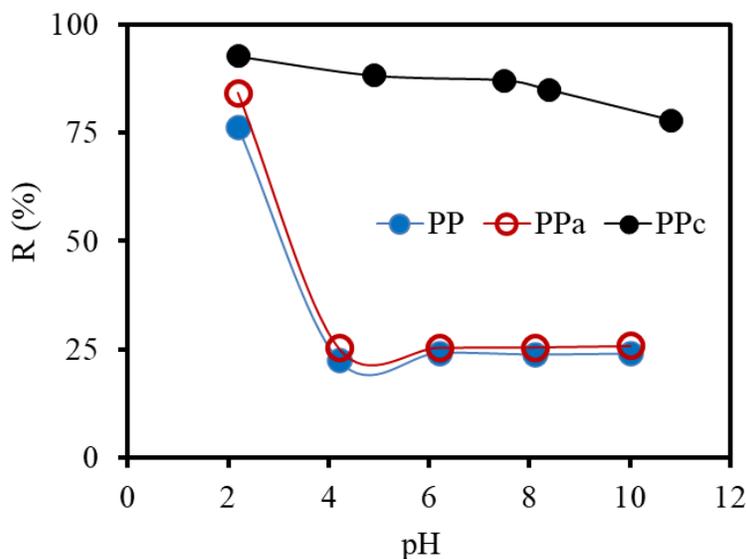


Figure II. 35: Effet de pH de la solution sur le rendement d'élimination du colorant BC par PP, PPa et PPc ($m_{PP} = m_{PPa} = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $m_{PPc} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $t = 2 \text{ h}$ et $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.1.3. Effet de l'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du BC est représenté par la Figure II. 36. Nous remarquons que, pour des vitesses d'agitation allant de 100 à 300 tr.mn^{-1} , le rendement d'élimination du colorant BC par la poudre PP n'a pas changé d'une manière significative, il passe de $R = 94,3 \%$ pour une vitesse d'agitation égale à $v = 100 \text{ tr.mn}^{-1}$ à $R = 95,4 \%$ pour une vitesse d'agitation égale à $v = 300 \text{ tr.mn}^{-1}$.

II.2.1.4. Effet de la force ionique

Le phénomène d'adsorption se traduit par la formation d'un gradient de concentration d'un soluté près de l'interface solide-liquide. La forme d'une isotherme d'adsorption d'une espèce en solution résulte de la superposition des interactions soluté-soluté, soluté-solvant, soluté-surface et surface-solvant. Dans le cas des solutions aqueuses, il est établi que la situation est très complexe parce que l'eau peut elle-même être réactive et se présenter sous différentes formes H_2O , H_3O^+ ou OH^- , à des concentrations variant en fonction du pH (Radovic, 2001). Par ailleurs, l'adsorption est très souvent réalisée en présence d'un sel, qui permet de travailler en milieu tamponné, mais qui peut influencer le processus d'adsorption.

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut engendrer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques (Hall et al., 1998 ; Sauer

et al., 1996). L'adsorption peut également être insensible à la force ionique (Guillard et al., 2002). Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbé, de l'adsorbant et de celle des agents employés pour contrôler la force ionique (NaCl, NaNO₃, NaClO₄, CaCl₂), et éventuellement de leur concentration (Guillard et al., 2003 ; Mathew et al., 1996).

Pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption du BC par PP, nous avons ajouté à la solution colorée des masses variables de chlorure de sodium, les concentrations en sel (NaCl) varient donc de 0 à 0,05 mol. L⁻¹. La Figure II.36 montre que l'ajout de NaCl, diminue la quantité du colorant adsorbée, celle-ci passe de $q_e = 47,7 \text{ mg. g}^{-1}$ à $q_e = 40,8 \text{ mg. g}^{-1}$ pour des concentrations en NaCl égales à 0 et 0,05 mol. L⁻¹, respectivement. Ceci peut s'exprimer par une compétition d'adsorption des ions chlorures avec les molécules de colorants.

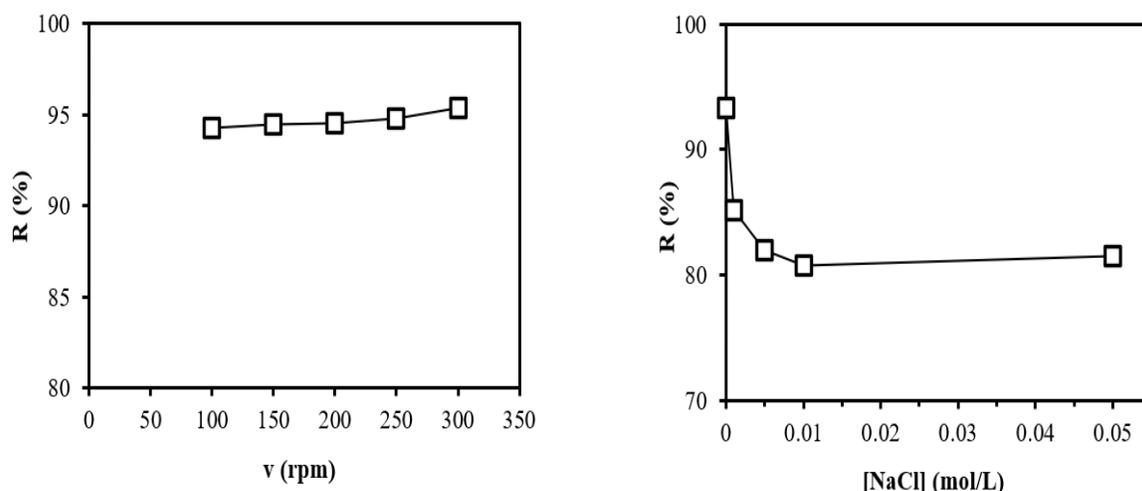


Figure II. 36: Effet d'agitation sur l'adsorption du BC sur PP (à gauche) ; Effet de la force ionique sur l'adsorption du BC sur PP (à droite) : ($m = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$, $t = 2 \text{ h}$, $\text{pH} = 2,2$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.1.5. Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie a été étudié en fonction du temps de contact. Les termes PP_{0,4mm} et PP_{0,5µm} correspondent aux poudres, de pelures de pomme de terre, récupérées après broyage à l'aide d'un moulin à café et à l'aide d'un broyeur PM 200 Retsch, respectivement. Les diamètres des deux poudres sont égaux à 0,4 mm et à 0,5 µm pour PP_{0,4mm} et PP_{0,5µm}, respectivement. L'effet de la granulométrie sur le rendement d'élimination du colorant BC a été étudié dans la gamme de temps variant de 0 à 120 mn pour une concentration initiale en colorant BC ($C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$) et

dans la gamme de temps variant de 0 à 420 mn pour une concentration initiale du même colorant ($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$) (Figure II.37).

La Figure II.37 montre que l'équilibre d'adsorption du colorant BC est atteint rapidement avec la poudre $PP_{0,5\mu\text{m}}$. Pour la concentration $C_0 = 30 \text{ mg/L}$, le temps d'équilibre est globalement atteint après 5 min de contact et il est atteint après 120mn de contact pour $C_0 = 100\text{mg/L}$. Les quantités maximales adsorbées par $PP_{0,5\mu\text{m}}$, après les temps d'équilibres, sont ($q_{\text{max}} = 14, 88\text{mg.g}^{-1}$, $C_0 = 30\text{mg.L}^{-1}$) et ($q_{\text{max}} = 46, 66\text{mg.g}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$). Les mêmes quantités d'adsorption du BC par $PP_{0,4\text{mm}}$ sont atteintes après un temps d'équilibre égal à 60mn pour la concentration $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$ et un temps d'équilibre égale à 360 mn pour la concentration $C_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$. Nous constatons que la taille de la particule de l'adsorbant n'a pas d'effet sur la quantité adsorbée ; la granulométrie joue alors sur temps d'équilibre, celui-ci est réduit à chaque fois que la particule soit plus petite.

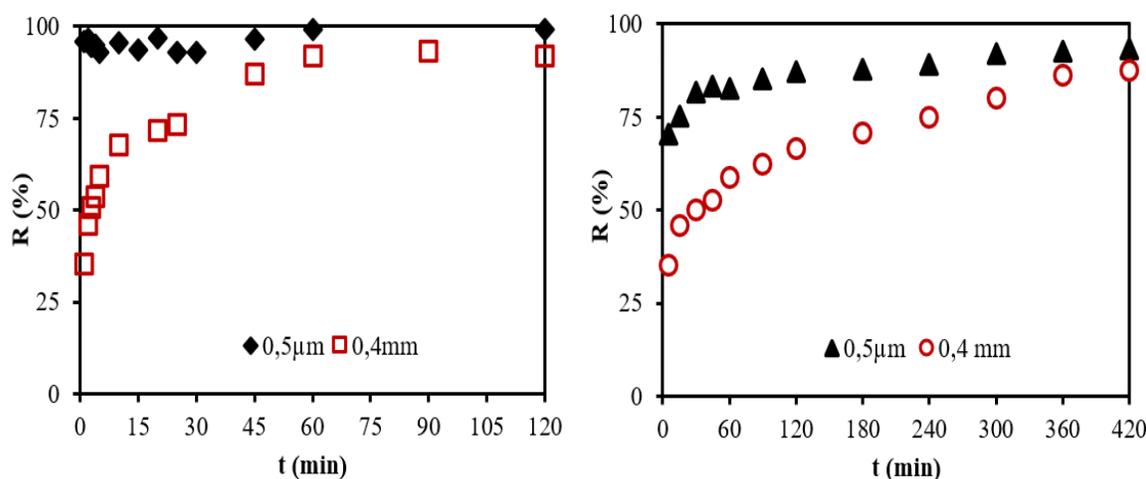


Figure II.37: Effet de la granulométrie sur l'adsorption du BC : à gauche $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$, à droite $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$ ($m = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 2\text{h}$, $\text{pH} = 2,2$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.2. Cinétiques d'adsorption du BC par PP, PPa et PPc

Le mode de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide peut être appréhendé par la modélisation de la cinétique d'adsorption. Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du pseudo premier ordre (PFO) et pseudo-second ordre (PSO).

Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du colorant BC sur PP, PPa et PPc sont donnés par la Figure II. 38. Les rendements d'élimination du colorant BC sont étudiés pour un intervalle de temps allant de 0 à 180min ; ils sont égaux à 76,41%, 88,6% et 94% respectivement pour PP, PPa et PPc. D'après les résultats indiqués dans le Tableau II. 16, et en se basant sur le facteur de corrélation ($R^2 \geq 0,99$), nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant BC par les trois adsorbants étudiés. Cela pourrait confirmer que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la disponibilité des sites d'adsorption plutôt que par la concentration du colorant dans la solution (Heibati et al ; 2015). De même, les valeurs de q_e calculées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement. Le modèle PSO est basé sur l'hypothèse pour laquelle l'adsorption est contrôlée par une chimisorption impliquant des forces de valence ou par échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant (Velazquez-Jimenez et al., 2013).

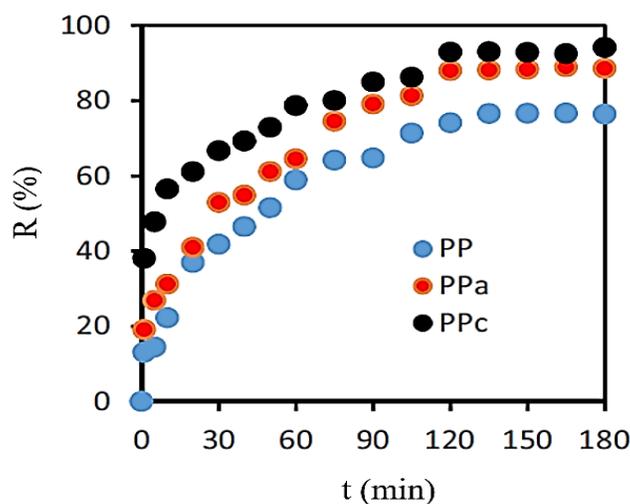


Figure II. 38: Cinétiques d'adsorption du BC sur PP, PPa et PPc
 ($m_{PP} = m_{PPa} = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $m_{PPc} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $pH=2,2$, $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Tableau II. 16: Paramètres cinétiques d'adsorption du BC sur les poudres PP, PPa et PPc

Modèle	PFO				PSO		
	q_e^{exp} (mg.g ⁻¹)	q_e^{cal} (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e^{cal} (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .mn ⁻¹)	R^2
Adsorbant							
PP	11,50	5,25	0,022	0,918	13,88	0,003	0,995
PP _a	13,30	17,33	0,008	0,753	15,38	0,003	0,994
PP _c	47,00	27,05	0,043	0,960	49,26	0,002	0,993

II.2.3. Isothermes d'adsorption du BC par PP, PPa et PPc

Le tracé des isothermes d'adsorption dans les conditions optimales et à une température fixée à 298 K nous permet de déduire le type d'isotherme. Dans cette étude, les isothermes d'adsorption ont été étudiées pour une gamme de concentration allant de 10 à 300 mg. L⁻¹ et pour un temps de contact égal à 24h.

La comparaison des capacités d'adsorption des trois adsorbants à pH = 2,2 (pH optimal) suit l'ordre suivant (PPc > PPa > PP). Selon les allures obtenues (Figure II. 39) et d'après la classification de Giles (Fig. II. 4, PARTIE. I), les isothermes sont de type L. Les isothermes de type L peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et de Freundlich, c'est pourquoi nous allons appliquer ces deux modèles à nos expériences d'adsorption. A partir de l'isotherme de Langmuir, deux formes linéaires ont été étudiées afin de choisir le meilleur modèle à partir du coefficient de régression R^2 . Ces équations sont souvent utilisées en tant que relations empiriques entre la concentration d'un soluté adsorbé sur la surface de l'adsorbant et la concentration de ce même soluté dans la solution en équilibre (Tan et al., 2010).

La quantité maximale du colorant BC adsorbée par PPc, déterminée expérimentalement, est égale à ($q_{\text{max}} = 268,5 \text{ mg. g}^{-1}$, pH= 2,2). La même quantité a été déterminée pour l'adsorption du BC par PPc à pH neutre ($q_{\text{max}} = 262,96 \text{ mg. g}^{-1}$, pH= 7) (Figure II. 39). Les paramètres des isothermes appliquées sont donnés dans le Tableau II. 17

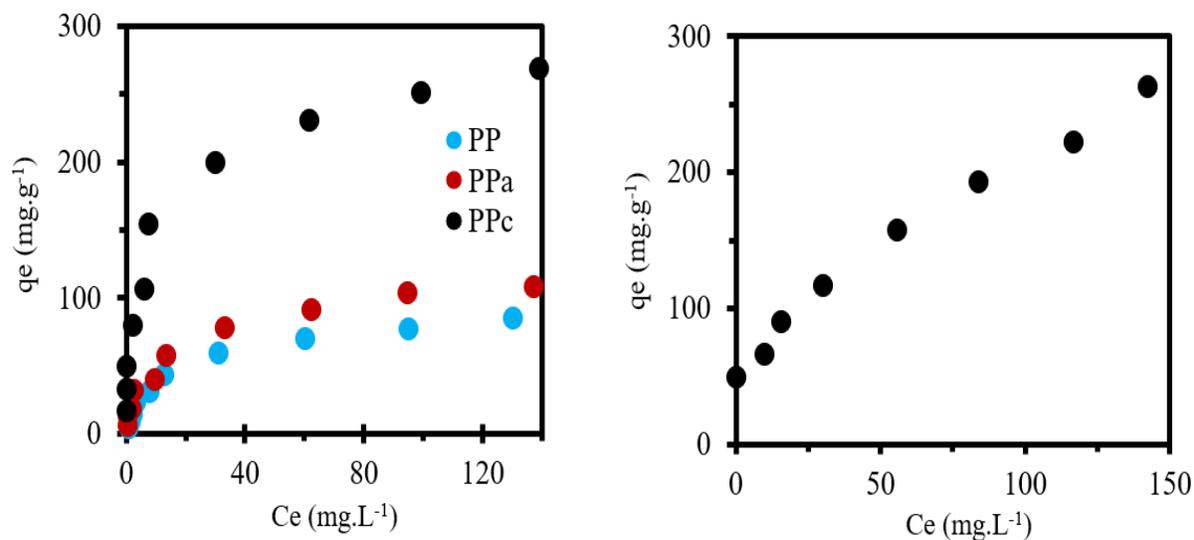


Figure II. 39: Isothermes d'adsorption du BC sur PP, PP_a et PP_c à pH=2,2 (à gauche) et à pH neutre (à droite : ($m_{PP} = m_{PPa} = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $m_{PPc} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Tableau II. 17: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BC sur les trois adsorbants PP, PP_a et PP_c, aux conditions optimales

Modèle		Paramètres		
Langmuir I	q_{\max}^{cal} (mg. g ⁻¹)	K_L (L. mg ⁻¹)	R^2	q_{\max}^{exp} (mg. g ⁻¹)
PP	125,00	0,048	0,990	85,00
PP _a	58,80	0,460	0,976	108,60
PP _c	238,10	0,211	0,921	268,50
PP _c (pH= 7)	263,15	0,033	0,980	262,96
Langmuir II	q_{\max}^{cal} (mg. g ⁻¹)	K_L (L. mg ⁻¹)	R^2	
PP	100,00	0,063	0,996	85,00
PP _a	125,00	0,088	0,990	108,60
PP _c	270,30	0,215	0,992	268,50
PP _c (pH= 7)	322,58	0,021	0,961	262,96
Freundlich	K_f (mg.g ⁻¹)	1/n	R^2	
PP	2,504	0,531	0,924	
PP _a	3,257	0,427	0,932	
PP _c	70,36	0,284	0,936	
PP _c (pH= 7)	22,33	0,489	0,995	

D'après les résultats du Tableau II. 17, nous remarquons que les valeurs des facteurs de corrélation (R^2) obtenues montrent que l'adsorption du colorant BC sur les trois adsorbants PP, PPa et PPc, à pH acide (pH = 2,2), obéit au modèle de Langmuir II, impliquant une adsorption en monocouche, et supposant que l'adsorbant présente un nombre constant de sites d'adsorption. Dans ce cas, l'adsorption est réversible et se produit sur des sites homogènes spécifiques, une valeur de saturation est donc atteinte au-delà de laquelle aucun autre type d'adsorption ne peut avoir lieu. A pH neutre (pH=7), nous remarquons que l'adsorption du colorant BC par PPc obéit au modèle de Freundlich, impliquant une adsorption en multicouche (Mishra et al., 2014 ; Zhang et al., 2015). La valeur du paramètre $1/n$ de l'équation de Freundlich, constante comprise entre 0 et 1 (A.S. Özcan et al., 2004) et lié à l'hétérogénéité des sites d'adsorption (D. Pathania et al., 2017), est égale à 0,489 dans le cas d'adsorption du colorant BC sur PPc à pH neutre. Cette valeur indique alors que l'adsorption est favorable.

