

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOD MAMMERI TIZI OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT LMD

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux et de l'environnement

Présenté par :

M. GRABI Hocine

Thème :

**PURIFICATION D'UNE EAU USEE INDUSTRIELLE PAR DES
MATERIAUX NATURELS ET VALORISATION DE LA BOUE
RESULTANTE**

Devant le jury composé de :

M^r. CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Président
M^{me} LEMLIKCHI Wahiba	MCA	U. Alger 1	Rapporteur
M^{me} DERRIDJ Fazia	Professeur	UMMTO	Co-rapporteur
M^r. KADOUCHE Slimane	MCA	UMMTO	Examineur
M^r. HACHEMI Messaoud	Professeur	UMBB	Examineur
M^r. OUAKOUEK Abdekader	MCA	U. EI-OUED	Examineur

Soutenu le, 01/07/2021

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de M^{me} LEMLIKCHI Wahiba, maître de conférence de classe A à l'université d'Alger 1. Je tiens à lui exprimer ma gratitude, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Je la remercie pour sa patience durant toutes ces années, sa gentillesse, son aide précieuse et son écoute permanente.

Je remercie profondément M^{me} DERRIDJ Fazia, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir codirigé avec beaucoup de dévouement ce travail et, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Je remercie vivement M^r H. CHAOUCHI, Professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Ainsi que de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire (LCAGC)

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait M^r M. HACHEMI, professeur à l'université de Boumerdès ; M^r S. KADOUCHE, maître de conférence de classe A à UMMTO et M^r OUAKOUC Abdelkader, maître de conférence de classe A à université de d'El Oued, pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Merci à toute ma famille particulièrement mes parents, qui m'ont soutenu et encouragé durant mes études. Je leur suis profondément reconnaissant.

Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants du laboratoire LCAGC et LPC de l'UMMO, ainsi que à tous les membres de l'équipe du chimique analytique.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à Messieurs S.Hocine, professeur à UMMTO S. MEZIANE, professeur à UMMTO, M^{me} AMAOUZ maître de conférence de classe A à UMMTO, et M^{me} K. TAHAROUNT, M^{me} Z.TAOUATI et M^r. T. MARZOUK, ingénieurs de laboratoires LCAGA et de LPC et à ceux qui ont contribué, de près et de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents

Mes frères, mes sœurs

Tous mes amis (es) et proches

INTRODUCTION GENERALE.....1
Références bibliographiques pour l'introduction générale.....4

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Pollution, généralité sur les colorants et impact sur l'environnement

I. Introduction5
I.1. Définition de la pollution5
I.1.1. Différents types de pollution5
I.2 Pollution de l'eau par les colorants6
I.2.1 Généralités sur les colorants6
I.2.2 Définition de colorants6
I.2.3. Classification des colorants6
I.2.4. Classification Chimique7
I.2.5. Classification tinctoriale11
I.3. Application des colorants13
I.3.1. Impact sur l'environnement13
I.4. Traitements des effluents d'eaux usées textiles16
I.4.1. Traitement par les méthodes biologiques16
I.4.2. Traitement par méthodes chimiques18
Références bibliographiques.....23

Chapitre II : Matériaux naturels : déchets agricoles

II. Généralités sur les déchets verts27
II.1. Définition 27
II.2. Valorisation des déchets agricoles.....27
II.3. Les biosorbants issus des déchets agricoles 28
II.3.1. La semence de frêne (Fraxinus excelsior) 28
II.3.2. Les cosses de fruit de l'haricot30
II.4. La composition chimique de végétaux32
II.4.1. La cellulose32
II.4.2. L'hémicellulose33

TABLE DES MATIERES

II.4.3. La lignine	34
II.4.4. Les pectines	36
II.5. Les autres composés des végétaux	37
II.5.1. Tannins	37
II.5.2. Les composés inorganiques	38
II.6. Les déchets agricoles comme biosorbants	38
II.7. Conclusion.....	40
Références bibliographiques.....	42

Chapitre III : L'adsorption & régénération

Introduction.....	49
III.1. Définition de l'adsorption.....	50
III.1.1. La sorption physique.....	51
III.1.2. La sorption chimique.....	51
III.2. Les adsorbants.....	52
III.2.1. Charbon actif.....	53
III.2.2. Les gels de silice.....	53
III.2.3. Les zéolithes.....	54
III.2.4. Les alumines activées.....	54
III.3. Biosorbants.....	54
III.4. Isothermes d'adsorption.....	55
III.5. Les modèles d'isothermes.....	58
III.5.1. L'isotherme de Langmuir.....	58
III.5.2. L'isotherme de Freundlich.....	59
III.5.3. L'isotherme BET (Brunauer, Emmet et Teller).....	59
III.5.4. L'isotherme de Temkin.....	60
III.5.5. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	61
III.5.6. L'isotherme de Redlich–Peterson (R-P).....	61
III.5.7. L'isotherme d'Elovich.....	62
III.5.8. L'isotherme Jovanovic.....	62
III.5.9. L'isotherme Halsey.....	63
III.5.10. L'isotherme de Harkin and Jura.....	63

TABLE DES MATIERES

III.6. La cinétique d'adsorption.....	63
III.6.1. Modèle pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898).....	64
III.6.2. Modèle pseudo second-ordre (Blanchard 1984).....	64
III.6.3. Le modèle d'Elovich.....	64
III.6.4. Le modèle de Boyd.....	65
III.6.5. Le modèle d'Avrami.....	65
III.6.6. Le modèle de Bangham.....	66
III.6.7. Le modèle le Weber Morris.....	66
III.7. Les modèles d'isothermes de la physique statique.....	68
III.7.1. Le modèle monocouche couplé au gaz réel.....	68
III.7.2. Le modèle monocouche couplé au gaz idéal.....	70
III.8. Les mécanismes d'adsorbant/adsorbat.....	70
III.8.1. Les Liaisons d'hydrogène.....	70
III.8.2. Les liaisons de Van Der Waals.....	71
III.8.3. Les liaisons ioniques (électrostatique).....	71
III.8.4. Les liaisons covalentes.....	71
III.8.5. Les interactions aromatiques.....	71
III.8.6. Les interactions hydrophobes.....	72
III.9. L'étude thermodynamique de l'adsorption.....	73
III.10. Les analyses d'erreurs.....	73
III.11. La valorisation des boues résultantes.....	74
III.10.1. Définition des boues résiduaires.....	74
III.10.2. L'étude de l'étape de régénération.....	75
Références bibliographiques.....	77

DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES

Chapitre IV : Matériel et méthodes

IV.1. Carte d'identité des biomatériaux.....	81
IV.2. Préparation des biosorbants.....	82
IV.3. Caractérisation physico-chimiques des biosorbants.....	84
IV.3.1. Teneur en humidité.....	84

TABLE DES MATIERES

IV.3.2. Teneur en cendre et matières volatiles.....	85
IV.3.3. Détermination du pH de charge nulle des biosorbants.....	85
IV.4. Analyse spectral.....	86
IV.4.1. Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	86
IV.4.2. Principe de la spectroscopie infrarouge.....	86
IV.5. Microscopie électronique à balayage(MEB).....	87
IV.6. Analyse texture par méthode multipoints (BET).....	87
IV.7. Analyse thermique.....	88
IV.7.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG)....	88
IV.7.1.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	88
IV.7.1.2. L'analyse thermique différentielle (ATD).....	88
IV.8. Spectroscopie UV-visible.....	89
IV.8.1. Principe de la spectroscopie UV-visible.....	89
IV.9. Etude de l'adsorption en système discontinu.....	90
IV.10. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale.....	92
IV.10.1. Courbe d'étalonnage.....	93
Références bibliographiques.....	95

TROISIEME PARTIE : DISCUSSION ET RESULTATS

Chapitre V : Caractérisation et biosorption du bleu cibacron sur les cosses de l'haricot

V.1. Caractérisations des biosorbants bruts.....	96
V.2. Le pH de charge nulle des biosorbants.....	97
V.3. L'analyse spectrale des biosorbants par infra-rouge (FTIR).....	98
V.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	99
V.5. La biosorption du colorant sur le biosorbant.....	100
V.5.1. L'effet de la masse du biosorbant.....	100
V.5.2. L'effet du pH.....	101
V.5.3. L'effet de la concentration initiale.....	103
V.5.4. L'effet de la température.....	104
V.5.5. L'effet du temps de contact.....	105

TABLE DES MATIERES

V.6. La modélisation des cinétiques de la biosorption.....	106
V.6.1. Le modèle cinétique pseudo-premier ordre	106
V.6.2. Le modèle cinétique pseudo-second ordre.....	106
V.6.3. Le modèle d'Elovich.....	107
V.6.4. Le modèle de la diffusion intra-particulaire.....	107
V.6.5. Le modèle de Boyd.....	107
V.6.6. Le modèle de Bangham.....	107
V.7 L'analyse des résultats.....	111
V.8. L'isothermes de la biosorption	114
V.9. Les modélisations des isothermes	115
V.9.1 Le modèle linéaire de Langmuir	116
V.9.2 Le modèle linéaire de Freundlich.....	116
V.9.3 Le modèle linéaire d'Elovich.....	117
V.9.4. Le modèle linéaire de Temkin.....	117
V.9.5. Le modèle linéaire de Dubinnin – Radushkevich (D-R).....	117
V.9.6. Le modèle linéaire de Jovanovic.....	117
V.9.7. Le modèle linéaire de Brunauer, Emmel et Teller (BET).....	118
V.10. Les mécanismes possibles biosorbat / biosorbant.....	124
V.11. L'étude thermodynamique de la biosorption.....	126
V.12. Conclusion.....	128
Références bibliographiques	130

Chapitre VI : Caractérisation, biosorption de bleu cibacron sur les samares et régénération

VI.1. La chimie de surface du biomatériau.....	135
VI.2. Le pH de la charge du point zéro.....	136
VI.3. Analyse spectrale du biosorbant par infra-rouge (FTIR).....	137
VI.4. Analyse microscopie électronique à balayage couplée par EDX.....	140
VI.5. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD).....	141
VI.6. L'étude paramétrique de la biosorption du colorant sur la poudre des samares.....	142
VI.6.1. L'effet de la masse.....	142
VI.6.2. Effet du pH.....	144

TABLE DES MATIERES

VI.6.3. Effet de la concentration initiale.....	145
VI.6.4. Effet de la température.....	146
VI.6.5 Etudes cinétiques : temps de contact.....	147
VI.6.6 Modélisation de la cinétique de la biosorption.....	148
VI.6.7 Analyse des résultats.....	149
VI.7. L'isotherme de la biosorption.....	156
VI.7.1. L'isotherme de Langmuir.....	157
VI.7.2. L'isotherme de Freundlich.....	161
VI.7.3. L'isotherme de Temkin.....	162
VI.7.4. L'isotherme d'Elovich.....	163
VI.7.5. L'isotherme de Dubinin- Radushkevich.....	164
VI.7.6. L'isotherme de Jovanovic.....	165
VI.7.7. L'isotherme de Brunauer Emmett Teller (BET).....	166
VI.8. Application de la physique statistique.....	167
VI.9. Le mécanisme possible de la biosorption.....	171
VI.10. Etudes thermodynamique.....	173
VI.11 Valorisation des boues (Régénération).....	174
VI.12. Conclusion.....	177
Références bibliographiques	178
Conclusion générale.....	184

Liste des figures

Numéro de la figure	Titre	pages
I.1	Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones	8
I.2	Structure d'un colorant azoïque	8
I.3	Structure d'anthraquinone	9
I.4	Structure d'un colorant indigoïde	9
I.5	Structure du xanthène	10
I.6	Structure d'un phtalocyanine	10
I.7	Structure d'un colorant nitrosé	10
I.8	Structure de triphénylméthane.	11
II.1	L'arbre de frêne	30
II.2	la plante de haricot	31
II.3	La structure de la cellulose.	32
II.4	représentation des liaisons d'hydrogène intra et intermoléculaire dans la cellulose	33
II.5	Structures principales des constituants des hémicelluloses	34
II.6	Structure des monolignols	35
II.7	Structure moléculaire de la pectine	36
II.8	Structure de tannins condensées (catéchiques) (a) et hydrolysable (gallotanins) (b)	37
III.1	Les mécanismes d'adsorptions possibles	51
III.2	Classification des isothermes d'adsorptions selon IUPAC 1985.	56
III.3	Classification d'isothermes d'adsorption selon Giles	57
III.4	Etapas lors du processus d'adsorption	67
III.5	Différents mécanismes impliqués dans le processus de la biosorption.	72
VI.1	Les étapes de la préparation des biosorbants.	83
VI.2	Les biosorbants des samares du frêne et les écorces d'Haricot	84

Liste des figures

IV.3	schéma de la spectroscopie UV-visible	89
IV.4	Structure chimique de Bleu Cibacron	90
IV.5	Dispositif expérimental : agitateur va- et-vient thermostaté	92
IV.6	Absorbance du colorant bleu cibacron en fonction de la longueur d'onde	93
IV.7	Courbe d'étalonnage du colorant bleu cibacron (BC) ($\lambda = 625 \text{ nm}$).	94
V.1	Détermination du pH _{pzc} du biosorbant des cosses d'haricot	97
V.2	Spectre FTIR de la poudre d'écorce de haricot avant l'adsorption (Har) et après l'adsorption (Har-BC)	99
V.3	Images MEB pour la poudre de l'haricot (Har) avant adsorption (a) et le colorant poudre de l'haricot (Har-BC) après adsorption (b)	100
V.4	Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'élimination et quantité d'adsorption du bleu cibacron par l'Har ($C_0 = 25 \text{ ppm}$, $V = 25 \text{ mL}$, $T = 25 \text{ °C}$, $t = 2 \text{ h}$).	101
V.5	Effet du pH sur l'adsorption du BC par le biosorbant des cosses de l'haricot (Har)	102
V.6	Effet de la concentration initiale sur le rendement de la biosorption BC par l'Har (pH=2,2 ; m=0,09 g, V=25 ml, $\omega=250 \text{ tr/min}$, t=120 min et T=25 °C).	103
V.7	L'effet de la température sur le rendement de la biosorption de BC par les cosses de l'haricot	104
V.8	Effet de temps de contact sur la biosorption de BC par les cosses de l'haricot ($C_0= 25 \text{ ppm}$, $V= 25 \text{ cc}$, $m= 0.09 \text{ g}$, $T= 25 \text{ °C}$, pH= 2,2 et $\omega= 250 \text{ tr/min}$).	106
V.9	Linéarisation du modèle pseudo- premier ordre $\log (q_e - q_t) = f(t)$ de Har-BC	108
V.10	Linéarisation du pseudo second ordre, type 1 (c), type 2(d), type 3 (e), type 4(f)	108
V.11	Linéarisation du modèle d'Elovich $q_t = f(\ln(t))$.	109
V.12	Linéarisation du modèle de la diffusion intra-particulaire $q_t = (t)^{1/2}$	109
V.13	Linéarisation du modèle de Boyd $Bt = f(t)$	110
V.14	Linéarisation du modèle de Bangham $\log \log (C_i/C_i - q_t \cdot m) = f(\log t)$	110
V.15	Influence des données calculées par les modèles des cinétiques sur les valeurs expérimentales du modèle PSO et Elovich.	112
V.16	Isotherme de la biosorption du BC sur Har ($m_{\text{Har}} = 3.6 \text{ g/L}$, $C_i = 10 - 300 \text{ ppm}$; pH = 2.2 ; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $T = 25 \text{ °C}$; $t = 4 \text{ h}$)	115
V.17	Linéarisation d'isotherme du modèle de Langmuir de type 1, 2, 3 et 4	118

Liste des figures

V.18	Linéarisation d'isotherme du modèle de Freundlich	119
V.19	Linéarisation de l'isotherme du modèle d'Elovich.	119
V.20	Linéarisation de l'isotherme du modèle de Temkin	120
V.21	Linéarisation de l'isotherme du modèle de Dubinin –R	120
V.22	Linéarisation de l'isotherme du modèle de Jovanovic	121
V.23	Linéarisation de l'isotherme du modèle de BET	121
V.24	Effet thermodynamique de la biosorption du colorant BC sur l'Har	127
VI.1	Détermination du pH de point de charge zéro pour le biosorbant les samares.	137
VI.2	Spectre infra-rouge de la biosorption de bleu cibacron par les samares de frêne	139
VI.3	Analyse par MEB/EDX, avant et après l'adsorption du colorant bleu cibacron	140
VI.4	Analyse thermogravimétrique avant et après la biosorption du colorant	142
VI.5	Effet de la dose du biosorbant lors de la biosorption du colorant bleu Cibacron ($C_i = 25 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2.2$; $V = 25 \text{ mL}$; $\omega = 250 \text{ rpm}$; $t = 24 \text{ h}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	143
VI.6	Effet du pH sur de la biosorption du colorant BC par la poudre de samare	145
VI.7	Effet de la concentration initiale de la biosorption du BC par FR ($\text{pH}=2,2$; $m=0,05 \text{ g}$, $V=25 \text{ ml}$, $\omega=250 \text{ tr/min}$, $t=120 \text{ min}$ et $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)	146
VI.8	Effet de température de la biosorption du BC par Fr ($C_0 = 25 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2.2$; $m = 2 \text{ g/L}$; $V = 25 \text{ mL}$; $\omega = 250 \text{ rpm}$; $t = 2\text{h}$)	147
VI.9	Aspect cinétique de la biosorption du colorant BC sur Fr	148
VI.10	Linéarisation de pseudo-premier ordre	150
VI.11	Linéarisation de pseudo-second ordre de type 1 à 4	150
VI.12	Linéarisation du modèle de diffusion intra-particulaire	151
VI.13	Linéarisation du modèle d'Elovich	151
VI.14	Linéarisation du modèle de Bangham	152
VI.15	Linéarisation du modèle de Boyd	152
VI.16	L'isotherme de la biosorption du colorant bleu Cibacron sur la poudre Fr ($C_i=10\text{-}300 \text{ ppm}$, $\text{pH} =2,2$; $m=2\text{g/L}$, $V= 25\text{mL}$, $\omega= 250 \text{ rpm}$; $t = 4\text{h}$)	157
VI.17	Linéarisation d'isotherme de Langmuir type (1-4) de la biosorption de BC sur Fr	159

Liste des figures

VI.18	La linéarisation du modèle de Freundlich (Fr-BC)	161
VI.19	Linéarisation du modèle de Temkin (Fr-BC)	162
VI.20	Modélisation d'isotherme d'Elovich de la biosorption du BC sur Fr	163
VI.21	Modélisation l'isotherme Dubinin-R de la biosorption du BC sur Fr	164
VI.22	Modélisation d'isotherme de Jovanovic de la biosorption du BC sur Fr	165
VI.23	modélisation d'isotherme BET de la biosorption du BC sur Fr	166
VI.24	Organigramme présentant le modèle monocouche couplé à la loi des gaz réels comme modèle général qui comprend tous les modèles tels que Langmuir, Freundlich et monocouche couplé au gaz parfait	168
VI.25	Modélisation isotherme d'adsorption du colorant CB sur la poudre des samares de frêne à 25 °C selon les modèles de Freundlich, de Langmuir et MMRG	169
VI.26	Mécanisme de fixation du colorant C.I. Reactive Blue 49 (CB) sur l'adsorbant par les forces intermoléculaires	172
VI.27	Etude thermodynamique de la biosorption du BC sur Fr	174
VI.28	Régénération et réutilisation de la poudre de samares de frêne	175

Listes des tableaux

Numéro de tableau	Titre	page
I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	7
I.2	Classe de toxicité selon échelle Gosselin, Smith et Hodge	14
I.3	Normes Algériennes des rejets de l'industrie textile	17
I.4	Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres textile	17
I.5	Classification des procédés d'oxydations avancées	18
II.1	Degré de Polymérisation de la cellulose selon la structure des matériaux	33
II.2	Résumé de quel que études sur la biosorption des polluants organiques (colorants) par les biosorbants au mode batch.	39
III.1	Caractéristique de la chimisorption et de la physisorption	52
V.1	Caractérisations du biosorbant : les cosses de l'haricot	96
V.2	Paramètres cinétiques de l'adsorption du bleu Cibacron sur la poudre du Biosorbant Har.	112
V.3	Les paramètres des isothermes de la biosorption du colorant bleu Cibaron.	122
V.4	Les paramètres thermodynamique de la biosorption de colorant BC sur le biomatériau Har	126
V.5	Comparaison des principales caractéristiques et capacités d'adsorption de divers adsorbant pour le traitement des colorants	128
VI.1	caractérisation du biomatériau (Fr)	135
VI.2	Modélisations des modèles cinétiques	149
VI.3	Paramètres cinétiques de la biosorption du bleu Cibacron sur la poudre de biosorbant Fr	153 154
VI.4	Représentations graphiques des isothermes des différents modèles	158
VI.5	Paramètres caractéristiques de types (1-4) d'isothermes de Langmuir	160
VI.6	Les paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption BC	161
VI.7	Les paramètres du modèle de Temkin de la biosorption de BC	163
VI.8	Constantes d'isotherme d'Elovich et valeurs d'erreurs calculées de la biosorption de BC	164
VI.9	Paramètre d'isotherme du Dubinin –R de la biosorption du BC sur Fr	165
VI.10	paramètre d'isotherme du Jovanovic de la biosorption du BC sur Fr	166
VI.11	Constantes d'isotherme de BET de la biosorption du BC sur Fr	167

Listes des tableaux

VI.12	Paramètres d'ajustement obtenus en utilisant Langmuir, Freundlich et monocouche couplés à des modèles de gaz réels pour la biosorption du BC sur Fr	171
VI.13	Paramètres thermodynamiques (Fr-BC)	174
VI.14	Adsorption-désorption du BC sur Fr avec différent solvants	176

Symboles et Abréviations

Symboles

A : molécule(s) adsorbée(s)

a : pression de cohésion (J mL/mg)

b : covolume (L/mg)

C : constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

C₀ : est la concentration initiale d'adsorbat en solution (mg/L)

C_{BET} : constante de BET

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

CI : colour index

C_S : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/L)

C_s : la solubilité de l'adsorbat dans l'eau (mg/L)

d'adsorption (mg/L)

DL : dose latérale

DP: degré de polymérisation

K_{AV} : constantes d'Avrami (min⁻¹)

K_E : constance d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat (mg/g)

K_F : constante de Freundlich (L/g)

K_H : constantes de Halsey (L/g)

K_{id} : constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g.min^{1/2})

K_J : constante d'adsorption de Jovanovic (L/g)

K_L : la constante d'équilibre d'adsorption (L/g)

K_T : la constante de Temkin (L/mg)

K_β : constante de Boltzmann (J/K)

n : fraction ou nombre de molécules de gaz adsorbées par site

N₀ : numéro d'occupation

n_{AV} : constante d'Avrami.

n_F : constante de mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface

N_i : les sites occupées

N_m : densité des sites récepteurs (mg/g)

pH : potentiel d'hydrogène

Symboles et Abréviations

Qa : nombre total de molécules adsorbées (mg/g)

qe : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g)

qmax : la capacité ultime d'adsorption (mg/g)

qmDR : capacité maximale adsorbée (mg/g)

qt : capacité d'adsorption au temps t (mg/g)

R : constante universelle des gaz parfaits (8.314 J. /mol.K)

V : est le volume de la solution (mL)

w : la concentration caractéristique qui est liée à la solubilité de l'adsorbat et à son énergie

Zgc : grande fonction de partition canonique

Zgtr : Fonction de partition de la traduction

α : est la constante de vitesse d'adsorption initiale (mg/g.min)

β : ($\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2}$) constante du modèle Dubinin-R

β : constante de désorption d'Elovich liée à l'étendue de la couverture de surface, (g mg^{-1})

ΔE^a : énergie d'adsorption (kJ/mol)

ΔG^0 : variation de l'enthalpie libre standard (KJ/mol)

ΔH^0 : variation de l'enthalpie standard (KJ/mol)

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption (KJ/mol)

ΔS^0 : variation de l'entropie standard (J/mol k)

ε : est le potentiel d'adsorption basé sur la théorie de potentiel de Polanyi (K Jmol^{-1})

$-\varepsilon$: énergie d'adsorption d'un site récepteur (kJ/mol)

μ : potentiel chimique (KJ/mol)

μ_m : potentiel chimique de la phase adsorbée (kJ/mol)

μ_β : potentiel chimique d'un gaz idéal (kJ/mol)

Abréviations

ATD : analyse différentielle

ATG : analyse thermogravimétrique

BC : bleu cibacron

BET : Brunauer Emmett Teller

DBO5 : demande biologique en oxygène pendant 5 jours

DCO : demande chimique en oxygène

Symboles et Abréviations

DEPA : Agence danoise de protection de l'environnement

EDX : microanalyse par Energie Dispersive de rayons X

FAO : Food and Agriculture Organization

Fr : frêne

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Har : haricot

IARC : Organisation mondiale de la santé ; Centre international de recherche sur le cancer.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

JORA : Journal officiel de la république Algérienne

MEB : microscopie électronique à balayage

MMRG : le modèle monocouche couplé à la loi des gaz réels

pHpzc : pH de point de charge nulle

RMSE : erreur quadratique moyenne

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

L'eau est une richesse qu'il faut préserver pour assurer la vie de l'homme et l'équilibre environnemental sur la terre.

Lors des deux dernières décennies, la sécheresse a touché plusieurs pays du monde à cause du changement climatique causé par les activités industrielles. D'ici 2025, le stress hydrique va atteindre les pays d'Afrique du nord (Rais et al., 1999), notamment l'Algérie, qui a connu ces dernières années une diminution de la pluviométrie. Elle est classée parmi les pays semi-arides, affectés par le stress hydrique avec un seuil de rareté de 500 m³/hab/an (Ait Ouadia et al., 2016). Dans un contexte de diminution des ressources hydriques et une consommation croissante de l'eau en raison d'une démographie galopante dans les pays sous-développés. La pollution des ressources naturelles à savoir les eaux de surface et les nappes phréatiques posent un problème majeur. La mondialisation qui a été imposée par les pays industrialisés dans différents domaines de l'industrie, tels que l'industrie pharmaceutique, le textile, le cosmétique, la sidérurgie, l'agro-alimentaire, l'énergétique Plus de 85 % d'eau sont consommés par l'industrie retourne à la nature sous formes d'eaux usées (Gupta, 1992).

Parmi ces industries, celle du textile utilise un volume d'eau important, et un grand nombre de colorants sont rejetés dans l'environnement. L'eau contaminée par ces colorants reste toujours une pollution très importante car leur biodégradation est difficile en raison de leurs structures chimiques qui contiennent des noyaux aromatiques. Ces derniers génèrent également en contact avec des microorganismes dans les cours d'eau des produits secondaires toxiques.

Pour répondre à ces nuisances, il est nécessaire de résoudre la problématique causée par cette industrie textile, qui rejette des effluents parfois non-traités ou insuffisamment traités qui ne respectent pas les normes environnementales et qui engendrent un problème sanitaire majeur ; pour l'être humaine et pour la biodiversité animale et végétale.

Plusieurs techniques spécifiques existent pour le traitement des eaux usées industrielles tels que la coagulation/floculation, la photo catalyse, le procédé Fenton, l'oxydation chimique et le procédé membranaire etc... Cependant, ces techniques ont l'inconvénient d'un coût de revient très onéreux et génèrent des déchets secondaires comme la formation de grandes quantités de boues concentrées.

Les colorants sont considérés parmi les polluants les plus dangereux dans l'eau non traitée. La production mondiale est estimée à 7 .10⁵ tonnes par an, environ 10 000 tonnes sont rejetées dans les flux des eaux usées (Raval et al., 2016). Ceci a un impact sur l'environnement et par conséquent des effets néfastes sur les organismes aquatiques ainsi que sur la santé humaine.

Introduction générale

Dans notre étude, nous avons choisi comme polluant un colorant anionique avec comme objectif son élimination d'une solution aqueuse. Le colorant est le bleu cibacron (BC) qui pose un sérieux problème à l'unité de textile de Draa-ben — Khedda (Tizi - ousou, Algérie).

Dans notre travail, nous avons utilisé le procédé de la biosorption. Ce procédé non conventionnel a été recommandé ces dernières années par beaucoup de chercheurs, en raison de sa simplicité à mettre en œuvre de son faible coût et surtout de l'abondance des biosorbants. Ces derniers sont biodégradables et peuvent être utilisés à grande échelle. On peut citer tels que, l'écorce d'orange, la peau de banane, la sciure de bois, la noix de coco, les noyaux d'olives et de dattes. Cette méthode est devenue une alternative de choix pour la dépollution et la valorisation des déchets végétaux issus des précurseurs de l'agriculture qui sont composés de polymères naturels (polysaccharides) tels que la cellulose, les hémicelluloses, les pectines, les tannins et la lignine...

A cet effet, nous avons opté pour cette technique de la biosorption des colorants en milieu discontinu, pour tester deux biosorbants (déchets) : les samares de frêne (Excelsior) et les cosses de l'haricot qui sont très abondants dans la région de Tizi-Ouzou et récoltés gratuitement.

L'objectif de notre travail est d'apporter une solution aux industries textiles Algériennes ; pour l'élimination des colorants dans des eaux usées par des matériaux naturels à faible coût et avec un procédé simple à réaliser.

Dans cette étude, nous présentons la biosorption du colorant bleu cibacron en solution aqueuse et en mode batch. Dans un premier temps, nous avons fait une optimisation de quelques paramètres extrinsèques, ainsi qu'une modélisation des isothermes, des cinétiques, par voie classique. Ensuite nous avons introduit la modélisation de la physique statique afin mieux expliquer le mécanisme de physisorption. Enfin la caractérisation spectroscopie infra-rouge ainsi que l'étude thermodynamique, nous a permis de confirmer nos résultats.