Le facteur R_L , déterminé selon l'équation 1, est un facteur de séparation sans dimension calculé en fonction de la concentration initiale et de la constante de Langmuir K_L ($L \cdot mg^{-1}$). Le tracé des valeurs du facteur R_L en fonction de C_0 pour les trois adsorbants sont présentées par la Figure II. 40. Cette figure montre que les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 0,8, révélant que le processus d'adsorption est très favorable (A. Stavrinou et al., 2018). Pour les trois adsorbants étudiés, l'adsorption devient plus favorable à mesure que la concentration initiale du colorant BC augmente et elle est plus favorable pour l'adsorbant activé par l'acide phosphorique.

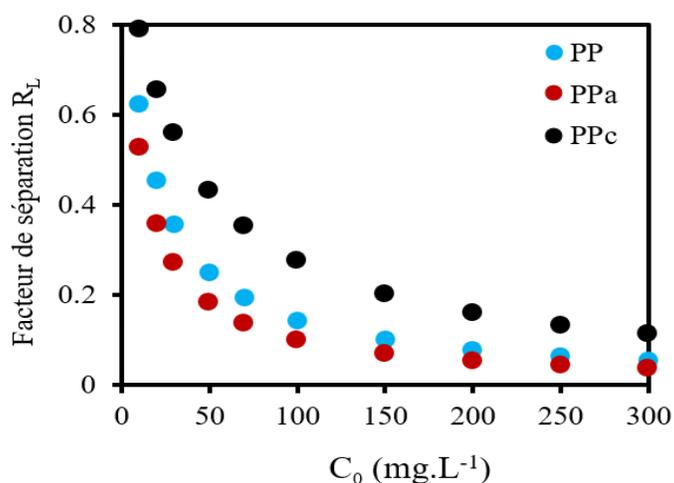


Figure II.40: Facteur de séparation R_L en fonction de la concentration C_0 en colorant BC, déterminé pour PP, PPa et PPc.

II.2.4. Paramètres d'adsorption du BC par AL, ALa et ALc

Dans cette partie nous allons étudier l'adsorption du même colorant anionique, le bleu cibacron (BC), sur un autre matériau qui est la poudre des feuilles d'agave à l'état brut (AL) puis à l'état activée, traitée par l'acide phosphorique H_3PO_4 (1M) noté (ALa) et enfin sur la poudre calcinée à $800^\circ C$ (ALc).

II.2.4.1. Effet de la masse d'adsorbant

La Figure II. 41 représente l'effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du colorant BC par les trois adsorbants étudiés. L'étude de ce paramètre a été réalisée en variant les masses de $0,5$ à 7 g. L^{-1} pour AL, de $0,4$ à 4 g. L^{-1} pour ALa et de $0,1$ à 1 g. L^{-1} pour ALc dans les conditions suivantes : $pH = 2$, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25^\circ C$.

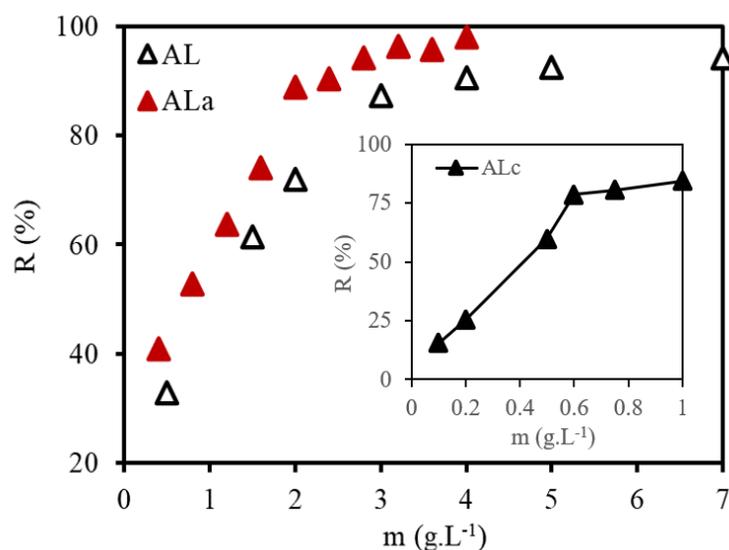


Figure II. 41: Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du BC par AL, ALa et ALc ($pH = 2$, $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$, $t = 24\text{h}$ et $T = 25 \pm 2^\circ C$).

D'après la Figure II. 41, nous remarquons que les valeurs maximales du rendement d'élimination (R %) du BC sont 94,27, 98,04 et 84,4 %, respectivement, pour AL, ALa et ALc et ces valeurs sont atteintes pour des valeurs de la dose de l'adsorbant, respectivement, de 7, 4 et 1 g.L^{-1} . Nous avons choisi une dose de 3 g. L^{-1} pour AL et ALa et $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ pour ALc afin d'optimiser les autres paramètres car au-delà de ces quantités, le taux d'élimination demeure insignifiant.

II.2.4.2. Effet du pH de la solution

La Figure II. 42 illustre l'effet du pH sur le rendement d'élimination du colorant BC par AL, AL_a et AL_c. Nous constatons d'après cette courbe que la capacité d'adsorption pour les trois adsorbants est au maximum à pH = 2,2, les rendements d'élimination du BC sont 57,72 % pour AL, 74,66 % pour AL_a, et 88,33 % pour AL_c. Au-delà de cette valeur de pH, le rendement d'élimination du colorant BC diminue continuellement pour les trois adsorbants. Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant (M.H. Isa et al., 2007).

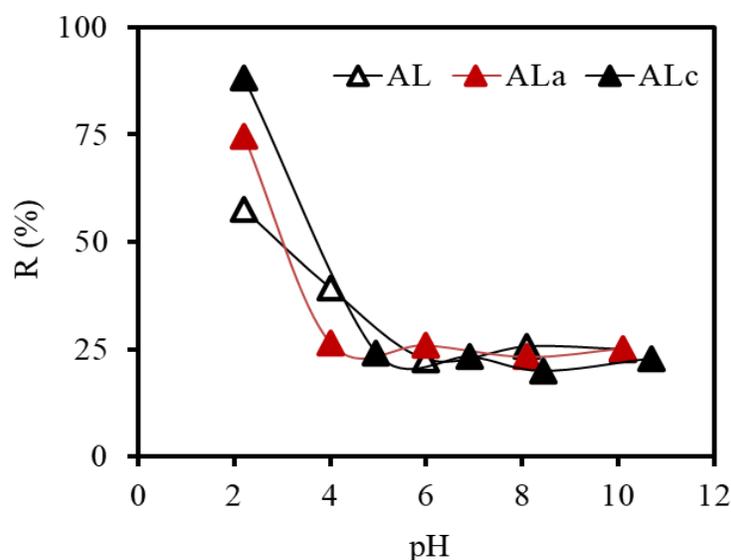


Figure II. 42: Effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du BC par AL, AL_a et AL_c ($m_{PP} = m_{PPa} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $m_{PPc} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $t = 2 \text{ h}$ et $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.5. Cinétiques d'adsorption du BC par AL, ALa et ALc

Dans cette étude, les données d'adsorption ont été analysées en utilisant les mêmes modèles cinétiques employés dans l'étude de l'adsorption du colorant BC sur la poudre des pelures de pomme de terre. La modélisation de la cinétique d'adsorption du BC sur la poudre des feuilles d'agave à l'état brut et traitée s'effectue alors par application des modèles PFO et PSO. Les données expérimentales pour les cinétiques d'adsorption de BC sur AL, ALa et ALc sont illustrées dans la Figure II. 43.

La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) (Tableau II. 18) ; ainsi, la valeur de R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption de colorant BC sur les trois matériaux étudiés dans cette partie.

D'après les résultats obtenus et indiqués dans le Tableau II. 18, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant BC par les trois matériaux, le coefficient de corrélation est plus élevé ($R^2 \geq 0,99$) (Errais *et al.*, 2011). Nous remarquons aussi que les valeurs des quantités adsorbées déterminées expérimentalement (q_e^{exp}) et celles calculées par le modèle de pseudo-second ordre (q_e^{cal}) sont très proches.

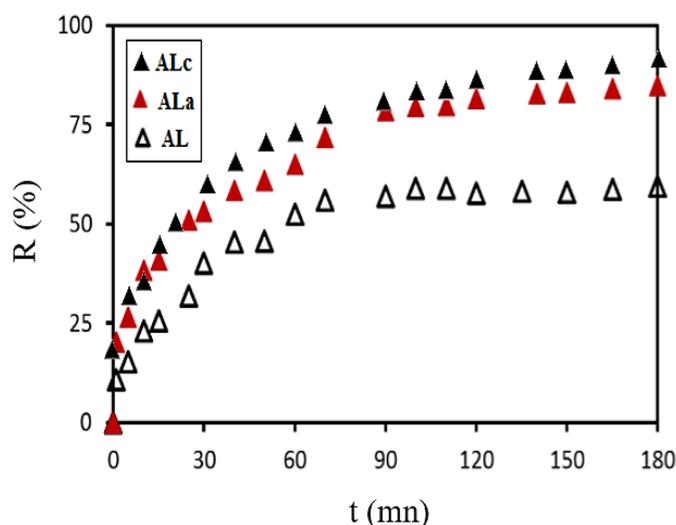


Figure II. 43: Cinétiques d'adsorption du colorant BC par AL, ALa et ALc ($m_{PP} = m_{PPa} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $m_{PPc} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $pH=2,2$, $C_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Tableau II. 18: Paramètres cinétiques d'adsorption du BC sur les poudres AL, ALa et ALc

Modèle	PFO				PSO		
	q_e^{exp} (mg.g^{-1})	q_e^{cal} (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e^{cal} (mg.g^{-1})	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$)	R^2
Adsorbant							
AL	3,96	2,54	0,011	0,822	4,47	0,11	0,995
ALa	5,65	3,84	0,012	0,950	6,28	0,008	0,996
ALc	13,11	17,64	0,021	0,930	14,62	0,007	0,995

II.2.6. Isothermes d'adsorption du BC par AL, ALa et ALc

L'isotherme d'adsorption d'un système adsorbant/adsorbant est souvent utilisée pour déterminer la capacité maximale d'adsorption de ce matériau adsorbant (Figure II. 44). Dans cette étude, les isothermes d'adsorption ont été étudiées, aux conditions optimales, pour une gamme de concentration allant de 10 à 250 mg. L⁻¹ et pour un temps de contact égal à 24h.

Les résultats expérimentaux ont été modélisés afin de mieux interpréter le mécanisme d'adsorption du colorant BC par les matériaux utilisés dans cette étude. Les modèles les plus simples à utiliser sont les modèles classiques de Langmuir et Freundlich. Les différents paramètres calculés pour chaque modèle utilisé sont regroupés dans le Tableau II. 19.

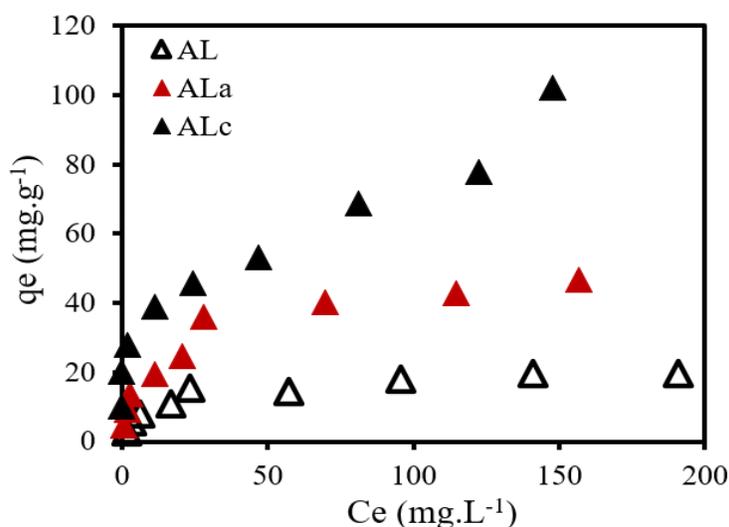


Figure II.44: Isothermes d'adsorption du BC sur AL, ALa et ALc ($m_{AL} = m_{ALa} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $m_{PPC} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $pH = 2,2$, $t = 24h$ et $T = 25^{\circ}\text{C}$).

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 permettent d'estimer la concordance entre les données expérimentales et les données modélisées selon chaque modèle. Ainsi, on remarque que le modèle de Langmuir décrit de façon générale le mieux les isothermes d'adsorption. Ceci suggère que l'adsorption du BC sur AL, ALa et ALc se fait en monocouche. Dans le Tableau II.19 sont consignées les capacités d'adsorption (q_{\max}) déterminées à partir de l'équation de Langmuir. Le matériau calciné à 800°C (ALc) présente la capacité d'adsorption la plus élevée ($q_{\max} = 102,04 \text{ mg. g}^{-1}$) suivie de celles de la poudre activée par l'acide phosphorique (ALa) ($q_{\max} = 50,76 \text{ mg. g}^{-1}$) et enfin celle de la poudre à son état brut (AL) ($q_{\max} = 20,83 \text{ mg. g}^{-1}$).

Tableau II. 19: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BC sur les trois adsorbants AL, ALa et ALc, aux conditions optimales.

Modèle	Paramètres			
Langmuir	q_{\max}^{cal} (mg. g ⁻¹)	K_L (L. mg ⁻¹)	R^2	q_{\max}^{exp} (mg. g ⁻¹)
AL	20,83	0,032	0,993	19,70
AL _a	50,76	0,074	0,993	46,74
AL _c	102,04	0,040	0,915	102,22
Freundlich	K_f (mg.g ⁻¹)	1/n	R^2	
AL	1,69	0,378	0,918	
AL _a	2,35	0,391	0,947	
AL _c	20,79	0,278	0,931	

Les valeurs du facteur d'équilibre R_L (ou facteur de séparation), déterminées pour le processus d'adsorption du BC par les trois matériaux étudiés (AL, ALa et ALc) sont données par la Figure II. 45. On remarque que toutes les valeurs sont comprises entre 0 et 0,8 révélant que le processus d'adsorption est très favorable.

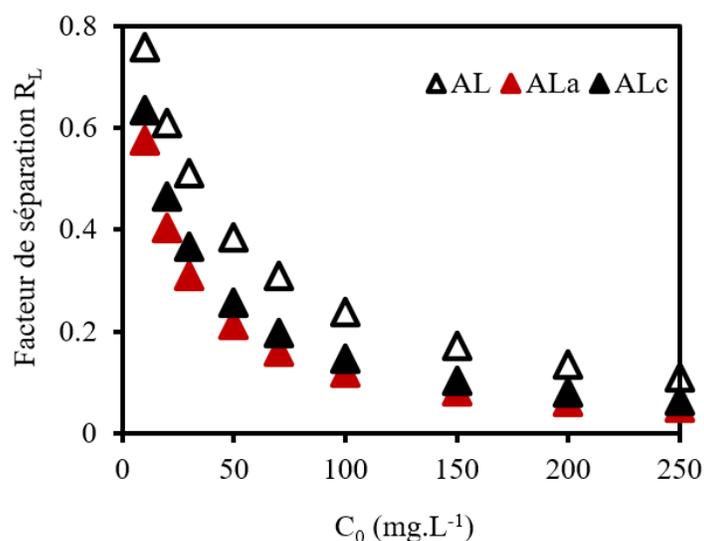


Figure II.45: Facteur de séparation R_L en fonction de la concentration C_0 en colorant BC, déterminé pour AL, ALa et ALc.

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES COMPOSITES PREPARES A BASE DE POLY-N-PHENYLGLYCINE / PELURES DE POMME DE TERRE

Dans ce chapitre, nous allons caractériser des matériaux composites préparés à base de poly-N-phényl glycine (PPG). En premier lieu, deux adsorbants ont été préparés en suivant le procédé de polymérisation radicalaire de N-phényl glycine : Le PPG, un polymère préparé par simple polymérisation du monomère N-phényl glycine et le composé binaire PA-PPG, obtenu par le dopage avec l'acide phytique (PA). Le troisième composite préparé est un composé ternaire préparé par le même dopant en présence de la poudre des pelures de pomme de terre (PP). L'adsorbant est noté, d'une manière générale, PA-PPG@PP. Ce matériau a été préparé par le même procédé de polymérisation radicalaire de N-phényl glycine en variant la quantité de la poudre PP dans le composite.

III.1 DETERMINATION DE LA QUANTITE DE LA POUDRE (PP) NECESSAIRE POUR PREPARER LE COMPOSITE TERNAIRE (PA-PPG@PP)

La combinaison des matériaux dérivés de la biomasse avec des polymères a été adoptée comme une approche attrayante pour le développement d'adsorbants avec de meilleures performances (Mishra, 2021).

Avant de déterminer la quantité de la poudre PP nécessaire pour la préparation du composite ternaire, nous avons d'abord déterminé les rendements d'élimination du colorant BC par PP, PPG et PA-PPG sous les conditions standards ($\text{pH} = 6,5 = \text{pH}$ de la solution du colorant BC à $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), la masse de chaque adsorbant est fixée à $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Après 24h d'agitation, les rendements d'élimination sont de 1,5 %, 28,8 % et 46,7 % pour PP, PPG et PA-PPG, respectivement (Figure III. 46a).

Pour déterminer le meilleur composite ternaire, nous avons réalisé l'expérience d'adsorption du colorant BC (mêmes conditions expérimentales) avec les trois matériaux composites PA-PPG@PP1, PA-PPG@PP2 et PA-PPG@PP3 (1, 2 et 3 correspondent aux adsorbants préparés avec incorporation de 10, 15 et 25 mg de PP, respectivement). Le matériau composite préparé par incorporation de 15mg de PP (PA-PPG@PP2) représente le meilleur rendement d'élimination du colorant BC ($R = 92,2 \%$). Nous remarquons que le rendement d'élimination augmente

significativement avec l'augmentation de la quantité de PP incorporée dans le composite PA-PPG (Figure III. 46b). Pour une masse $m = 25$ mg de PP incorporée, le rendement d'élimination du colorant BC par PA-PPG@PP3 décroît pour atteindre 40,4 %. Cette diminution pourrait être liée à l'accumulation partielle de la poudre PP dans le PA-PPG, réduisant ainsi la disponibilité des sites actifs.

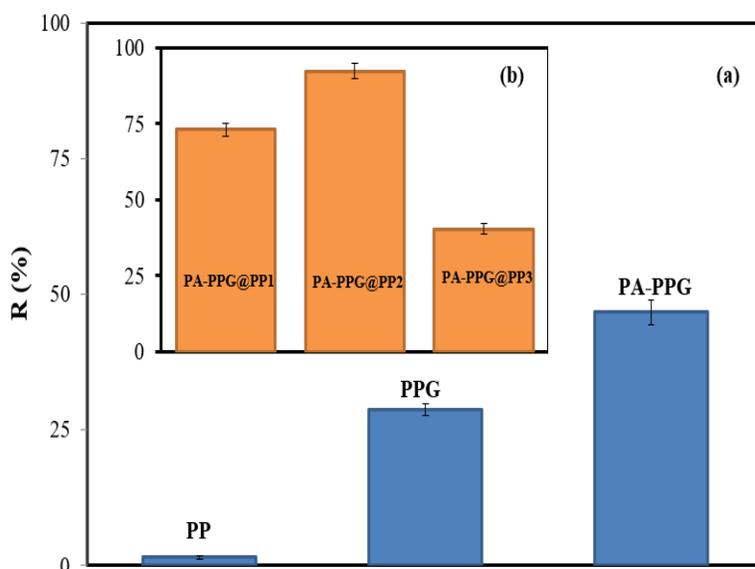


Figure III.46: (a) Rendement d'élimination de BC par PP, PPG et PA-PPG, (b) Rendement d'élimination de BC par les composites ternaires préparés à différentes quantités de PP ($pH = 6,5$, $C = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

III.2. CARACTERISATION DES COMPOSITES PREPARES

III.2.1. Mesure du potentiel zêta par zétamétrie

Les mesures du potentiel zêta ont été effectuées afin d'évaluer le comportement de la charge de surface des adsorbants à différentes valeurs de pH. Les résultats obtenus montrent que les valeurs du potentiel zêta des trois composites étudiés : PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2, diminuent, vers des valeurs plus négatives, en fonction de l'augmentation du pH de la solution de 2,8 à 10,5 (Figure III. 47). Cela signifie que les surfaces des trois adsorbants sont chargées négativement. Les valeurs des pH au point de charge nulle pH_{pzc} de PA-PPG et PA-PPG@PP2 sont égaux à 4,0 et 5,6, respectivement. Cependant, pour des milieux acides ($pH < pH_{pzc}$), nous avons une accumulation des ions H^+ à la surface du composite, ce qui entraîne la protonation des groupements fonctionnels de la surface. Ce phénomène rend la charge nette de surface neutre ou

positive, favorisant ainsi l'adsorption des molécules anioniques de BC et TS par PA-PPG@PP2 dans ces conditions. En revanche, pour des valeurs de pH plus élevé, les fonctions amines ainsi que les fonctions HPO_4^{2-} de PA-PPG@PP2 sont déprotonées. Par conséquent, la surface globale de l'adsorbant devient négative ce qui entraîne une adsorption défavorisée des colorants anioniques.

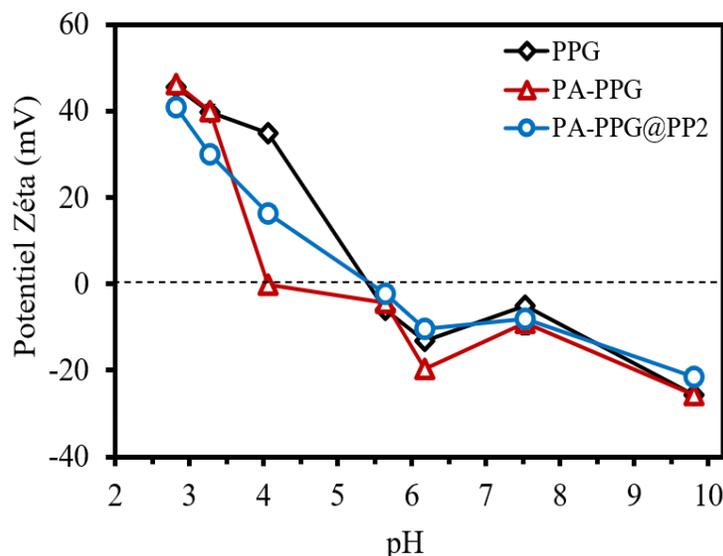


Figure III. 47: Effet de pH de la solution sur le potentiel Zéta des adsorbants PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.

III.2.2. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

Les comportements thermiques des échantillons PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2 déterminés par analyse thermogravimétrique (TG) sont décrits dans la Figure III. 48. Les dérivées (TGA) sont également tracées afin de voir, précisément sous forme de pics, les différentes pertes de masse ainsi que leurs natures endothermique (la fusion, la déshydratation et les réactions de décomposition) ou exothermique (la cristallisation, la condensation, l'oxydation et la polymérisation) (Figure III. 49).

Les courbes TG des trois composites ont une allure similaire ; la décomposition thermique des échantillons comprend trois étapes principales. Une perte de poids de 6 % environ, dans l'intervalle de température de 25 à 100 °C peut être attribuée à l'évaporation de l'humidité piégée par les polymères. Les courbes TG ont montré que la perte de poids est continue jusqu'à 250°C. Cette perte est liée à la libération d'eau piégée à la fois par la surface et les pores du polymère. Une perte de poids maximale a été mise en évidence à 650 °C avec une perte de poids plus élevée

pour le composite PA-PPG@PP2 (40 %) suivi de PA-PPG (35 %) et enfin une perte de 30 % pour le PPG. Le comportement thermique observé est lié à la décomposition de la poly-N-phénylglycine et à la dégradation de la structure moléculaire des polysaccharides à longue chaîne en composants plus légers. Cette étape est appelée zone de pyrolyse active, car c'est à cette température que la décomposition des composés organiques majeurs a eu lieu. Les composés thermiquement stables ont été dégradés dans la gamme de température 650-850 °C.

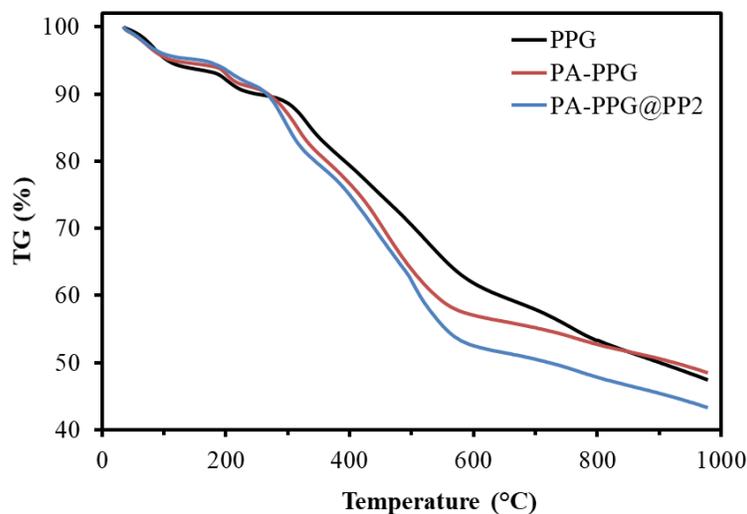


Figure III. 48: Analyses Thermogravimétriques (ATG) des trois composites PPG, PA-PPG et PA-PPH@PP2

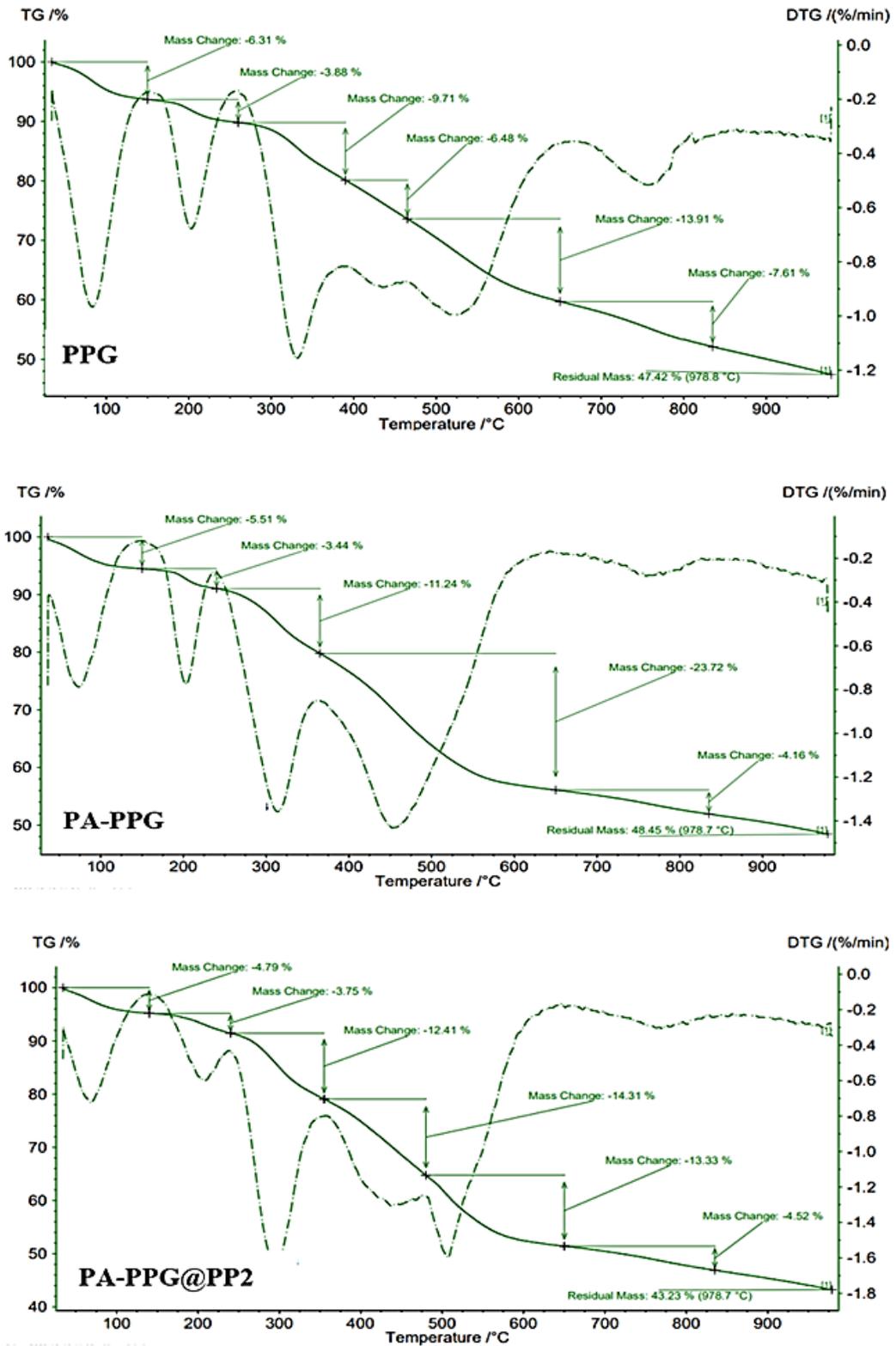


Figure III.49: Analyse Thermique Différentielle (ATD) des trois composites PPG, PA-PPG et PA-PPH@PP2

III.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III. 50 illustre les images MEB des trois composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2. Elle montre une structure poreuse dense, en forme de fleur. La morphologie du PPG n'a pas été modifiée après le dopage par l'acide phytique. Les images MEB du composite PAPPG@PP2 ont révélé une morphologie similaire à celle du PPG et du PA-PPG, ce qui indique une distribution uniforme des molécules de PP dans la matrice polymère.

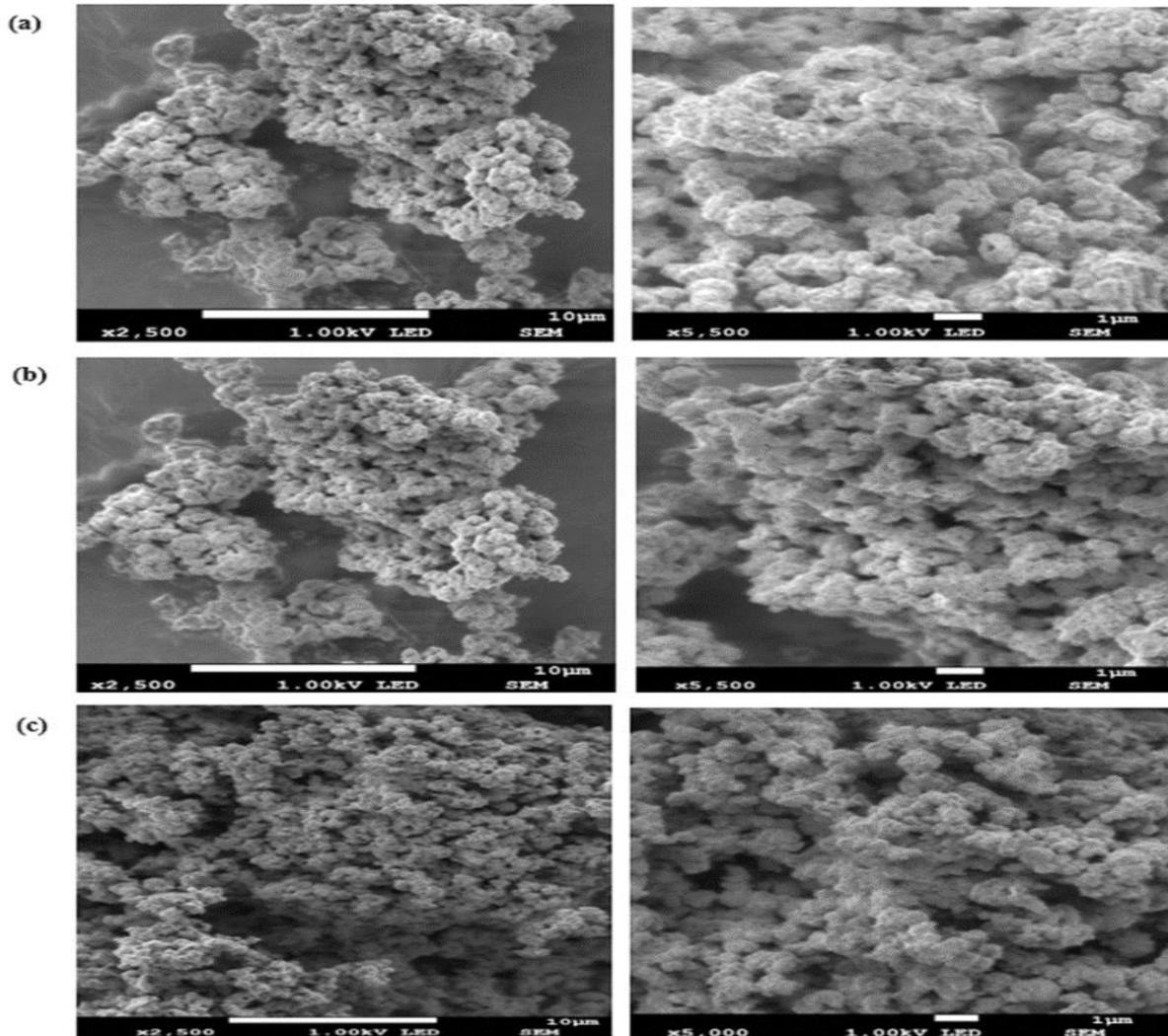


Figure III. 50: Images MEB des composites (a) : PPG, (b) : PA-PPG et (c) : PA-PPG@PP2

III.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les structures moléculaires du PPG, du composite binaire PA-PPG et du composite ternaire PA-PPG@PP2 ont été étudiées par spectroscopie IR (Figure III. 51). Tous les échantillons présentent des spectres IR similaires sur la gamme de nombres d'onde 800-1800 cm^{-1} . Le spectre IR du PPG a montré des pics de vibration à 750, 827, 1155, 1253, 1313, 1494, 1511, 1579 et 1692 cm^{-1} (Tableau III. 20). Le pic à 750 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation C-H (N.Li et al., 2014) tandis que la vibration à $\sim 827 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des cycles phényles 1,4-substitués (Jeevananda et al., 2004). Le pic à 1155 cm^{-1} est dû au mode de vibration du cycle de la quinone. Les bandes à 1253 et 1313 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'élongation C=N et C-N, respectivement. Les deux vibrations principales à 1494 et 1579 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation du cycle benzénique et à la déformation des cycles quinoniques, respectivement (Morávková et al., 2012). La bande à $\sim 1692 \text{ cm}^{-1}$ est dû aux élongations des groupements carboxyles. L'absence des vibrations caractéristiques de PA et de PP dans le spectre IR de PAPPG@PP2 indique leurs faibles teneurs dans le matériau composite.