Cette thèse est divisée en trois parties : la première partie est une synthèse bibliographique composée de trois chapitres ; le premier traite des généralités sur la pollution, les colorants et l'impact sur l'environnement. Le chapitre deux est consacré aux matériaux naturels : déchets verts. Enfin le chapitre trois est réservé à la biosorption et la régénération. La deuxième partie ; est consacrée aux matériel et méthodes qui est suivie des résultats et discussions.

Introduction générale

Enfin, une conclusion générale englobe les principaux résultats obtenus au cours de ce modeste travail. Quelques perspectives dans le cadre économique du développement durable pour améliorer le traitement des eaux usées dans les industries textiles algériennes sont énumérées.

Références bibliographiques

Ait-Aoudia.N, M, Berezowska-Azzag E. Water resources carrying capacity assessment: the case of Algeria's capital city. *Habitat International* 58. 2016; 51–58

Gupta. D.B. 1992. The importance of water resources for urban socioeconomic development. In International Conference on Water and the Environment: Development Issues for the 21st Century.

Raïs MT, Xanthoulis D. Amélioration de la qualité microbiologique des effluents secondaires par stockage en bassins. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*. 1999 ; 3:149-157.

Raval, N. P., P. U. Shah and N. K. Shah (2016). Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(15), 14810-14853.

Première partie
Synthèse bibliographiques



Chapitre I

Pollution, généralités sur les colorants et impact sur l'environnement

I. Introduction

Ces dernières années la pollution est devenue un problème du siècle qui est de plus en plus très inquiétant. Il menace la vie sur terre d'où la détérioration de la santé et de l'environnement. La pollution de l'eau qui constitue un problème majeur de la dégradation de l'écosystème aquatique et du milieu naturel et de son équilibre. A été causé par divers phénomènes anthropiques et naturels et engendre des maladies à transmission hydriques.

I.1 Définition de la pollution

Elle désigne l'introduction directe ou indirecte de substances chimiques ou de la chaleur dans l'eau, contribuant à des changements nuisibles dans l'écosystème aquatique. D'où les nappes phréatiques, elle est considérée comme une entrave à l'usage de l'eau (Goe, 2003).

I.1.1 Différents types de pollutions :

La pollution de l'eau provient d'origine, naturelle et anthropique (industrielle, agricole, urbaine) ; on distingue deux types de pollutions.

a) *La pollution inorganique* : les industries lourdes comme la sidérurgie et d'autres électroniques et traitement de surface, sont principaux facteurs de cette pollution, dont les métaux lourds constituent un problème préoccupant majeur, lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eaux et aussi leurs accumulations au fil de chaînes alimentaires pouvant avoir des effets néfastes sur la santé humaine.

Ces éléments se trouvent souvent dans l'environnement à l'état de traces, généralement, dans la plupart des industries, le traitement des effluents des eaux usées ne respectent pas les normes, de rejet en milieu récepteur (Koller, 2004).

b) *La Pollution organique* : les polluants organiques sont plus nombreux et dangereux, tels que les hydrocarbures, les détergents, les pesticides et les colorants. Ils constituent des contaminants majeurs de l'eau. Ils provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques qui mène à l'eutrophisation. Les éléments nutritifs (nitrates et phosphates) provenant de l'agriculture et des effluents de l'industrie textile (colorants), qui posent des difficultés de dégradation de l'environnement (eutrophisation), qu'ils engendrent et accentuent de la production de l'eau potable.

I.2 Pollution de l'eau par les colorants

I.2.1 Généralités sur les colorants

Les colorants et les pigments sont deux termes à ne pas confondre lorsqu'on parle de matières colorantes. Les colorants se distinguent des pigments par le fait qu'ils sont solubles dans le milieu d'application, à savoir l'eau, alors que les pigments insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme l'huile ou la gomme, permettant ainsi de colorer le support.

En 1856 William Henry Perkin, en essayant de synthétiser la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétisée, il l'appela mauve. Auparavant, les colorants sont d'origines naturelles et animales ou végétales.

Si l'on compare entre les deux types de colorants naturels et synthétiques, les premiers sont moins nombreux, présentant des difficultés de manipulation et des problèmes de stabilité, ce qui fait qu'aujourd'hui les colorants de synthèse organiques soient les plus utilisés.

I.2.2 Définition de colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et groupements qui permettent sa fixation : auxochromes. Ces groupements se caractérisent par leur capacité à absorber 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 les groupements chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur n'en sera intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due aux chromophores, ils sont appelés les groupements auxochromes (figure I.1).

I.2.3 Classification des colorants

La classification la plus couramment rencontrée dans les industries textiles, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, cuir, matières plastique, etc...) (Guivarch, 2004). Chaque colorant est classé

selon son nom générique de colour index « CI » et porte un numéro de référence (Grep, 2004) ; qui décrit ces caractéristiques essentielles telles que : la formule chimique, couleur et nuance, résistance à lumière, aux solvants, à la chaleur ainsi qu'une description les principaux domaines d'utilisations (Perrin et Scharff, 1995).

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Capon, 1999, Guivarch, 2004).

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocabonyl (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons (Cl ⁻ , Br ⁻), liés aux noyaux aromatiques.

I.2.4 Classification Chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement, les colorants azoïques, puis les colorants antraquinoniques et les phtalocyanine (Lemlikchi, 2012). A partir de classification chimique du colour index, Cavalier et al., 1998 ont classés les colorants en plusieurs rubriques

a) Les colorants azoïques (monoazo CI 11000-19999 ; diazo CI 20000-29999 ; tri azo CI 30000-34999)

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques identiques ou non (figure I.2) suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule. On distingue les mono-azoïques, les bi azoïques et les poly azoïques (Hunger, 2007). Cette catégorie de colorant représente plus de 70 % de la production mondiale de matières colorantes et la plus répandue

sur le plan d'application dans l'industrie (Konstantinou et al., 2004). Les colorants azoïques répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insoluble dans l'eau.

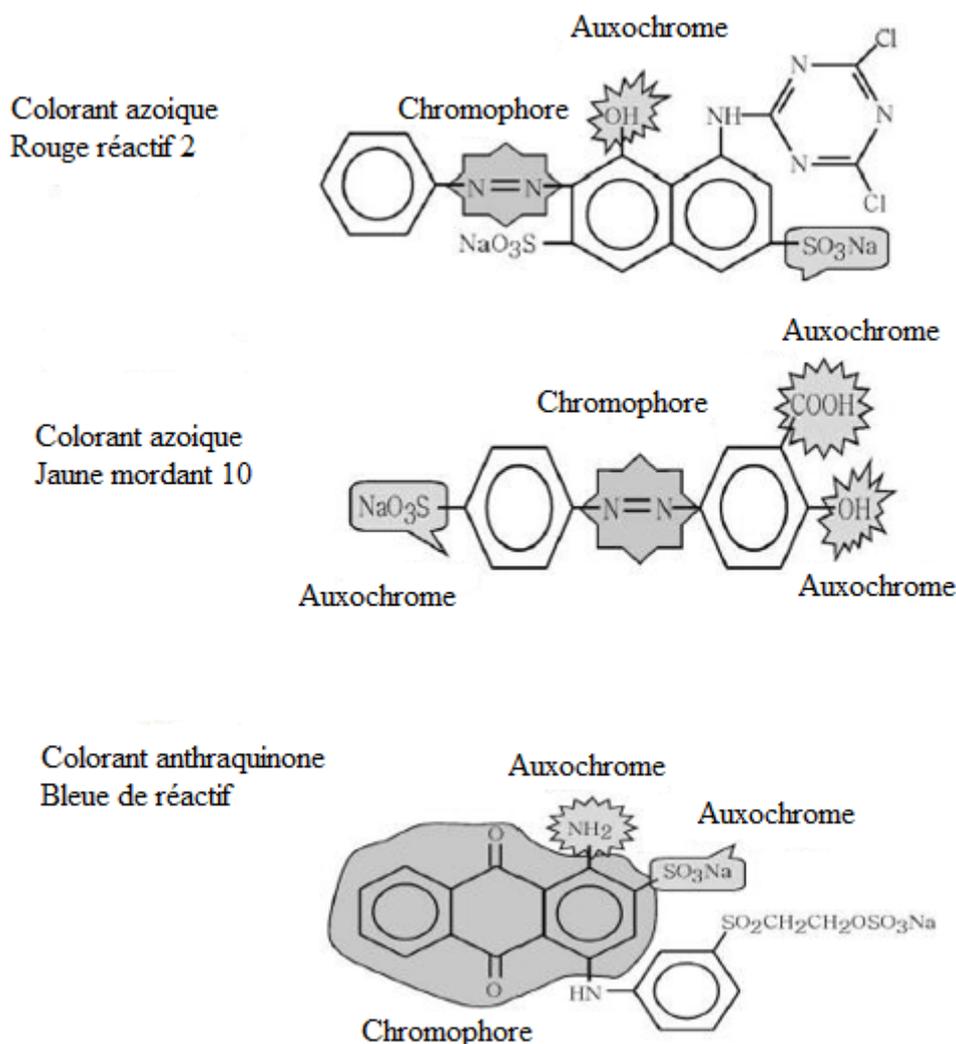


Figure I.1 : Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones (Ben Mansour et al., 2011).

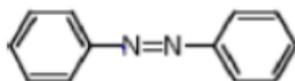


Figure I.2 : Structure d'un colorant azoïque

b) Colorants anthraquinoniques (CI 58000-72999)

Ces colorants sont dérivés de la l'antracène, de point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants de textiles .Ils existent à l'état naturel dans certaines plantes (Hunger, 2007). Leur chromophore est un noyau quinonique (figure I.3) sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyesters, acétate et triacétates de cellulose.

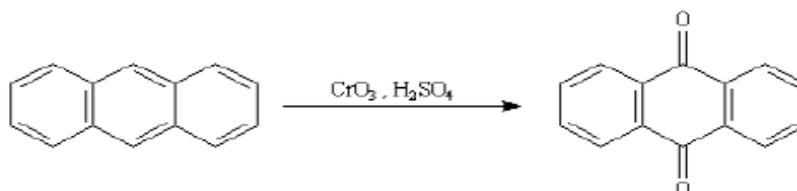


Figure I.3 : Structure d'antraquinone

c) Colorants indigoïdes (CI 73000-73999)

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent (pigments de cuve) (figure I.4). Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'important effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. (Hunger, 2007).

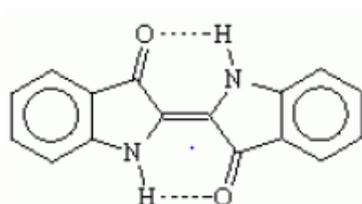


Figure I.4 : Structure d'un colorant indigoïde

d) Colorants xanthènes (CI 45000-45510)

Ces colorants sont des composés organiques tricycliques, (figure I.5), dotés d'une intense fluorescence ; le plus connu est la fluorescéine. Ils sont utilisés comme colorant en industries alimentaire, textile et pour l'impression, ainsi que comme un traceur d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

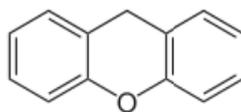


Figure I.5 : Structure du xanthène

e) Colorants phtalocyanines (CI 74000-74999)

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome central métallique M comme (Cu, Ni, Co, Pt...) (figure I.6). Ils sont retrouvés dans les couleurs turquoise et vert vif.

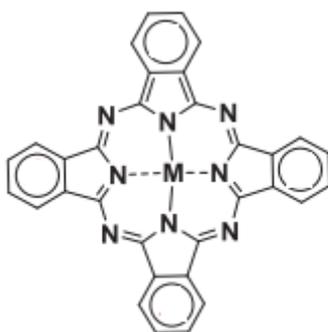


Figure I.6 : Structure d'un phtalocyanine

f) Colorants nitrés et nitrosés (CI 10000-10300)

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro- donneur (hydroxyle ou groupe aminés) (figure I.7).

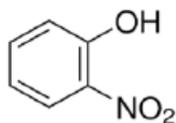


Figure I.7 : Structure d'un colorant nitrosé

g) Colorants triphénylméthanes (CI 42000-42999)

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (figure I.8). Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

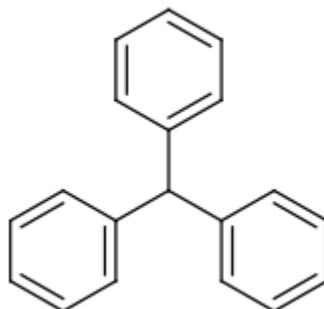


Figure I.8 : Structure de triphénylméthane.

I.2.5 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Ainsi, ils nous donnent des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation (Shore, 2002). Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette par les auxochromes.

a) Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. La plupart des colorants basiques sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques (Hunger, 2007). Le colorant le plus connu de cette classe est le Bleu de méthylène.

b) Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils appartiennent aux deux grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils sont utilisés pour teindre la laine et la soie et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide à 100 °C (Sellah *et al.*, 2011). L'affinité "colorant-fibre" est le résultat de la liaison ionique entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (Errais, 2011)

c) Colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants insolubles est formé directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage (Errais, 2011). Cette Classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manière générale sur les fibres cellulosiques (Hunger, 2007).

d) Colorant de soufre

Les colorants au soufre représentent 15 % de la production globale des colorants. Ils sont insolubles dans l'eau, ainsi leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, qui de surcroît, présente de l'affinité pour les fibres. a employés pour teinture le coton et les fibres cellulosiques, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés, tels les tons noirs, bleus, bruns et verts.

e) Colorants de cuve

Tout comme les colorants au soufre, ils sont insolubles dans l'eau et doivent être transformés en leucodérivés par la réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de « cuve » a été entendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine par la réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradations, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles en jean ou denim (Barka, 2008).

f) Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupements chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur application 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, Ces colorants sont solubles dans l'eau, utilisés pour la teinture du coton, de la laine et des polyamides (Hunger, 2007).

g) Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils sont utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton.

h) Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec des sels (Al, Fe, Cr, Co) pour donner différents complexes très solides et stable avec le textile.

i) Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont applicables sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.3 Application des colorants

Les colorants sont présents dans divers domaines d'application notamment ; dans l'industrie textile (60 %), papeterie (10 %), les matières plastiques et les élastomères (10 %) les cuirs et les fourrures (3 %) et d'autres applications : alimentaire, recherche agricole ; couleur capillaires,...etc, des colorants synthétiques, ont été utilisés pour la détermination de la surface des boues activées (Sharma et Sanghi, 2012).

I.3.1 Impacts sur l'environnement

Les rejets d'effluents des eaux usées industrielles constituent un colossal problème. Notamment celle de l'industrie textile, sont très chargées en colorants et peuvent nuire aux espèces animales ; végétales ainsi qu'aux microorganismes, vivant dans l'eau, responsables de l'eutrophisation et la bioaccumulation qui peuvent affecter l'homme par le transport à travers les chaînes alimentaires.

a) Toxicités des colorants synthétiques

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/L). De nombreuses études ont montré que les colorants diazo et cationiques sont considérés comme les plus toxiques (Zollinger, 1991).

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL 50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogrammes de biomasse. En général, plus DL 50 est petit, plus la substance est toxique, le contraire est également vrai. Selon l'échelle Gosselin, Smith et Hodge (tableau II.2).

Tableau II.2 : Classe de toxicité selon échelle Gosselin, Smith et Hodge

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Super toxique
De 5 à 50 mg/kg	Extrêmement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Très toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Modérément toxique
De 5000 à 15000 mg/kg	Légèrement toxique
Plus de 15000 mg/kg	Très peu toxique

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez les ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques, (Rehn, 1895). Des travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontrés que ces composés chimiques présentant des effets cancérogènes pour l'homme et animal (Chen, 2006 ; Brown et Devito, 1993 ; Ben Mansour et al., 2010 ; IARC , 1982). Selon la DEPA (2000), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limitée de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

Les colorants de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères (Cho et al., 2003).

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de la peau et des yeux. Ils sont cancérogènes et peuvent produire ou développer une toxicité neuronale aiguë lors de leur consommation (Jenkins, 1978).

Les colorants xanthènes ont été décrits pour être toxiques à un large spectre d'insectes (Burg et al., 1989). leurs mécanismes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante (Broom et al., 1975).

De plus, par le passé on a souvent assisté au retrait pour des raisons de toxicité, d'un bon nombre de colorants. C'est le cas par exemple du Rouge 2G, du l'Orange GNN et du jaune orangé S sont retirés de la liste européenne (Pérez-Ibarbia et al., 2016).

b) Eutrophisation

Les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel, sous l'action des microorganismes (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 leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

c) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eaux induit l'apparition de mauvais goûts, d'une prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. (Willmott et al., 1998) ont évalués qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 0.005 mg/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents de colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

d) Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est adsorbée, alors cette substance s'accumule. Les 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 aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Ben Mansour et al., 2011)

e) Législation sur l'environnement

La législation sur les rejets des eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation (JORA, 26, 2006) sur les rejets d'effluents liquides industriels. Les valeurs limites de rejets d'effluents de l'industrie textile sont présentées dans le tableau I.3.

Selon le décret n° 06-141 du 19 avril 2006 dont articles 4 et 7 : toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en tableau I.3 du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée. Les résultats des analyses doivent être mis à la disposition des services de contrôle habilités.

I.4 Traitements des effluents d'eaux usées textiles

Au cours des divers phases de teintures, des quantités plus au moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I.4 résume l'estimation des degrés de fixations des différents colorants aux fibres textiles. Ces projets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

I.4.1 Traitement par les méthodes biologiques

Les procédés de traitement secondaires ou biologique sont fondés sur la digestion microbienne à la fois en présence ou en absence d'oxygène pour réduire la concentration en matières organique (Madigan et Martinko , 2007)

➤ *Traitement aérobie*

Ce procédé est resté longtemps, un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles (Sani et al.,1999). Notons cependant que les colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement (Pagga et al., 1994, Hitz et al.,1978). La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

Tableau I.3 : Normes Algériennes des rejets de l'industrie textile (JORA 26, 2006)

Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	mg/L	250	300
Matière décantable	mg/L	0,4	0,5
Matière non dissoute	mg/L	30	40
Oxydabilité	mg/L	100	120
Permanganate	mg/L	20	25

Tableau I.4. Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres textile (Easton, 1995)

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

➤ *Traitement anaérobie*

C'est en 1630 que des scientifiques ont pour la première fois constaté qu'un gaz inflammable pouvait se dégager d'une matière organique en décomposition (Kalogo et Verstraete, 1999). Le traitement secondaire ou biologique anaérobie est un processus microbiologique de conversion de la matière organique, faisant intervenir essentiellement des populations bactériennes, ainsi que des protozoaires et quelques champignons anaérobies (Effebi, 2009). Le principe de la digestion anaérobie est décrit comme la conversion de la matière organique en biomasse et en biogaz, il s'effectue en deux phases principales :

Une phase acide de liquéfaction (hydrolyse) des composants organiques aboutissant à la formation d'acides gras volatils (AGV).

Une phase de gazéification dont les produits finals essentiellement de méthane (CH₄) et de gaz carbonique (CO₂) (Boeglin, 2001).

Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux (Weber et Lee, 1987).

I.4.2 Traitement par les méthodes chimiques

Généralement, ces méthodes sont appliquées pour le traitement des effluents des eaux usées, très complexe, contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration.

a) Procédés d'oxydations classiques

Les réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H₂O₂, NaOCl, et O₃. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour le traitement de fortes concentrations en colorants (Hamada et al., 1998).

L'hypochlorite de sodium est utilisé souvent le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone par conséquent, ils forment des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme.

L'ozone est un oxydant qui a le même avantage que le peroxyde d'hydrogène, mais l'inconvénient majeur lie à son instabilité, d'où la nécessité de sa production sur le site (Berkane, 2019).

b) Procédés d'oxydation avancée

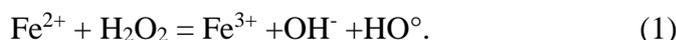
Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles HO° qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que O₃, ClO₂ et Cl₂. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement les composés organiques. Les radicaux hydroxyles réagissent avec la plupart des colorants avec des constantes de réactions à vitesse élevée (Asghar et al., 2015). Ci-dessous une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur le tableau I.5.

Tableau I.5 : Classification des procédés d'oxydations avancées (Edelahi, 2004).

H ₂ O ₂ / Fe ³⁺	Fenton
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fe ³⁺) UV	Photo-Fenton (Photo catalyse homogène)
TiO ₂ / UV	Photo catalyse hétérogène
O ₃ / UV	Oxydation UV
H ₂ O ₂ /UV	Photo chimique assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation, sous vide et sonochemie (ultrasons)

➤ *Procédé Fenton*

A la fin de 19^{ème} siècle, Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe²⁺ à une solution contenant le H₂O₂, le mélange résultant, principalement les radicaux HO° produits (Fenton, 1884), pouvant oxyder en milieux acide à pH 3 ou inférieur un nombre considérable de composés organiques en un peu de temps.



La nature des espèces produites par la réaction de Fenton est encore en discussion dans la littérature. Deux voies de mécanisme des produits formés lors de la réaction de Fenton, une voie radicalaire HO° et une autre non radicalaire impliquant la production des ions ferryls FeO²⁺ (Barbusinski, 2009).

La dépollution des effluents des eaux usées de l'industrie textile par ce procédé est très efficace, bien que le problème c'est la grande consommation des réactifs de Fenton, et le temps de la réaction très longue (Peng, 1995). En outre la production des boues inorganiques peuvent causer des dommages aux installations de traitement (Babuponnusami et al., 2014 ; Sedlack et al., 2009) et présente un inconvénient majeur de travailler à pH acide.

➤ *Couplage H₂O₂/UV*

L'irradiation ultraviolette provoque l'excitation de la molécule H₂O₂ qui subit une scission homolytique entre la liaison O-O qui produit la formation de deux radicaux HO°.



Les colorants acides se dégradent facilement selon ce type de procédé, mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques (Berkane, 2019).

➤ *Procédés photocatalytiques en phases homogène/hétérogène*

Le procédé catalytique en phase homogène, la formation des radicaux par photo fenton se fait suivant les réactions ci-dessous.



L'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO° mais aussi au recyclage de catalyseurs de Fe(II) par la réduction de Fe(III).

➤ *Procédé photocatalytique au TiO_2 (phase hétérogène)*

La photocatalyse au TiO_2 est basée sur une double aptitude du semi-conducteur à adsorber les réactifs et à absorber les photons simultanément. L'oxyde de titane présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants (Bessekhouad *et al.*, 2003). Pour une catalyse hétérogène classique, le processus de la réaction est comme suit :

- Transfère des réactifs de la phase fluide à la surface de catalyseur.
- Adsorption.
- Réaction photocatalytique dans la phase adsorbée.
- Désorption du produit.
- Élimination de colorant dans la région interfaciale.

c) Méthodes physiques

➤ *Procédé membranaire*

La membrane constitue un élément clef du procédé membranaire. Barrière semi-perméable, elle autorise le passage préférentiel de certaines substances entre deux phases : l'alimentation et le perméat. Il existe différents types de membranes utilisées pour le traitement des eaux usées : l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la nano filtration et l'électrodialyse.

Ces techniques de la filtration sont utilisées pour récupérer et réutiliser une eau. Pour le choix du type de membranes, il est nécessaire de connaître le contenu et la température des eaux usées textiles. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et la DBO₅ des solides en suspension (Anselme et Jacobs, 1996), la couleur des effluents textiles (Chollom et al., 2015) et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Par conséquent, le problème majeur de ces procédés, restes très limité dans leurs applications à cause du coût des matériaux utilisés très élevés et aussi le colmatage des membranes.

➤ *Procédé de coagulation-floculation*

Les procédés de coagulation et de floculation facilitent l'élimination des matières en suspensions et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floc dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de décantation, flottation et/ou filtration.

Le mécanisme global de la coagulation floculation d'une eau trouble, consiste dans un premier temps à l'ajout du coagulant, celui-ci déstabilise les colloïdes qui peuvent se regrouper sous forme de floc. Ensuite les floccs formés décantent, permettant la séparation des agrégats. Les propriétés des particules en suspension, (colloïdes), ainsi que les conditions physico-chimiques du procédé influencent son efficacité. Les principaux coagulants utilisés souvent dans le traitement des eaux, peuvent être classés en deux grands groupes : les coagulants inorganiques et les polymères organiques synthétiques. Les coagulants inorganiques peuvent être utilisés seuls ou avec ajout de polymères organiques pour l'étape de floculation et mutuellement. Les sels inorganiques sont les plus utilisés comme coagulant dans le traitement des effluents des eaux usées par rapport à des polymères synthétiques à cause du faible coût. Ce procédé présente les contraintes suivantes : nécessite d'ajuster le pH par ajout de la chaux, difficulté de traiter des effluents avec des colloïdales à faibles concentrations.

Dans nombreuses études littéraires (Banks et al., 2006 ; Lee et al., 2014) leur utilisation entraînerait de nombreux inconvénients: la production de gros volumes de boues d'hydroxydes

métalliques toxiques et difficile à valoriser, un risque de départ d'aluminium dans l'eau traitée avec un effet négatif sur la santé (Alzheimer) (Banks *et al.*, 2006).

➤ *Procédé d'adsorption*

L'adsorption est reconnue comme un procédé de traitement des effluents des eaux usées très efficace, simple et avec un faible coût. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Ce procédé est un phénomène de surface permettant à des molécules ou atomes présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide.

L'adsorption est une technique de décontamination non destructive basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des substances polluantes par l'adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés.

Le charbon actif est un adsorbant utilisé dans la décoloration et la purification des liquides (clarification de jus, traitement des huiles, décoloration de sirops de sucre, etc.), la purification de principes actifs pharmaceutiques, la récupération de solvants, l'adsorption de polluants et le traitement des eaux (potables, urbaines, industrielles), ou encore la séparation de gaz (désulfuration) et le traitement de l'air (désodorisation) et peut être utilisé en traitement primaire, secondaire ou tertiaire. Mais son coût élevé et la difficulté de sa régénération limite son utilisation dans le traitement des effluents contenant des colorants (Galan *et al.*, 2013). Ces dernières années, les chercheurs s'intéressent sur le développement technologique et en mise au point des nouveaux bioadsorbants (adsorbants naturels, non-conventionnels), très abondants, à faible coût, très efficace, dans la dépollution des effluents (Renault *et al.*, 2010, McKay, 1996). Il existe, dans la littérature, de nombreuses études d'utilisation des biosorbants (non-conventionnels) issus des déchets de l'agriculteur (Berkane *et al.*, 2019 ; Aziri *et al.*, 2017 ; Abbas *et Trari*, 2015), ont montré des résultats très satisfaisants et encourageants dans le traitement des effluents .

Abbas, M. & Trari .M., Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone, *Process Safety and Environmental Protection* 9 8 (2 0 1 5) 424–436.

Anselm C. et E.P. Jacobs (1996). Water treatment membrane processes. McGraw Hill Mallevialle, New York, NY, USA, pp. 401-108

Babuponnusami, A. et Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (21), 557-572.

Banks, W.A., Niehoff, M.L., Drago, D., Zatta, P., **2006**. Aluminum complexing enhances amyloid β protein penetration of blood–brain barrier. *Brain Research* 1116, 215–221.

Barbusinski K., Fenton reaction, controversy concerning the chemistry, *Ecological Chemistry and Engineering*. 16(3) (2009) 347-358.

Ben Mansour H., R. Mosrati , D. Corroler , K. Ghedira , D. Bariller et L. Chekir- Ghedira (2010). Acid violet 7 and its biodegradation products induce chromosome aberration, lipid peroxidation and cholinesterase inhibition in mouse bone marrow. *Environ.Sci. Pollut. Res.*, 17, 1371-1778.

Ben Mansour.H, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati. Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, *Revue des Sciences de l'Eau* 24(3) (2011) 209-238.

Berkane. Nabila, Smail Meziane & Sabrina Aziri (2019): Optimization of Congo red removal from aqueous solution using Taguchi experimental design, *Separation Science and Technology*, DOI: 10.1080/01496395.2019.1577442

Berkane.N, Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou Algérie (2019).

Boeglin J. C. Traitements biologiques des eaux résiduaires, technique de l'ingénieur J3940.

Broome, J.R, Callaham, M.F, Lewis, L.A, Lander, C.M, Heitz, J.R, Comp .*Biochem.physiol .C*: 51 (1975) 117-121.

Brown M.A. et S.C. Devito (1993). Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 12, 405-414

Burg,J.G, Webb,J.D,Knapp,F.W,Cantor,A.H,J.*Econ.Entomol.* 82 (1989) 171-174.

Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique (**1999**).

Chen B.Y. (2006). Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and doseresponse analysis. *Proc. Biochem.*, 41, 1529–1538.