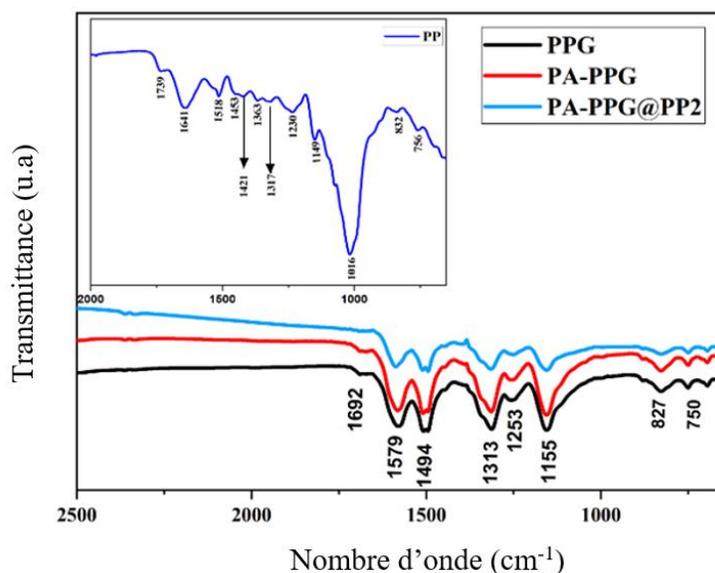


Figure III. 51: Spectres IR des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2

Tableau III. 20: Analyse FTIR des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			Attributions
PPG	PPG-PA	PPG-PA@PP2	
1692	1688	-	Vibration d'élongation de liaison H- OH
1579	1582	1586	Déformation des cycles quinoniques
1494	1492	1495	Déformation d'élongation des cycles benzéniques
1313	1314	1314	Vibration d'élongation de l'amine benzénique C-N
1253	1254	1252	Vibration d'élongation de la liaison C=N
1155	1154	1154	Elongation asymétrique C-O-C
827	829	826	Déformation du cycle benzénique
750	749	749	vibrations de déformation des liaisons C-H

III.2.5. La spectroscopie Raman

La Figure III. 52 présente les spectres Raman des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2. L'observation de ces spectres révèle des différences concernant la position et l'intensité des bandes par rapport au composite PA-PPG@PP2 (spectre à l'intérieur de la Fig. III. 52). Les spectres Raman du PPG et du PA-PPG ont révélé deux pics principaux à 1610 et 1190 cm⁻¹ correspondants, respectivement, à la vibration de la liaison C=C et à la déformation de la liaison C-H dans les cycles benzéniques. Le spectre de PA-PPG@PP2 comprenait des pics à 1616 cm⁻¹ attribué à la l'élongation de la liaison C=C dans le benzène, à 1524 cm⁻¹ dû à l'élongation de la liaison C=N dans la quinone, à 1458 cm⁻¹ liés à la vibration de la liaison C=N, aux 1395-1336 cm⁻¹ dus aux vibrations de l'élongation de la liaison C-N⁺ dans la forme polaire, et un pic à 1143 cm⁻¹ dû à la déformation de la liaison C-H dans la forme émeraldine (Muniraj et al., 2020).

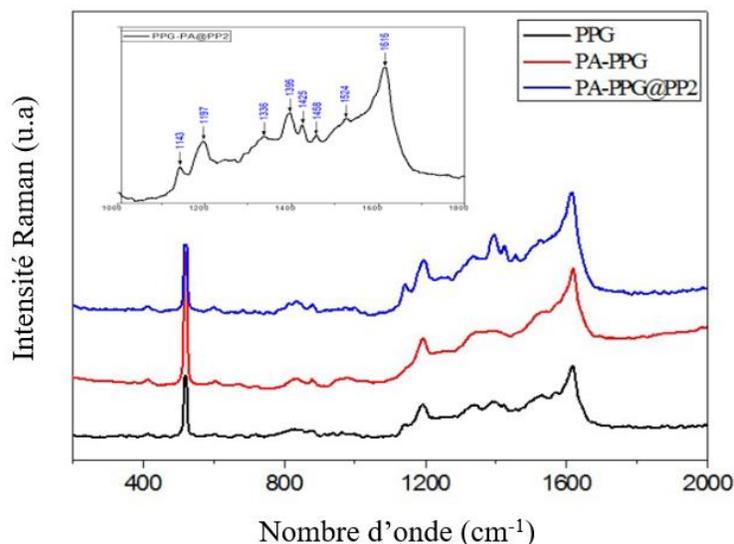


Figure III. 52: Spectres Raman des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2

III.2.6. Détermination de la surface BET

La surface SBET et les courbes de distribution de la taille des pores des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2 sont évaluées par les isothermes d'adsorption/désorption d'azote et sont représentées dans la Figure III. 53 et le Tableau III. 21. Les S_{BET} du PPG et du PA-PPG sont d'environ 59 et 60 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivement. La S_{BET} de PA-PPG@PP2 est plus faible, elle est d'environ 26 $m^2 \cdot g^{-1}$. Après dopage avec de l'acide phytique, la porosité du PPG et PA-PPG n'a pas été modifiée de manière significative. Ainsi, le volume total des volumes des pores (V_{tot}) a diminué après incorporation de la poudre PP dans les chaînes de PA-PPG@PP2. Le diamètre moyen des pores est inférieur à 20 Å pour les trois échantillons étudiés, confirmant leur structure microporeuse. Le Tableau III. 21 résume les valeurs de la surface spécifique, du volume des pores et du diamètre des pores de tous les adsorbants.

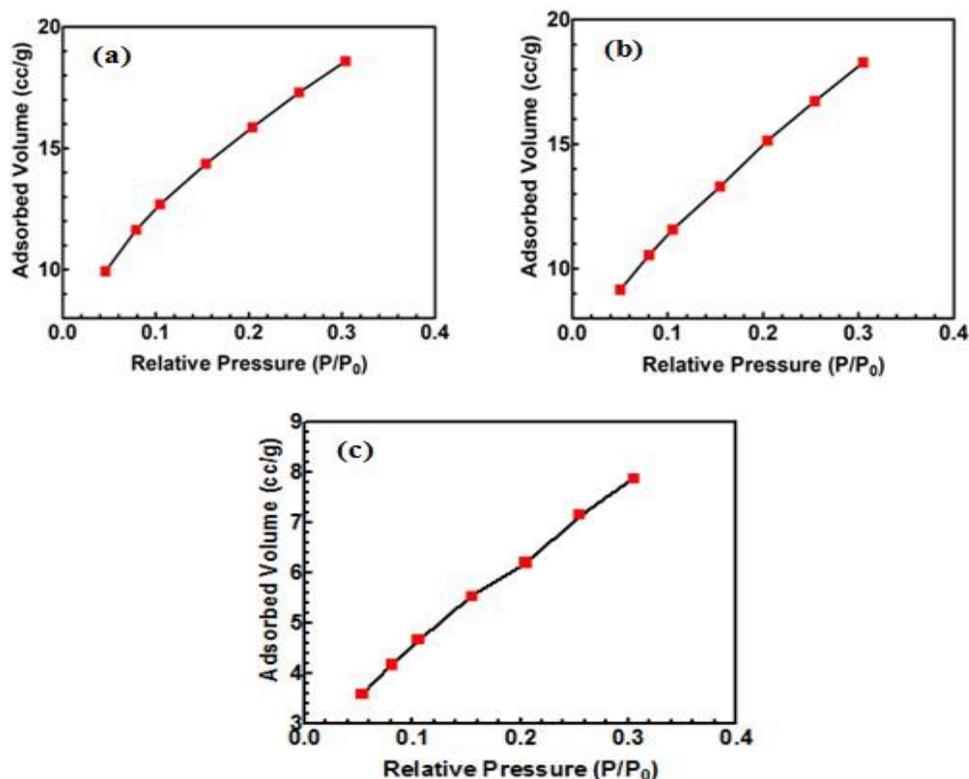


Figure III. 53: Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C de : (a) PPG, (b) PA-PPG et (c) PA-PPG@PP2

Tableau III. 21: Caractéristiques de la texture des adsorbants PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2

Adsorbant	Surface BET (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (\AA)
PPG	59.41	2.88×10^{-2}	19.36
PA-PPG	59.57	2.83×10^{-2}	18.98
PA-PPG@PP2	26.32	1.22×10^{-2}	18.53

III.2.7. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Une étude par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée pour identifier les états chimiques et la composition de la surface des matériaux composites préparés. Les balayages XPS de PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2 sont présentés dans la Figure III. 54. Les concentrations relatives apparentes en pourcentage atomique, pour PPG, sont de l'ordre de 83,59, de 9,73, de 5,92 et de 0,76 % pour C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, et S_{2p}, respectivement. La présence de P_{2p} dans

PA-PPG et PA-PPG@PP2 est de l'ordre de 0,15 et 0,36 %, respectivement (Tableau III. 22). Ces résultats montrent l'incorporation de PA et de PP dans PA-PPG@PP2.

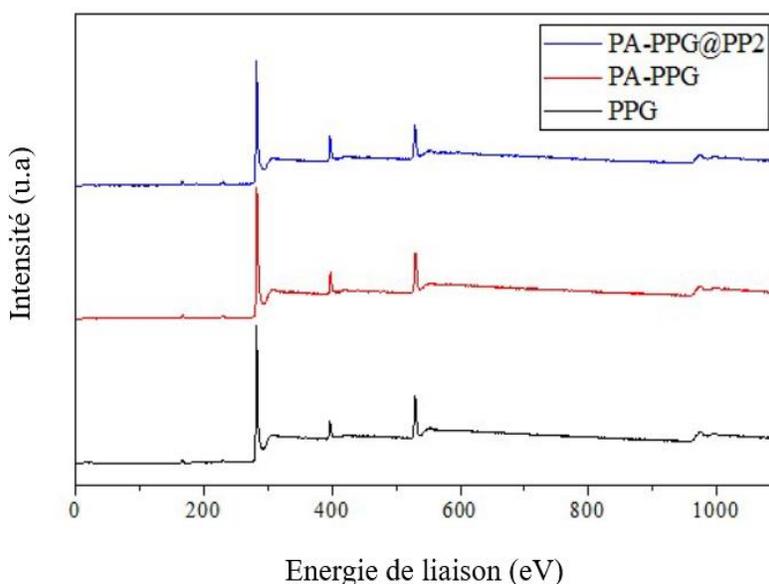


Figure III. 54: Spectre de la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) des composites PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.

Tableau III. 22: Concentrations relatives apparentes en pourcentage atomique des spectres XPS des adsorbants PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2

Adsorbant	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	S _{2p}	P _{2p}
PPG	83,59	9,73	5,92	0,76	-
PA-PPG	82,71	9,69	6,56	0,89	0,15
PA-PPG@PP2	81,79	8,02	8,79	1,04	0,36

La Figure III. 55a-c représente les spectres à haute résolution des C_{1s} de PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2. La Figure III. 55a montre que le C_{1s} du PPG peut être décomposé en trois bandes d'énergie : 283,0, 284,9 et 287,0 eV, qui sont attribuées aux groupes hybrides sp² (C=C), sp³ (phényl C-C ou C-H) et le groupement carbonyle C=O, respectivement. La Figure III. 55 (b et c) révèle que les spectres de base C_{1s} pour PA-PPG et PA-PPG@PP2 présentent quatre bandes d'énergie centrées à 283,7 eV (C_{sp2}), 285,0 eV (C_{sp3}) et 286,3 eV (C-N/C-O). Les faibles pics à 288,3 eV pour PA-PPG et 290,5 eV pour PA-PPG@PP2 ont été attribués aux groupes carbonyles (O-C=O) (Muniraj et al., 2020 ; Ghayyem et al., 2021).

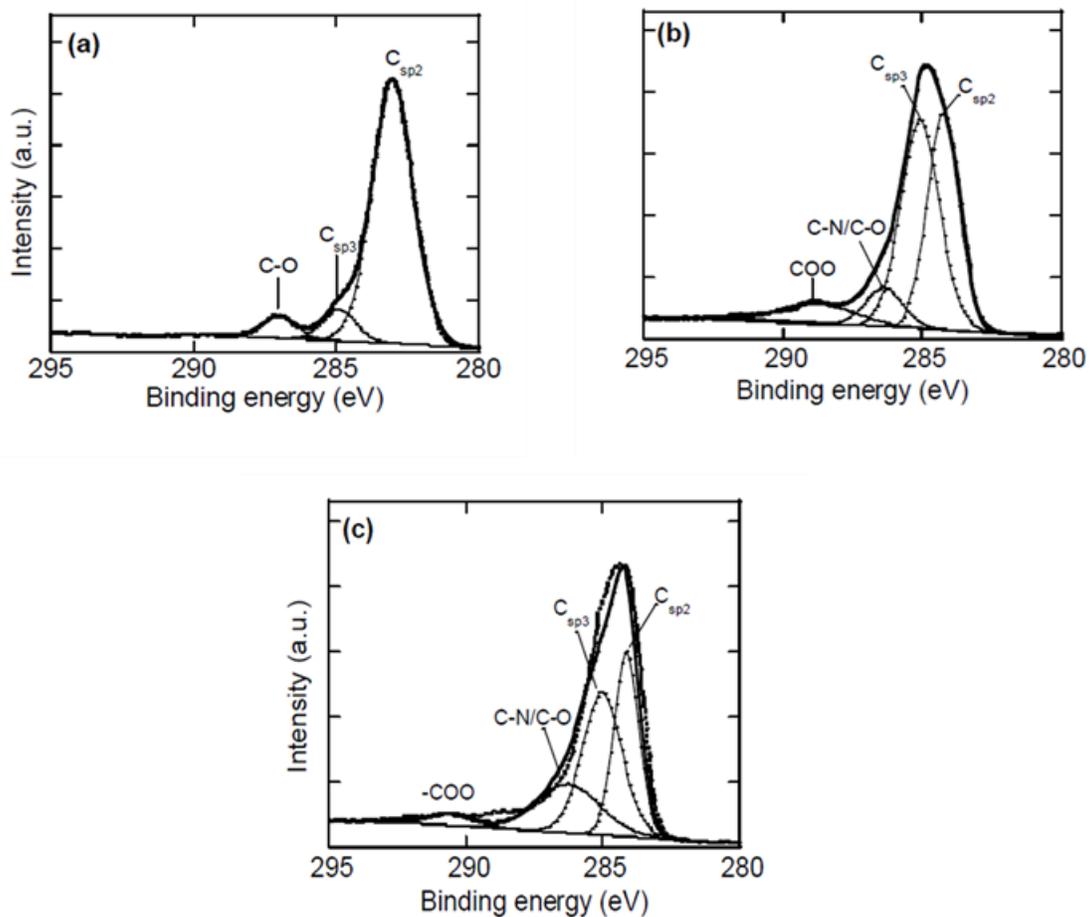


Figure III.55: Spectres XPS à haute résolution du C1s pour (a) PPG, (b) PA-PPG, han (c) PAPPG@PP2.

CHAPITRE IV : ADSORPTION DES COLORANTS (BC) ET (TS) SUR LES COMPOSITES PREPARES

Dans cette partie du travail, nous allons procéder à l'élimination de deux colorants anioniques : le bleu cibacron (BC) colorant réactif et le turquoise solophényle (TS) colorant direct, par les trois composites préparés : PPG, PA-PPG et PA-PPG@PP2.

IV.1. ADSORPTION DU COLORANT BLEU CIBACRON (BC)

IV.1.1. Effet du pH de la solution colorée

Il est bien établi que la charge de surface de l'adsorbant est influencée par le pH initial de la solution colorée et, par conséquent, sur sa capacité d'adsorption (Zhou et al., 2016 ; Sartape et al., 2017). L'effet du pH a été étudié dans l'intervalle de pH (2,5 - 9,6) pour une solution du colorant BC de 100 mg. L⁻¹ et pour un rapport solide/liquide égal à 0,5g. L⁻¹. Les résultats obtenus (Figure IV. 56) montrent que le rendement d'élimination du colorant BC n'a pas été modifié par l'augmentation du pH de 2,5 à 6,5 pour le composite ternaire PA-PPG@PP2 ; il passe de R= 94,32 % pour pH= 2,46 à R= 91,7 % pour pH 6,5. Au-delà de pH 6,5, on remarque une légère diminution de l'efficacité d'élimination. Ce comportement est différent de celui enregistré pour le composite binaire PA-PGG pour lequel le rendement d'élimination ne dépasse pas 60 % pour de faibles valeurs de pH. Pour le pH de la solution colorée pH 5,6, le rendement d'élimination R= 36,42 % et reste pratiquement constant pour les valeurs de pH plus élevées. Par conséquent, le pH 6,5 (pH de la solution de BC), a été choisi comme pH optimal pour la suite des expériences. Lorsque la valeur du pH augmente, la charge négative de la surface de l'adsorbant augmente (Figure III. 47) en raison de la déprotonation des groupes fonctionnels. Ce processus entraîne alors une diminution de la capacité d'adsorption du colorant, en raison des forces répulsives.