- Cho, B.P, Yang, T, Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003) 285-294
- Chollom, M.N, Rathilal, S., Pillay, V.L, & Alfa, D. (2015). The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. *Water SA*, 41(3), 398-405.
- DEPA (Danish Environmental Protection Agency) (2000). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.
- Easton, J.R, The dye marker's view, in colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor 1995, Society of dyers and colourists : Bradford, England. P-21
- Edelahi, M, Contribution à l'Etude de Dégradation in situ des Pesticides par Procédés d'Oxydation Avancés Faisant Intervenir le Fer. Application aux Herbicides Phénylurées, Thèse de Doctorat, Marne-La-Vallée, 2004.
- Effebe K. R. Lagunage anaérobie : modélisation combinant la décantation primaire et la dégradation anaérobie. Thèse de doctorat. Univ. Liège ; 2009. p. 7-9.
- Errais E., (2011), Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, p75-86.
- Fenton H. J. H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions.* 65 (1894) 899-910.
- Galon, J., Rodriguez, A., Gomez, J.M., Allen, S.J., & Walker, G.M. (2013). Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical engineering journal*, 219, 62-68.
- GOE, 2003. Glossaire office de l'eau.
- Grepy, M.N, Dermatoses professionnelles aux colorants .DMT, fiche, d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4^{ème}, trimestres, 2004 .
- Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » : application à la minéralisation des colorants synthétiques (thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, France, septembre (2004).
- Hitz, H.R, W. Huber, R.H. Reed, *J. Soc. Dyers and colorists* 94 (2) (1978) 71-76.
- Hunger, K. (Ed). (2007). *Industrial dyes : chemistry , properties, applications.* Jhon Wiley & sons.
- IARC (1982). World Health Organization, International Agency for research on Cancer. Dans *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human.* "Some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, 29 p.
- Jenkins, C.L, *Arch. Environ. Health* 40(5) (1998) 7-12.
- Journal officiel de la république Algérienne N°26 : Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels : (JORA, 26, 2006)

Kalogo Y and Verstraete W. Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technologies for domestic wastewater treatment: motives and perspectives. *World. J. Microb & Biot.* 1999 ; 15: 523-534.

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), 121-126.

Koller E. (2004). Génie chimique aide-mémoire » 2^{ème} édition DUNOD (2004) Paris (France).

Konstantinou K, Triantafyllos A. TiO₂ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1–14

Lee, C.S., Chong, M.F., Robinson, J., Binner, E., **2014a**. A Review on Development and Application of Plant-Based Biofloculants and Grafted Biofloculants. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 18357–18369.

Madigan M et Martinko J. Biologie des microorganismes. 11^{ème} ed. Paris Pearson; 2007.

McKay G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: *CRC Press, Boca Raton, USA*, 186 p.

Pagga.U,K.Taeger. *Wat.Res.*28 (5) (1994) 1051-1057.

Pérez-Ibarbia L, Majdanski T, Schubert S, Windhab N, Schubert US. Safety and regulatory review of dyes commonly used as excipients in pharmaceutical and nutraceutical applications. *Eur J Pharm Sci.* 2016; 93:26 273.

Perrin, R et Scharff, J.P, Chimie industrielle .Tome 2, Edition Masson Paris 1995

Rehn L. (1895). Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, 50, 588.

Renault F., 2010. Développement et évaluation environnementale d'un procédé innovant de décontamination chimique des eaux papetières. Thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté.

Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A., IDRIS A., (2011), Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280: 1-13.

Sani.H.R,U.C.Banerjee, *Enzyme and microbial Tech.*24 (1999) 433-437

Sedlack D. L. and Andrew A. W., Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 777-782.

SHARMA S.K., R. SANGHI (2012). Advances in water treatment and pollution prevention. Springer Science Business Media Dordrecht Heidelberg, New York, London, 65-66 p.

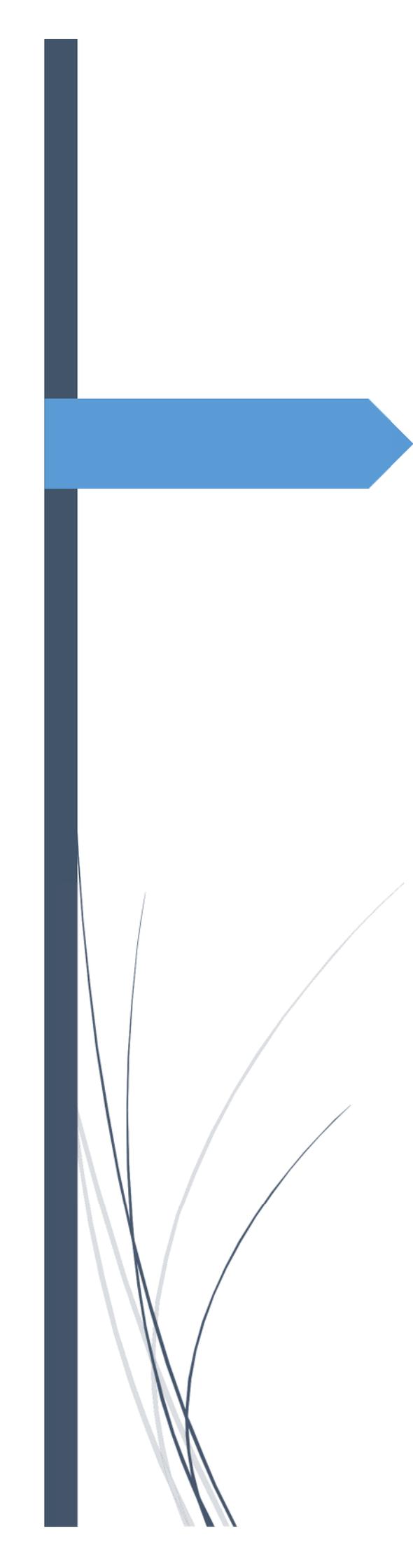
Shore, J. (2000).Colorants and Auxiliaires, Volume1-Colorants.Society of dyers and Colourists.

Références bibliographiques

Sundararaju, S., Manjula, A., Kumaravel, V. et al. Biosorption of nickel ions using fungal biomass *Penicillium* sp. MRF1 for the treatment of nickel electroplating industrial effluent. *Biomass Conv. Bioref.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00679-0>

Weber, E.J, et Lee Wolfe, N. (1987). Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 6(12), 911-919.

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



Chapitre II

Matériaux Naturels : Déchets agricoles

Dans ce chapitre, nous allons donner, un peu plus des détails sur les matériaux naturels issus des précurseurs des déchets de l'agriculture, notamment les déchets solides non dangereux et leur valorisation dans le domaine de la dépollution des eaux usées industrielles.

II. Généralités sur des déchets verts

II.1 Définition

Nous pouvons définir un déchet agricole comme celui qui provient de l'agriculture, de la sylviculture et de l'élevage, constitué de déchets organiques (résidus de récolte, déjections animales). Nous pouvons également le mentionner, comme un déchet végétal qui provient de l'entretien des espaces verts comme les tontes de gazons, les déchets de taille de haies et arbustes, d'élagage d'arbres, les feuilles mortes.

II.2 Valorisation des déchets agricoles

Ils peuvent être valorisés par le compostage ou la méthanisation ainsi que son utilisation comme biosorbants dans la dépollution des eaux usées.

Ces dernières années, la vue économique est détournée vers les biomatériaux de manière générale, qui sont des sous produits ou des déchets issus de précurseurs de l'agriculture ou de l'agro-industrie qui sont très abondants à grande échelle dans le monde. Leur utilisation dans le domaine de la dépollution des effluents des eaux usées, est un avantage économique à faible coût (gratuit), respectueux des normes environnementales. Ils sont biodégradables, et ont une capacité d'adsorption des polluants organiques ou inorganiques prometteurs qui pourraient remplacer le charbon actif et d'un autre côté de préparer les biocharres en allons vers la chimie verte.

Les déchets agricoles sont composés globalement de polysaccharides, de cellulose, d'hémicellulose, des pectines, des tannins et de la lignine ainsi que d'autres composés à faible proportion tels que, les minéraux ; les terpènes, les alcaloïdes, les flavonoïdes...etc.

Les biomatériaux issus de résidus de l'agriculture sont les plus utilisés dans la dépollution des effluents chargés en colorants, en métaux lourds, en pesticides ainsi que d'autres polluants sous leur forme native ou activés. La composition chimique de leur groupements fonctionnels ont une grande affinité adsorbat /adsorbant, ce qui fait augmenter le rendement d'élimination, la capacité de biosorption que l'améliorer de la qualité des eaux rejetées des industries vers les milieux récepteurs.

Il y'a plusieurs études ces vingt dernières années publiées, concernant la biosorption des polluants organiques et inorganiques dans l'utilisation des déchets solides agricoles provenant de ressources bon marché et facilement disponibles. Beaucoup d'exemples sont cités dans la littérature tels que la bagasse d'agave, (Juang *et al.*, 2002, Valix *et al.*, 2004 ; Velazquez *et al.*, 2013), la coque d'amande et la coque d'abricot, (Aygün *et al.*, 2003), la paille d'orge, (Pehlivan *et al.*, 2012), la coque de noix de cajou, (Kumar *et al.*, 2011), l'écorce de coton et de graines de gencives, (Thinakaran *et al.*, 2008), l'écorce de pomelo dépectinée et les pelure de pomelo, (Tasaso *et al.*, 2014), l'écorce de mandarine égyptienne, (Husein, 2013), les résidus de jus de fruits, (Yadav *et al.*, 2015), l'herbe de jardin, (Hossain *et al.*, 2012), l'écorce d'ail, (Liu *et al.*, 2014), l'écorces de pamplemousse, (Zou *et al.*, 2012), l'écorces de lentilles et la coque de riz, (Aydin *et al.*, 2008), l'écorces de mangue, (Iqbal *et al.*, 2009), l'écorces de Mosambi, (Citrus limetta), (Saha *et al.*, 2013), écorces de melon, (Huang *et al.*, 2013), sciure de pin, (Akmil-basar *et al.*, 2005), coque d'arachide, (Malik *et al.*, 2007), noyau d'olive, (Fiol *et al.*, 2006), pelure de grenade (Moghadam *et al.*, 2013), la pelure de pomme de terre, (Bouhadjra *et al.*, 2021), la paille de riz (Ding *et al.*, 2012), bagasse de canne à sucre, (Tsai *et al.*, 2001 ; Khoramzadeh *et al.*, 2013), d'écorce de banane, (Annadurai *et al.*, 2002), fibre phragmites australits (Dallel *et al.*, 2018), Tige de canola, (Mohammad *et al.*, 2020), algues, (Shen *et al.*, 2018), l'écorces de fruits (Hu *et al.*, 2019), Les feuilles de palmier, de Pin et d'olives, (Berkane *et al.*, 2019), les graines de fruits de la figue barbarie, (Aziri *et al.*, 2017).

Les déchets agricoles sont devenus une grande opportunité dans le domaine de la dépollution, vu que les matériaux conventionnels ont un coût de reviens plus onéreux, ainsi que les effets secondaires qu'ils prodiguent sur l'environnement. Notre travail, a un aspect économique et une valorisation des déchets ainsi que le traitement des effluents des eaux usées industrielles.

II.3 Les biosorbants issus des déchets agricoles

Dans ce travail, nous présentons la valorisation de deux biosorbants sous leur forme naturelle sans activation chimique ou modification physique, en l'occurrence : c'est la semence (samare) de frêne et les écorces de l'haricot.

II.3.1 La semence de frêne (*Fraxinus excelsior*)

Le frêne est un arbre de la famille des Oléacées, Il est aussi connu sous le nom de frêne commun, de quinquina d'Europe, ou de la langue d'oiseau. On le rencontre dans toute l'Europe, en Asie et en Afrique du Nord (Visen *et al.*, 2009). Il pousse près des forêts fluviales, sur les berges des

cours d'eau (Nelly, 2013). Il existe 65 espèces de *Fraxinus* à travers le monde (Collin & badot, 1997)

Le frêne est représenté en Algérie par deux espèces. Le frêne le plus utilisé dans le nord et particulièrement en Kabylie, est *Fraxinus angustifolia*. Cet arbre fait l'objet d'une exploitation rigoureuse et régulière en Kabylie. La culture des frênes fourragers est particulièrement développée en Kabylie. Ces arbres sont de taille moyenne (10 à 15 m de haut) et présentent un port particulier par suite de leurs branches étêtées, renflées en moignons sur lesquels naissent chaque année de nombreuses petites branches que l'on coupe pour le bétail. Dans les environs de Larbaâ-Nath-Irathen, à Ain-El-Hammam au pied du Djurdjura, à Azazga, à Bougie, le frêne de Kabylie est planté dans les champs parmi les Figuiers, les Abricotiers, les Poiriers, les Amandiers et entre dans la constitution des magnifiques vergers de ce pays. Des cultures intercalaires de céréales et de fèves qui se font dans ces vergers.

Partout ailleurs en Algérie et jusque sur les Hauts Plateaux, et dans les vallées du Sud Constantinois le frêne fourrager est cultivé, mais il est moins abondant qu'en Kabylie ; néanmoins l'utilisation des branches comme matière fourragère est générale. C'est le long des routes seulement où le frêne est planté comme arbre d'avenue, qu'il existe des arbres non mutilés, l'indigène n'osant pas tailler ceux qui existent sur le domaine des travaux publics. Par contre dans les champs les *Fraxinus* sont toujours émondés.

Le frêne commun est un arbre à feuilles caduques d'une hauteur maximale d'environ 40 m ; il atteint couramment 15 à 25 m. Il se comporte comme un arbrisseau en situation exposée (Wardle, 1961). L'écorce est d'abord lisse, grisâtre ou verdâtre, devenant assez fissurée et beige chez les arbres parvenant à maturités. Les bourgeons sont noirs, opposés decussés. Les jeunes rameaux sont plus ou moins aplatis. Les feuilles opposées sont pennées et sont composées de sept à quinze folioles ovales, dentées et glabres. Le fruit est une samare contenant habituellement une seule graine (Wardle, 1961 ; Tutin, 1972 ; Rameau *et al.*, 1989). La biologie florale du frêne est complexe (Picards, 1982), il a une importance sylvicole et écologique, ses abondantes régénérations naturelles, son fort potentiel de croissance et la qualité de son bois font du frêne une essence importante en forêt de feuillus. En écologie, il est aussi, et à plus d'un titre, remarquable. Il accueille en effet de nombreuses espèces d'insectes et d'oiseaux.

Ses nombreuses qualités technologiques font du bois de frêne un produit très recherché. Il est très résistant, se rétracte peu et se prête bien au façonnage manuel ou mécanique. En aménagement intérieur, le bois de frêne à duramen clair est très demandé pour la production de

parquets, de meubles, de marches ou de rampes d'escalier. Son élasticité est mise à profit dans la fabrication d'articles de sport : skis, luges, barres parallèles et avirons.

Les fruits du Frêne, les samares plates, longues environ de 2 à 4 cm, en grappes. Les graines sont situées à la base du fruit. La samare est un fruit sec indéhiscent (qui ne s'ouvre pas) contenant une graine et qui est dotée d'une aile membraneuse formé par péricarpe (paroi de l'ovaire). Ces samares restent sur l'arbre tout l'hiver et se détachent par un grand vent et disséminer, retombées sur le sol. Elle pourra germer et un nouvel arbre poussera sur un autre terrain.

En résumé les frênes constituent une des principales plantes fourragères de l'Afrique du Nord, spécialement en Algérie et leur culture pratiquée par les Berbères est sans doute très ancienne.

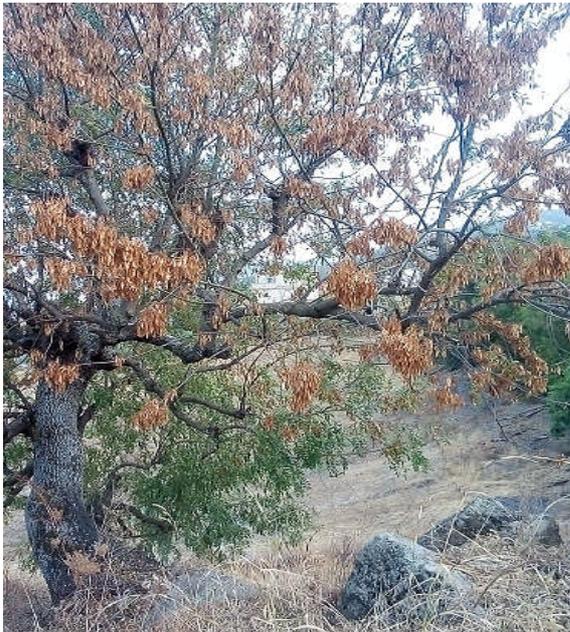


Figure II.1 : L'arbre de frêne

II.3.2 Les cosses du fruit de l'haricot

La première introduction du haricot en Europe serait due à Christophe Colomb qui le découvrit à Nuevitas (Cuba) lors de son premier voyage en octobre 1492. Par la suite d'autres explorateurs le découvrirent en divers points d'Amérique du Nord et du Sud. La diffusion de la plante en Europe se serait faite par le Vatican. C'est Catherine de Médicis qui l'aurait introduite en France à l'occasion de son mariage avec le roi Henri II en 1533. Dès le XVI^e siècle, des navigateurs portugais l'ont introduit en Afrique et en Asie.

La description de la plante, le haricot commun *Phaseolus vulgaris* L, est une plante annuelle appartenant à l'ordre des fabales et de la famille des fabacées dont les feuilles sont trifoliées. (Figure II.2)



Figure II.2 : la plante de haricot

La production mondiale est estimée à 19,6 millions de tonnes en 2006 (source : FAO) pour les haricots secs. Les variétés les plus cultivées en Algérie sont :

- Haricot nain mange tout : Contender, Djedida, Molière.
- Haricot nain à écosser : Coco de Prague, Pactole...
- Haricot à rames mange tout : Sidi Fredj, Blanc de juillet
- Haricot à rames à écosser : Coco blanc, Coco de Prague

Les fruits sont des gousses déhiscentes, appelées également « cosses », de forme et de longueur variable. En particulier leur section peut être cylindrique, ovale ou aplatie (haricots plat).

Les bienfaits de la cosse de l'haricot sont constitués de vitamines, d'arginines, de tanins, de pectines, de flavonoïdes, de fibres celluloses, d'oligo-éléments, de substances minérales...etc. La cosse de l'haricot s'avère très bénéfique pour les être humaines. Les propriétés diurétiques de ses actifs contribuent à l'élimination de l'accumulation superflue d'eau, généralement à l'origine des œdèmes, et aide à réguler la pression artérielle. D'autre part, la cosse de haricot est aussi très utile pour la perte ou la stabilisation du poids du fait de son fort potentiel calorique, mais aussi et surtout par l'action du tanin et des fibres celluloses qu'elle

contient. Ces derniers sont très efficaces pour le ralentissement de l'absorption des matières grasses et du sucre.

II.4 La composition chimique de végétaux

Les végétaux (déchets végétaux) sont composés de polysaccharides, tels que : la cellulose, les hémicelluloses, les pectines, les tannins, la lignine et à faible proportions des composés minéraux, de terpènes, flavonoïdes ...

II.4.1 La cellulose

Dès 1838, Anselme Payen établit que la composante principale de la plupart des fibres végétales se caractérise par une structure chimique unique nommée « cellulose ». La cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre. Elle représente plus de la moitié de la biomasse. Chaque année la nature produit plus de 10^{10} tonnes de cellulose. La cellulose est le constituant structural des plantes. Elle fournit la contribution majeure de la résistance mécanique des végétaux (Newman *et al.*, 1994) et possède une structure semi-cristalline, c'est-à dire qu'elle présente à la fois des zones très ordonnées (zones cristallines) et des zones désordonnées (zones amorphes). La cellulose est composée d'unités de D-anhydroglucose reliées entre elles par des liaisons simple (1-4). Toutefois, le motif répétitif de base de la cellulose est le dimère « cellobiose » qui comprend deux unités de glucose liées par la liaison simple (1-4) (figure II.3).

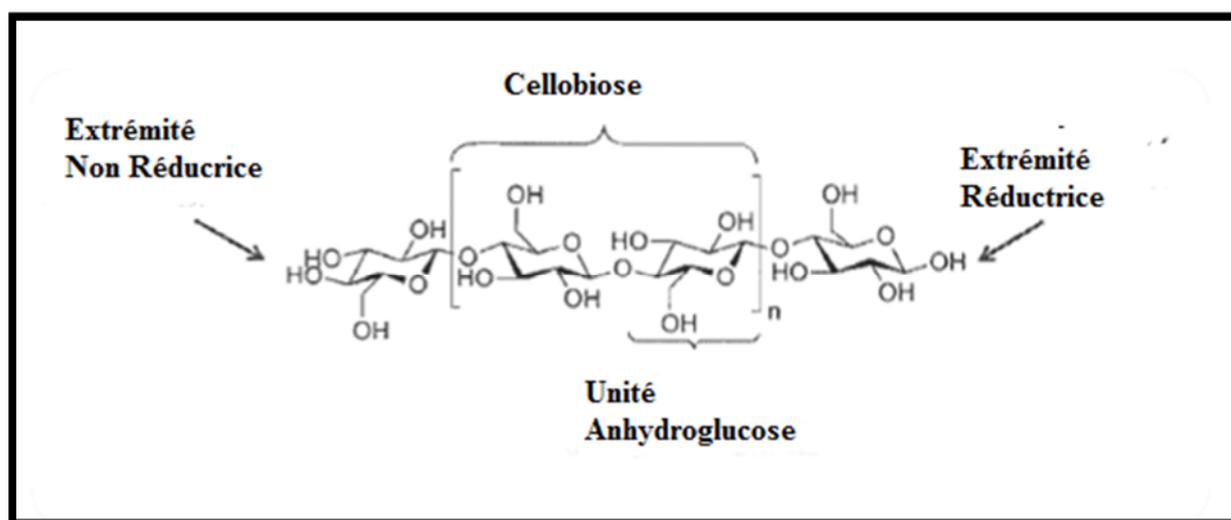


Figure II.3 : La structure de la cellulose.

Il existe des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires qui peuvent se former entre fonctions alcools ou entre fonction alcool et atome d'oxygène du cycle pyranose, créant ainsi un réseau tridimensionnel rigide de macromolécules de cellulose (figure II.4).

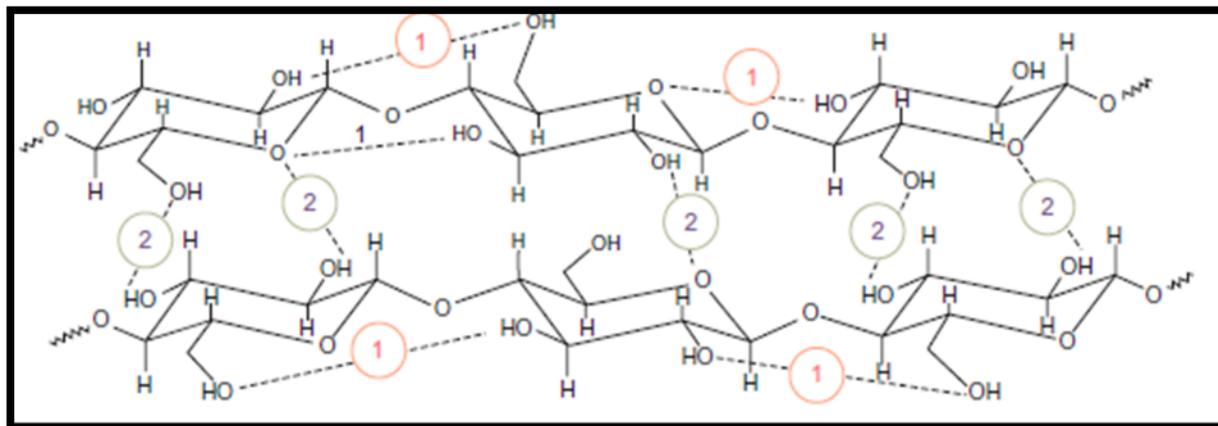


Figure II.4 : représentation des liaisons d'hydrogène intra et intermoléculaire dans la cellulose

La cellulose est caractérisée par un nombre d'unités de glucose (n) ou le de degré de polymérisation (DP), détermine la longueur des chaînes, et varie selon l'origine végétale et pariétale (Tableau II.1). Il peut être compris entre 150 et 26500. (Alfred *et al.*, 2003, GFP, 2000)

Tableau II.1 : Degré de Polymérisation de la cellulose selon la structure des matériaux

Source de cellulose	Degré de polymérisation (DP)
Algue valonia	20000-26000
Coton	10000-12000
Cellulose bactérienne	2000-2700
Bois	600-1200
Cellulose régénérée	250-500
Poudre cellulose	100-250

II.4.2 L'hémicellulose

L'hémicellulose est la deuxième classe de polysaccharides présents dans les parois cellulaires des plantes comprenant environ 25 % de la plupart des parois végétales. La quantité varie en fonction de la plante considérée (Ren *et al.*, 2007).

Les hémicelluloses sont définies structurellement comme des polysaccharides dont le squelette est composé de résidus β -(1,4)-D-pyranose. Ce sont des hétéro-polysaccharides ramifiés, constitués d'enchaînements d'hexoses, de pentoses, généralement sous forme $(C_5H_8O_4)_n$,

$(C_6H_{10}O_5)_n$ et d'acides uroniques (figure II.5). Leurs de degré de polymérisation est compris entre 80 et 200 unités dans le bois (Brinson, 2007). La composition chimique des hémicelluloses varie des racines aux branches mais également d'un arbre à un autre et d'une espèce à une autre. Elles possèdent une structure tridimensionnelle, amorphe et n'ont qu'une faible résistance mécanique. L'hémicellulose se distingue de la cellulose par trois aspects :

1. La molécule d'hémicellulose contient plusieurs unités de sucres différentes, alors que la cellulose contient seulement 1,4- β -d-glucopyranose unités.
2. La molécule d'hémicellulose contient un degré considérable de ramifications de la chaîne responsable de sa nature non cristalline, alors que la cellulose est un polymère linéaire.
3. Le degré de polymérisation de la cellulose native est 10 à 100 fois plus élevé que celui de l'hémicellulose.

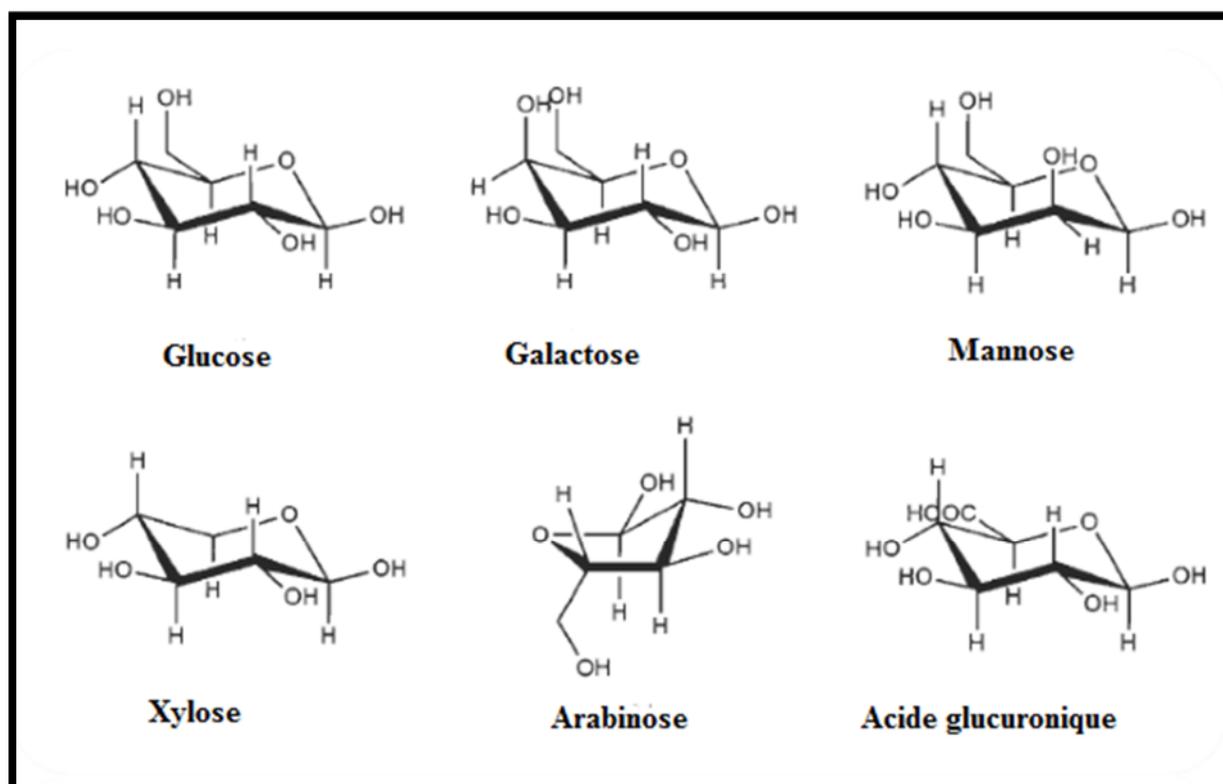


Figure II.5 : Structures principales des constituants des hémicelluloses.

II.4.3 La lignine

La lignine est une combinaison de tri-polymères hétérogènes. Le poids de la lignine dans une fibre végétale varie approximativement de 2 % à 45 % (AL-Oqla & Sapuan, 2014c ; AL-Oqla, et al., 2014b). La lignine est un polymère basé essentiellement sur trois monolignols : l'alcool p-coumaryl, le sinapyl et le coniféryl (figure II.6). Le troisième composant lignocellulosique

majeur est la lignine. Traditionnellement, la lignine peut être utilisée à des fins électriques et thermiques dans les industries du papier et de la pâte à papier car elle a un pouvoir calorifique élevé (Xu *et al.*, 2014 ; Rinaldi & Schuth, 2009).