IV.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant a été étudié pour un intervalle de quantité allant de 0,1 à 1 g. L⁻¹ et pour une concentration initiale du colorant bleu cibacron (BC) C₀ = 100 mg. L⁻¹. Comme le montre la Figure IV. 56, l'augmentation de la masse d'adsorbant PA-PPG de 0,1 à 0,75 g. L⁻¹ a amélioré le rendement d'élimination du colorant BC de 19,2 à 83,5 %. Ce rendement d'élimination atteint sa valeur limite pour une masse d'adsorbant égale à 0,75 g. L⁻¹. Les résultats de la même Figure indiquent que le taux d'adsorption du BC par le composite PA-PPG@PP2 passe de 38,4 à

92,2 % lorsque la teneur en adsorbant augmente de 0,1 à 0,5 g. L⁻¹. Au-delà de 0,5 g. L⁻¹, on remarque une légère augmentation du rendement d'élimination qui passe à R=100%, après 24 h de contact, pour une masse d'adsorbant $\geq 0,75$ g. L⁻¹. Ce comportement est attribué à la disponibilité de plus grande surface et par conséquent un nombre important de sites d'adsorption. Par ailleurs, pour l'optimisation des autres paramètres, une masse d'adsorbant égale à 0,5 g.L⁻¹ pourrait être considérée comme masse optimale pour étudier l'élimination du colorant BC par les composites PA-PPG et PA-PPG@PP2.

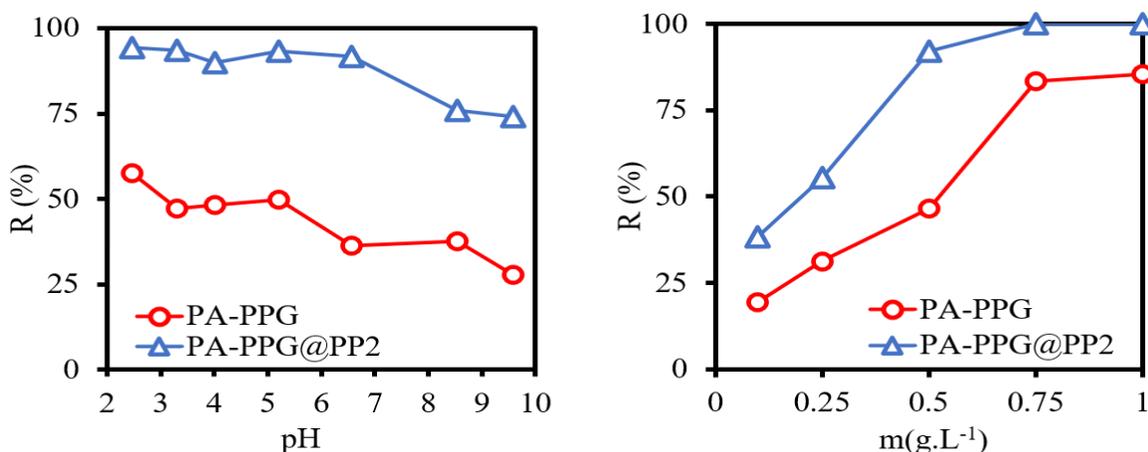


Figure IV. 56: (à gauche) Effet de pH sur l'adsorption de BC par les deux composites ($C=100$ mg. L⁻¹, $m = 0,5$ g. L⁻¹, $t = 24$ h et $T = 25$ °C) ; (à droite) Effet de la masse du composite sur l'adsorption de BC ($C = 100$ mg. L⁻¹, $pH = 6,5$, $t = 24$ h et $T = 25$ °C).

IV.1.3. Cinétique d'adsorption de BC à différentes températures

Le temps de contact a été examiné comme un paramètre clé régissant le processus d'adsorption. La Figure IV. 57 illustre les taux d'élimination du colorant BC par les deux composites PA-PPG et PPG-PA@PP2 en fonction du temps de contact et à différentes températures variant de 25 à 55 °C. Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant BC sur les deux composites, 0,5 g. L⁻¹ de chaque adsorbant a été maintenu en agitation avec la solution colorée à la concentration $C_0=100$ mg. L⁻¹.

L'effet de la température sur les cinétiques d'adsorption permet de déterminer si le processus d'adsorption est favorable. Dans le cas de l'adsorption du colorant BC sur PA-PPG et PA-PPG@PP2 nous avons pu montrer qu'une augmentation de la température a pour effet d'accélérer la cinétique d'adsorption (Figure IV. 57), ce qui suggère que l'adsorption est endothermique. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Dans cette étude, les

données d'adsorption ont été analysées en utilisant les modèles suivants : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra particulaire.

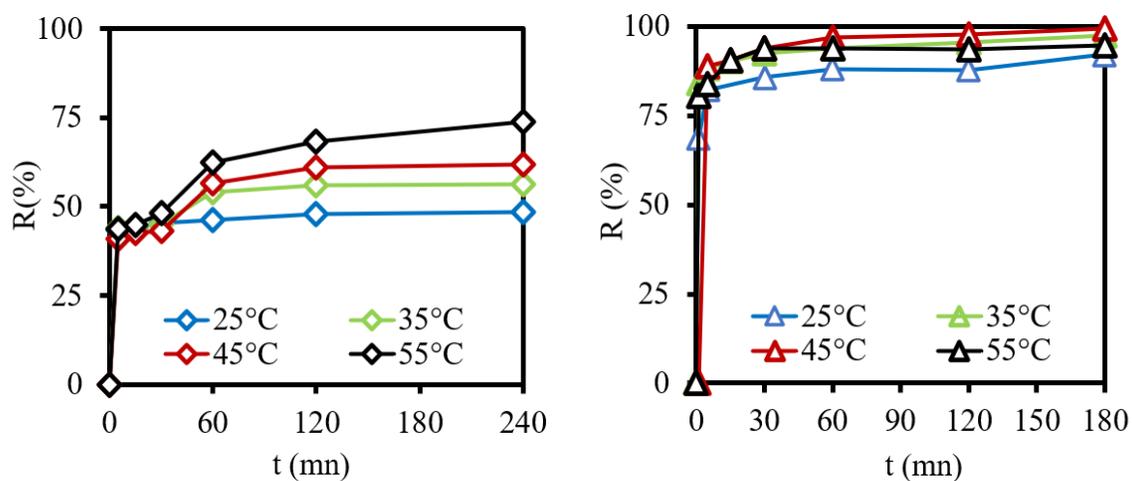


Figure IV. 57: Effet du temps de contact en fonction de la température sur l'adsorption du colorant BC par PA-PPG à gauche et par PA-PPG@PP2 à droite ($pH = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C = 100 \text{ mg. L}^{-1}$)

Les rendements d'élimination du colorant BC par les deux composites ont connu une augmentation rapide au cours des premières minutes pour toutes les températures étudiées. On remarque que les cinétiques d'adsorption semblent plus rapides à 60mn de contact pour le composite binaire PA-PPG et à 30mn de contact pour le ternaire PA-PPG@PP2. Au-delà de ces temps de contact, les rendements d'élimination demeurent presque constants. Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse d'adsorption du colorant (Figure IV. 58), ce qui est l'un des avantages importants de toute surface adsorbante (Khani et al., 2008).

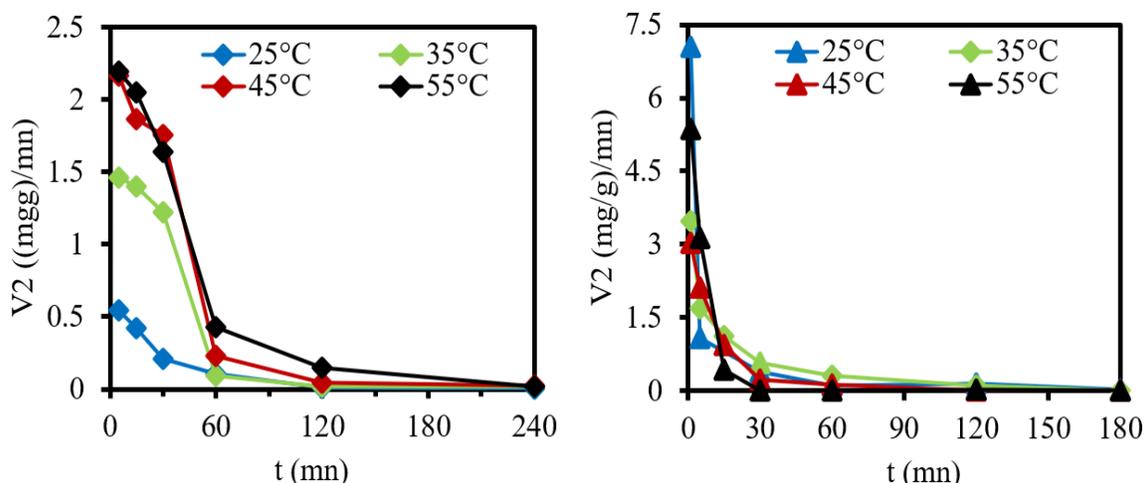


Figure IV. 58: Effet du temps de contact en fonction de la température sur la vitesse d'adsorption du colorant BC par PA-PPG à gauche et par PA-PPG@PP2 à droite ($pH = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C = 100 \text{ mg. L}^{-1}$)

Les constantes de chaque modèle et les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont regroupées dans le Tableau IV. 23. D'après ce tableau, nous constatons que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 du modèle pseudo-second ordre sont beaucoup plus élevées que celles des autres modèles cinétiques ($R^2 \geq 0,99$). Nous remarquons aussi que les valeurs des quantités adsorbées calculées par ce modèle (q_e^{cal}), sont comparables aux valeurs des quantités d'adsorption déterminées expérimentalement (q_e^{exp}). Nous pouvons enfin conclure que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du colorant BC sur les deux composites PA-PPG et PA-PPG@PP2 dans les conditions expérimentales étudiés. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle pseudo-second ordre suggère que le mécanisme d'adsorption du colorant BC sur les deux composites implique donc que ce processus est gouverné par des interactions électrostatiques (Wei et al., 2019). Les valeurs des constantes de vitesse K_2 de l'adsorption du colorant BC par PA-PPG et PA-PPG@PP2 varient de $5 \cdot 10^{-3}$ à $10^{-3} \text{ g. (mg. mn)}^{-1}$ et de $4 \cdot 10^{-3}$ à $10^{-2} \text{ g. (mg. mn)}^{-1}$, respectivement, en variant la température de la solution de 25 à 55°C. Cela signifie que l'adsorption du BC par le composé ternaire PA-PPG@PP2 est contrôlée par l'étape de la diffusion. La température a également un impact significatif sur la capacité d'adsorption, les quantités adsorbées varient de 48,4 à 147,7 mg.g^{-1} , pour PA-PPG et de 182 à 200 mg. g^{-1} pour PA-PPG@PP2 lorsque la température a été élevée de 25 à 55 °C (Figure. IV. 57). Cette augmentation des capacités d'adsorption est due à

l'augmentation de l'énergie cinétique des particules de l'adsorbant. Aussi, à haute température, l'énergie d'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat est augmentée, ce qui améliore l'adsorption sur la surface.

Les tracés de la quantité de soluté adsorbée (q_t) en fonction de la racine carrée du temps de contact, pour les deux composites à faible température (25 °C), sont linéaires (graphes non présentés) avec des facteurs de corrélation $R^2 \geq 0,9$. Ces droites ne passent pas par l'origine, indiquant que le mécanisme est complexe et que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le processus d'adsorption (Y. Li et al., 2010 ; Albadarin et al., 2011). Pour les autres températures (35, 45 et 55 °C), les données d'adsorption présentent une tendance linéaire jusqu'à 30mn, les graphes présentent alors deux régions S1 et S2 (données non représentées), ce qui implique que la diffusion des molécules de colorant ne suivait pas exclusivement le mécanisme de diffusion intra particulaire et qu'une contribution de mécanismes supplémentaires ne peut être exclue (Mittal et al., 2015 ; Doğan et al., 2009). La première étape est associée à la diffusion de la molécule du colorant de la solution à la surface externe de l'adsorbant avec une constante de vitesse de diffusion (k_{i1}) plus élevée, la deuxième étape est liée à la phase d'adsorption progressive où la diffusion intra particulaire est un facteur limitant. Les pentes des premières linéarités sont proches de l'unité, indiquant que le taux d'élimination des molécules de BC est plus important au début du processus (30 mn). Cela s'est probablement produit grâce à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur les surfaces des deux composites et grâce à l'augmentation de la température qui provoque l'effet de gonflement dans la structure microporeuse interne du matériau adsorbant, permettant alors aux molécules de colorant de diffuser plus profondément (A. Özer et al., 2009). Pour prédire la deuxième étape impliquée dans ce processus d'adsorption, les données cinétiques ont été analysées en utilisant le modèle de Boyd (Equation 19, Chapitre II, Partie I). Les graphes $Bt = f(t)$, (graphes non représentés), sont des droites qui ne passent pas par l'origine, indiquant que la diffusion externe est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption du BC par les deux composites. La diffusion externe est généralement l'étape limitante observée pour les systèmes qui ont une faible agitation, une concentration diluée en adsorbat et des adsorbants de faible granulométrie (A.B. Albadarin et al., 2011). Dans notre étude, la prédominance de la diffusion externe peut être due à la faible granulométrie des particules des deux adsorbants (diamètre moyen est compris entre 500 et 700 nm).

Tableau IV. 23: Paramètres cinétiques de l'adsorption du BC sur PA-PPG et PA-PPG@PP2

Adsorbant	T (K)	Pseudo-premier-ordre				Pseudo-second-ordre			Intra particule diffusion					
		$q_{e, exp}$ (mg/g)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	K_1 (1/mn)	R^2	$q_{e, cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg. mn)	R^2	$K_{id, 1}$ (mg/g. min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2	$K_{id, 2}$ (mg/g. min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2
PA-PPG	298	48,42	10,96	0,014	0,995	97,10	0,005	0,999	0,81	85,5	0,937	-	-	-
	303	112,26	23,17	0,009	0,764	115,0	0,002	0,999	0,73	86	0,917	0,50	105	0,677
	318	123,44	41,97	0,009	0,845	128,2	0,001	0,998	1,42	78,8	0,939	1,27	105	0,794
	328	147,66	68,07	0,009	0,976	153,84	0,001	0,997	2,77	80,6	0,919	2,93	103	0,984
PA-PPG@PP2	298	184,66	24,09	0,016	0,847	181,81	0,004	0,999	1,55	162	0,901	-	-	-
	303	192,17	21,67	0,010	0,965	196,10	0,005	0,999	3,45	166,5	0,935	1,21	178	0,992
	318	200,00	15,84	0,020	0,920	200,00	0,006	0,999	3,68	173,4	0,997	0,82	189	0,970
	328	186,18	10,23	0,014	0,440	188,68	0,010	0,999	6,23	154,5	0,986	0,31	184	0,453

IV.1.4. Isotherme d'adsorption de BC par les matériaux bruts et activés

L'isotherme d'adsorption d'un système adsorbant/adsorbat décrit la relation entre la concentration de la molécule d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant à une température donnée (W. P Sung et al., 2014). Les isothermes d'adsorption du colorant BC sur les deux composites PA-PPG et PA-PPG@PP2, à 25 °C, sont étudiées pour un intervalle de concentration allant de 20 à 150mg/L et de 50 à 250 mg/L, respectivement. Les résultats expérimentaux sont comparés dans la Figure IV.5a. Les quantités maximales (q_{\max}) du colorant BC adsorbées à 25 °C et à pH = 6,5 ont été déterminées égales à 92 mg. g⁻¹ pour PA-PPG et 216 mg. g⁻¹ pour PA-PPG@PP2 (Figure. IV. 59a). Le composé ternaire PA-PPG@PP2 présente la capacité d'adsorption la plus élevée, sa valeur est environ 2 fois plus grande que celle du composé binaire PA-PPG.

En variant la température de 25 à 45 °C, la capacité d'adsorption du colorant BC par PA-PPG@PP2 a augmenté de 216 à 285 mg. g⁻¹ (Fig. IV. 59b). Les résultats du Tableau IV.2 suggèrent que l'adsorption du colorant BC sur PA-PPG@PP2, pour des températures élevées (35 et 45 °C), a eu lieu avec la formation d'une monocouche par une forte attraction entre les molécules du colorant et la surface de l'adsorbant (valeur de K_L très élevées).

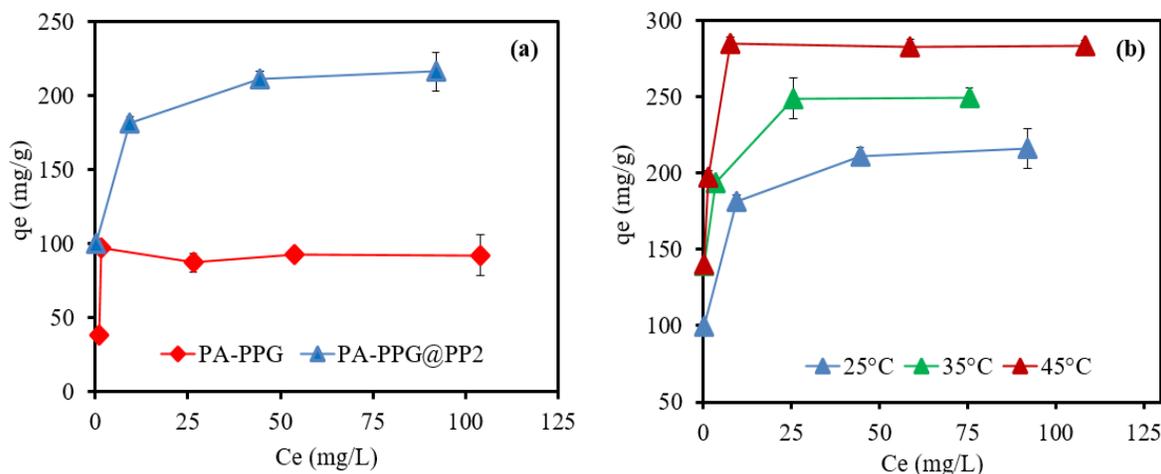


Figure IV.59: (a) : Isothermes d'adsorption du colorant BC par PA-PPG et PA-PPG@PP2 à 25°C et (b) : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant BC par PA-PPG@PP2 (pH = 6,5, m = 0,5 g. L⁻¹, t = 24h)

Dans la littérature, plusieurs modèles sont cités permettant de modéliser les isothermes d'adsorption, et dans cette étude nous avons choisi trois qui sont : Langmuir, Freundlich et Temkin (Tableau II.4, Chapitre II, Partie I). Les paramètres caractéristiques de chaque modèle ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont regroupés dans le Tableau IV.24.