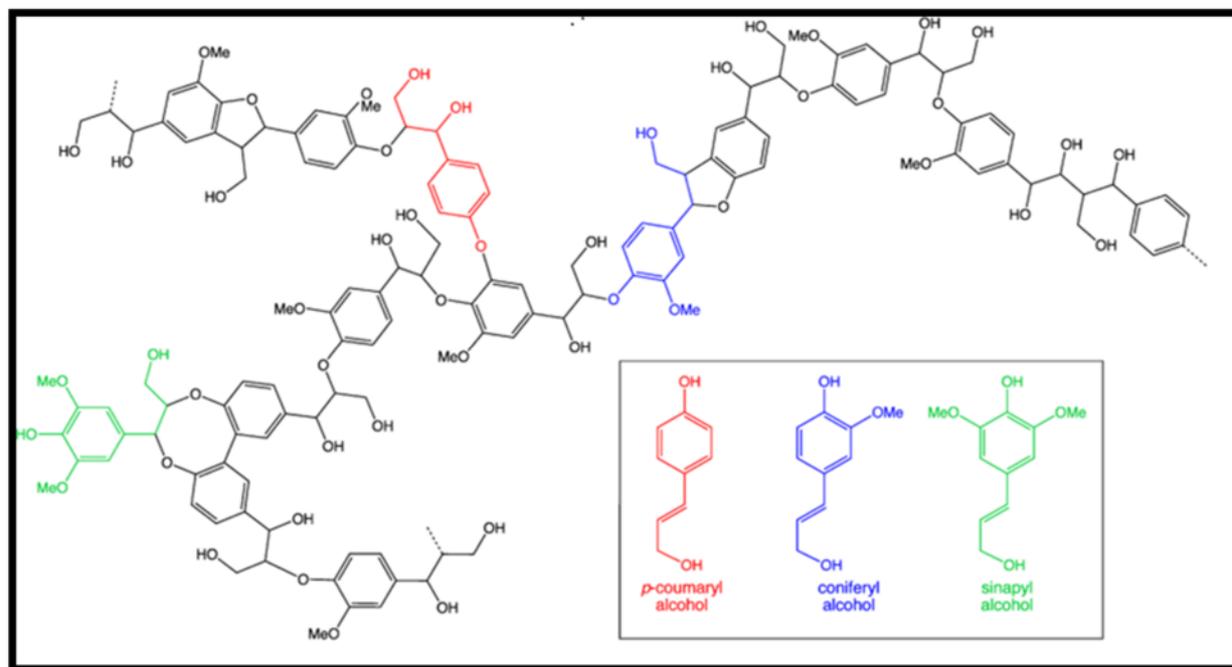


Figure II.6 : Structure des monolignols

Récemment, la production de lignine et de ses dérivés a dépassé environ 50 millions de tonnes / an (Carrott, 2007). Malheureusement, une grande quantité de lignine (environ 95 %) est actuellement utilisée à des fins de combustion directe ou indirecte pour la production d'énergie. Ce qui peut conduire à la production de polluants organiques tels que le dioxane, les particules, les hydrocarbures aromatiques oxygénés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques produisant une pollution environnementale (Obrist *et al.*, 2007, Chakar & Ragauskas, 2004). La lignine est également utilisée comme substance de remplacement pour les matériaux et les produits chimiques de moindre valeur, tels que les résines, le contrôle des poussières, les additifs, la composition du liant, les dispersants (Liu *et al.*, 2015 ; Gosselink *et al.*, 2004). D'autres applications industrielles de la lignine comprennent le traitement de l'eau, les additifs pour caoutchouc, les émulsifiants, le nettoyage chimique, les extenseurs de batterie, le noir de carbone et le tannage du cuir (Higson, 2011). En plus des applications susmentionnées de la lignine, le marché croissant de la lignine au cours de ce siècle a dirigé la production de technologies pour un certain nombre de matériaux à base de lignine pour diverses applications. La lignine est une matière première fiable et durable, qui offre un avenir au développement de

la technologies de pointe, pour la production de produits chimiques à valeur ajoutée (Thakur et al., 2014). En résumé, la lignine a une structure aromatique contenant de nombreux groupes fonctionnels dans son squelette tels que les groupes fonctionnels hydroxyle et carbonyle méthoxy, carboxylique, phénolique et aliphatique. La présence de nombreux groupes fonctionnels dans l'épine dorsale de la lignine nous offre diverses possibilités de l'utiliser pour de nombreuses applications. La lignine peut être utilisée comme liant, dispersant, tensioactif, additif et adsorbant dans l'élimination des polluants sans aucune modification chimique. La lignine peut également être modifiée pour de nombreux produits chimiques et bio-carburants à valeur ajoutée.

II.4.4 Les pectines

Les pectines viennent du mot grec « *pektos* » qui veut dire « prise en gelée », ont été isolées par le chimiste français, Henri Braconnot, en 1825, à partir d'extraits de végétaux et sont très largement utilisées dans divers domaines d'industries, pharmaceutiques, agro-alimentaire ..., pour leur propriétés gélifiantes, stabilisantes ou viscosifiantes (Sebaoui, 2018). Elles sont utilisées aussi comme renfort dans le domaine des biomatériaux (Munarin et al., 2011 ; Sumathra et al., 2017).

Les pectines sont une classe complexe et hétérogène de polysaccharides, elles sont composées majoritairement d'unités d'acide D-galacturonique reliées en α -(1 \rightarrow 4) par des liaisons glycosidiques et de faibles quantités de α -L-rhamnose plus ou moins ramifiés (figure II.7).

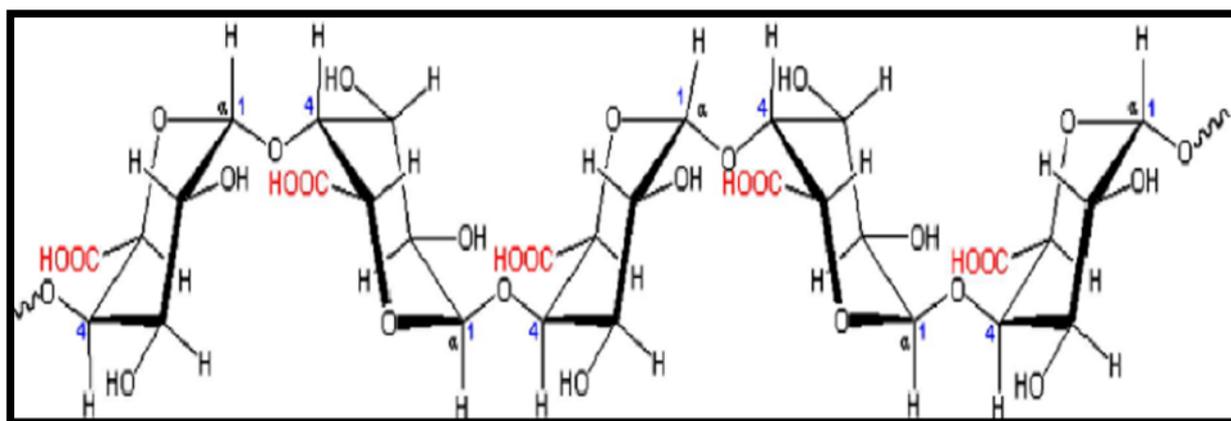


Figure II.7 : Structure moléculaire de la pectine (Fishman et Jen, 1986)

II.5. Les autres composés des végétaux

On peut les distinguer en deux types : les composés extractibles (organiques) et les composés inorganiques.

II.5.1 Tannins

En 1957, Bate-Smith et Swain ont défini les tanins végétaux comme des composés phénoliques solubles dans l'eau, ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3000 Dalton (Bate-Smith et Swain, 1962). Ils sont très répandus dans le règne végétal, ils sont localisés dans les écorces, les bois, les racines, les feuilles, les fruits. Nous pouvons les classer en deux catégories : les tannins hydrolysables (ou gallotannins) et les tannins condensés (tannins cachectiques) (figure II.8).

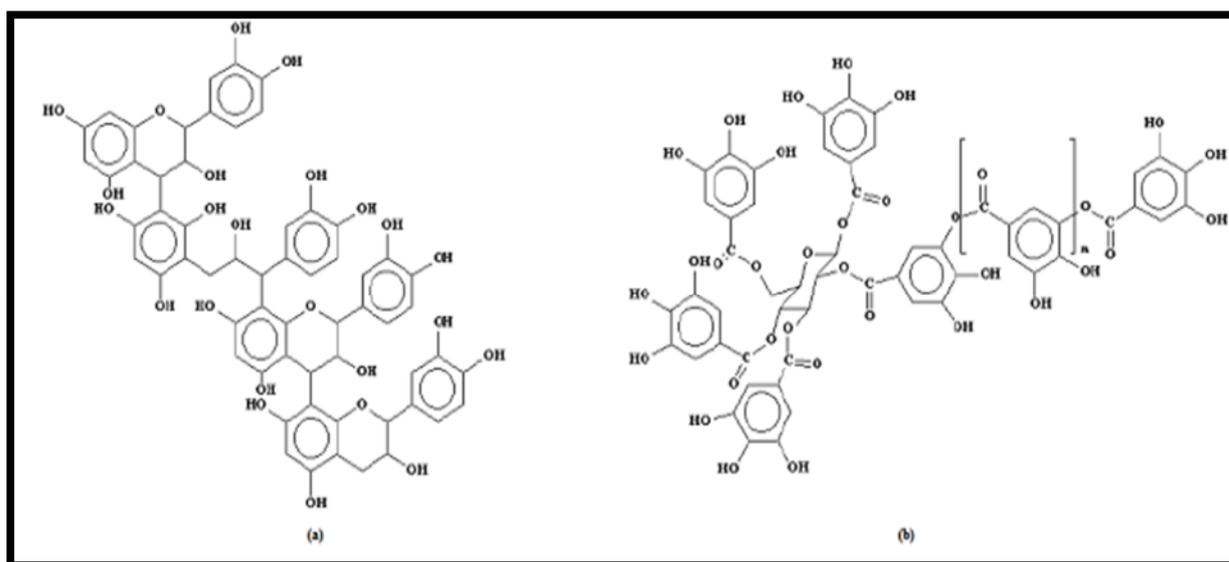


Figure II.8 : Structure de tannins condensés (catéchiques) (a) et hydrolysable (gallotannins)(b)

Les tanins hydrolysables sont des composés contenant un noyau central de glucose ou un autre polyol estérifié avec de l'acide gallique, également appelé gallotannins, ou avec de l'acide hexahydroxydiphénique, également appelé ellagitanins.

Les tanins condensés sont des oligomères ou des polymères composés de noyaux flavan-3-ol. Ils sont également appelés proanthocyanidines, car ils sont décomposés en anthocyanidines dans solutions d'éthanol chauffées (dans des conditions acides). Les unités de base les plus fréquentes des tanins condensés sont des dérivés des flavan-3-ol. (Macáková et al., 2014).

II.5.2 Les composés inorganiques

Les éléments minéraux sont très variés d'un déchet agricole à un autre. Globalement, nous pouvons les déterminer par la teneur en cendres et par différentes techniques d'analyses, tels que la fluorescence X et EDX (Energie Dispersive de rayons X). Les éléments les plus répondeu en grande proportion sont le calcium, le magnésium et le potassium. L'analyse de la fluorescence X, donne la composition chimique minérale en proportion sous forme d'oxydes, par contre EDX donne en pourcentage pour chaque élément minéral. On les trouve aussi sous forme de sels associés aux carbonates, phosphates, silicates et oxalates (Chang *et al.*, 1955).

II.6 Les déchets agricoles comme biosorbant

Dans ces dernières vingtaines d'années, l'utilisation des déchets issus des précurseurs de l'agriculture comme biosorbants ont donné de bonnes performances dans la dépollution des effluents des eaux usées chargées en matières organiques et inorganiques.

L'utilisation de ces déchets sous forme native et modifiées (par traitement chimique ou physique).

➤ **Élimination des colorants cationiques et anioniques des solutions aqueuses**

Les colorants cationiques et anioniques sont des colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile en raison de leurs bonnes solubilités dans l'eau, de leur application faciles et de leurs caractéristiques peu coûteuses (Dargahi *et al.*, 2018 ; Roshitha *et al.*, 2019). Ces colorants entraînent un grave problème sur la santé humaine et sur l'environnement.

Dans le passé proche, énormément de recherches ont été effectuées dans le domaine de la biosorption d'élimination de la pollution des effluents chargées en colorants, quelques études ont été rapportées au tableau II.3.

Tableau II.3 : Résumé de quel que études sur la biosorption des polluants organiques (colorants) par les biosorbants au mode batch.

Colorants	Classe de colorant	Adsorbants	Qe (mg/g)	Références
Bleu méthylène	Cationique	Luffa	49,46	Boudechiche et al., 2016
Bleu méthylène	Cationique	Phragmites Austalis	41,2	Dallela et al., 2018
Rhodamine B	Cationique	Microalgue Verte	63,14	Na Lucia et al., 2018
Rhodamine B	Cationique	Gracilaria Salicornia	11,03	Selvakumar et al., 2019
Bleu méthylène	//	Ecorce de banane	106,95	Khalfaoui et al., 2012
Méthyl Orange	Anionique	Ecorce de banane	21	Annadurai et al., 2002
Rouge Congo	//	Ecorce de banane	18,2	Annadurai et al., 2002
Méthyl violet	Cationique	Ecorce de l'orange	11,7	
Amido Black	//	Ecorce de l'orange	7,9	
Cristal violet	Cationique	Bagasse de canne à sucre	131,2	Grassi et al., 2020
Bleu Réactif 19	Anionique	Algue marine	88,7	Bouzikri et al., 2020
Rouge direct 12B	Anionique	Ecorce d'Ail	37,96	Asfaram et al., 2014
Bleu méthylène	Cationique	Dérivé du Café	415,8	Thi et al., 2020
Bleu méthylène	//	Fruit de Catalpa Bignonioides	271	Geçgel et al., 2015
Rouge réactif 128	Anionique	Déchets	63,3	Gokçe et al., 2019
Bleu réactif 19	//	Lignocellulosiques	71,6	
Acide violet 17	//	Salvadora Persica (miswak)	74,28	Jain et al., 2019
Rouge Congo	//	Feuilles d'olivier	24,54	Berkane et al., 2019
Bleu méthylène	Cationique	Coque de noix	80,4	Liu et al., 2018
Vert brillant	Cationique	cendre de balle de riz	85,55	Tavlieva et al., 2013
Méthyl orange	Anionique	Feuilles de thé	62,11	Wong et al., 2018
Réactif black 5	//	//	71,9	
Bleu méthylène	Cationique	Sciure d'orange	37,9	Azzaz et al., 2017
Crystal violet	//	Herbe d'Eléphant	25	Menkiti et al., 2018
Bleu brillant remazol	//	Ecorces de Grenades	370,86	Ahmad et al., 2014

D'autres performances des biosorbants dans la dépollution des effluents chargés en métaux lourds, ont été citées dans la littérature :

[Aziri et al., \(2017\)](#), ont étudié d'adsorption du chrome hexavalent en solution aqueuse sur des déchets agro-industriels : poudres de graine de la figue de la barbarie, des écorces de grenade et feuille d'eucalyptus. Les capacités de sorptions sont respectivement, $q_{e,max}$ (mg/g) : 19,61 ; 166,67 et 66,67.

Une étude a été faite par [Hajahmadi Zahra et al., \(2015\)](#), dans l'utilisation des *Aspergillus Niger* comme biosorbant, pour éliminer de Zn(II), Co (II), et Cd (II) en solution aqueuse. Leurs résultats ont montré de bonnes performances et le taux d'élimination est de 92 %, 81 % et 96% respectivement.

[Lui et al., \(2019\)](#), ont étudié la Cinétique et équilibre de la biosorption U (VI) sur la bactérie résistante *Bacillus amyloliquefaciens*, les résultats sont efficaces, la capacité maximale est de 179.5 mg/ g.

[Villen-Guzman et al., \(2019\)](#), ont valorisé des écorces de déchets agricoles et des écorces de citron comme biosorbant à faible coût. Ils ont obtenu des résultats satisfaisants dans l'élimination du Ni (II), avec une capacité maximale est de 36.74 mg/g. Ces résultats est une approche prometteuse pour le traitement de l'eau.

[Sundararaju et al., \(2020\)](#), ont présenté une étude sur la biosorption des ions de nickel à l'aide de la biomasse fongique *Penicillium sp. MRF1* pour le traitement des effluents industriels de nickelage électrolytique. Le taux d'élimination des ions Ni (II) de la galvanoplastie les effluents industriels ont été atteints après 140 min (74,6 %). La capacité d'adsorption est de 63.6 mg/g.

II.7 Conclusion

Les adsorbants végétaux ont été utilisés avec succès dans la biosorption des ions métalliques toxiques et les colorants industriels des solutions aqueuses. Ces matériaux sont utilisés dans le développement de technologies de traitement des eaux usées respectueuses de l'environnement, peu coûteuses, efficaces et propres. Les matériaux d'origine végétale sont des sous-produits agricoles et des déchets forestiers, qui possèdent une grande affinité pour l'élimination des ions de métaux lourds ([Dhir 2014](#)). Les avantages des adsorbants d'origine végétale dans la biosorption des polluants inorganiques (métaux lourds) et organiques (colorants) sont les suivants :

- Les adsorbants sont considérés comme bon marché et peu coûteux par leur nature ([Gupta et Suhas 2009](#))
- Ils sont largement disponibles à faible coût
- Les adsorbants peuvent être réutilisés par la technique de la désorption ([Dhir 2014](#))
- Une sorption efficace des métaux peut être obtenue en un temps de contact très court
- Ils sont applicables à une large gamme de détoxification des métaux toxiques présents dans l'eau et les eaux usées
- Les adsorbants peuvent être transformés en adsorbants commerciaux par modification et amélioration des matières végétales
- Ils sont efficaces pour éliminer les traces de métaux et de colorants dans l'environnement aqueux
- Ces matières peuvent également être obtenues à partir d'activités industrielles et agricoles en tant que déchets qui les rendent économiquement viables
- Après régénération des adsorbants, ils peuvent être réutilisés pour l'élimination des métaux lourds ([Gautam et al. 2014](#)).

Les limites des adsorbants à base de plantes pour l'élimination des métaux lourds et colorants sont énumérées ci-dessous :

- Habituellement, les adsorbants ne sont pas disponibles sous une forme facile à utiliser ([Lim et Aris, 2014](#))
- Certains matériaux ne sont pas efficaces à l'état naturel. Ces modifications chimiques peuvent augmenter le coût des traitements
- La collecte des adsorbants à base de plantes et leur transport vers une zone de traitement, crée un coût supplémentaire
- Ces adsorbants peuvent entraîner la décoloration des solutions au contact de l'eau ([Dhir, 2014](#))
- Certains adsorbants ne conviennent qu'aux ions métalliques sélectifs et ne sont pas efficaces sur d'autres métaux ions ([Ahmad et al., 2012](#)).
- Un prélavage et un prétraitement de l'adsorbant sont nécessaires avant son application ([Tudor et al., 2006](#)).

- Ahmad T, Danish M, Rafatullah M, Ghazali A, Sulaiman O, Hashim R, Ibrahim MNM (2012) The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. *Environ Sci Pollut R* 19(5):1464–1484. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0709-8>
- Akmil-Basar.C, Y. Onal, T. Kilicer, D. Eren, Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures, *J. Hazard. Mater.* 127 (2005) 73–80
- Alfred D, Bertoniere R, Brown R.M, Chanzy H, Gray D, Hattori K, GlasserW, Cellulose, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, 2003
- AL-Oqla, F. M., & Sapuan, S. M. (2014c). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *Journal of Cleaner Production*, 66, 347–354
- AL-Oqla, F. M., Sapuan, S. M., Ishak, M. R., & Nuraini, A. A. (2014b). A novel evaluation tool for enhancing the selection of natural fibers for polymeric composites based on fiber moisture content criterion. *BioResources*, 10, 299–312.
- Aman.T, A.A. Kazi, M.U. Sabri, Q. Bano, Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water industrial effluent, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 63 (2008) 116–121.
- Amel Khalfaoui, Hassena MA, Kerroum D (2012) Isotherm and kinetics study of biosorption of cationic dye onto banana peel. *Energy Procedia* 19:286–295. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.208>
- Annadurai G, Juang R, Lee D (2002b) Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solution. *J Hazard Mater B*92:263–274. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00017-1)
- Annadurai.G, R.-S. Juang, D.-J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263–274
- Asfaram.A, M.R. Fathi, S. Khodadoust , M. Naraki, Removal of Direct Red 12B by garlic peel as a cheap adsorbent: Kinetics, thermodynamic and equilibrium isotherms study of removal, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 127 (2014) 415–421, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.092>
- Aygun.A, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 189–195.
- Aygun.A, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 189–195.
- Aziri, S.; Meziane, S. (2017) Optimization of process parameters for Cr(VI) removal by seed powder of prickly pear (*Opuntia ficus-indica* L.) fruits using Taguchi method. *Desalination and Water Treatment* 81: 118. doi:10.5004/dwt.2017.21047
- Azzaz, A.A., Jellali, S., Akrouf, H. et al. Optimization of a cationic dye removal by a chemically modified agriculture by-product using response surface methodology: biomasses

- characterization and adsorption properties. *Environ Sci Pollut Res* 24, 9831–9846 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7698-6>
- Bate-Smith, E.C.; Swain, T. In *Comparative Biochemistry*; Mason, H.S., Florkin, A.M., Eds; Academic Press: New York, 1962; vol. 3, p. 764.
- Berkane.N, Smail Meziane, and Sabrina Aziri, Optimization of Congo red removal from aqueous solution using Taguchi experimental design , *Sparation Science and Technology* <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577442>
- Bouhadjra, K., Lemlikchi, W., Ferhati, A. et al. Enhancing removal efficiency of anionic dye (Cibacron blue) using waste potato peels powder. *Sci Rep* 11, 2090 (2021)
- Bouzikri, S., Ouasfi, N., Benzidia, N. et al. Marine alga “*Bifurcaria bifurcata*”: biosorption of Reactive Blue 19 and methylene blue from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07846-w>
- Brinson H, Brinson L. *Polymer engineering science and viscoelasticity*. 1st ed. New York,NY: Springer-Verlag; 2007. p.187–201
- Carrott P, Carrott MR. Lignin from natural adsorbent to activated carbon: a review.*Bioresour Technol* 2007; 98(12):2301–12
- Chahinez.H.O, O. Abdelkader, Y. Leila et al. One-stage preparation of palm petiole-derived biochar: Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water. *Environmental Technology & Innovation* 19 (2020) 100872
- Chakar FS, Ragauskas AJ. Review of current and future softwood Kraft lignin process chemistry. *Ind Crops Prod* 2004; 20(2):131–41.
- Dargahi.M, H. Ghasemzadeh, A. Bakhtiary, Highly efficient absorption of cationic dyes by nano composite hydrogels based on κ -carrageenan and nano silver chloride.*Carbohydr.Polym.* 181 (2018) 5814.7-595
- Dhir, B. Potential of biological materials for removing heavy metals from wastewater. *Environ Sci Pollut Res* 21, 1614–1627 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2230-8>
- Ding.Y, D. Jing, H. Gong, L. Zhou, X. Yang, Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw, *Bioresour. Technol.* 114 (2012) 20–25.
- Fiol.N, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Sorption of Pb(II),Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 132–140.
- Fishman, M.L., Jen, J.J. (1986). *Chemistry and Function of Pectins*. American Chemical Society.Washington.
- Gautam RK, Mudhoo A, Lofran G, Chattopadyaya MC (2014) Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:239–259
- Geçgel, Ü., Kocabıyık, B. & Üner, O. Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by the Activated Carbon Obtained from the Fruit of *Catalpa bignonioides* . *Water Air Soil Pollut* 226, 238 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2513-4>

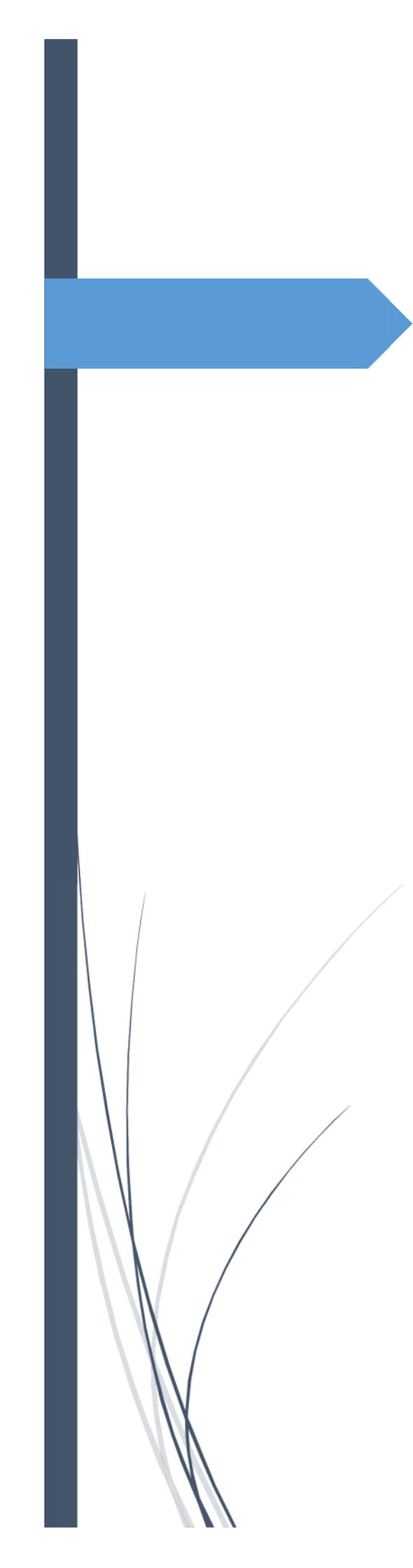
- Gökçe Didar Değermenci, Nejdet Değermenci, Vefa Ayvaoğlu, Ekrem Durmaz, Doğan Çakır, Emre Akan, Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; Characterization, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Journal of Cleaner Production* (2019), doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.260
- Gosselink R, De Jong E, Guran B, Abacherli A. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind Crops Prod* 2004; 20(2):121–9.
- Groupe français d'études et applications des polymères (GFP), Les polymères naturels : structure, modifications, applications ; Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, 13, Première édition, 2000
- Gupta VK, Suhas (2009) Application of low cost adsorbents for dye removal-a review. *J Environ Manag* 90(8):2313–2338 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Hajahmadi,Z., Habibollah Y., Nader B., Hossein K., Kasra P.,(2015).Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II),Co (II) and Cd (II) from ternary mixture onto pretreated dried aspergillus niger biomass. *Water Resources and industry*, 11,71-80.
- Hossain.M.A, H.H. Ngo, W.S. Guo, T. Setiadi, Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass, *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 386–395
- Hu, X. Zhang, H.H. Ngo, et al., Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. *Science of the Total Environment* (2019) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135544>
- Huang.K, H. Zhu, Removal of Pb²⁺ from aqueous solution by adsorption on chemically modified muskmelon peel, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 4424–4434
- Husein.D.Z, Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 6761–6769.
- Iqbal.M, A. Saeed, I. Kalim, Characterization of adsorptive capacity and investigation of mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ adsorption on mango peel waste from constituted metal solution and genuine electroplating effluent, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 3770–3791.
- Jain.S.N, Z. Shaikh, V.S. Mane, et al., Nonlinear regression approach for acid dye remediation using activated adsorbent: Kinetic, isotherm,thermodynamic and reusability studies, *Microchemical Journal*, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.024>
- Juang.R.S, F.C. Wu, R.L. Tseng, Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 201 (2002) 191–199
- Khoramzadeh.E, B. Nasernejad, R. Halladj, Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 266–26
- Kumar.P.S, S. Ramalingam, S.D. Kirupha, A. Murugesan, T. Vidhyadevi, S. Sivanesan, Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 122–131.

- Li.X, Y. Tang, Z. Xuan, Y. Liu, F. Luo, Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 69–75.
- Lim AP, Aris AZ (2014) A review on economically adsorbents on heavy metal removal in water and wastewater. *Rev Environ Sci Biotechnol* 13:163–181 <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9330-2>
- Liu W-J, Jiang H, Yu H-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. *Green Chem* 2015; 17(11):4888–907.
- Liu, L., Liu, J., Liu, X., Dai, C., Zhang, Z., Song, W., & Chu, Y. (2019). Kinetic and equilibrium of U (VI) biosorption onto the resistant bacterium *Bacillus amyloliquefaciens*. *Journal of Environmental Radioactivity*, 203, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.03.008>
- Liu.W, Y. Liu, Y. Tao, Y. Yu, H. Jiang, H. Lian, Comparative study of adsorption of Pb (II) on native garlic peel and mercerized garlic peel, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 2054–2063
- Macáková .K, V. Kolečkář, L. Cahlíková, J. Chlebek et al, Tannins and their Influence on Health, *Recent Advances in Medicinal Chemistry*, Vol. 1, 2014, 159-208
- Malik.R, D.S. Ramteke, S.R. Wate, Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *Waste Manag.* 27 (2007) 1129–1138.
- Menkiti.M.C,C. O. Aniagor,C. M. Agu, V. I. Ugonabo, Effective Adsorption of Crystal Violet Dye from an Aqueous Solution Using Lignin-Rich Isolate from Elephant Grass, *Water Conservation Science and Engineering* (2018) 3:33–46. <https://doi.org/10.1007/s41101-017-0040-4>.
- Mingyu Liu, Xiaoyu Li, Yangyang Du, Runping Han ,Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. *Biteb* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.11.006>
- Moghadam.M, N. Nasirizadeh, Z. Dashti, E. Babanezhad, Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies, *Int. J. Ind. Chem.* 4 (2013) 1–6.
- Mohammad Javad Amiri, Reza Roohi, Mohammad Arshadi, Alireza Abbaspourrad, 2,4-D adsorption from agricultural subsurface drainage by canola stalk-derived activated carbon: insight into the adsorption kinetics models under batch and column conditions. *Environmental Science and Pollution Research* (2020) 27:16983–16997
- Mohd Azmier Ahmad , Nur Azreen Ahmad Puad , Olugbenga SolomonBello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *water resources and industry* 6(2014)18–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.002>
- na Lúcia Denardin da Rosa , Elvis Carissimi , Guilherme Luiz Dotto , et al , Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*, *Journal of Cleaner Production* 198 (2018) 1302-1310.
- Nelly CB. Prise en charge des douleurs articulaires par aromathérapie et phytothérapie.Thèse Doctorat en pharmacie. Université Toulouse III. (2013). P.147-148

- Newman R.H, Ha M.A, Melton L.D, Solid-state C NMR investigation of molecular ordering in the cellulose of apple cell walls, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1402-1406, 1994
- Noureddine Boudechiche, Hassiba Mokaddem, Zahra Sadaoui, Mohamed Trari, Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Int J Ind Chem* (2016) 7:167–180.
- Obrist D, Moosmuller H, Schurmann R, Chen L-WA, Kreidenweis SM. Particulate-phase and gaseous elemental mercury emissions during biomass combustion: controlling factors and correlation with particulate matter emissions. *Environ Sci Technol* 2007; 42(3):721–7.
- Pascal Collin & Pierre-Marie Badot (1997) Le point des connaissances relatives à la croissance et au développement du Frêne commun (*Fraxinus excelsior* L.), *Acta Botanica Gallica*, 144:2, 253-267, DOI: 10.1080/12538078.1997.10515773
- Patrícia Grassi , Fernanda C. Drumm Stéfani S. Spannemberg et al, (2020) Solid wastes from the enzyme production as a potential biosorbent to treat colored effluents containing crystal violet dye, *Environmental Science and Pollution Research* volume 27, pages 10484–10494 (2020) <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07664-0>
- Pehlivan.E, T. Altun, S. Parlayici, Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution, *Food Chem.* 135 (2012) 2229–2234
- Picard J.F ,1982 Contribution à l'étude à la biologie florale et de la fructification du Frêne commun (*Fraxinus Excelsior*), *Rev .For .Fr.* 2, 97-107
- Rameau J.C. D.Mansion & G.Dumé. (1989), Flore forestière française .Tome 1, Plaines et collines .I.D.F. 1784 p.
- Rania Dallel, Aida Kesraoui, Mongi Seffen, biosorption of cationic dye onto “*Phragmites australis*” fiber: Characterization and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 7247–7256
- Rania Dallel, Aida Kesraoui, Mongi Seffen, Biosorption of cationic dye onto "*Phragmites australis*" fibers: Characterization and mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 7247–7256
- Ren J, Sun R, Liu C, Lin L, He B. Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydr Polym* 2007; 67(3):347–57
- Rinaldi R, Schuth F. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. *Chem Sus Chem* 2009;2 (12):1096–107.
- Roshitha.S.S, et al., Photocatalytic degradation of methylene blue and safranin dyes using chitosan zinc oxide nano-beads with *Musa 3 paradisiaca* L. pseudo stem, *Bioresour.Technol.* Rep. 5 (2019)339-342
- Saha.R, K. Mukherjee, I. Saha, A. Ghosh, S. Ghosh, B. Saha, Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (*Citrus limetta*) peel, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 2245–2257

- Selvakumar.A, S. Rangabhashiyam , Biosorption of Rhodamine B onto novel biosorbents from *Kappaphycus alvarezii*, *Gracilaria salicornia* and *Gracilaria edulis*, *Environmental Pollution* 255 (2019) 113291.
- Shen .X, Panli Huang , Fengfeng Li et al , Compressive Alginate Sponge Derived from Seaweed Biomass Resources for Methylene Blue Removal from Wastewater *Polymers* 2019, 11, 961
- Syieluing Wong, Hasnaa H. Tumari, Norzita Ngadi, Nurul Balqis Mohamed, Onn Hassan, Ramli Mat, Nor Aishah Saidina Amin, Adsorption of Anionic Dyes on Spent Tea Leaves Modified with Polyethyleneimine (PEI-STL), *Journal of Cleaner Production* (2018), doi: 10.1016/j.jclepro.2018.09.201
- Tasaso.P, Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel, *J. Clean Energy Technol.* 2 (2014) 154–157.
- Tavlieva.M.P, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science* (2013), doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.052>
- Thakur VK, Thakur MK, Raghavan P, Kessler MR. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. *ACS Sust Chem Eng* 2014; 2(5):1072–92.
- Thi.H.T, A. Le Hoang, T.P. Huu, et al., Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste, *Science of the Total Environment* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>
- Thinakaran, P. Panneerselvam, P. Baskaralingam, D. Elango, S. Sivanesan, Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 142–150.
- Thinakaran.N, P. Panneerselvam, P. Baskaralingam, D. Elango, S. Sivanesan, Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 142–150
- Tsai.W.T, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh, Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation, *Chemosphere* 45 (2001) (2001) 51–58.
- Tudor HEA, Gryte CC, Harri CC (2006) Seashells: detoxifying agents for metal-contaminated waters. *Water Air Soil Pollut* 173:209–242 <https://doi.org/10.1007/s11270-005-9060-3>
- Tutin T.G., (1972). *Flora Europaea*, University press Cambridge .3, 370 p.
- Valix.M, W.H. Cheung, G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere* 56 (2004) 493–501
- Velazquez-Jimenez,L.H, A. Pavlick, J.R. Rangel-Mendez, Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water, *Ind. Crop. Prod.* 43 (2013) 200–206.

- Villen-Guzman, M., Gutierrez-Pinilla, D., Gomez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, et al., Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel, *Environmental Research* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.10884>
- Visen P, Saraswat B, Visen A, Roller M, Bily A, Mermet C, He K, Bai N, Lemaire B, Lafay S, Ibarra A. Acute effects of *Fraxinus excelsior* L. seed extract on postprandial glycemia and insulin secretion on healthy volunteers. *Journal of Ethnopharmacology*, (2009).126:226–232
- Wardle.P, (1961) Biological, flora of the British Isles: *Fraxinus Excelsior* L. *Ecol.*, 49,739,751.
- Xu C, Arancon RAD, Labidi J, Luque R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chem Soc Rev* 2014; 43(22):7485–500
- Yadav.D, M. Kapur, P. Kumar, M.K. Mondal, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, *Process. Saf. Environ.* 94 (2015) 402–409.
- Zou.W, L. Zhao, L. Zhu, Efficient uranium (VI) biosorption on grapefruit peel: Kinetic study and thermodynamic parameters, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292 (2012) 1303–1315.



Chapitre III

L'adsorption & régénération

Introduction

La première utilisation connue de l'adsorption a été faite en 3750 av. J.-C., par les Égyptiens et les Sumériens qui utilisaient du charbon de bois pour la réduction des minerais de cuivre, de zinc et d'étain pour la fabrication du bronze. Vers 1550 av. J.-C., les Égyptiens appliquaient du charbon de bois à des fins médicales, tandis que vers 460 av. J.-C., Hippocrate et Pline ont introduit l'utilisation du charbon de bois pour traiter un large éventail d'infections. Vers le même âge, les Phéniciens utilisaient des filtres à charbon pour traiter l'eau potable. En 157 av. J.-C., Claudius Galen a introduit l'utilisation de charbons d'origine végétale et animale pour traiter un large éventail de pathologie. Ces premières applications de l'adsorption étaient basées sur l'emprisme et non sur une étude systématique. C'est en 1773 que Scheele fit les premières observations quantitatives relatives à l'adsorption. En 1877, Lowitz a utilisé du charbon de bois pour la décoloration des solutions d'acide tartrique. D'autres études analogues ont été publiées par Saussure en 1814. Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par H. Kayser en 1881. J. W. McBain a introduit un terme similaire en 1909, qui est « absorption », pour déterminer une absorption d'hydrogène par le carbone. Cette méthode est beaucoup plus lente que l'adsorption. Alors il a proposé le terme « sorption » pour l'adsorption et l'absorption (Dabrowski, 2001).

En 1903, Tswett a été le premier à étudier l'adsorption sélective. Il a travaillé sur la séparation de la chlorophylle et d'autres pigments végétaux utilisant des matériaux de silice. Cette technique proposée par Tswett a été appelée « chromatographie d'adsorption solide-liquide sur colonne ». Cependant, il n'y avait pas une théorie solide permettant l'interprétation des données d'isothermes d'adsorption jusqu'en 1914. Malgré le fait que l'équation de Freundlich ait été utilisée, il n'y avait pas justification à l'époque. C'était une équation empirique, proposée en fait par van Bemmelen en 1888. Cependant, elle est aujourd'hui connue sous le nom d'équation de Freundlich. Ce dernier lui a accordé une grande importance et a généralisé son utilisation. En 1918, Langmuir a été le premier à avoir introduit un concept clair de l'adsorption monomoléculaire sur des surfaces énergétiquement homogènes.

Les premières applications pratiques de l'adsorption étaient basées sur l'élimination sélective de composants individuels de leurs mélanges en utilisant d'autres substances. Les premiers filtres pour le traitement de l'eau ont été installés en Europe et aux États-Unis en 1929 et 1930, respectivement. Le charbon actif a été reconnu comme un matériau de purification et de séparation efficace pour l'industrie chimique de synthèse dans les années 1940. À la fin des

années 1960 et au début des années 1970, le charbon actif était utilisé dans de nombreuses applications pour éliminer un large spectre de produits chimiques de l'eau et des gaz.

III. Généralité sur la biosorption

La biosorption est un processus physico-chimique et métaboliquement indépendant basé sur une variété de mécanismes comprenant l'absorption et l'adsorption. Les processus de biosorption et de biotraitement conventionnels sont très importants pour l'environnement. En tant que branche de la biotechnologie, la biosorption vise à éliminer ou à récupérer des substances organiques et inorganiques de la solution par des matériaux biologiques qui peuvent inclure des micro-organismes vivants ou morts. Leurs composants peuvent être, des algues, des matières végétales, des déchets industriels et agricoles et des résidus naturels (Fomina & Gadd, 2013). Durant ces vingt dernières années, la biosorption a été présentée comme une biotechnologie de nettoyage rentable et prometteuse. Malgré des progrès significatifs dans notre compréhension de ce phénomène complexe et une augmentation spectaculaire des publications dans ce domaine de recherche, la commercialisation des technologies de la biosorption reste limitée jusqu'à présent.

III.1 Définition de l'adsorption

Le processus d'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les adsorbats sont transférés sur des adsorbants. Au cours des dernières décennies, la technologie d'adsorption a été largement appliquée pour le traitement de l'eau et des eaux usées car elle est peu onéreuse, efficace, simple et respectueuse de l'environnement. Les mécanismes d'adsorption comprennent principalement l'adsorption chimique correspondant à la formation de liaisons chimiques, l'adsorption physique liée à la force de Van der Waals et l'échange d'ions (Fig.III. 1). La connaissance des mécanismes d'adsorption est d'une grande importance pour concevoir les adsorbants et les systèmes d'adsorption. (Wang & Guo, 2020).

Le terme « sorption » est utilisé pour décrire tout type de capture d'une substance à partir de la surface externe des solides, des liquides ou des mésomorphes ainsi que de la surface interne de solides ou liquides poreux (Skoulikides, 1989).

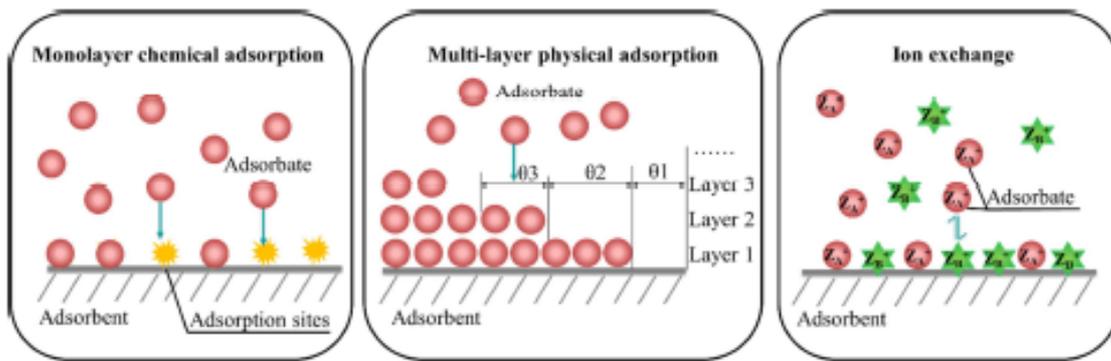


Figure III.1 : Les mécanismes d'adsorptions possibles (Wang & Guo, 2020).

Nous pouvons l'assimiler à un phénomène de surface sur lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus. En fonction du principe de fonctionnement, la sorption peut être classée comme suit :

III.1.1 La sorption physique

Dans la sorption physique (ou physisorption), aucun échange d'électrons n'est observé ; ce sont plutôt des attractions intermoléculaires entre des sites énergétiques favorables qui ont lieu et sont donc indépendantes des propriétés électroniques des molécules concernées.

La physisorption est caractérisée par des énergies d'interaction comparables aux chaleurs de vaporisation (condensation). L'adsorbat est maintenu à la surface par des forces de Van der Waals relativement faibles et plusieurs couches peuvent être formées avec approximativement la même chaleur d'adsorption. La chaleur d'adsorption pour la physisorption est au maximum de quelques kcal/mole (5-40 kJ/mol) (Boparai *et al.*, 2011) et donc ce type d'adsorption n'est stable qu'à des températures inférieures à 150 ° C.

III.1.2 La sorption chimique

La sorption chimique (ou chimisorption) implique un échange d'électrons entre des sites de surface spécifiques et des molécules de soluté, et en conséquence une liaison chimique est formée. La chimisorption est caractérisée par des énergies d'interaction entre la surface et l'adsorbat comparables à la force des liaisons chimiques (40 - 800kJ/mol) (Boparai *et al.*, 2011).

Par conséquent cette dernière est beaucoup plus forte et plus stable à haute température que la physisorption. En général, une seule couche moléculaire peut être adsorbée.

Certaines fonctionnalités utiles pour reconnaître la chimisorption et la physisorption sont rapportées dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Caractéristique de la chimisorption et de la physisorption.

Chimisorption	Physisorption
Chimiquement spécifique	Non spécifique
Réversible/irréversible	Réversible
Changements d'état électronique	Interaction électronique minimale
Énergie de chimisorption comme pour une réaction chimique (exothermique et endothermique).	Énergie d'adsorption exothermique et (supérieure ou) similaire à l'énergie de condensation.
Peut impliquer une énergie d'activation	N'implique pas une énergie d'activation
Pour les « grandes » énergies d'activation, l'équilibre peut être atteint lentement.	Équilibre établi rapidement.
Adsorption monocouche	Des multicouches peuvent se former

III.2 Les adsorbants.

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristiques permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes. Celles que l'on peut définir sont :

- la capacité d'adsorption qui peut être liée à la surface spécifique et au volume poreux ;

- l'énergie d'interaction qui conditionne le caractère plus ou moins réversible de l'adsorption, une énergie trop importante peut défavoriser une régénération de l'adsorbant par désorption ;
- la cinétique d'adsorption peut être un paramètre essentiel dans certains procédés tels que la séparation de gaz par inversion de pression ;
- la tenue à la pression, à la température, la résistance à l'attrition peuvent être des facteurs essentiels pour la durée de vie de l'adsorbant ;
- la morphologie de l'adsorbant est un point essentiel si on utilise un lit d'adsorbant solide traversé par un fluide ;
- le coût financier et environnemental, la disponibilité locale de l'adsorbant doivent être pris en compte.

Les adsorbants les plus utilisés à l'échelle industrielle sont : les charbons actifs (adsorbants carbonés), le gel de silice, l'alumine activée (adsorbants oxygénés) et les adsorbants polymères. Ces dernières années, beaucoup de recherche sur la technologie des biomatériaux ont été réalisées, mais restent pour le moment limitée.

III.2.1 Charbon actif

Les charbons actifs représentent une grande classe de matériaux poreux. Ils sont produits à partir d'un précurseur organique ayant subi un traitement (chimique ou thermique) afin d'augmenter la surface spécifique du matériau et de lui apporter la chimie de surface. Ils présentent une très grande surface spécifique (généralement elle varie de 400 à 2500 m²/g) (Sun et Meunier, 2007) avec une distribution en taille des pores hétérogène. L'autre particularité de ces matériaux réside dans leur chimie de surface variée et complexe permettant l'adsorption de nombreux composés moléculaires ou métalliques. Il est ainsi possible de modifier la réactivité de surface des charbons actifs pour orienter leurs applications.

III.2.2 Les gels de silice

La silice ou dioxyde de silicium, de formule brute générale SiO₂, est l'un des matériaux les plus abondants de l'écorce terrestre et elle existe à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, trydimite, cristobalite...etc) mais également à l'état amorphe. Au cours des 70 dernières années, un grand nombre d'études de physisorption a été rapportée sur des gels de silice (Deitz, 1944 ; Brunauer, 1945 ; Okkerse, 1970 ; Barby, 1976 ; Iler, 1979, p. 488). Il n'est pas difficile de préparer des xérogels de silice adsorbants stables sous une forme granulaire

hautement poreuse et assez dense. Bien que d'autres itinéraires plus raffinés soient désormais disponibles. Les gels de silice du commerce sont encore préparés en grande quantité par déshydratation des hydrogels produits par réaction du silicate de sodium avec de l'acide (Patterson, 1994). Ces matériaux sont largement utilisés comme adsorbants, desséchants et supports de catalyseur relativement peu coûteux.

III.2.3 Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins possédant une formule générale de type $(M_{x/n}^{n+}[Al_x Si_y O_{2(x+y)}]^{x-} zH_2O)$ de structure microporeuse organisée. Il existe à l'heure actuelle plus de 150 structures différentes de zéolithes, possédant chacune une topologie (taille et forme de pores) différente. Les propriétés intéressantes des zéolithes résident dans une taille de pores adaptée à la dimension des hydrocarbures de petite et moyenne taille (généralement inférieure à 12 Angström) mais aussi dans l'ajustement de l'acidité du matériau (en modifiant le rapport Si/Al). Elles sont utilisées comme échangeur d'ions (Kesraoui-Ouki et al., 1994) et comme adsorbants (Caputo et Pepe, 2007).

III.2.4 Les alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium, elles sont également obtenus par déshydratation thermique de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Appelée la Bayerite gibbsite (à l'origine également appelée hydragillite), elle a été étudiée de manière très détaillée par : (Aldcroft et al., 1968 ; Lippens et Steggerda, 1970 ; Ramsay et Avery, 1979 ; Stacey, 1987). Elle est utilisée comme adsorbant, et possède une grande affinité pour l'eau et les molécules organiques polaires. A cet effet, elle est utilisée pour le séchage des gaz et des liquides, généralement, sa surface spécifique est de 200 à 400 m^2/g (Sun et Meunier, 2007).

III.3 Biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. Leur formule brute générale est $C_x(H_2O)_y$. Les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux composés (par rapport à leur abondance dans la nature) sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines...etc. Les biosorbants sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles (déchets verts) et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche. En raison de leur abondance et leur faible coût, la recherche s'est orientée ces dernières années vers ces biomatériaux biodégradables qui

répondent aux exigences de l'aspect environnemental. Elles peuvent donc contribuer à la dépollution de manière écologique et au traitement des effluents des eaux usées en particulier. Des centaines de publications citées dans la littérature font référence à la dépollution des solutions aqueuses chargées en colorant textiles (Munagapati *et al.*, 2018). Ces biosorbants ont été utilisés sous formes natives (Berkane *et al.*, 2019), modifiés en hydrochar (Thi *et al.*, 2020) et biochar (Nautiyal *et al.*, 2016).

III.4 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption fournit de nombreuses informations relatives à la texture du matériau, mais aussi à son affinité avec la molécule sonde utilisée. Elle décrit la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Selon IUPAC1985, les isothermes ont été classées en six types (Figure III.2).

Nous constatons que dans certains cas les isothermes d'adsorption sont différentes des isothermes de désorption ; le phénomène d'adsorption n'est donc pas toujours parfaitement réversible. Ces isothermes correspondent aux adsorbants suivants :

- les isothermes de type I (a) sont données par des matériaux microporeux ayant principalement des micropores étroits (de largeur $< \sim 1$ nm).
- Les isothermes de type I (b) sont trouvées avec des matériaux ayant des distributions de tailles de pores sur une plage plus large, y compris des micropores plus larges et éventuellement des mésopores étroits ($< \sim 2,5$ nm).
- Les isothermes de type II sont données par la physisorption de la plupart des gaz sur des adsorbants non poreux ou macroporeux. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à une condensation capillaire.
- Dans le cas d'une isotherme de type III, il n'y a pas de point B et donc pas de formation de monocouche identifiable ; les interactions adsorbant-adsorbat sont désormais relativement faibles et les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux. Contrairement à un isotherme de type II, la quantité adsorbée reste finie à la pression de saturation.

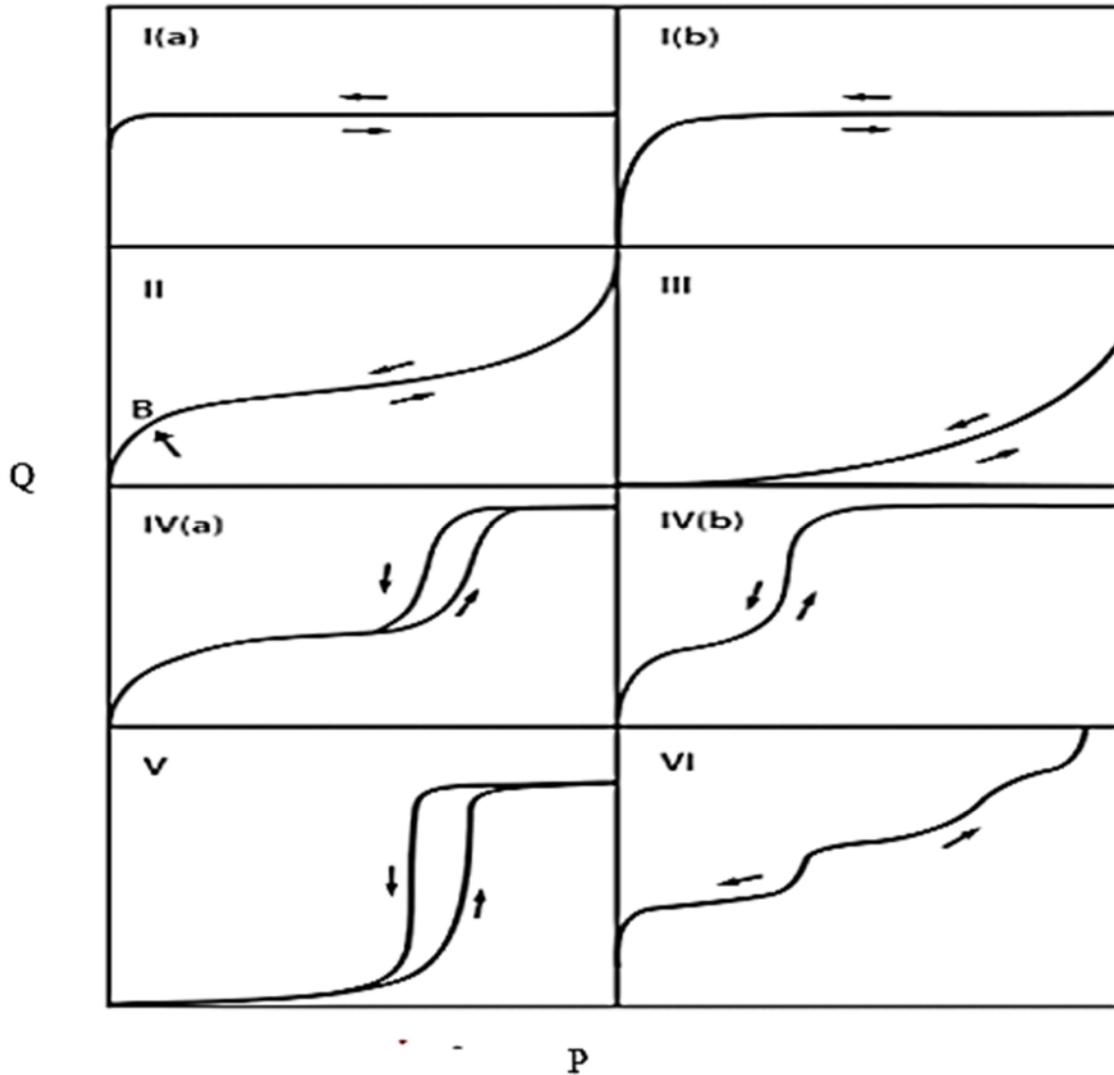


Figure III.2 : Classification des isothermes d'adsorptions selon IUPAC 1985.

- Les isothermes de type IV sont données par des adsorbants mésoporeux, c'est-à-dire des solides pour lesquels le volume poreux est principalement constitué de pores ayant une taille comprise entre 2 et 50 nm ; (par exemple, de nombreux gels d'oxyde, adsorbants industriels et tamis moléculaires mésoporeux). Dans le cas d'une isotherme de type IVa, la condensation capillaire s'accompagne d'une hystérésis. En principe, les isothermes de type IVb sont également données par des mésopores coniques et cylindriques fermés à l'extrémité conique.
- La forme isotherme de type V est très similaire à celle du type III, ce qui peut être attribué à des interactions adsorbant-adsorbat relativement faibles. À un p/p_0 plus élevé,

le regroupement moléculaire est suivi du remplissage des pores. Par exemple, les isothermes de type V sont observées pour l'adsorption d'eau sur des adsorbants hydrophobes microporeux et mésoporeux.

- L'isotherme de type VI réversible par paliers est représentative de l'adsorption couche par couche sur une surface non poreuse très uniforme.

Si l'adsorbat est une molécule en solution dans un solvant, les isothermes ont été classées selon (Giles *et al.*, 1974) en quatre types représentés dans la figure III.3.

- Le type S : correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules ;
- Le type L : forme correspondant à l'isotherme de Langmuir ;
- Le type H : correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration C est faible ;

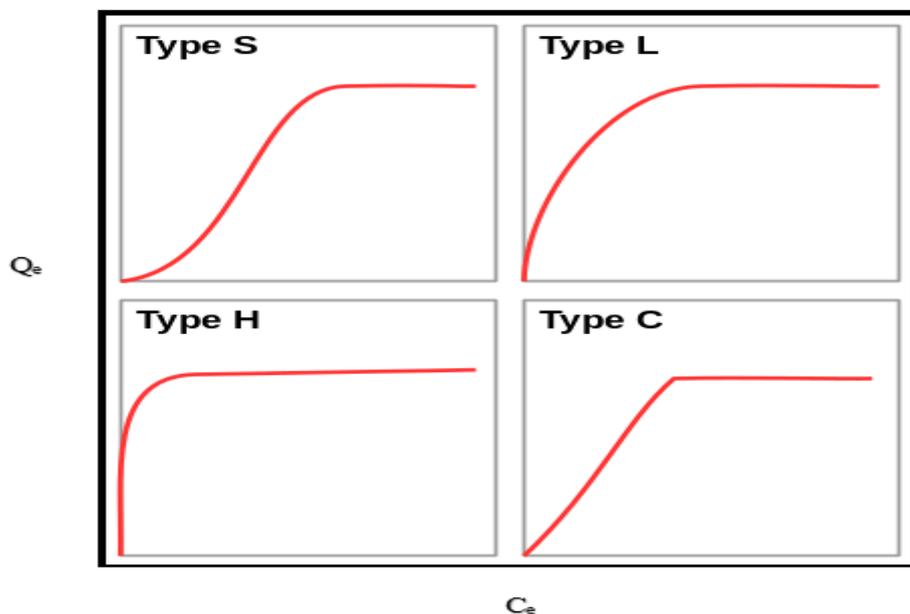


Figure III.3 : Classification d'isothermes d'adsorption selon Giles et al., 1974.

- Le type C : correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption, c'est-à-dire que les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement.

D'autres sous-groupes ont été conjugués pour comprendre mieux la diversité des mesures expérimentales. (Giles *et al.*, 1960).

III.5 Les modèles d'isothermes

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. (Ouakouak, 2017). Dans la littérature, les modèles les plus utilisés sont : Langmuir, Freundlich, Temkin, BET, Elovich, Dubinin-R, Halsey, Jovanovic, Hurkins-jura et Redlich–Peterson.

III.5.1 L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir le plus couramment appliqué a été relevé pour représenter l'adsorption gaz-solide (Langmuir, 1916 ; 1918). Elle a été initiée sur les hypothèses théoriques suivantes :

- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur les sites voisines,
- L'adsorption se produit en monocouche, pas de formation multicouche.

Le modèle de Langmuir décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène, c'est-à-dire la chimisorption. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (III.1).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (III.1).$$

Avec :

q_{max} : la capacité ultime d'adsorption (mg/g) ;

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

K_L : la constante d'équilibre d'adsorption (L/mg).

III.5.2 L'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1906) a été considéré comme une équation empirique sans signification physique. Dans de nombreux articles publiés, l'isotherme de Freundlich a été appliquée pour représenter l'adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes. (Zaheer et al., 2019 ; Wang et al., 2017). Le modèle a été décrit par une équation (III.2).

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.2}).$$

Avec

q_e : quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F : constante de Freundlich (L/g).

$1/n$: constante de mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

III.5.3 L'isotherme BET (Brunauer, Emmet et Teller)

Le modèle BET a été proposé pour représenter l'adsorption du gaz sur des couches multimoléculaires (Brunauer et al., 1938). Il s'agit d'un modèle théorique d'adsorption physique multicouche. Il a été appliqué pour calculer les surfaces spécifiques et la distribution de la taille des pores des matériaux poreux. Les présomptions de base de l'isotherme BET sont les suivantes :

L'adsorption est une homogénéisation multicouche ; l'énergie d'adsorption dans la première couche est différente avec les autres couches ; et pour chaque couche, le taux d'adsorption est égal au taux de désorption. La forme familière du modèle isotherme BET est :

$$q_e = \frac{q_m \times C_{BET} \times C_e}{(C_S - C_e) [1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_e}\right)]} \quad (\text{III.3})$$

Avec ;

q_e : capacité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_m : capacité de rétention de mono moléculaire en (mg/g).