Tableau IV. 24: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BC sur PA-PPG et PA-PPG@PP2

Adsorbant	T (K)	Langmuir				Freundlich			Temkin		
		$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	$q_{\max, \text{cal}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2	b_T (J/mol)	A_T (L/mg)	R^2
PA-PPG	298	91,97	92,6	1,05	0,999	63,5	6,84	0,350	374,4	17676	0,320
	298	216	217	0,92	0,999	128,3	7,87	0,980	130,5	1249	0,993
PA-PPG@PP2	303	249	250	2,00	0,999	163,5	9,01	0,959	118,1	2514,9	0,967
	318	285	286	3,85	1,000	128,2	8,19	0,900	107,2	2440,6	0,900

Pour l'adsorption du BC par PA-PPG@PP2 à différentes températures (25, 35 et 45 °C), les courbes d'ajustement linéaire en utilisant les modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin, sont représentées par la Figure IV.60.

Les résultats expérimentaux ont été bien ajustés par le modèle de Langmuir avec un coefficient (R^2) supérieur à 0,999 (Tableau IV. 24), indiquant que les molécules du colorant BC adsorbées forment une monocouche sur la surface de l'adsorbant. La valeur du facteur $1/n$ de l'équation de Freundlich donne une indication sur la validité du système d'adsorption étudié. Pour l'adsorption du colorant BC par le composite PA-PPG@PP2, les valeurs de $1/n$ sont comprises entre 0 et 1 (Tableau IV. 24), indiquant que l'adsorption du colorant BC sur ce composite est favorable (Wen et al., 2011). Le modèle de Temkin a été étudié pour évaluer le potentiel d'adsorption du matériau PA-PPG@PP2. Les valeurs de b_T , obtenues à partir de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption de BC sur PA-PPG@PP2 à toutes les températures étudiées, étaient inférieures à 8 kJ.mol⁻¹, indiquant que la voie dominante est celle de l'adsorption physique. La chaleur de la sorption (J. mol⁻¹), déterminée à partir de la constante de Temkin b_T , a diminué de 130,53 J. mol⁻¹ à 25 °C à 107,19 J. mol⁻¹ à 45 °C, ce qui est dû aux interactions, entre l'adsorbat et l'absorbant, causées par la saturation (Temkin et al., 1940).

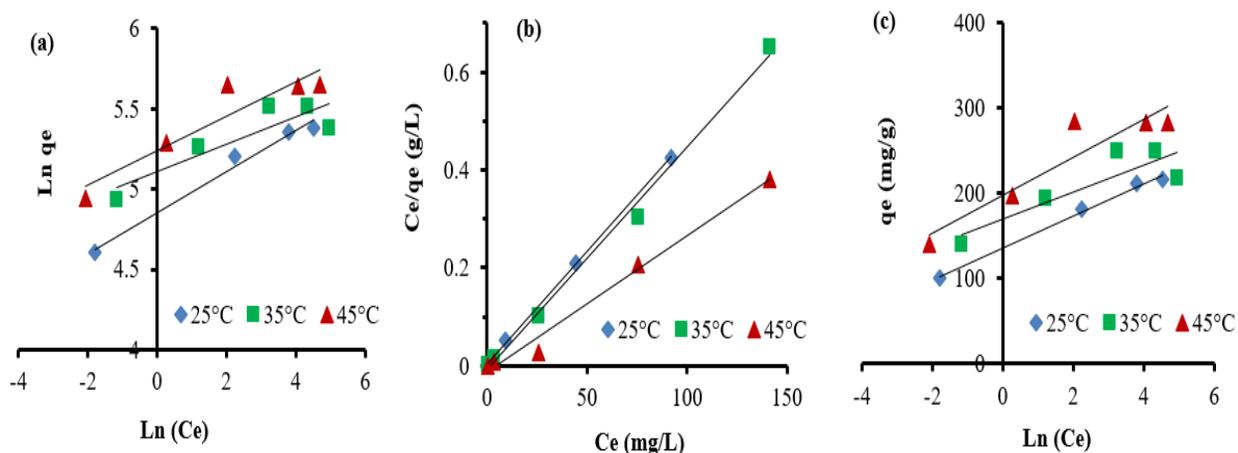


Figure IV. 60: Courbes d'isothermes enregistrées pour l'adsorption de BC sur PA-PPG@PP2 à différentes températures, ajustées aux modèles de : (a) Freundlich, (b) Langmuir et (c) Temkin.

IV.2. ADSORPTION DU COLORANT TURQUOISE SOLOPHENYLE (TS)

Dans cette partie du travail, nous allons traiter l'adsorption du colorant TS sur le composé ternaire PA-PPG@PP2 aux mêmes conditions expérimentales et à différentes températures allant de 25°C à 55°C.

IV.2.1. Cinétique d'adsorption de TS à différentes températures

Le rendement d'élimination du colorant TS dans les cinq premières minutes est égal à 100 % pour des concentrations initiales en colorant allant de 100 à 200 mg. L⁻¹. De ce fait, pour évaluer la capacité d'adsorption de ce colorant, 0,05 g de PA-PPG@PP2 a été maintenue en contact avec 100mL de la solution colorée (400 mg. L⁻¹) pendant 24h (Figure IV. 61a). L'équilibre d'adsorption du colorant TS par PA-PPG@PP2 a été atteint en 840 mn. Au-delà de ce temps de contact, la capacité d'adsorption demeure constante à sa valeur maximale ($q_e=798$ mg/g). La même quantité a été observée après 90mn de contact pour la température de 45 °C ($q_e = 797$ mg/g) et après 45mn de contact pour la température 55 °C ($q_e = 797, 55$ mg/g) (Figure IV. 61b).

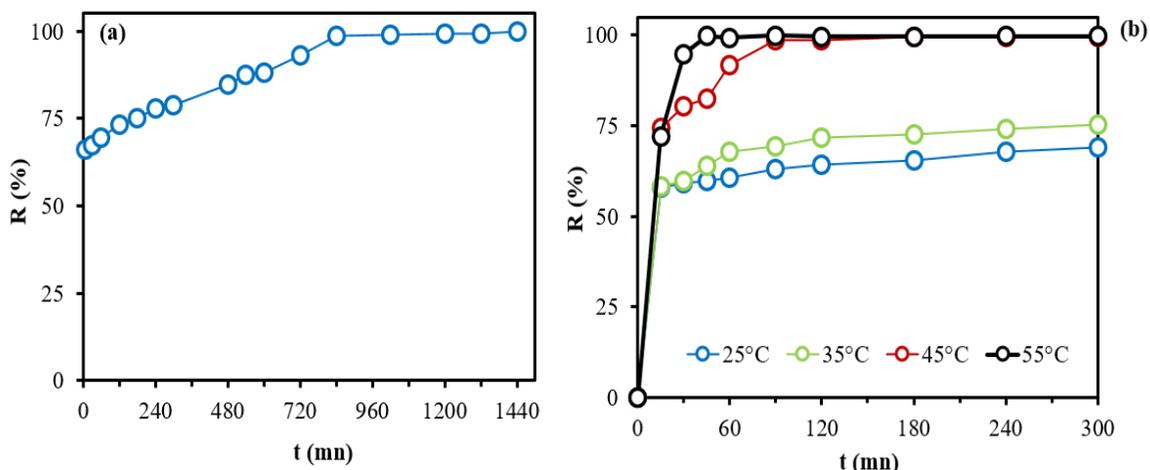


Figure IV. 61: Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant TS par PA-PPG@PP2 : (a) à 25°C et (b) à différentes températures ($pH = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C_0 = 400 \text{ mg. L}^{-1}$)

La variation de la concentration résiduelle du colorant TS en solution aqueuse, au cours du temps d'adsorption, montre qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation du taux de décoloration de la solution du TS dans l'intervalle compris entre 25 et 55 °C. Ceci suggère une diffusion plus faible des molécules du colorant vers la surface du PA-PPG@PP2 à faible température (Figure IV. 62). Plusieurs études ont mis en évidence ce caractère endothermique de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants (Low et al., 2000 ; Tan et al., 2010).

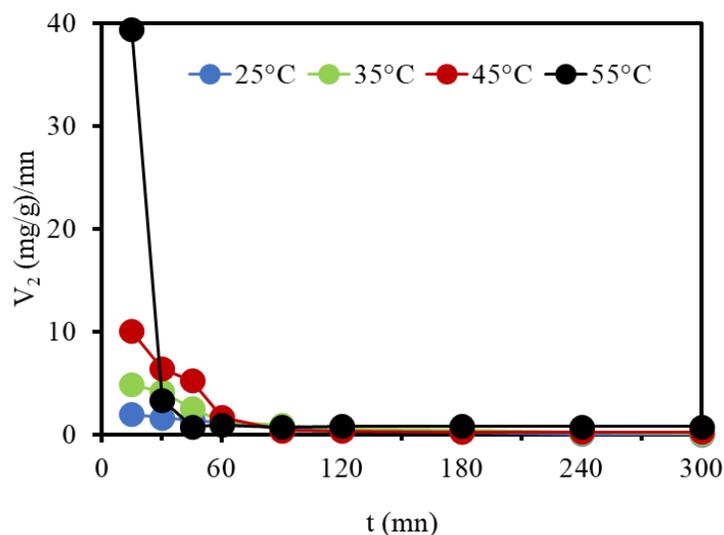


Figure IV. 62: Effet du temps de contact, en fonction de la température, sur la vitesse d'adsorption du colorant TS par PA-PPG@PP2 ($pH = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $C_0 = 400 \text{ mg. L}^{-1}$).

Les cinétiques d'adsorption du colorant TS en fonction du temps et à différentes températures sont analysées selon les trois modèles suivants : la cinétique du pseudo premier ordre, la cinétique du pseudo second ordre, et la cinétique de diffusion intra particulaire. Les constantes de chaque modèle et les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont regroupées dans le Tableau VI. 25. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs des coefficients R^2 . A partir des valeurs de R^2 ($> 0,999$), nous pouvons dire que le modèle du pseudo second ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du colorant TS par PA-PPG@PP2 pour toutes les températures étudiées, ainsi, les valeurs des quantités adsorbées calculées par ce modèle, q_e^{cal} sont comparables aux valeurs des capacités d'adsorption déterminées expérimentalement q_e^{exp} (Tableau VI.3).

Tableau IV. 25: Paramètres cinétiques de l'adsorption du TS sur PA-PPG@PP2.

Adsorbant	T (K)	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			Diffusion intra particulaire					
		q_e^{exp} (mg/g)	q_e^{cal} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e^{cal} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	$K_{id,1}$ (mg/g.min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2	$K_{id,1}$ (mg/g.min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2
PA-PPG@PP2	298	553,2	153,83	0,01	0,903	555,55	$2,40 \cdot 10^{-4}$	0,999	6,724	436,6	0,991	-	-	-
	303	602,8	145,21	0,05	0,938	625,00	$1,95 \cdot 10^{-4}$	0,999	16,35	404,1	0,955	5,560	506,5	1,000
	318	797,0	165,95	0,05	0,700	833,33	$1,74 \cdot 10^{-4}$	0,999	35,23	449,7	0,963	1,171	777,9	0,809
	328	797,5	74,13	0,02	0,269	833,33	$6,00 \cdot 10^{-4}$	0,999	79,56	284,9	0,923	0,188	794,4	0,175

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant TS, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intra particulaire dans le cas de diffusion interne et externe pour justifier l'étape déterminante du mécanisme. Les graphes $q_t = f(t^{1/2})$ (graphes non représentés) présentent des droites qui ne passent pas par l'origine. Par conséquent, le modèle cinétique de diffusion intra particulaire n'est pas limitant pour le mécanisme d'adsorption du TS par le composite ternaire PA-PPG@PP2. Cependant, d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans le phénomène d'adsorption. Le tracé des droites $Bt = f(t)$ (graphes non présentés) n'est pas une droite, ceci nous permet de conclure que la diffusion externe semble être une étape contrôlant la

vitesse du processus globale d'adsorption du TS en solution aqueuse par l'adsorbant PA-PPG@PP2.

IV.2.2. Isotherme d'adsorption de TS par PA-PPG@PP2

Le tracé de l'isotherme d'adsorption du TS sur PA-PPG@PP2 pour des concentrations en colorant allant de 200 à 800 mg. L⁻¹ et dans les conditions optimales à une température fixée à 25°C, nous permet de déduire le type d'isotherme selon la classification de Giles. Selon l'allure obtenue elle est de type L (Langmuir) (Figure IV. 63).

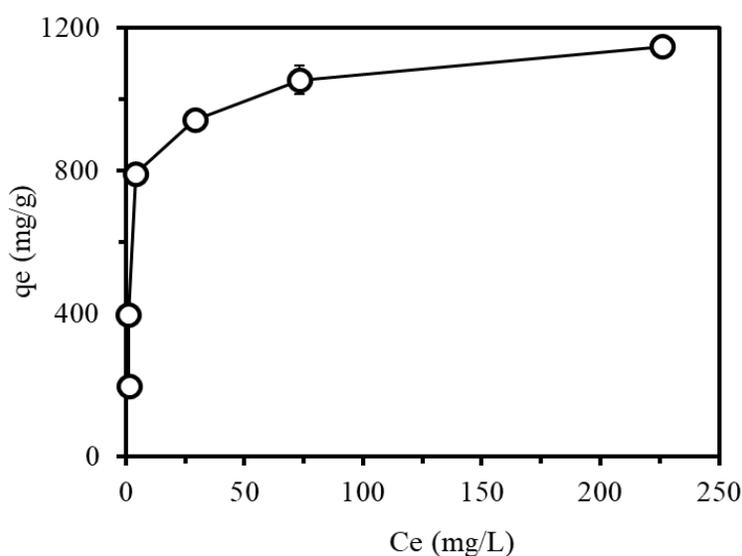


Figure IV. 63: Isothermes d'adsorption du colorant TS sur PA-PPG@PP2 à 25°C ($pH = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$, $t = 24h$)

Dans cette partie, nous avons testé les modèles étudiés dans l'adsorption du BC sur le même composite et qui sont : Langmuir, Freundlich et Temkin. Les paramètres caractéristiques de chaque modèle ainsi que les coefficients de détermination (R^2) sont regroupés dans le Tableau IV. 26.

Tableau IV. 26: Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant TS sur PA-PPG@PP2 à 25°C

Adsorbant	Langmuir		Freundlich			Temkin				
	q_{\max}^{exp} (mg/g)	q_{\max}^{cal} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2	b_T (J/mol)	A_T (L/mg)	R^2
PA-PPG@PP2	1147,85	1162,8	0,23	0,999	478,66	5,52	0,832	18,81	38,1	0,918

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenues montrent que l'adsorption du TS sur PA-PPG@PP2 obéit au modèle de Langmuir, indiquant que l'adsorption se fait en monocouche sur la surface de l'adsorbant. La quantité maximale adsorbée déterminée par ce modèle est égale à $q_{\max} = 1162,8 \text{ mg. g}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle déterminée expérimentalement ($q_{\max}^{\text{exp}} = 1147,85 \text{ mg. g}^{-1}$). Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du TS sont illustrés par les Figures IV. 64.

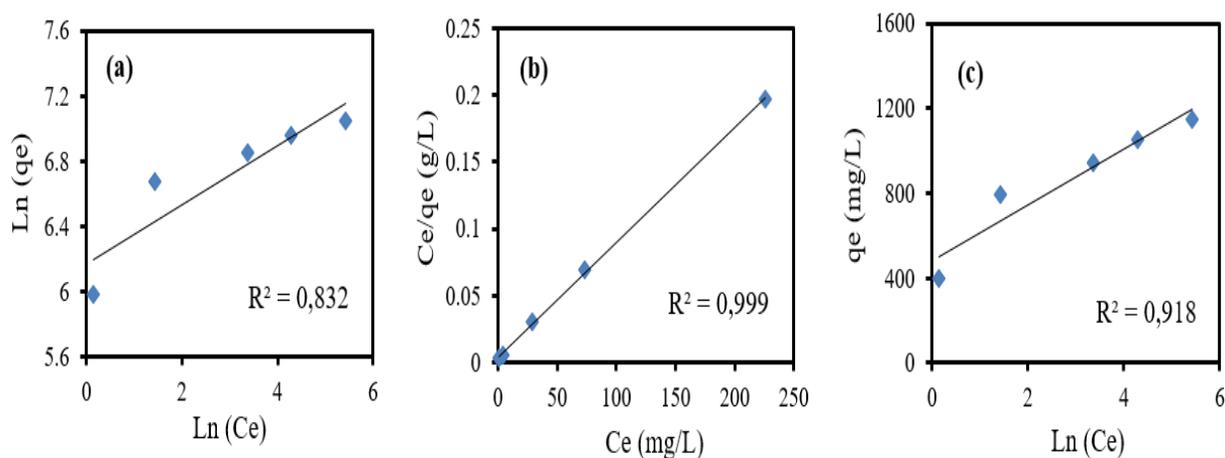


Figure IV. 64: Courbes d'isothermes enregistrées pour l'adsorption de TS sur PA-PPG@PP2 à 25°C, ajustées aux modèles de : (a) Freundlich, (b) Langmuir et (c) Temkin.