C_S : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/L).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

C_{BET} : constante de BET, est dépendante des interactions surface/adsorbat, plus la constante est grande plus les interactions sont fortes, la plupart du temps, $3 < C_{BET} < 3000$ et $C_{BET} < 2$ peut se rencontrer pour des isothermes de type III.

Si C_{BET} est négative, ceci montre que nous avons mal défini le domaine d'applicabilité de la loi BET

III.5.4 L'isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que l'adsorption est un processus multicouche (Temkin et Pyzhev, 1940). Yang (1993) a dérivé l'expression mécanique statistique de l'isotherme de Temkin et a remplacé l'équation dérivée dans l'équation de Clapeyron-Clausius. Il a confirmé que la chaleur différentielle d'adsorption était linéaire et diminuait avec l'augmentation de la couverture. Le modèle de Temkin est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(k_T \cdot C_e) \quad (III.4)$$

Avec ;

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

C_e : concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol).

K_T : la constante de Temkin (L/mg).

R : constante universelle des gaz parfaits (8.314 J. /mol.K) et T est la température absolue en (K).

III.5.5 L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle D-R a été proposé comme isotherme empirique pour représenter l'adsorption des vapeurs sur les solides microporeux (Dubinin et Radushkevich, 1947). Le modèle D-R est développé selon la théorie de Polanyi et l'hypothèse de la distribution des pores dans l'adsorbant qui suit la distribution gaussienne d'énergie. Cette théorie est appliquée pour distinguer l'adsorption physique et chimique. Le modèle D-R non linéaire est présenté comme suit :

$$q_e = q_{mDR} \cdot \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (\text{III.5})$$

$$\text{D'où } \varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_{mDR} : capacité maximale adsorbée (mg/g).

β : ($\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2}$) constante du modèle et ε (K Jmol^{-1}) est le potentiel d'adsorption basé sur la théorie de potentiel de Polanyi.

III.5.6 L'isotherme de Redlich-Peterson (R-P)

Le modèle R-P est un modèle hybride, empirique des modèles de Langmuir et Freundlich. Il a été fréquemment appliqué dans les processus d'adsorption homogènes ou hétérogènes. Le modèle isotherme R-P peut être décrit comme suit (Redlich et Peterson 1959) ;

$$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^g} \quad (\text{III. 6})$$

où :

q_e : capacité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

K_{RP} (L/g) et α_{RP} ($\text{L}^g \cdot \text{mg}^{-g}$) sont des constantes, g est l'exposant ($0 \leq g \leq 1$).

III.5.7 L'isotherme d'Elovich

La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches ; à l'équilibre, (Ferrandon et al., 1995), est décrit comme suit :

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = k_E \cdot C_e \cdot \exp(-\theta) \quad (\text{III. 7}).$$

Où :

q_{max} : la capacité maximale adsorbée (mg/g).

q_e (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

K_E (L/mg) : constance d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

III.5.8 L'isotherme Jovanovic

Le modèle Jovanovic (1969) conserve les mêmes hypothèses que le modèle de Langmuir. Il considère en plus la possibilité de certains contacts mécaniques entre des molécules adsorbantes et désorbantes. En tenant compte les vibrations de liaison de surface des espèces adsorbées. Il est défini comme suit :

$$q_e = q_{max}(1 - \exp^{-K_J C_e}) \quad (\text{III. 8})$$

Avec ;

q_e : la quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_{max} : la quantité maximale adsorbée (mg/g).

K_J : constante d'adsorption de Jovanovic (L/g).

III.5.9 L'isotherme Halsey

L'isotherme Halsey est utilisée pour évaluer l'adsorption multicouche à une distance relativement de grande surface. Il peut s'expliquer par l'existence d'une distribution de pores hétérogènes. L'isotherme d'adsorption de Halsey (Halsey, 1948) est donnée comme par l'équation suivante :

$$q_e = \exp\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{n}\right) \quad (\text{III.9})$$

Avec,

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K_H (L/g) et n sont des constantes de Halsey.

III.5.10 L'isotherme de Harkin and Jura

Le modèle isotherme de Harkin-Jura (1944) suppose la possibilité d'une adsorption multicouche sur la surface des absorbants ayant une distribution de pores hétérogène. Le modèle est défini comme suit :

$$q_e = \left(\frac{A}{B_2 + \log C_e}\right)^{1/2} \quad (\text{III.10}).$$

où

q_e : la quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

A_H (g²/L) et B_2 (mg²/L) sont des constantes de Harkin et Jura.

III.6 La cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire le transfert de matière à l'interface liquide-solide. Ils permettent de déterminer le temps de contact d'équilibre d'adsorption. Ils fournissent des informations sur l'évaluation de la vitesse de la réaction et le mécanisme des étapes de transfert des solutés de la phase liquide jusqu'à l'étape de fixation sur la phase solide. Parmi les modèles les plus étudiés qui ont été rapportés dans littérature. Nous pouvons citer les cas suivants :

III.6.1 Modèle pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898)

L'équation de vitesse décrivant la cinétique d'adsorption du couple adsorbat-adsorbant par Lagergren, 1898. Elle est basée sur la quantité adsorbée. Le modèle n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption soit réversible. Ce modèle s'exprime selon la formule suivante :

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{III.11})$$

où :

K_1 : constante de vitesse (min^{-1}).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

III.6.2 Modèle pseudo second-ordre (Blanchard 1984)

La vitesse d'adsorption de pseudo second ordre, établie par Blanchard, dépend aussi de la quantité adsorbée à l'équilibre. Dans la plupart des cas, ce modèle est utilisé pour décrire le phénomène de la chimisorption ; la loi de la vitesse est donnée par la relation (III.12) (Ho et McKay, 1998).

$$q_t = \left(\frac{K_2 \times q_e^2 \times t}{K_2 \times q_e \times t + 1} \right) \quad (\text{III.12})$$

D'où,

K_2 : constante de vitesse de réaction (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

III.5.3 Le modèle d'Elovich

Une équation empirique a d'abord été proposée par Roginsky et Zeldovich (1934) pour l'adsorption du monoxyde de carbone sur le dioxyde de manganèse. Cependant, cette équation est maintenant connue sous le nom d'équation d'Elovich (Low, 1960).

Le modèle cinétique d'Elovich est une équation de vitesse basée sur la capacité d'adsorption. Il a été utilisé pour décrire des réactions impliquant la chimisorption de gaz sur une surface

solide, mais aussi pour modéliser l'adsorption de polluants à partir d'une solution aqueuse (El-Halwany, 2010). L'équation du modèle d'Elovich est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (\text{III.13})$$

Où,

α : est la constante de vitesse d'adsorption initiale (mg/g.min).

β : est une autre constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface, (g mg⁻¹).

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

III.6.4 Le modèle de Boyd

On utilise le modèle cinétique de Boyd pour déterminer l'étape de contrôle du débit réel impliqué dans l'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant. Afin de comprendre si le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion de particules, où le transport de l'adsorbat qui se produit dans les pores de l'adsorbant ; ou contrôlé par diffusion du film, où le transport de l'adsorbat pénétrant l'adsorbant qui se produit sur la surface externe de l'adsorbant. L'équation cinétique de Boyd *et al.*, (1947) est donnée par la relation :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (\text{III.14})$$

Où ;

q_t et q_e représentent la quantité adsorbée, mg g⁻¹ à tout instant t.

III.6.5 Le modèle d'Avrami

Le modèle d'Avrami décrit les transformations de phase (ou changements d'état) dans les solides, à température constante. L'équation s'applique plus particulièrement à la description de la cinétique de la cristallisation, ainsi qu'à d'autres changements de phase ou des réactions chimiques. Elle peut également être appliquée à l'analyse d'écosystèmes. Cette équation est aussi connue sous le nom d'équation de Johnson-Mehl et Avrami-Kolmogorov, ou équation

JMAK. L'équation a été obtenue en premier lieu par Kolmogorov en 1937, puis popularisée par Melvin Avrami dans une série d'articles publiés dans *Journal of Chemical Physics* de 1939 à 1941 (Avrami, 1939). Elle est définie comme suit :

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-(K_{AV} \cdot t)^{n_{AV}})] \quad (\text{III.15})$$

Où,

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

K_{AV} (min^{-1}) et n_{AV} sont des constantes d'Avrami.

III.6.6 Le modèle de Bangham

Le modèle cinétique de Bangham explore l'étape de la diffusion lente dans les pores du processus d'adsorption ; il est défini par la relation (Bangham et Burt 1924).

$$q_t = \frac{c_0}{m} (1 - \exp(\frac{-k_0 \cdot m \cdot t^\alpha}{V})) \quad (\text{III.16})$$

Où ;

C_0 : est la concentration initiale d'adsorbant en solution (mg/L).

V : est le volume de la solution (mL).

m : est la masse en gramme d'adsorbant par litre de solution (g/L).

q_t : est la quantité d'adsorbant adsorbée au moment t (mg/g), α (<1) et k_0 (mL/(g/L)) sont des constantes.

III.6.7 Le modèle le Weber Morris

Le modèle de Weber Morris ou de la diffusion intra-particulaire décrit le processus de diffusion. Cette étape limitante, est la plus lente et contrôle l'adsorption (weber Morris, 1963). Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{III.17})$$

Avec ;

q_t : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

K_{id} : constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g.min^{1/2}).

C : constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Globalement, ce modèle décrit quatre étapes de processus d'adsorption d'un soluté sur un solide poreux, selon le mécanisme représenté sur la figure III.4 :

1. Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant l'adsorbant.
2. La diffusion du soluté à travers la couche limite vers la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe).
3. La diffusion intra-particulaire du soluté dans la structure poreuse (diffusion interne).
4. L'adsorption du soluté sur les sites actifs de la surface.

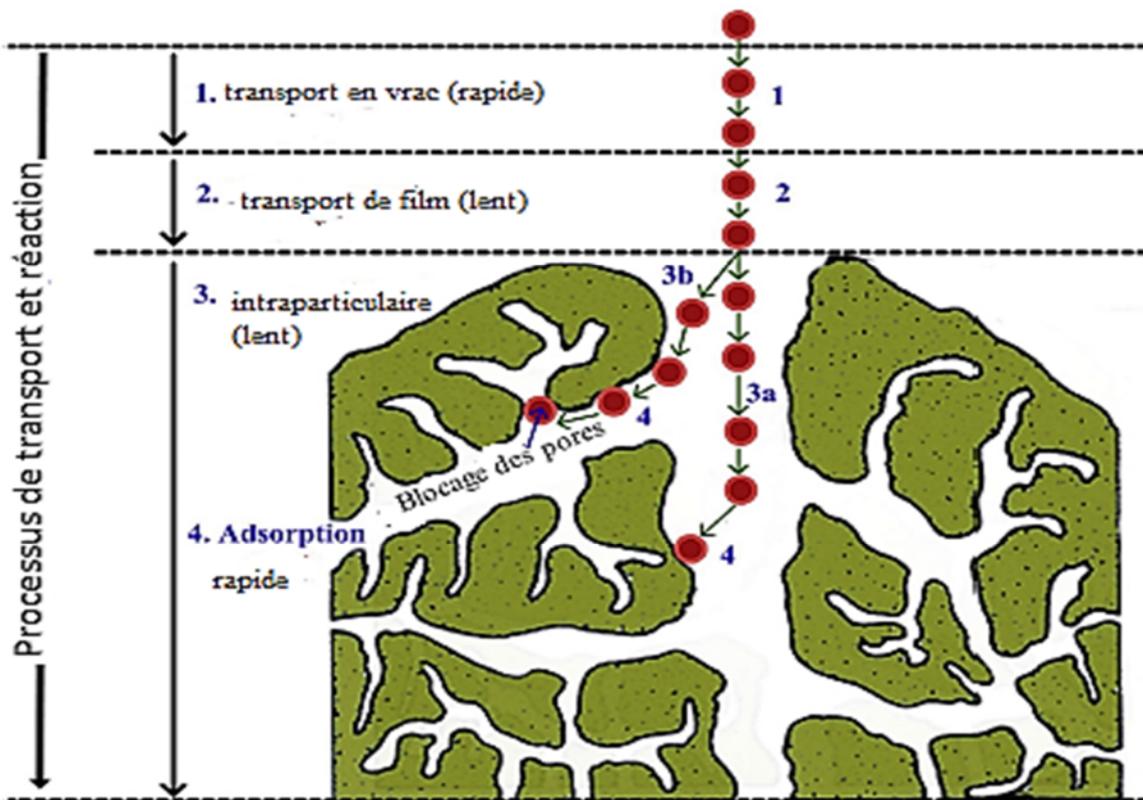


Figure .III.4 : Etapes lors du processus d'adsorption 1. Eau non liée (très rapide),
2. Eau liée (lent), 3. Transfert interne (lent) 3a. Diffusion dans le volume,
3b. Diffusion de surface 4. Adsorption (très rapide). (Weber &Smith, 1987).

III.7. Les modèles d'isothermes de la physique statique

III.7.1. Le modèle monocouche couplé au gaz réel

Le développement mathématique de l'expression analytique du modèle monocouche couplé au gaz réel pour le calcul de l'isotherme d'adsorption est présenté en utilisant une approche de physique statistique, selon le grand ensemble canonique. Cela permet de créer un cadre approprié pour décrire les phénomènes en dehors du domaine de la physique traditionnelle. Le traitement fournit des expressions pour tous les paramètres du modèle, permettant ainsi des interprétations physiques en fonction des conditions expérimentales. Le principal avantage de ce modèle par rapport aux précédentes, est qu'il examine l'éventualité d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Le grand ensemble canonique est l'ensemble statistique qui est appliqué pour décrire les états possibles d'un système d'adsorption étudié, en équilibre thermodynamique. Cet ensemble permet de formuler des modèles contrôlant le processus d'adsorption par leurs paramètres. L'expression générale de la fonction de partition de la grande canonique est donnée par l'équation suivante (III.18).

$$Z_{gc} = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(-\mu-\varepsilon)N_i} \quad (\text{III.18})$$

Dans cette fonction, β représente le facteur de Boltzmann $= \frac{1}{K_\beta T}$, $K_\beta = 1.3806 \cdot 10^{-23}$ J/K (constante de Boltzmann), $(-\varepsilon)$ est l'énergie d'adsorption d'un site récepteur étudié et μ est le potentiel chimique de ce site récepteur. Le site récepteur de l'adsorbant fonctionnalisé peut être vide ($N_i = 0$) ou occupé ($N_i = 1$). En remplaçant les valeurs N_i dans la dernière expression, la fonction de partition d'un seul site récepteur s'écrit comme suit :

$$Z_{gc} = 1 + e^{\beta(\varepsilon + \mu)} \quad (\text{III.19})$$

La condition d'équilibre thermodynamique permet d'écrire :

$$\mu_m = \frac{\mu}{n} \text{ et } \varepsilon_m = \frac{\varepsilon}{n} \quad (\text{III.20})$$

Généralement, pour introduire le concept d'interactions latérales entre les molécules de l'adsorbat, nous avons utilisé l'expression du potentiel chimique de la molécule adsorbée. Elle

est supposée être un gaz réel dans l'approximation de Van der Waals (Khalfaoui et al., 2015 ; Diu et al., 1989).

$$\mu = \frac{1}{N} (F + PV) \quad (III.21)$$

F est l'énergie libre, P est la pression, V est le volume et N est le nombre de molécules. Dans ces conditions conceptuelles, le potentiel chimique s'écrit comme suit :

$$\mu = \mu_{\beta} + K_{\beta} T \ln \frac{V}{V-Nb} + K_{\beta} \frac{bN}{V-Nb} - 2a \frac{N}{V} \quad (III.22)$$

Où b est le covolume de la molécule d'adsorbat, a est sa cohésion de pression moléculaire et T est la température.

Pour simplifier, on a supposé que les sites récepteurs de chaque adsorbant fonctionnalisés sont énergétiquement identiques. Sur la base de ces informations, le numéro d'occupation, N_0 s'écrit :

$$N_0 = K_{\beta} T \frac{\partial \ln(Z_{gc})^{N_m}}{\partial \mu} = \frac{N_m}{1 + \left[w \frac{1-bc}{c_e} e^{\frac{2a}{K_{\beta} T} c_e} e^{-\frac{bc_e}{1-bc_e}} \right]} n \quad (III.23)$$

Où w est un paramètre énergétique qui s'écrit :

$$w = Z_{gtr} e^{-\beta \varepsilon} = C_s e^{-\frac{\Delta E^a}{RT}} \quad (III.24)$$

Où C_s (mg/L) est la concentration de la solubilité, R (J/K. mol) est la constante de gaz idéal, ΔE^a (kJ/mol) est l'énergie d'adsorption et Z_{gtr} exprime la fonction de partition en translation d'une molécule de gaz idéal par unité de volume, qui est définie dans l'équation suivante : (Bergaoui et al., 2018).

$$Z_{gtr} = \left(\frac{2\pi m K_{\beta} T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (III.25)$$

Où m représente la masse de la molécule adsorbée et h est la constante universelle de Plank. La réaction d'adsorption doit comprendre un coefficient stœchiométrique, n, tel que



L'expression générale du modèle monocouche couplé à la loi du gaz réel (MMRG) peut être écrite comme suit :

$$Q_a = nN_o = \frac{nN_m}{1 + \left(w \frac{1-bC_e}{C_e} e^{2\beta a C_e} e^{-\frac{bC_e}{1-bC_e}} \right)^n} \quad (\text{III.27})$$

Ce modèle développé dans cette étude contient des paramètres physico-chimiques, à savoir : le nombre ou la fraction de molécule adsorbée (n), la densité des sites récepteurs par unité de masse N_m en (mg/g), le covolume de la molécule b en (L/mg), la cohésion de la pression moléculaire (a) en (J.L/mg) et enfin la concentration caractéristique qui est liée à la solubilité de l'adsorbat et à son énergie d'adsorption w en (mg/L). Ces paramètres sont déterminés par l'ajustement numérique.

III.7.2. Le modèle monocouche couplé au gaz idéal

L'expression du modèle monocouche couplé au gaz idéal est donnée par la formule analytique écrite comme suit (Bergaoui et al., 2018) :

$$Q_a = \frac{nN_m}{1 + \left(\frac{w}{C_e} \right)^n} \quad (\text{III.28})$$

III.8 Les mécanismes d'adsorbant/adsorbat

Du point de vue expérimental, il est souvent difficile de mettre en évidence la nature des liaisons pouvant s'établir entre un couple adsorbant-polluant, plusieurs liaisons de natures différentes peuvent avoir lieu.

III.8.1 Les Liaisons d'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. Ses forces se situent entre celle d'une liaison ionique et celle d'une

liaison de Van der Waals. Les énergies mises en jeu selon Berg sont comprises entre 4 et 13 kJ/mol (Berg *et al.*, 2002) et entre 2 et 63 kJ/mol selon Billault (Billault, 1989).

III.8.2 Les liaisons de Van Der Waals

Les interactions de Van der Waals existent entre tous les atomes et molécules et sont de faibles intensités (2 à 4 kJ/mol (Berg *et al.*, 2002)). Trois types d'interactions peuvent être différenciés : Les interactions de Keesom (dipôle-dipôle), de Debye (dipôle-dipôle induit) et de London (dispersion).

III.8.3 Les liaisons ioniques (électrostatique)

Les interactions électrostatiques apparaissent entre deux charges. Une force d'attraction est observée entre deux charges de signes opposés, une force de répulsion entre deux charges de même signe. Ces interactions sont généralement fortes par rapport aux autres interactions non covalentes (Chiad, 2011) et sont comprises entre 4 kJ/mol et 80 kJ/mol.

III.8.4 Les 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 sont caractérisées par des énergies de liaison très élevées (Gourdon, 1997).

III.8.5 Les interactions aromatiques

Les interactions π (aromatiques) résultent d'une interaction entre une région riche en électrons d'une molécule de l'adsorbant et une autre molécule, un ion ou un cycle aromatique du polluant organique. Il existe de différentes interactions : π - π , (Coughlin et Ezra, 1968 ; Tran *et al.*, 2017) OH- π , NH- π (Wales, 2005), cation- π (Kryger *et al.*, 1999) et anion- π (Schottel *et al.*, 2007) . Ces interactions, sont distinguées par leurs différentes spécificités liées à leur nature physique et à leur énergie. Par exemple, l'énergie mise en jeu entre deux dimères de benzène selon (Sinnokrot *et al.*, 2002) est de 8-12 KJ/mol.

III.9.6 Les interactions hydrophobes

Ce sont des interactions physiques ou forces attractives entre des surfaces non polaires qui apparaissent en milieu aqueux (Meyer *et al.*, 2006 ; Calvet, 1989). Les énergies hydrophobes sont comprises entre 5 et 10 kJ/mol (Eissa and Khan, 2006).

Généralement, l'interaction entre les contaminants et la surface du biosorbant peut se produire par agrégation, complexation/cooordination, l'interaction électrostatique, l'échange d'ions, la micro précipitation, l'oxydation et la réduction.... etc. La Fig.III.4 montre les différents mécanismes possibles pour clarifier le processus de la biosorption. La possibilité de précipitation, et de la cristallisation ne peut pas être ignorée, ce qui complique simultanément les processus de la sorption et/ou de la désorption (Abdel Maksoud *et al.*, 2020).

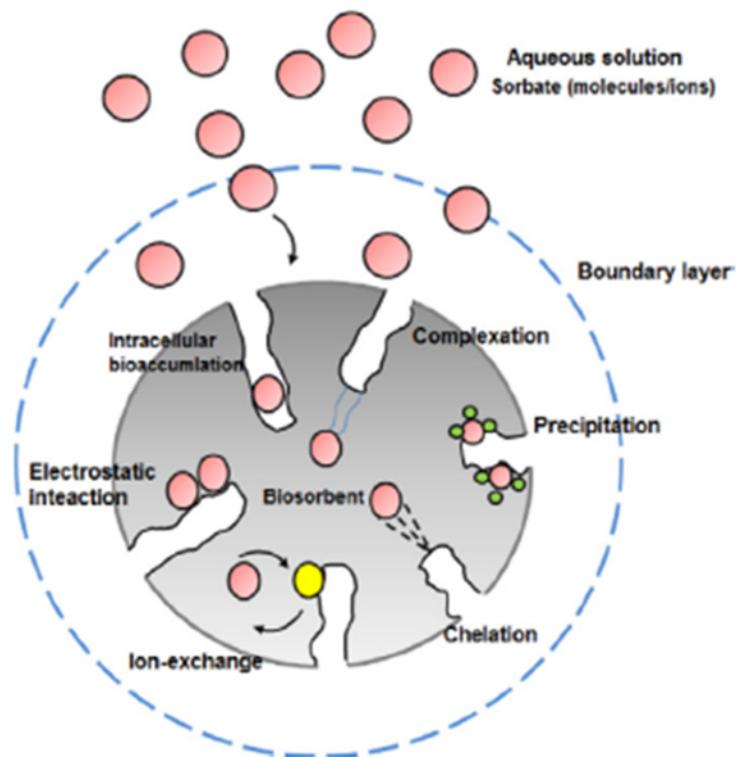


Figure III.5 : Différents mécanismes impliqués dans le processus de la biosorption.

III.9 L'étude thermodynamique de l'adsorption

L'étude thermodynamique joue un rôle indispensable dans la prédiction des mécanismes d'adsorption (physique ou chimique). Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les lois thermodynamiques par les équations suivantes : (Aziri et al., 2019 ; Berkane et al., 2019 ; Salam, 2013 ; Saravanan, 2020).

$$\Delta G^0 = -R \times T \times \ln K_C \quad (\text{III.29}).$$

$$K_C = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (\text{III. 30}).$$

La relation entre ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 est décrite comme suit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III. 31}).$$

L'équation bien connue de van't Hoff s'obtient comme suit :

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{III. 32}).$$

Où R est une constante de gaz universelle (8,3144 J / mol × K), et T est la température absolue en Kelvin (K = 273 + °C).

K_C : constante de distribution de sorption à l'équilibre (sans unité). C_{ads} et C_e sont, respectivement, les concentrations en (mg/L) de colorant adsorbé et dans la solution. La valeur (C_{ads}) est calculée comme la différence initiale et la concentration restante (C_e) de colorant en solution dans des conditions d'équilibre.

III.10 Les analyses d'erreurs

L'analyse des erreurs est nécessaire pour l'évaluation d'un système d'adsorption selon les formules mathématiques suivantes :

- Le test statistique chi-carré (X^2) (Ho et al., 2005) :

$$X^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (\text{III.33}).$$

- La racine de l'erreur quadratique moyenne RMSE (Arukkani et al., 2019) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (III.34).$$

Où :

$q_{e, cal}$: est la capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue par le calcul en utilisant le modèle (mg/g).

$q_{e,exp}$: est la capacité d'adsorption expérimental à l'équilibre (mg/g).

n : le nombre d'observations dans l'isotherme expérimentales.

p : le nombre de variable dans la modèle de régression.

Si le X^2 et RMSE tendent vers 0 (valeurs petites), et le coefficient de confiance tend vers 1, le modèle décrit bien les résultats.

III.11 La valorisation des boues résultantes

Dans le contexte actuel de la protection de l'environnement, l'élimination des boues constitue un des enjeux majeurs pour notre pays. L'objectif du traitement est de réduire le volume des boues produites, mais également de les valoriser par divers procédés : une réutilisation à des fins agricoles, valoriser leur potentiel énergétique sous forme de biogaz et comme adsorbant dans le traitement des eaux usées. Notre but est basé sur la réutilisation des boues, après le traitement, avec plusieurs régénérations. Le problème des boues constitue une phase de lutte contre la pollution.

III.11.1 Définition des boues résiduelles

Une boue est un résidu issu d'une phase d'épaississement lors d'un traitement d'une eau (effluent urbain, d'effluent industriel, ou de la préparation d'une eau industrielle).

Ainsi, on parle de « boue » résiduelle lorsque ce résidu a été séparé une première fois du flux aqueux principal à traiter. L'étude considère les boues à partir de celles liquides épaissies (siccité supérieure à 5 %).

Les grandes catégories de boues sont constituées :

- Des boues urbaines
- Des boues industrielles
- Autres boues (les boues radioactives, les sédiments, les boues de la production d'eau potable, et les boues de dragage).

Quelques éléments sur la composition des boues pour les secteurs industriels :

Les caractéristiques des boues produites dans les procédés industriels dépendent de la composition de la charge polluante des eaux industrielles, ainsi que des procédés de traitement mis en œuvre (traitement physico-chimique ou biologique). Les procédés de traitement des eaux usées concentrent les différents types de pollution (décantable, colloïdale et dissoute) et produisent des boues qui contiennent des composés intéressants à réutiliser (matières organiques, formes azotées, dérivés du phosphore, calcium et oligo-éléments), tandis que d'autres composés sont des éléments toxiques (métaux lourds, composés traces organiques, germes pathogènes).

III.11.2 L'étude de l'étape de régénération

On s'intéresse à l'étude d'un procédé d'adsorption avec régénération à différents éluant. La régénération se fait par un système de désorption en plusieurs cycles. L'optimisation du temps et de la température sont deux facteurs importants dans cette étude. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application. Il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le biomatériau. Elle est de plus en plus courante dans une démarche environnementale soucieuse de recyclage et de réduction des déchets. Plusieurs procédés existent, et ont été cités dans la littérature.

- **La régénération à la vapeur d'eau :** cette méthode est réservée à la régénération des matériaux qui ont seulement adsorbé des produits très volatils.
- **La régénération thermique :** la méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer.

- **La régénération biologique** : elle consiste à utiliser des bactéries. Les bactéries sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluant. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative.
- **La régénération chimique** : ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température donnée et à pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes du matériau (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération (polluants restant fixés sur le matériau après désorption). L'inconvénient principal de l'incinération c'est qu'elle produit, à l'échelle industrielle, des fumées et des cendres. Ces dernières années beaucoup de chercheurs se sont intéressés à des cendres issues de l'incinération pour les réutiliser dans le domaine de la purification d'eaux usées.

Il existe d'autres modèles, de régénération par voie d'oxydation ([Merle, 2009](#)) et la régénération par titrage au vide.

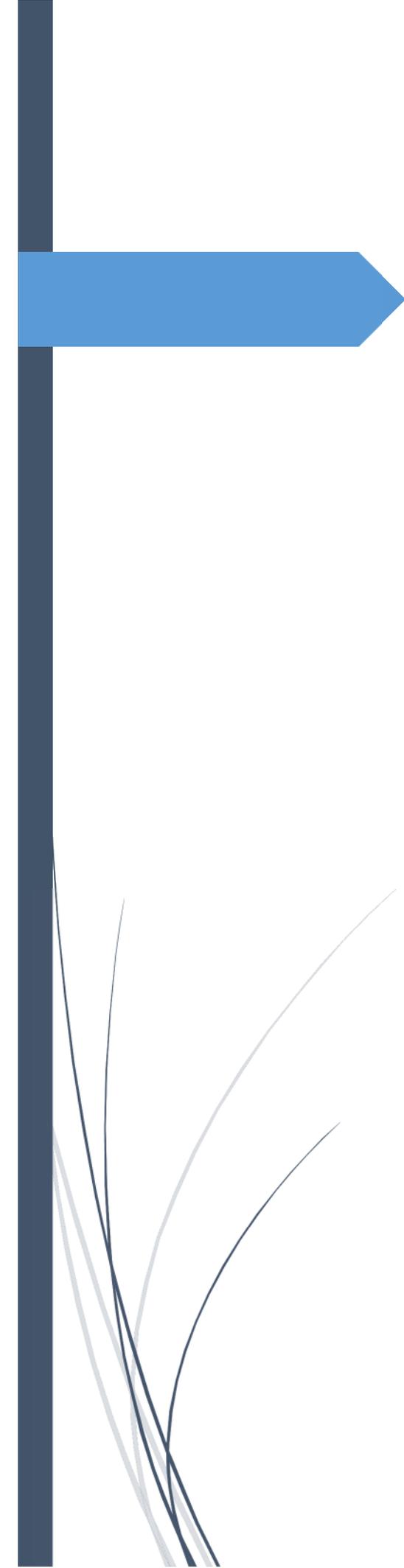
- Abdel Maksoud .M.I.A, Ahmed M. Elgarahy, Charlie Farrell et al, Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents, *Coordination Chemistry Reviews* 403 (2020) 213096. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213096>
- Aldcroft, D., Bye, G.C., Robinson, J.G., Sing, K.S.W., 1968. *J. Appl. Chem.* 18, 301.
- Arukkani Murugesan M. Divakaran , Pranav Raveendran, A. B. Nitin Nikamant , Kevin J. Thelly, an Eco-friendly Porous Poly (imide-ether)s for the Efficient Removal of Methylene blue: Adsorption Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Reuse Performances, *Journal of Polymers and the Environment* (2019) 27:1007–1024.
- Avrami M (1939) Kinetics of phase change. I General theory. *J Chem Phys* 7:1103–1112
- Bangham D.H., Burt F.P., (1924), The Behavior of Gases in Contact with Glass Surfaces, vol. 10, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, *the Royal Society Publishers*, London, 481-488.
- Barby, D., 1976. In: Parfitt, G.D., Sing, K.S.W. (Eds.), Characterization of Powder Surfaces. *Academic Press*, London, p. 353.
- Bergaoui. M, A. Nakhli, Y.Benguerba , M. Khalfaoui et al. Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation. *Journal of molecular liquids* 272 (272) (2018) 697-707
- Boparai, H.K., Joseph, & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186 (1), 458-465. [10.1016/j.jhazmat.2010.11.029](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029)
- Bouhadjra, K., Lemlikchi, W., Ferhati, A. et al. Enhancing removal efficiency of anionic dye (Cibacron blue) using waste potato peels powder. *Sci Rep* 11, 2090 (2021).
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., & Myers Jr, L.S (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics 1. *Journal of the American Chemical Society*, 69 (11), 2836-2848.
- Brunauer, S., 1945. The Adsorption of Gases and Vapours. University Press, Princeton.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Calvet R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, Vol.83, pp. 145-177.
- Caputo, D., & Pepe, F. (2007). Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites : a review. *Microporous and Mesoporous materials*, 105 (3), 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.024>
- Chiad, K., 2011. Adsorption of macromolecules on interfaces studied by isothermal titration calorimetry <http://ubm.opus.hbz-nrw.de/volltexte/2012/3050/> (accessed 4.15.15)
- Coughlin, R.W., Ezra, F.S., 1968. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2 (4), 291–297.

- Deitz, V.R., 1944. Bibliography of Solid Adsorbents. National Bureau of Standards, Washington, p. 156.
- Diu, B., Guthmann, C., Lederer, D., Roulet, B., 1989. Physique statistique. Do, D.D., 1998. Adsorption Analysis. World Scientific.
- Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* 55, 331–337.
- Eissa, A.S., Khan, S.A., 2006. Modulation of hydrophobic interactions in denatured whey proteins by transglutaminase enzyme. *Food Hydrocoll.* Part Special issue: WCFS Food Summit 20, 543–547. doi:10.1016/j.foodhyd.2005.07.005
- El-Halwany.M.M, Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II) *Desalination* 250 (2010) 208–213.
- Fomina, M., Gadd, G.M., Biosorption: current perspectives on concept, definition and application *Bioresource Technology* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57,385– 470.
- Giles.C.H, D. Smith, A. Huitson "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms. I. Theoretical" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 47(3), pages 755-765 (1974).
- Giles.C.H, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith "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 area of solids" *journal of the Chemical Society*, pages 3973-3993 (1960).
- Halsey, G., (1948). Physical Adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.*, 16: 931-937
- Harkins, W.D., Jura, E.J., (1944). The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids. *J. Chem. Phys.* 12: 112-113.
- Ho Y.S., Chiu W.T., Wang C.C (2005).Regression analysis for sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96, pp. 1285-1291.
- Ho Y.S., Mckay G., (1998). Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbent. *Trans Chem E*, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.
- Iler, R.K., 1979. The Chemistry of Silica. *John Wiley*, New York.
- Jovanovic, D.S., Physical adsorption of gases I: Isotherms for monolayer and multilayer adsorption, *Colloid Polym.Sci.*, 235, 1203 (1969).
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pieroti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* 57, (1985).
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R., & Perry, R. (1994).Natural zéolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals effluents. *Journal of chemical Technology & biotechnology*, 59(2), 121-126. doi.org/10.1002/jctb.280590202.

- Khalifaoui, M., A. El Ghali, C. Aguir, Z. Mohamed, M.H.V. Baouab, A.B. Lamine. Study on adsorption of herbicide onto functionalized cellulose extracted from *Juncus acutus* L. plant: experimental results and theoretical modeling, *Ind. Crop. Prod.* 67 (2015) 169–178.
- Kryger, G., Silman, I., Sussman, J.L., 1999. Structure of acetylcholinesterase complexed with E2020 (AriceptR): implications for the design of new anti-Alzheimer drugs. *Structure* 7, 297–307. doi:10.1016/S0969-2126 (99)80040-9.
- Lagergren, S. and Svenska B.K. (1898). Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. *Vetenskapsakad Handlingar*, 24 (4), pp.1-39.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- Lippens, B.C., Steggerda, J.J., 1970. In: Linsen, B.G. (Ed.), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*. Academic Press, London, p. 171.
- Low, M.J.D., (1960). Kinetics of Chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.* 60, pp.267-312.
- Merle T. (2009). Thèse du LISBP à l'INSA de Toulouse (France).
- Meyer, E.E., Rosenberg, K.J., Israelachvili, J., 2006. Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 15739–15746. doi:10.1073/pnas.0606422103
- Munagapati, V.S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K.M., & Kim, D.S. (2018). Removal of anionic dye (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.
- Nautiyal, P., K.A. Subramanian, and M.G. Dastidar, Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: Alternate use of waste of biodiesel industry. *Journal of Environmental Management*, 2016. 182 : p.187-197.
- Okkerse, C., 1970. In: Linsen, B.G. (Ed.), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*. Academic Press, London, p. 213.
- Ouakouak, A. (2017), Elimination de cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, thèse de doctorat, université Biskra Algérie.
- Patterson, R.E., 1994. In: Bergna, H.E. (Ed.), *the Colloidal Chemistry of Silica*. American chemical Society, p. 617.
- Ramsay, J.D.F., Avery, R.G., 1979. In: Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Stoeckli, H.F. (Eds.), *Characterization of Porous Solids*. Society of Chemical Industry, London, p. 117.
- Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1026.
- Salam, M.A., 2013. Coating carbon nanotubes with crystalline manganese dioxide nanoparticles and their application for lead ions removal from model and real water. *Colloids Surf. A.* 419, 69–79

- Saravanan, A., Kumar, P. S., Govarathanan, M., George, C. S., Vaishnavi, S., Mouliswaran, B., Yaashikaa, P. R. (2020). Adsorption Characteristics of Magnetic Nanoparticles Coated Mixed Fungal Biomass for Toxic Cr (VI) ions in Aquatic Environment. *Chemosphere*, 129226.
- Schottel, B.L., Chifotides, H.T., Dunbar, K.R., 2007. Anion- π interactions. *Chem. Soc. Rev.* 37, 68–83.doi:10.1039/B614208G
- Sinnokrot, M.O., Valeev, E.F., Sherrill, C.D., 2002. Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10887–10893.
- Stacey, M.H., 1987. Kinetics of decomposition of gibbsite and boehmite and the characterization of the porous products, *Langmuir* 3, 5,681-686.
- Sun,L.M et Meunier,F.Adsorption.(2007).aspects théoriques Techniques de l'ingénieur.J 2 730.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR* 12, 327-356.
- Thi.H.T, A. Le Hoang, T.P. Huu, et al., Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste, *Science of the Total Environment* (2020) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>
- Wales, D., 2005. Intermolecular Forces and Clusters I. *Springer Science & Business Media*.
- Wang, J., Guo, X., Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere* (2020), doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- Wang, J.L., Zhuang, S.T., 2017. Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47, 2331-2386.
- Weber, W.J., & Morris,J.C. (1963).Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89 (2), 31-60.
- Yang, C., 1993. Statistical mechanical aspects of adsorption systems obeying the Temkin isotherm. *J. Phys. Chem.* 97, 7097–7101.
- Zaheer, Z., Aisha, A.A., Aazam, E.S., 2019. Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms. *J. Mol.Liq.* 283, 287–298.

DEUXIEME PARTIE
MATERIEL ET METHODES



Chapitre IV

Matériel et méthodes

Ce chapitre décrit les méthodes suivies dans la préparation des biomatériaux issus des déchets agricoles : samares de frênes et les cosses de l'haricot et la solution synthétique d'adsorbat, (Bleu Cibron (BC)) qui ont été utilisés et le matériel du processus de biosorption, ainsi que les caractérisations physico-chimiques et analyses spectrales.

IV.1 Carte d'identité des biomatériaux

➤ **Semences de Frêne ou fruit de l'arbre de frêne (Samare)**

Nom latin : Fraxinus excelsior, (du grec phraxis (haie), ou du latin fraxinus (foudre), car isolé, il attire la foudre).	Nom commun : Frêne élevé, frêne commun, frasse (patois et vieux français), nom vernaculaire kabyle : Asselen, en arabe : Dardar.
Règne : Plantae Sous règne : Tracheobionta ou Plantes Vasculaires.	Famille : Oléacées.
Classe : Magnoliopsida ou Dicotylédones. Sous classe : Asteridae	Genre : Fraxinus L., 1753
Ordre : scrophulariales	Espérance de vie : 300 ans
Hauteur : Jusqu'à 40 m. Port : Ovoïde. Tronc : Jusqu'à 1 m de diamètre. Branches : Moyennement ramifiées, redressées, s'affaissant avec l'âge.	Ecorce : Jusqu'à environ 40 ans, elle est lisse, grise clair à vert. Avec l'âge, sa couleur devient foncée et se crevasse de profondes gerçures. Bourgeons : Sphériques et d'un noir profond, opposés, légèrement veloutés.
Feuilles : Opposées, pennées, d'une vingtaine de centimètres de long, composées de 9 à 15 folioles dentelées.	Fruits : Grappes brunâtres de capsules planes, allongées, surmontées d'une aile membraneuse, et contenant une semence chacune, la seconde graine avortant systématiquement. Appelés samares ou parfois « langues d'oiseau », ils restent en place tout l'hiver.

➤ Les cosses de l'haricot

Règne : Plantae Sous règne : Tracheobionta ou plantes vasculaires.	Famille : Fagaceae ou légumineuses.
Classe : Magnoliopsida ou Dicotylédones. Sous classe : Rosidae. Elle est riche en fibre cellulosiques, pectines, tannins et flavonoïdes.	Genre : Phaseolus
Ordre : Fabales	Espèce : Phaseolus Vulgaris L.
Division : Magnoliophyta ou Spermaphytes Angiospermes.	Classification phylogénétique. Ordre : Fabales Famille : Fagaceae.

IV.2 Préparation des biosorbants

➤ La récolte

Les fruits du frêne ou les samares et les cosses de l'haricot ont été récoltés en 2018 dans la région de Tizi-Ouzou.

➤ Séchage

Les biomatériaux sont séchés à l'air libre et aussi dans l'étuve à 40-50 °C pendant 48 heures et découpés en petits morceaux.

➤ Lavage

Les samares et écorces de l'haricot sont lavées avec de l'eau de robinet jusqu'à ce que le filtrat devienne transparent et puis lavé avec de l'eau distillée en changeant à chaque fois l'eau après filtration de la suspension jusqu'à atteindre environ un pH~ 7.

➤ Le broyage

Après lavage, on sèche les biomatériaux à l'air libre puis dans l'étuve pendant 48 heures à 40-50 °C. Par la suite, les cosses de l'haricot et les samares de frêne sont broyées à l'aide d'un broyeur afin d'obtenir des matériaux homogènes, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2 mm.

Ces biomatériaux sont rincés avec de l'eau distillée. La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 heures à une vitesse de rotation de 500 tours/min à température ambiante. Pour chaque filtration le pH de la suspension, est vérifiée à environ de pH ~ 7. Par la suite, ces biomatériaux sont à nouveau séchés à l'air libre et à l'étuve jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

➤ Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais de la biosorption sont isolées au moyen d'un tamiseur, dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1 mm. La poudre de diamètre supérieur est broyée à l'aide d'un mortier, puis tamisée avec le même diamètre. Ensuite, la poudre est stockée dans un récipient en plastique hermétique pour une utilisation ultérieure.

➤ Caractérisation de la poudre

La caractérisation se fait par les méthodes physico-chimiques et spectrales. Nous le résumons sur l'organigramme présenté dans la figure IV.1 : la préparation des biosorbants.

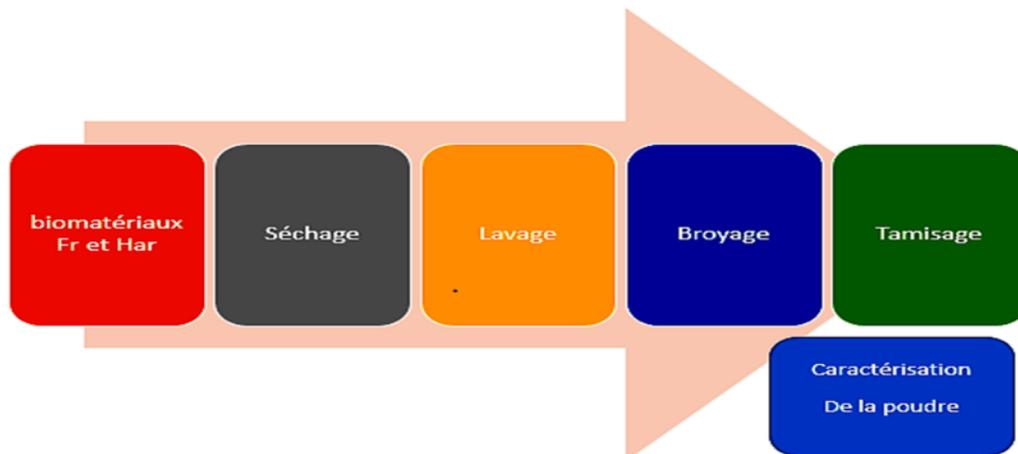


Figure IV.1 : Les étapes de la préparation des biosorbants.



La semence de l'arbre de Frêne (Samares)



Poudre de semence de Frêne



Les cosses d'haricot



Poudre des cosses d'haricot

Figure VI.2 : Les biosorbants des samares du frêne et les écorces d'Haricot

IV.3 Caractérisation physico-chimiques des biosorbants

IV.3.1 Teneur en humidité

Elle est déterminée par la méthode normalisée NF-T 60-305 (AFNOR 1982). Celle-ci est basée sur le séchage de biosorbants dans une étuve à 105 °C jusqu'à ce que son poids reste constant.

Elle est calculée par la relation (1) suivante :

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

m_0 : masse de biosorbant avant le séchage (g).

m_1 : masse de biosorbant après le séchage (g).

IV.3.2 Teneur en cendre et matières volatiles

La teneur en cendre nous renseigne sur la quantité de matières minérales qui se trouve dans le biosorbant. Elle est déterminée par la méthode **AFNOR-NF 04-208 (1980)**, qui est basée sur la pesée de 2 g de biosorbant dans le creuset, placée dans un four à moufle réglé à 600 °C pendant 2 heures. Après, laisser refroidir dans un dessiccateur, il est pesé à l'aide d'une balance analytique de précision (± 0.0001 g) (OHAUS Pionner, (USA)). La teneur en cendres est donnée par la relation suivante :

$$C(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

Et la teneur en matières volatiles par :

$$MV(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{IV.3}).$$

m_1 : la masse de biosorbant séché (g)

m_2 : la masse de biosorbant après la calcination (g)

IV.3.3 Détermination du pH de charge nulle des biosorbants

Le point de charge nulle pH_{pzc} est un paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La détermination du pH_{pzc} des biosorbants est faite selon la méthode de (Tran *et al.*, 2017). La préparation d'une solution NaCl à (0,01 M), est ajustée avec une solution de NaOH à (0,1 M) et HCl à (0,1M) à différents pH_i (2, 4, 6, 8 et 10). Nous prenons 50 ml de chaque solution de NaCl, à laquelle nous ajoutons 0.05 g du biosorbant. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 h à T 25 ° C. Le pH final est alors mesuré et noté à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA HI 221 (Japon). Enfin, nous traçons les fonctions suivantes : $\text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ et $\text{pH}_i = f(\text{pH}_f)$, nous obtenons une droite et une courbe. Le point d'intersection entre la courbe et la droite c'est le pH_{pzc} .

IV.4 Analyse spectral

IV.4.1 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une des méthodes spectroscopiques les plus utilisées pour la caractérisation et l'identification d'un certain nombre de groupes fonctionnels caractéristiques du composé étudié, qu'il soit organique ou inorganique (en complément d'autres méthodes, la RMN et la spectrométrie de masse). Leur présence ou leur absence renseigne sur la pureté du matériau.

IV.4.2 Principe de la spectroscopie infrarouge

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique, comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région infrarouge est subdivisée en trois grandes parties : l'IR proche ($14290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), l'IR lointain ($700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) et l'IR moyen ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Ce dernier domaine du nombre d'onde est mis à profit par le chimiste dans le but d'identifier certains groupes d'atomes d'une molécule.

En effet, le rayonnement infra-rouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

La plupart des nombres d'ondes de vibration sont sensiblement supérieurs à 200 cm^{-1} . D'après la distribution de Boltzmann, presque toutes les molécules sont au départ dans leur état vibrationnel fondamental. Dès qu'une molécule absorbe un rayonnement infrarouge, la transition spectrale dominante sera la transition fondamentale 0 vers 1. Bien que l'absorption infrarouge soit quantifiée, le spectre de vibration apparaît sous forme de bandes et non de raies, parce qu'une variation unique du niveau de vibration s'accompagne d'une série de variations d'énergie rotationnelle. C'est à partir des bandes rotato-vibratoires comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} que l'analyse est effectuée.

IV.4.2 Principe de la spectroscopie infrarouge

L'appareil utilisé est un spectromètre de Fourier. Le cœur de ce spectromètre est un interféromètre de Michelson, dispositif d'analyse des fréquences présentes dans un signal composite. Le signal total d'un échantillon est comme un accord joué sur un piano et la

transformée de Fourier du signal est équivalent à la séparation de l'accord en des notes individuelles, son spectre.

Un interféromètre de Michelson sépare en deux le faisceau issu de l'échantillon et introduit une différence de trajet variable dans l'un des deux nouveaux faisceaux. Lors de la recombinaison des deux composantes, la différence de phase qui existe entre elles entraîne une interférence, constructive ou destructive selon la différence des longueurs du trajet. Une oscillation du signal détectée se produit lorsque les deux composantes sont alternativement en phase et en opposition de phase. Quand on fait varier la différence de trajet, l'interféromètre transforme la présence dans le signal d'une composante d'un nombre d'onde particulier en une variation d'intensité du rayonnement qui atteint le détecteur.

Un signal se compose en réalité d'une radiation qui couvre une large plage de nombre d'ondes. L'intensité totale au niveau du détecteur est la somme des contributions de tous les nombres d'ondes présents dans le signal. Pour obtenir la variation de l'intensité en fonction du nombre, soit le spectre recherché, une opération mathématique appelée « transformée de Fourier » est réalisée. L'intégration qu'elle représente est effectuée sur un ordinateur relié au spectromètre et le résultat représente le spectre d'absorption.

IV.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les principes de la microscopie électronique ont été découverts dans les années 1930. Un des premiers microscopes électroniques fut construit en 1938 par le scientifique allemand Manfred Von Ardenne. La MEB, au travers de l'analyse des signaux émis au cours des interactions électrons – matière, permet de décrire tous les aspects topographique et morphologique du solide, mais aussi d'obtenir des informations sur la nature chimique du matériau.

IV.6 Analyse texture par méthode multipoints (BET)

La technique d'adsorption-désorption d'azote permet d'obtenir des informations précieuses à propos de la texture des solides poreux. L'allure des courbes isothermes obtenues lors de l'analyse, nous renseigne sur le type de matériau analysé (micro -, méso ou macroporeux), tandis que l'exploitation mathématique des données permet d'évaluer la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et la distribution de leurs tailles (Sing et Gregg, 1982).

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température de l'azote liquide (-196 °C) et sous une pression

atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). L'appareil utilisé est de type Quantachrome Nova 2000 (Allemagne).

IV.7 Analyse thermique

IV.7.1 Analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique est définie comme l'ensemble des méthodes faisant appel à la variation de températures dans une atmosphère contrôlée pour en déduire les propriétés chimiques ou physiques. La technique de l'analyse thermique utilisée au laboratoire combine les deux principaux systèmes utilisés dans ce domaine : l'analyse ATD et ATG.

IV.7.1.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie va permettre la mesure des variations de masse d'un échantillon, au cours de l'augmentation de la température. En effet, le matériau sera calciné dans une thermobalance, de façon contrôlée, permettant ainsi de mesurer les pertes de masse dues à la composition thermique de l'échantillon. Le graphe de la masse absolue ou relative, en fonction de la température, est appelé thermogramme ou courbe de décomposition thermique (Skoog, 2003).

IV.7.1.2 L'analyse thermique différentielle (ATD)

C'est une technique dans laquelle on mesure la différence de température entre une substance et un matériau de référence en fonction de la température ; l'échantillon et la référence étant soumis au même programme de chauffage. En effet, elle s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. Elle permettra donc de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de températures étudiées. Cela permettra, ainsi d'observer certains effets thermiques caractérisant, par exemple, les différentes décompositions et transitions de phases.

Cette analyse nous permettra ainsi de déterminer la quantité d'eau (adsorbée à la surface) et la quantité de composés organiques immobilisés au sein de matériau (cellulose, hémicellulose, la lignine,... etc.).

IV.8 Spectroscopie UV-visible

IV.8.1 Principe de la spectroscopie UV-visible

Les spectromètres UV-visibles comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre (Figure IV.3).

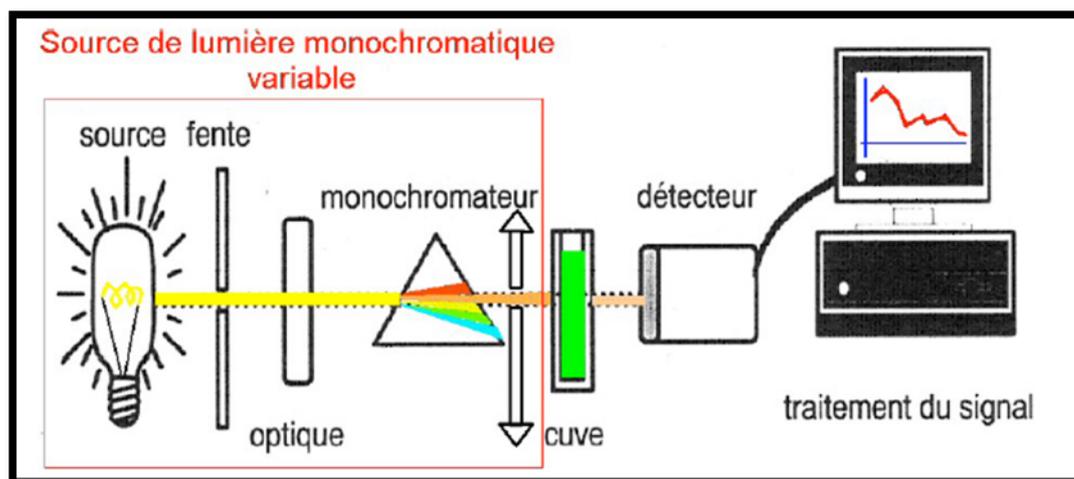


Figure IV.3 : schéma de la spectroscopie UV-visible

La gamme de longueurs d'ondes comprise entre 780 et 380 nm environ correspond à la région visible du spectre. Quant à la partie ultraviolette (UV) du spectre électromagnétique, elle s'étend approximativement de 400 nm à 10 nm. Notre intérêt se portera spécifiquement sur la région comprise entre 400 et 700 nm (UV proche).

L'analyse quantitative est basée sur l'application de loi de Beer- Lambert. L'utilisation de la loi de Beer-Lambert, lorsqu'elle s'applique, est une très bonne méthode d'analyse quantitative. En effet, nous avons vu que l'absorbance d'une solution A (ou sa densité optique D.O.) est proportionnelle à la concentration C de la solution étudiée. Donc, quand on connaît l' ϵ du produit analysé à la longueur d'onde utilisée, toute mesure de A équivaut à une mesure de C.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A : Absorbance (ou densité optique D.O)

C : concentration (mol/litre)

L : Longueur de solution traversée (cm)

ε : coefficient molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{litre}$)

La loi de Beer-Lambert ne s'applique bien que pour de faibles valeurs de C.

IV.9 Etude de l'adsorption en système discontinu

➤ Préparation de la solution de l'adsorbat

Le colorant industriel textile utilisé dans cette étude est le bleu cibacron (BC), qui est un colorant anionique (acide). Il a été fourni par l'usine textile de Draa Ben Khedda (Tizi-Ouzou) à l'état pur. La concentration du colorant dans la solution aqueuse varie de 10 à 300 mg/L. La concentration souhaitée a été préparée par la dilution de la solution mère pour chaque expérience. Le pH de la solution BC de chaque expérience a été ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) jusqu'à un pH \sim 2.2. Les caractéristiques générales du bleu cibacron et la structure chimique sont présentées dans la Figure VI.4.

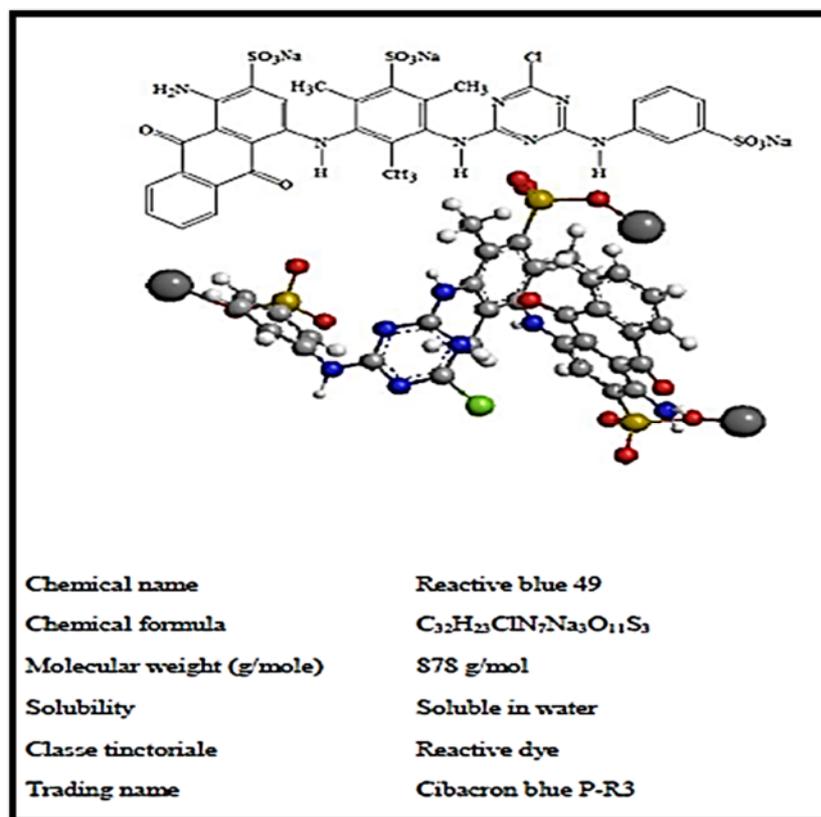


Figure IV.4 : Structure chimique de Bleu Cibacron

➤ Protocole des expériences d'adsorption

La biosorption de l'adsorbat BC sur les biosorbants, les samares de frêne et les écorces de haricot. Les expériences ont été réalisées en mode batch avec un agitateur thermostaté qui a deux variantes : la température et la vitesse d'agitation, et qui contient 12 bouteilles de 125 ml chacune (figure VI.5).

Une masse de biosorbant optimisée mise dans chacune des 12 bouteilles, qui contiennent une solution synthétique de l'adsorbat d'une concentration connue à température et vitesse d'agitation bien déterminées ; le mélange est agité pendant un temps déterminé. Le pH initial désiré de la solution est ajusté. Après un temps de contact déterminé, le mélange est laissé au repos. Ensuite, des prélèvements de la solution sont effectués avec des seringues sans membranes. Les mesures de densités optiques des concentrations d'adsorbat ont été faites par une lecture UV-VIS 1600 PC, piloté par un ordinateur à 625 nm pour BC. Le spectrophotomètre est de marque SHIMADZU (Japon).