La quantité maximale du colorant TS adsorbée par PA-PPG@PP2 est beaucoup plus importante que celle du colorant BC. Cette observation pourrait être attribuée à (i) des interactions ioniques renforcées entre la surface adsorbante et les molécules du colorant, (ii) à la taille moléculaire et aux ramifications du colorant, et (iii) à l'agrégation du colorant BC, qui pourrait bloquer les pores et ainsi réduire la diffusion.

Notons que ces capacités sont comparables à certaines capacités d'adsorption des colorants anioniques par quelques composites rapportés dans la littérature (Tableau IV. 27).

Tableau IV. 27: Comparaison des capacités d'adsorption des colorants BC (RB 49) et TS (DB199) par des composés utilisés dans cette étude avec celles de la littérature.

Adsorbant	Polluant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
Citrus waste biomass (raw)	RB 49	135,16	(Asgher and Bhatti., 2012)
Citrus waste biomass (immobilized)	RB 49	80,00	(Asgher and Bhatti., 2012)
Citrus waste biomass (Acetic acid treated)	RB 49	232,56	(Asgher and Bhatti., 2012)
Mixed biosorbent (ABTOC)	RB 49	151,05	(Akar et al., 2009)
Capsicum annum seeds (acetone treated)	RB 49	96,35	(Akar et al., 2011)
Waste Biomass of <i>Aspergillus fumigatus</i>	RB 49	60,6	(Wang et al., 2016)
<i>A. niger</i> powder	DB 199	29,96	(Xiong et al., 2010)
maize cob, citrus peel and rice husk powders	DB 199	18,58	(Saroj et al., 2015)
Cucurbit [6] uril (CB [6])	DB 199	240	(Patil et al., 2020)
PAn/ γ -Al ₂ O ₃ nanocomposite	DB 199	1000	(Javadian et al., 2014)
Ti _{0.95} Fe _{0.05} O ₂	DB 199	100%	(Saroj et al., 2019)
TiO ₂ nanoparticles	DB 199	99,33%	(Singh et al., 2016)
PA-PPG	RB 49	92	Cette étude
PA-PPG@PP2	RB 49	216 (25°C) 285 (45°C)	Cette étude
PA-PPG@PP2	DB 199	1148(25°C)	Cette étude

IV.3. DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DES DEUX SYSTEMES

Dans cette section, les expériences ont été menées pour examiner l'influence de la température sur l'adsorption des deux colorants (BC 200 mg. L⁻¹) et (TS 400 mg. L⁻¹) sur le PA-PG@PP2, en faisant varier la température (25-55 °C). Les expériences d'adsorption ont été

réalisées en mélangeant 100 mL de solution du colorant avec 50mg de PA-PPG@PP2 pendant un temps de contact égal à 3 heures. Les valeurs de la capacité d'adsorption, pour les deux colorants étudiés, ont augmenté lors de l'élévation de la température de la solution de 25 à 55 °C, ce qui suggère que les processus d'adsorption sont endothermiques. La constante d'équilibre K_e (Equation 27, Chapitre II, Partie I) a été utilisée pour calculer les paramètres thermodynamiques en utilisant les équations de Vant' Hoff (25 et 26) du même chapitre et de la même partie.

L'équilibre d'adsorption, pour un système considéré, est largement affecté par la température de la solution. Les paramètres thermodynamiques, à savoir l'entropie standard (ΔS^0) et l'enthalpie standard (ΔH^0), ont été déterminés à partir de l'ajustement linéaire de la courbe $\ln K_e$ en fonction de $1/T$ (Figure IV. 65), et l'énergie de Gibbs libre standard (ΔG^0) a été déduite.

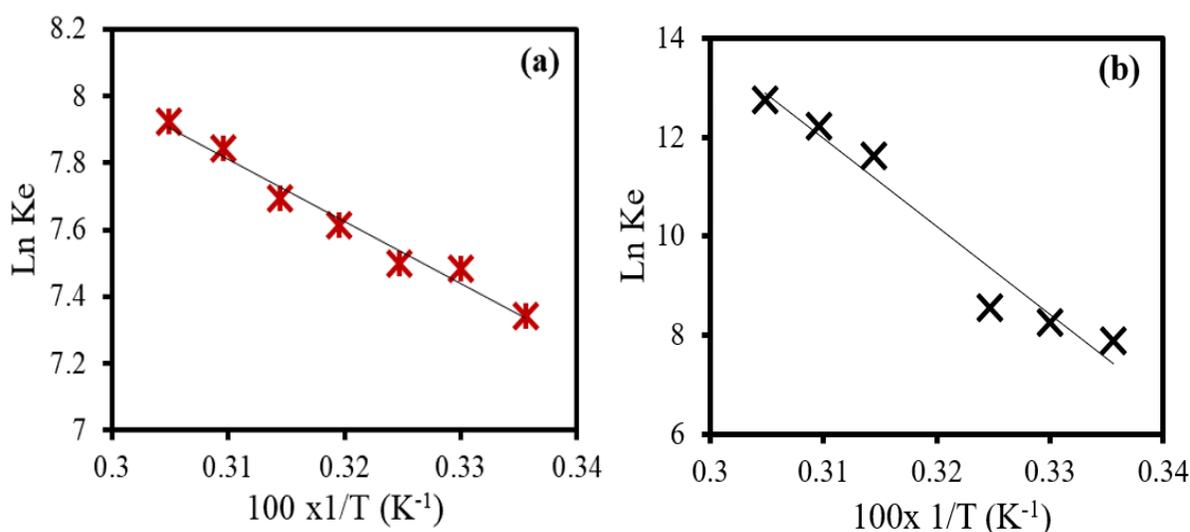


Figure IV.65: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de : (a) le colorant BC et (b) le colorant TS par PA-PPG@PP2

Une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) de 20 à 0 kJ. mol^{-1} est généralement reconnue pour l'adsorption physique et de 80 à 400 kJ. mol^{-1} pour la chimisorption (Tran et al., 2016). Les valeurs de ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 sont regroupés dans le Tableau IV. 28, les données impliquent que le processus d'adsorption se déroule principalement par physisorption. Les valeurs négatives de ΔG^0 , variant de 18,19 à 21,6 kJ. mol^{-1} pour BC et de 19,55 à 34,8 kJ. mol^{-1} pour TS ont confirmé que le processus d'adsorption était spontané et énergétiquement favorable. L'amélioration de l'adsorption à température plus élevée est confirmée par les valeurs plus négatives enregistrées pour ΔG^0 .

Le signe des valeurs de ΔS^0 reflète l'ordre de l'adsorbat à l'interface adsorbant/solution pendant le processus d'adsorption ; il est moins aléatoire pour $\Delta S^0 < 0$ et plus aléatoire pour $\Delta S^0 > 0$ (Archin et al., 2019). De plus, une valeur positive de ΔS^0 est un signe d'un degré de liberté des molécules de colorant dans la solution (Nuhoglu, 2009). Aussi, le signe de ΔS^0 donne une bonne indication sur le caractère associatif ou dissociatif du processus d'adsorption. Les valeurs positives de ΔS^0 enregistrées pour les deux systèmes étudiés (Tableau IV. 28) indiquent clairement un mécanisme d'adsorption dissociatif (Aregawi, 2013).

Le caractère endothermique du processus d'adsorption a été prouvé par les valeurs positives de ΔH^0 . Kumar et Barakat (2013) ont suggéré que l'énergie associée aux interactions physiques était généralement $< 40 \text{ kJ. mol}^{-1}$ et $> 60 \text{ kJ. mol}^{-1}$ pour un processus d'adsorption régi par des interactions chimiques. Pour l'adsorption du BC et TS sur PA-PPG@PP2, les forces motrices étaient des interactions physiques puisque les valeurs de ΔH^0 étaient de 0,153 et 1,484 kJ. mol^{-1} pour BC et TS, respectivement.

Tableau IV. 28: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants BC et TS sur PA-PPG@PP2

Adsorbat	ΔG^0 (KJ/mol)							ΔH^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/mol. K)
	298K	303K	308K	313K	318K	323K	328K		
BC	-18.19	-18.85	-19.20	-19.82	-20.56	-21.06	-21.60	+153.92	+112.65
TS	-19.55	-20.79	-21.90	-22.43	-30.71	-32.85	-34.80	+1484.88	+559.86

IV.4. EFFET DE LA FORCE IONIQUE SUR L'ADSORPTION DU (BC) ET (TS) SUR PA-PPG@PP2.

L'étude de l'effet des ions sur l'efficacité des adsorbants est très importante en raison de leur existence dans les environnements aquatiques (Luo et al., 2019). En outre, l'adsorption en présence de la force ionique peut mettre en évidence le type d'interactions impliquées dans le même processus d'adsorption. La variation de la force ionique peut alors influencer l'adsorption dans le cas d'une complexation par sphère externe (Hayes et al., 1988). L'effet de NaCl (0,05 M) et de NaNO_3 (0,05 M) sur l'adsorption de BC (200 mg/L) et TS (400 mg/L) sur le PPG-PA@PP2

(0,5g/L) est présenté dans la Figure IV. 66. Le rendement d'élimination du colorant BC par PA-PPG@PP2 en présence de NaCl est égal à $R = 41,5 \%$ et celui en présence de NaNO_3 est égal à $R = 41,8 \%$. Ces valeurs sont deux fois plus élevées que celle déterminée sans la présence d'électrolyte ($R = 24,3 \%$). Cela s'est probablement produit parce que l'ajout d'un électrolyte induit une neutralisation partielle de la charge négative sur la surface de l'adsorbant ainsi qu'une compression de la double couche électrique par les cations Na^+ , ou/et les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont principalement des attractions hydrophobes. Par conséquent, les interactions hydrophobes augmentent avec l'augmentation de la force ionique (Y. Hu et al., 2013).

En revanche, le taux d'élimination du colorant TS par PA-PPG@PP2 en l'absence d'électrolytes est égal à $R = 88 \%$. Ce taux est plus élevé qu'en présence de NaCl ($R = 80,5 \%$) et de NaNO_3 ($R = 71,6\%$). Dans ce cas, les ions Na^+ , Cl^- ou NO_3^- peuvent masquer les sites chargés de l'adsorbant et donc affecter son activité adsorbante. D'après ce résultat, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption du colorant sur la surface de l'adsorbant est régi par des interactions électrostatiques et l'adsorption est plus favorable en solution sans électrolytes (Hu et al., 2013).

En se basant sur ces résultats et ceux de la littérature (Hu et al., 2013), on a constaté que le processus d'adsorption du BC et de TS sur PPG-PA@PP2 est régi à la fois par des interactions électrostatiques et hydrophobes, même si l'on ne peut exclure les interactions aromatiques ou de liaison hydrogène. Bien que les interactions hydrophobes/aromatiques dominant dans l'adsorption du BC sur le PPG-PA@PP2, l'adsorption de TS est essentiellement dirigée par des interactions électrostatiques.

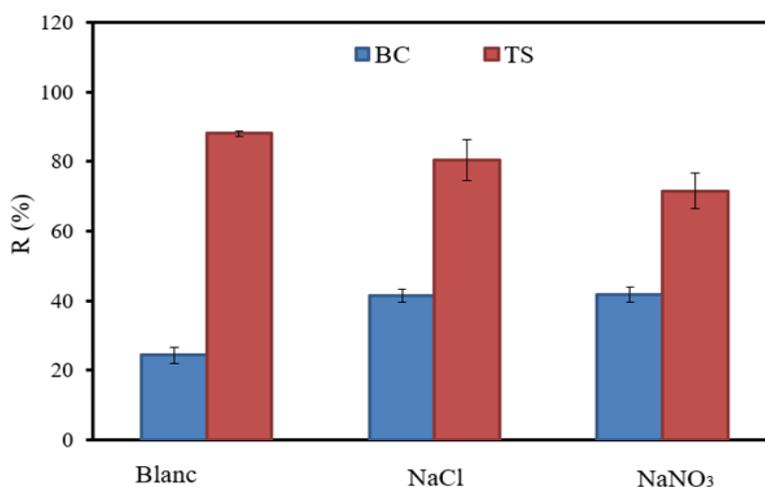


Figure IV. 66: Adsorption de BC et TS sur PA-PPG@PP2 en présence d'espèces anioniques, ($pH = 6,5$, $m = 0,5 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[BC] = 200 \text{ mg/L}$, $[TS] = 400 \text{ mg/L}$, $[Esp\grave{e}ces\ anioniques] = 0,05M$).

IV.5. ÉLIMINATION DU COLORANT TS DE L'EAU REELLE

Pour évaluer la performance de l'adsorbant développé (PA-PPG@PP2) pour une application pratique, nous avons étudié l'élimination du colorant TS en utilisant une eau simulée (eau recueillie dans le lac du Héron, Villeneuve d'Ascq, France). Pour ce, 50 mg de PA-PPG@PP2 ont été mélangés avec la solution du colorant TS à une concentration initiale de 200 mg. L⁻¹. Le processus d'adsorption a été réalisé à pH de l'eau (pH = 5,4) et à la température de 50 °C pour un temps de contact égal à 1 heure. Un pourcentage d'élimination de 91,3 % a été retrouvé ; il est légèrement inférieur à celui obtenu dans l'eau bidistillée (R= 99,5 %). Ce qui indique le potentiel du nanocomposite PA-PPG@PP2 pour l'élimination des colorants dans les eaux usées réelles.

IV.6. EXPERIENCES DE RECYCLAGE PAR ADSORPTION-DESORPTION.

Pour réaliser cette expérience nous avons choisi le colorant TS (200mg. L⁻¹). Les expériences ont été menées à la température 55°C pendant une heure d'agitation. Les résultats de la régénération et de la réutilisation de PA-PPG@PP2 sont représentés dans la Figure IV. 67. Compte tenu de la charge nette négative de PA-PPG@PP2 en milieu alcalin (Figure III.2), on s'attend à ce que l'interaction entre le colorant anionique et l'adsorbant soit faible. Par conséquent, la désorption du colorant TS de la surface du PA-PPG@PP2 peut être réalisée dans une solution de NaOH (0,01M). Les résultats du recyclage ont révélé que la capacité d'adsorption de TS par PA-PPG@PP2 n'a pas été modifiée après les deux premiers cycles. Après les trois premiers cycles, l'adsorbant avait toujours une capacité supérieure envers le colorant TS. Après le quatrième cycle, le taux d'élimination a diminué à 76% et est resté à cette valeur même après le sixième cycle. Cette légère diminution de la capacité d'adsorption est très probablement liée au clivage des chaînes polymères induit par les expositions répétées aux lavages alcalins/acides au cours des cycles.

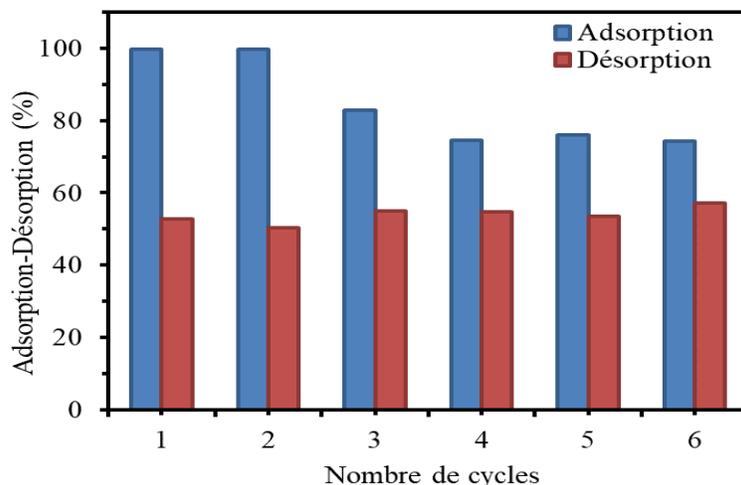


Figure IV.67: Efficacité d'élimination du PA-PPG@PP2 après six cycles successifs d'adsorption-désorption de TS.

Le spectre IR de PA-PPG@PP2 après des expériences d'adsorption/désorption (Figure IV. 68) a révélé une élimination évidente des vibrations d'élongation liées au colorant TS après la désorption, tandis que les vibrations d'élongation principales de l'adsorbant ont été récupérées. Les résultats indiquent clairement que la composition chimique de l'adsorbant n'a pas été significativement affectée par le processus de recyclage. La légère diminution de l'intensité des pics après la désorption du TS pourrait être attribuée à une élimination partielle, due au clivage ou à la transformation des chaînes polymères au cours des traitements alcalins/acides répétés et de la température élevée appliquée (55 °C) pendant l'étude de recyclage.

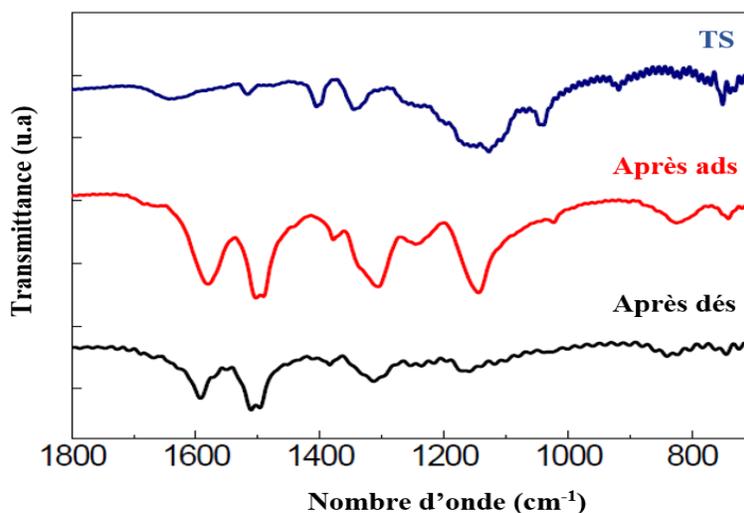


Figure IV. 68: Spectres FTIR du colorant TS et du PA-PPG@PP2 après adsorption/désorption du colorant TS ($pH=6,5$, $m=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0= 200 \text{ mg. L}^{-1}$, $T=55 \text{ }^\circ\text{C}$, $t= 60 \text{ min}$).

Ahmad, M. A., & Alrozi, R. (2010). Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 883-890.

Akar, S. T., Gorgulu, A., Akar, T., & Celik, S. (2011). Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annuum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 125-133.

Akar, S. T., Gorgulu, A., Kaynak, Z., Anilan, B., & Akar, T. (2009). Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones. *Chemical Engineering Journal*, 148(1), 26-34.

Albadarin, A. B., Ala'a, H., Al-Laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3), 20-30.

Archin, S., Sharifi, S. H., & Asadpour, G. (2019). Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 239, 118136.

Aregawi, B. H., & Mengistie, A. A. (2013). Removal of Ni (II) from aqueous solution using leaf, bark and seed of *Moringa stenopetala* adsorbents. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 27(1), 35-47.

Asgher, M., & Bhatti, H. N. (2012). Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: equilibrium and kinetic study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 412-419.

Baskaralingam.P., M. Pulikesi, V. Ramamurthi, S. Sivanesan (2007). Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye-technical note, *Appl. Clay Sci.* 37 207–214.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.

Doğan, M., Abak, H., & Alkan, M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 172-181.

El Haddad.M., R. Mamouni., N. Saffaj., S. Lazar. (2012). Removal of a cationic dye – Basic Red 12 – from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 12,48-54.

El Haddad.M., R. Slimani., R. Mamouni., S. ElAntri., S. Lazar (2013). Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 14, 51–59.

Erenturk.S., E. Malkoc (2007). Removal of lead (II) by adsorption onto *Viscum album* L.: effect of temperature and equilibrium isotherm analyses, *Appl. Surf. Sci.* 253 4727–4733.

Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., & Morvan, G. (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275(1-3), 74-81.

FREUNDLICH.H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London.

Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., & Wang, Y. (2013). Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by $H_4P_2O_7$ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, 232, 582-590.

Ghayyem, S., Swaidan, A., Barras, A., Dolci, M., Faridbod, F., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2021). Colorimetric detection of chromium (VI) ion using poly (N-phenylglycine) nanoparticles acting as a peroxidase mimetic catalyst. *Talanta*, 226, 122082.

Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato J., Blanco J., Manuel I., Maldonado Herrmann J.M., (2003). Solar efficiency of a new deposited titaniaphotocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 319 332.

Guillard C., Disdier J., Herrmann J.M., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., (2002). *Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat)*. Ed (Madrid) 59-66.

Gupta.N., A. K. Kushawaha., M.C.Chattopadhyaya (2011). Application of potato (*solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. *Arabian journal of chemistry* 07-021.

Hall R.J., Bendfeldt P., Obee T.N., Sangiovanni J.J (1998). Computational and experimental studies of UV/titaniaphotocatalytic oxidation of VOCs in honeycomb monoliths *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 3, 243-252.

Hameed. B.H. (2010). Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mate.* 162 939-994.

Hayes, K. F., Papelis, C., & Leckie, J. O. (1988). Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(2), 717-726.

Heibati, B., Rodriguez-Couto, S., Turan, N. G., Ozgonenel, O., Albadarin, A. B., Asif, M., ... & Gupta, V. K. (2015). Removal of noxious dye—Acid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 124-131.

Ho, Y. S. (2003). Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water research*, 37(10), 2323-2330.

Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, 29(2), 189-232.

Hu, Y., Guo, T., Ye, X., Li, Q., Guo, M., Liu, H., & Wu, Z. (2013). Dye adsorption by resins: effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chemical engineering journal*, 228, 392-397.

Isa, M. H., Lang, L. S., Asaari, F. A., Aziz, H. A., Ramli, N. A., & Dhas, J. P. A. (2007). Low-cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes and pigments*, 74(2), 446-453.

Jafari, S., Yahyaei, B., Kusiak-Nejman, E., & Sillanpää, M. (2016). The influence of carbonization temperature on the modification of TiO₂ in the removal of methyl orange from aqueous solution by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57(40), 18825-18835.

Jagiello, J., Badosz, T. J., Putyera, K., & Schwarz, J. A. (1995). Determination of proton affinity distributions for chemical systems in aqueous environments using a stable numerical solution of the adsorption integral equation. *Journal of colloid and interface science*, 172(2), 341-346.

Javadian, H., Angaji, M.T., Naushad, M. (2014). Synthesis and characterization of polyaniline/ γ -alumina nanocomposite: A comparative study for the adsorption of three different anionic dyes. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3890-3900.

Jeevananda, T., Seetharamu, S., Saravanan, S., & D'Souza, L. (2004). Synthesis and characterization of poly (aniline-co-acrylonitrile) using organic benzoyl peroxide by inverted emulsion method. *Synthetic metals*, 140(2-3), 247-260.

Khani, M. H., Keshtkar, A. R., Ghannadi, M., & Pahlavanzadeh, H. (2008). Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 612-618.

Kumar, R., & Barakat, M. A. (2013). Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical engineering journal*, 226, 377-383.

Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Matis, K. A. (2016). Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74-83.

LANGMUIR.I. (1918). « The constitution and fundamental properties of solids and liquids » *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.

Lemlikchi, W., Sharrock, P., Mecherri, M. O., Fiallo, M., & Nzihou, A. (2012). Treatment of textile waste waters by hydroxyapatite co-precipitation with adsorbent regeneration and reuse. *Waste and biomass valorization*, 3(1), 75-79.

- Li, N., Liu, L., & Yang, F. (2014). Highly conductive graphene/PANi-phytic acid modified cathodic filter membrane and its antifouling property in EMBR in neutral conditions. *Desalination*, 338, 10-16.
- Li, Y., Du, Q., Wang, X., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z., & Xia, Y. (2010). Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 583-589.
- Liu, D., Yuan, P., Tan, D., Liu, H., Wang, T., Fan, M., ... & He, H. (2012). Facile preparation of hierarchically porous carbon using diatomite as both template and catalyst and methylene blue adsorption of carbon products. *Journal of colloid and interface science*, 388(1), 176-184.
- Liu, R. L., Liu, Y., Zhou, X. Y., Zhang, Z. Q., Zhang, J., & Dang, F. Q. (2014). Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresource technology*, 154, 138-147.
- Low, K.S., Lee C.K., Tan B.F. (2000). Quaternized wood as sorbent for reactive dyes. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 87, 233-245.
- Luo, J., Sun, M., Ritt, C. L., Liu, X., Pei, Y., Crittenden, J. C., & Elimelech, M. (2019). Tuning Pb (II) adsorption from aqueous solutions on ultrathin iron oxychloride (FeOCl) nanosheets. *Environmental science & technology*, 53(4), 2075-2085.
- Mahmoodi, N.M., M ,Arami. (2008). Modelling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 4043–4048.
- Mahmoud, M. E., & Mohamed, R. H. A. (2014). Biosorption and removal of Cr (VI)–Cr (III) from water by eco-friendly gelatin biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 715-722.
- Mathew, R., & Khan, S. U. (1996). Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 44(12), 3996-4000.
- Mishra, A., Tripathi, B. D., & Rai, A. K. (2014). Biosorption of Cr (VI) and Ni (II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass. *Ecological engineering*, 73, 713-723.
- Mishra, A., Tripathi, B. D., & Rai, A. K. (2014). Biosorption of Cr (VI) and Ni (II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass. *Ecological engineering*, 73, 713-723.
- Mishra, S., Cheng, L., & Maiti, A. (2021). The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: a comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104901.

- Mittal, H., Maity, A., & Ray, S. S. (2015). Synthesis of co-polymer-grafted gum karaya and silica hybrid organic–inorganic hydrogel nanocomposite for the highly effective removal of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 279, 166-179.
- Morávková, Z., Trchová, M., Exnerová, M., & Stejskal, J. (2012). The carbonization of thin polyaniline films. *Thin Solid Films*, 520(19), 6088-6094.
- Muniraj, V. K. A., Boukherroub, R., & Shelke, M. V. (2020). Flexible energy storage device based on poly (N-phenylglycine), an incentive-energy pseudocapacitive conducting polymer, and electrochemically exfoliated graphite sheets. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(16), 6433-6441.
- Nandi, B.K., A. Goswami, M.K. Purkait (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mate.* 161 387-395.
- Nuhoglu, Y., & Malkoc, E. (2009). Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource technology*, 100(8), 2375-2380.
- Özcan, A. S., Erdem, B., & Özcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *Journal of colloid and Interface science*, 280(1), 44-54.
- Ozcan, A., E.M, Oncu., A.S, Ozcan. (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A277*, 90–97.
- Özer, A., Özer, D., & Özer, A. (2004). The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, 39(12), 2183-2191.
- Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian journal of chemistry*, 10, S1445-S1451.
- Patil, Y.A., Sadhu, B., Boraste, D.R., Borkar, A.L., Shankarling, G.S. (2020). Utilization of Cucurbit [6] uril as an effective adsorbent for the remediation of Phthalocyanine and Procion golden yellow dyes. *J. Mol. Struct.* 1202, 127278.
- Patil, A.K., V.S. Shrivastava (2010). *Alternanthera bettzichiana* plant powder as low-cost adsorbent for removal of congo red from aqueous solution, *Int. J. Chemtech Res.* 2 842-850.
- Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C., & Rivera-Utrilla, J. (2001). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and physics of carbon*, 227-406.
- Reddad, Z. (2002). Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel : étude expérimentale et modélisation (Doctoral dissertation, Nantes).

Roman, S., Nabais, J. V., Ledesma, B., González, J. F., Laginhas, C., & Titirici, M. M. (2013). Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 127-133.

Saroj, S., Singh, L., Ranjan, R., Singh, S.V. (2019). Enhancement of photocatalytic activity and regeneration of Fe-doped TiO₂ (Ti_{1-x}Fe_xO₂) nanocrystalline particles synthesized using inexpensive TiO₂ precursor. *Res. Chem. Intermed.* 45, 1883-1906.

Saroj, S., Singh, S.V., Mohan, D. (2015). Removal of colour (Direct Blue 199) from carpet industry wastewater using different biosorbents (Maize Cob, Citrus Peel and Rice Husk). *Arab. J. Sci. Eng.* 40, 1553-1564.

Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V., Raut, P. D., Anuse, M. A., & Kolekar, S. S. (2017). Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3229-S3238.

Sauer M.L., Ollis D.F. (1996) - Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *Journal of Catalysis* 158, 570-582.

Singh, L., Saroj, S., Lee, Y., Singh, S.V. (2016). Facile synthesis of nano-crystalline anatase TiO₂ and their applications in degradation of Direct blue 199. *J.Mater. Sci.* 27, 2581-2588.

Stavrinou, A., Aggelopoulos, C. A., & Tsakiroglou, C. D. (2018). Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 6958-6970.

Sung, W. P., Kao, J. C., & Chen, R. (Eds.). *Environment, energy and sustainable development* (Vol. 4). CRC Press. Taylor & Francis Group, London, 2014, pp. 177–180.

Tan C-Y., Li G., Lu X-Q., Chen Z-L. (2010). Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*, *Ecol. Eng.*, 36: 1333-1340.

Tan C-Y., Li G., Lu X-Q., Chen Z-L. (2010). Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*, *Ecol. Eng.*, 36: 1333-1340.

Tavlieva.M.P., S. D. Genieva., V.G. Georgieva., L.T. Vlaev. (2013). Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 112–122.

Temkin, M. J., and V. Pyzhev. Recent modifications to Langmuir isotherms. (1940): 217-222.

Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671-2682.

Velazquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., & Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206.

Wang, B., Zhou, K., Liu, H., Tang, W.Z. (2016). Biosorption behavior and reuse potential of waste biomass of *Aspergillus fumigatus*, previously used in humic acid biosorption, in removal of reactive blue 49. *Environ. Process* 3, 843-856.

Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Zeng, G., Liu, Y., ... & Qi, Y. (2013). Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 279, 432-440.

Wei, X., Sun, Y., Pan, D., Niu, Z., Xu, Z., Jiang, Y., ... & Fan, Q. (2019). Adsorption properties of Na-palygorskite for Cs sequestration: effect of pH, ionic strength, humic acid and temperature. *Applied Clay Science*, 183, 105363.

Wen, Y., Tang, Z., Chen, Y., & Gu, Y. (2011). Adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent. *Chemical engineering journal*, 175, 110-116.

Xiong, X.J., Meng, X.J., Zheng, T.L. (2010). Biosorption of CI Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*. *J. Hazard. Mater.* 175, 241-246.

Yeddou, N., & Bensmaili, A. (2005). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*, 185(1-3), 499-508.

Zhang, Y. J., Ou, J. L., Duan, Z. K., Xing, Z. J., & Wang, Y. (2015). Adsorption of Cr (VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481, 108-116.

Zhou, R., Zhou, R., Zhang, X., Tu, S., Yin, Y., Yang, S., & Ye, L. (2016). An efficient bio-adsorbent for the removal of dye: Adsorption studies and cold atmospheric plasma regeneration. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 372-378.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail de recherche avait pour principal objectif de démontrer l'intérêt d'utiliser un système bio-adsorbant innovant non conventionnel pour le traitement des eaux chargées en colorants textiles. Il s'agit de trois colorants anioniques (bleu turquoise (BT), bleu cibacron (BC) et turquoise solophényle (TS)). Les déchets agricoles employés consistent en les pelures de pomme de terre et les feuilles d'agave. Les poudres des deux adsorbants ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses physico-chimiques.

Dans le domaine du traitement des effluents industriels, la technique d'adsorption reste une méthode efficace pour la rétention des colorants. Le charbon actif présente une grande capacité et une bonne sélectivité d'adsorption, malgré le coût élevé de sa production et des difficultés rencontrées lors de sa régénération. La modification des propriétés physicochimiques des deux adsorbants, après l'activation avec l'acide phosphorique et calcination à 800 °C, a eu pour effet d'améliorer leurs capacités adsorbantes.

Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que le rendement d'élimination du colorant BC par les matériaux bruts et traités dépend fortement du pH initial de la solution. Ce rendement diminue avec l'augmentation du pH, et sa valeur maximale était obtenue à pH 2 pour tous les adsorbants étudiés à l'exception de la poudre des pelures de pomme de terre calcinée (PPc). Cet échantillon a montré une stabilité du rendement d'élimination pour toute la gamme de pH étudiée avec la meilleure capacité d'adsorption égale à 270,3 mg.g⁻¹. Les cinétiques d'adsorption étaient conformes au modèle de pseudo-second ordre indiquant que tous les processus étaient gouvernés par des interactions électrostatiques. Les isothermes ont été bien décrites par le modèle de Langmuir, confirmant le processus d'adsorption homogène et en monocouche. Les valeurs du coefficient R_L de toutes les isothermes de Langmuir et celles du paramètre $1/n_F$ de l'équation de Freundlich sont comprises entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption du colorant BC sur tous les adsorbants préparés était favorable.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons synthétisé des adsorbants à base de la poly-N-phénylglycine (PPG) et de la poudre des pelures de pomme de terre (PP), nous avons mis en évidence le potentiel de PP et de poly-N-phénylglycine dopé par l'acide phytique (PA). Le matériau obtenu, nommé (PA-PPG@PP2) est un composite biocompatible comme matériau adsorbant pour deux colorants anioniques (BC et TS). PA-PPG@PP2 a été préparé par un

processus de polymérisation oxydative du monomère N-phénylglycine en présence d'acide phytique et de différentes quantités de poudre de pelure de pomme de terre. La composition chimique et les caractéristiques physico-chimiques du PA-PPG@PP2 ont été évaluées à l'aide de plusieurs techniques à savoir l'IR, le MEB, la BET, l'ATG, l'XPS et le Raman. Les processus d'adsorption ont révélé que l'équilibre a été atteint en 60 min pour le colorant BC et 840 min pour le TS à 25 °C. Dans des conditions optimales, le PA-PPG@PP2 a été appliqué avec succès pour l'élimination du colorant TS en solution aqueuse avec une capacité d'adsorption très élevée ($q_{\max} = 1148 \text{ mg. g}^{-1}$). Cette capacité est beaucoup plus importante que celle enregistrée avec le colorant BC. Les résultats de l'étude cinétique indiquent que l'adsorption de BC et TS sur PA-PPG@PP2 suit une loi cinétique d'ordre 2. Le modèle de diffusion intra particulaire a révélé que la diffusion externe est l'étape limitante dans la cinétique d'adsorption. La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption des deux colorants sur le même composite. Les paramètres thermodynamiques ont révélé que l'adsorption des colorants BC et TS sur PA-PPG@PP2 est un processus endothermique et favorable.

L'adsorption améliorée de PA-PPG@PP2 pour les colorants anioniques peut être attribuée à une interaction positive entre les différents constituants du matériau. Nos résultats expérimentaux ont confirmé que le processus d'adsorption du BC sur PA-PPG@PP2 est essentiellement régi par des interactions hydrophobes, tandis que l'adsorption du TS est dominée par des interactions électrostatiques même si l'on ne peut pas exclure la contribution d'autres interactions.

Les résultats de cette étude révèlent clairement le potentiel de l'hybridation de déchets de biomasse avec des polymères biocompatibles comme un moyen intéressant pour développer des matériaux adsorbants hautement efficaces pour l'élimination de polluants organiques.