La capacité de biosorption de l'adsorbat à l'équilibre (Q_e , mg/g) et à temps t (mn) (Q_t , mg/g) sont données par les équations (VI.1) et (VI.2) et celle d'élimination R (%) est donnée par l'équation (VI.3).

$$q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (VI.1)$$

$$q_t \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (VI.2).$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (VI.3).$$

Où

C_0 , C_e et C_t concentration initiale, résiduelle et à temps t de l'adsorbat (colorant) (mg/L) respectivement, q_e et q_t quantité adsorbée à l'équilibre et à temps t (mg/g) respectivement, m masse de biosorbant (g) et V (L) volume de l'adsorbat (solution synthétique de colorant)

➤ Protocole d'expérience de désorption

Les expériences de désorption ont été menées pour étudier la régénération de la poudre de la graine de Frêne (Fr) et la poudre d'écorce d'haricot (Har). Après l'adsorption du colorant, Fr et Har sont chargés en CB. Ils ont été séparés de la solution du colorant. L'ajout de 25 ml de

l'éluant désiré, comme une solution de désorption à un pH bien déterminé. Après un temps optimisé d'agitation, à une température mesurée, les biosorbants ont été séparés de l'adsorbat. Le taux de CB désorbé (D %) a été déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$D (\%) = \frac{C_{des}}{C_{ads}} \times 100 \quad (\text{VI.4})$$

Où

C_{des} et C_{ads} sont les concentrations (mg L^{-1}) de CB désorbé et adsorbé, respectivement. Après chaque cycle d'adsorption-désorption, l'adsorbant a été lavé avec de l'eau distillée et réutilisé dans le cycle suivant.



Figure IV.5 : Dispositif expérimental : agitateur va- et-vient thermostaté

IV.9 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible, pour une solution de concentration de 25 mg/L. Les résultats sont représentés sur la Figure VI.5 où l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 625 \text{ nm}$.

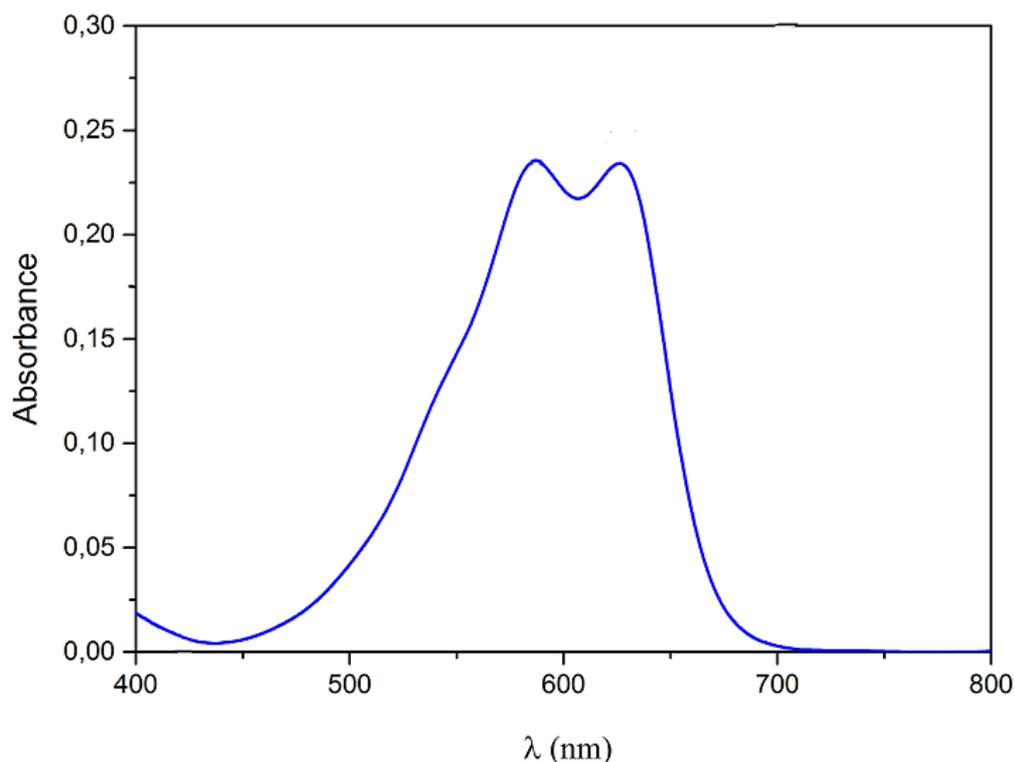
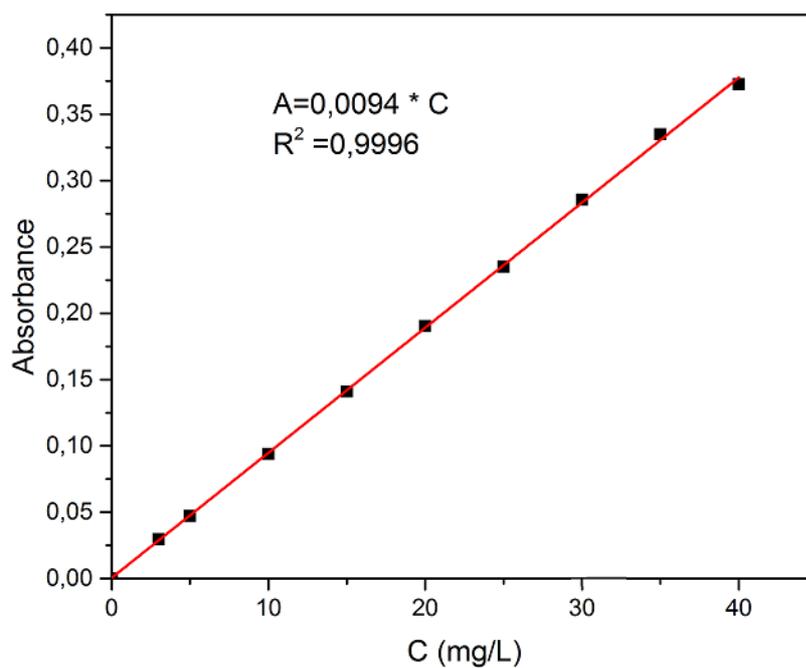


Figure IV.6 : Absorbance du colorant bleu cibacron en fonction de la longueur d'onde.

IV.10 Courbe d'étalonnage

La solution mère du colorant a été préparée (1 g/L). Différentes concentrations du colorant ont été obtenues en diluant la solution mère. La courbe standard avec une excellente corrélation ($R^2 = 0,9994$) a été établie pour différentes concentrations de la solution de colorant (de 3 à 40 mg / L). L'absorbance des solutions du colorant avec les concentrations connues ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre (spectrophotomètre UV-VIS, 1601 PC-SHIMADZU piloté par un ordinateur) à la longueur d'onde de 625 nm. L'eau distillée a été utilisée comme référence. La courbe d'étalonnage (Figure IV.7) est obtenue en variant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant.



*Figure IV. 7 : Courbe d'étalonnage du colorant bleu cibacron (BC)
($\lambda = 625 \text{ nm}$).*

Références bibliographiques

Atkins.P.W, Chimie physique, (2000), 497-507, Traduction de la 6^{ème} édition, Ed.De Boeck Université.

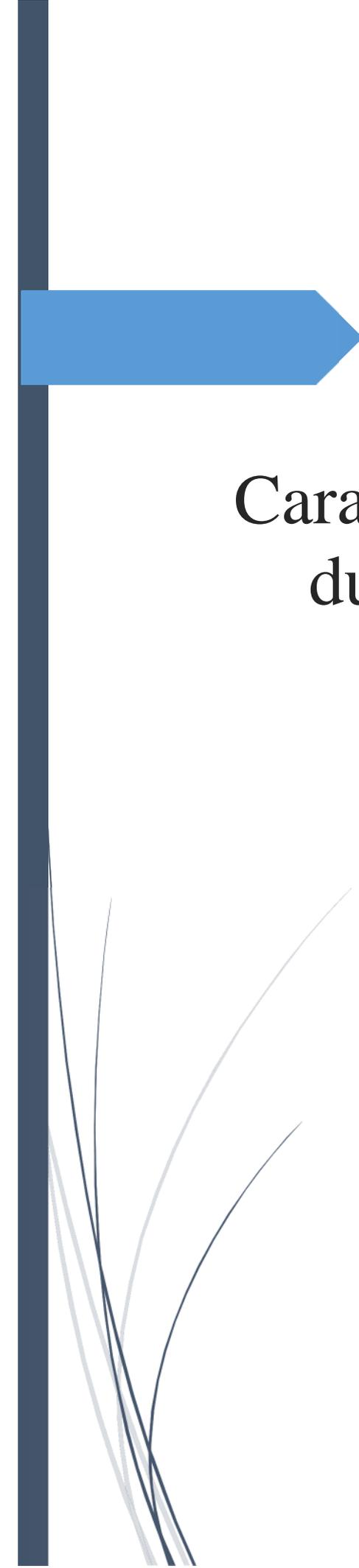
Silverstein.R.M, G.C.Basler, T.C.Morill, Identification spectrométrique de composés organiques, (2003), 91-131, Traduction de la 5^{ème} édition, Ed.De Boeck université.

Sing.K.S.W, S.J.Gregg, Adsorption, Surface Area and Porosity, 1982,Academie Press, London.

Skoog.D.A, F.J.Holler, T.A, Nieman, Principes d'analyse instrumentale, (2003), 798-805, Traduction de la 5^{ème} édition, Ed. De Boeck.

Tran.H.N, Ya-Fen Wang, Sheng-Jie Youb, Huan-Ping Chao, Insights into the mechanism of cationic dyeadsorption on activated charcoal : The importance of pi-pi interactions, *Process Safety and Environmental Protection* 107 (2017) 168–180.

TROISIEME PARTIE
DISCUSSION
& RESULTATS



Chapitre V

Caractérisation et biosorption du bleu Cibacron sur les cosses de l'haricot

V.1 Caractérisations des biosorbants bruts

Avant de commencer les expériences de la biosorption, de la dépollution de la solution synthétique chargée en colorant anionique bleu Cibacron de l'industrie textile, des analyses physico-physiques et spectrales ont été faites afin d'avoir une idée sur la chimie de surface de ces biosorbants. Dans ce chapitre nous avons utilisé comme biosorbant les cosses d'haricot pour éliminer le colorant bleu cibacron en solution aqueuse. Nous avons appliqué la modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption selon la méthode classique.

Les analyses de l'humidité, la teneur en cendres, des matières volatiles, de la granulométrie et de la surface spécifique du biosorbant sont résumé dans le tableau V.1

Tableau V.1 : Caractérisations du biosorbant : les cosses de l'haricot

Paramètres	biosorbant
	Cosse d'haricot
Humidité (%)	3
Teneur en cendre (%)	4
Matières volatiles (%)	96
Diamètre granulométrie (mm)	≤ 1.00
Surface spécifique (m^2/g)	5.76

Les résultats de la caractérisation du biosorbant, la cosse de l'haricot mentionné en tableau V. 1 a montré qu'elle possède un taux d'humidité inférieur à 5 %, ce qui ne nécessite pas un séchage avant son utilisation. Ce biosorbant a un faible pourcentage de cendre de 4 % ; ce qui indique que ce biomatériau possède une matrice organique importante (Osnik, 2009 ; Lachebi et al., 2016). La valeur en matière volatile est très élevée ; elle est de 96 %. Des résultats similaires ont été observés par Berkane (2019) sur des biomatériaux : feuilles de figuier (FF), de palmiers (FPa), de pin d'Alep (FPi) et d'olivier (FO) qui ont un taux de matières volatiles d'une moyenne de 94,67 %. La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET multipoint ; elle est de 5,76 m^2/g . Des résultats similaires des surfaces spécifiques obtenus pour les biosorbants, capsule de douche dorée (Gs) et de 5,727 m^2/g , la coque de noix de coco (CC) est de 3,167 m^2/g et la peau d'orange (OP) est de 2,086 m^2/g (Tran et al., 2017).

V.2 Le pH de charge nulle des biosorbants

Les résultats obtenus pour déterminer la pH_{PZC} du biosorbant étudié a été représenté dans la figure V.1. La charge de surface du biosorbant en solution est caractérisée par le point de charge zéro. Le pH_{PZC} a été défini comme la valeur du pH à laquelle les charges de surface nettes (externes et internes) d'un adsorbant sont nulles. La valeur obtenue du pH_{PZC} est de 4,8. Essentiellement, lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de la surface des biosorbants contenant de l'oxygène (c'est -à-dire $-COOH$, $-OH$) seront protonés par excès de protons (H^+) de la solution ($BioS = BioS^+$). Le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement (favorise la biosorption des colorants anioniques). Lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , les surfaces des biosorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution ($BioS = BioS^-$) (favorise la biosorption des colorants cationiques). Le pH_{PZC} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels.

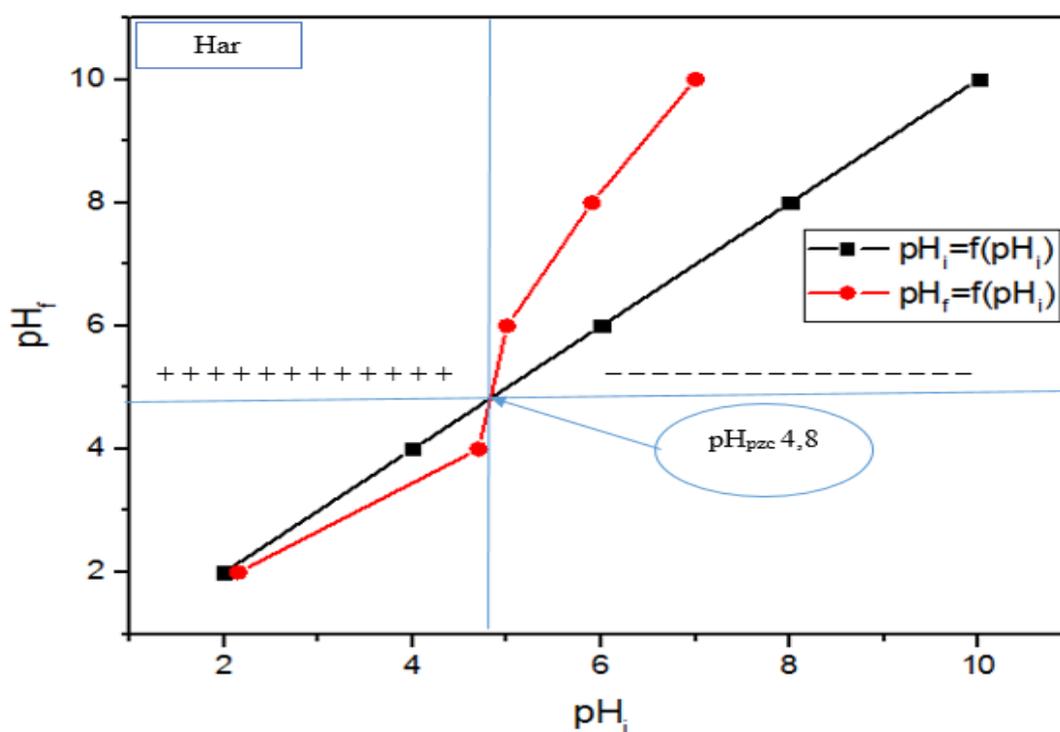


Figure V.1 : Détermination du pH_{pzc} du biosorbant des cosses d'haricot

V.3 L'Analyse spectrale des biosorbants par infra-rouge (FTIR)

Les résultats FTIR dans la figure V. 2 montrent que les analyses spectrales, avant la biosorption c'est-à-dire Har brute et après la biosorption Har-BC. L'analyse spectrale FTIR avant la biosorption relève une bande intense à environ de 3291 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'allongement (-OH) des groupes hydroxyles de la cellulose et des polysaccharides. L'observation d'un pic à environ 2921 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement (C-H)_n asymétriques ou symétriques des groupes méthyle (-CH₃-) et méthylène (-CH₂-), comme prévu pour l'hémicellulose, la cellulose et la lignine (Köseoğlu et Akmil-Başar, 2015). La bande à 1731 cm^{-1} est associée à l'élongation C = O des cétones et aux lactones ou groupes carboxyle (Ali et al., 2018). Les bandes identifiées à environ 1578 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongations des doubles liaisons C=C dans les anneaux aromatiques de la lignine. La présence du pic à 1449 cm^{-1} est due aux vibrations des groupes carboxyliques et lactoniques C=O. La bande observée à 1307 cm^{-1} reflète les vibrations de valence symétrique ou asymétrique des groupes carboxyliques des pectines (Farinella et al., 2007). La bande 1249 cm^{-1} correspondant à la flexion asymétrique C-O-H (Leyva-Ramos et al., 2012). Le pic à 1022 cm^{-1} a été attribué à la vibration d'allongement C-O-C dans la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose. Le pic faible et aigu de 896 cm^{-1} a été attribué à la vibration des liaisons Glycosidiques dues à la présence des polysaccharides. Après le traitement (Har-BC) on observe ; la présence de vibration d'étirement du groupe du colorant C-Cl entre 500 et 700 cm^{-1} . Les vibrations de valence des bandes du colorant des liaisons S-O et S=O sont observées à 1022 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} respectivement. En outre, les bandes à 843 cm^{-1} et 831 cm^{-1} sont issus des vibrations des groupes d'amines primaire et des groupes d'amines secondaires des molécules du colorant (Dogan et al., 2012 ; Basar et al., 2007). Ainsi, les spectres FTIR montrent le déplacement de certains groupes fonctionnels et apparition d'autres groupes, cela est sûrement dû à la fixation BC sur la surface du biomatériau Har.

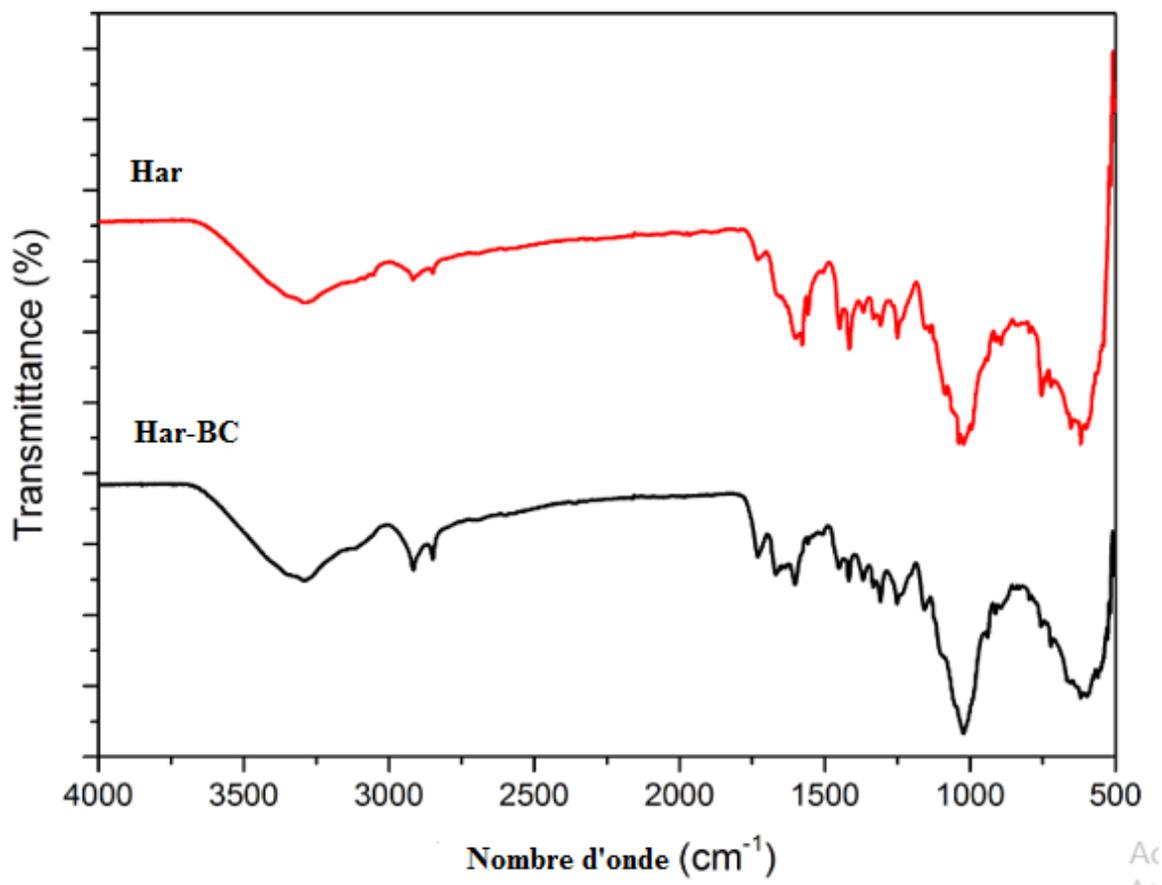


Figure V.2 : Spectre FTIR de la poudre des cosses d'haricot avant l'adsorption (Har) et après l'adsorption (Har-BC).

V.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse du MEB montre la porosité du biomatériau avec des micrographies de différents grossissements (Figure V.3). Avant l'adsorption, la micrographie MEB de Har montre une taille moyenne de $\sim 50 \mu\text{m}$ présentant quelques cavités et aspérités de tailles variées. Les images du MEB après la biosorption CB par Har, montre que la surface du biomatériau est devenue lisse avec la formation d'une couche fine due à l'adsorption de colorant.

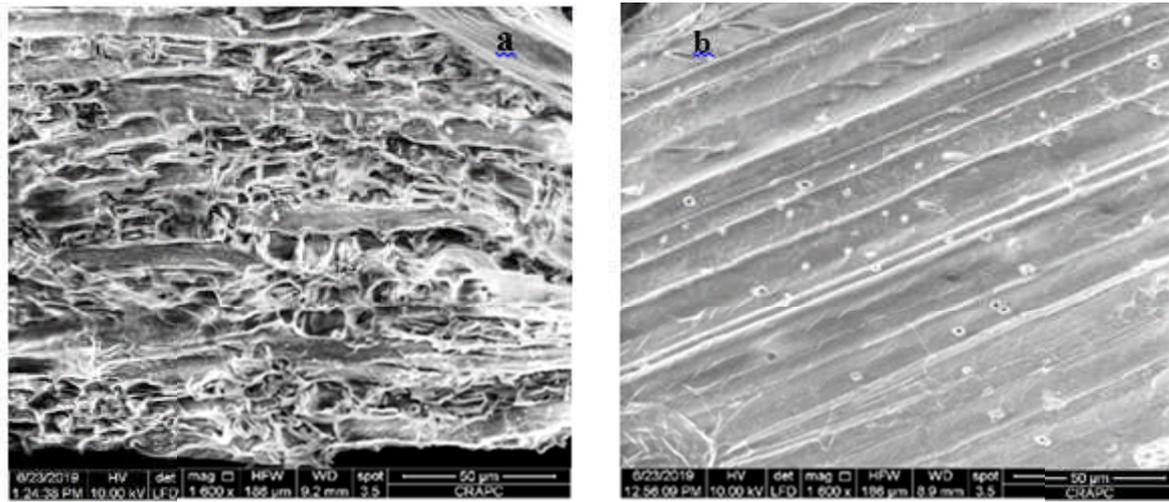


Figure V.3 : Images MEB pour la poudre des cosses d'haricot (Har) avant adsorption (a) et la poudre des cosses d'haricot et le colorant (Har-BC) après adsorption (b)

V.5 La biosorption du colorant sur le biosorbant

Dans cette étude, nous avons optimisé les paramètres qui ont une influence sur la capacité de biosorption des eaux usées chargées en colorants sur le biomatériau. Ce dernier est issu d'un précurseur d'un déchet vert : écorce de l'haricot sous sa forme native. Les paramètres tels que l'effet de la masse, l'effet du pH, le temps de contact, la concentration initiale et l'effet de température ont été examinés.

V.5.1 L'effet de la masse du biosorbant

La biosorption du colorant Cibaron Blue a été étudiée en mode batch, en faisant varier la masse du biosorbant de 0,01 g à 0,20 g. Les tests de la biosorption ont été réalisés avec 25 ml de CB à une concentration de 25 mg/L avec un pH de 2,2 et à une température de 25 ° C (L'expérience a été refaite trois fois). La masse du biosorbant est un paramètre important pour rendre l'ensemble du processus réalisable et applicable à l'échelle industrielle (Salomón *et al.*, 2020). La figure V.4 indique que l'augmentation de la dose du biomatériau conduit à une diminution de la capacité de la biosorption par unité de masse (mg/g) en raison de l'insaturé des sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été observés par Jain *et al.*, (2019); Sebeia *et al.*, (2019). D'un point de vue mathématique, la capacité de biosorption est inversement proportionnelle à la dose de l'adsorbant. Ainsi, son augmentation entraîne une diminution directe de la capacité d'adsorption tandis que cette diminution de la capacité de la biosorption (q) est due à la superposition et à l'agrégation des sites de la biosorption (Georgin *et al.*, 2020).

L'efficacité de l'élimination du BC par l'Har est de 95,31% à 0,09 g/25 ml. L'augmentation de la masse d'adsorbant augmente la surface active et la disponibilité des sites d'adsorption.

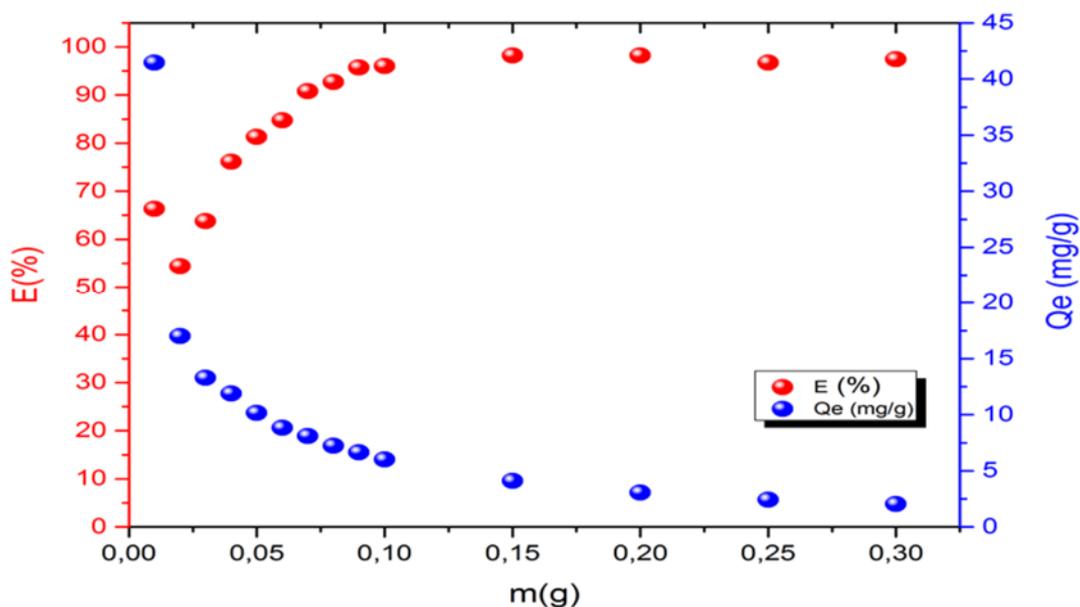


Figure V.4 : Effet de la dose de l'adsorbant sur le taux d'élimination et quantité d'adsorption du bleu cibacron par l'Har ($C_0 = 25$ ppm, $V = 25$ mL, $T = 25$ °C, $t = 2$ h).

V.5.2 L'effet du pH

Le pH est un paramètre crucial qui contrôle le mécanisme de la biosorption et a un grand effet sur la quantité adsorbée et sa vitesse d'élimination dans le milieu. Il peut modifier la charge de la surface du biosorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et la dissociation des groupements fonctionnels du biomatériau. L'effet du pH de la solution du BC sur la capacité de Har, a été étudié pour le $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{pzc}}$. Les tests ont été réalisés en régime discontinu en utilisant 25 ml de la solution du colorant à une concentration de 25 mg/L et la masse optimale a été déterminée expérimentalement avec un $\text{pH} \sim 2,2$. La figure V.5 montre le rendement (%) du BC en fonction du pH. Ces résultats ont permis de déduire que la charge du biosorbant est positive pour un pH de la solution inférieur au $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,8$ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$). Les groupes de surfaces du biosorbant seront protonés par excès de (H^+) (c'est-à-dire $-\text{COOH}_2^+$, $-\text{OH}_2^+$). L'élimination du BC par l'Har atteint 95,73 %. Nous constatons l'augmentation du rendement de l'élimination du BC avec la diminution du pH. Un phénomène similaire sur l'effet du pH a été observé concernant

les colorants anioniques (Kumar *et al.*, 2010 ; Celekli *et al.*, 2012 ; Bhomick *et al.*, 2018 ; Thirunavukkarasu *et al.*, 2018 ; Hassan *et al.*, 2020).

Tandis que le taux d'abattement du colorant BC à pH 4 et à 4,8 est faible en raison de la compétition des ions OH^- qui empêchent la fixation du BC sur la surface. En plus, il se produit une formation de liaisons intermédiaires biosorbantes/eau, ce qui explique également la régression de l'activité de l'adsorbat et adsorbant. Inversement, pour un $\text{pH} > 4,8$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), le biomatériau chargé négativement induit des forces de répulsion. Ceci est dû à un paramètre important de la chimie de surface, à savoir le pH de charge nulle, (pH_{pzc}) qui est défini comme la valeur du pH à laquelle les charges de surface nettes (externes et internes) d'un biosorbant sont nulles.

Quand le pH de la solution supérieur à pH_{PZC} ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 4,8$), la surface de biosorbant devient chargée négativement en raison de la déprotonation des groupes de surface contenant l'oxygène (c'est-à-dire $-\text{COO}^-$ et $-\text{O}^-$). Cela renforce davantage les forces de répulsions électrostatiques entre les groupes fonctionnels du biosorbant et les fonctions fixateurs SO_3^- de BC, avec un taux d'élimination ne dépassant pas 5 %. Ceci traduit l'absence d'autres mécanismes d'interactions entre le biosorbant et le BC (Borthakur *et al.*, 2016). Le taux d'élimination du colorant BC dépend fortement de pH_{ZPC} de biosorbant.

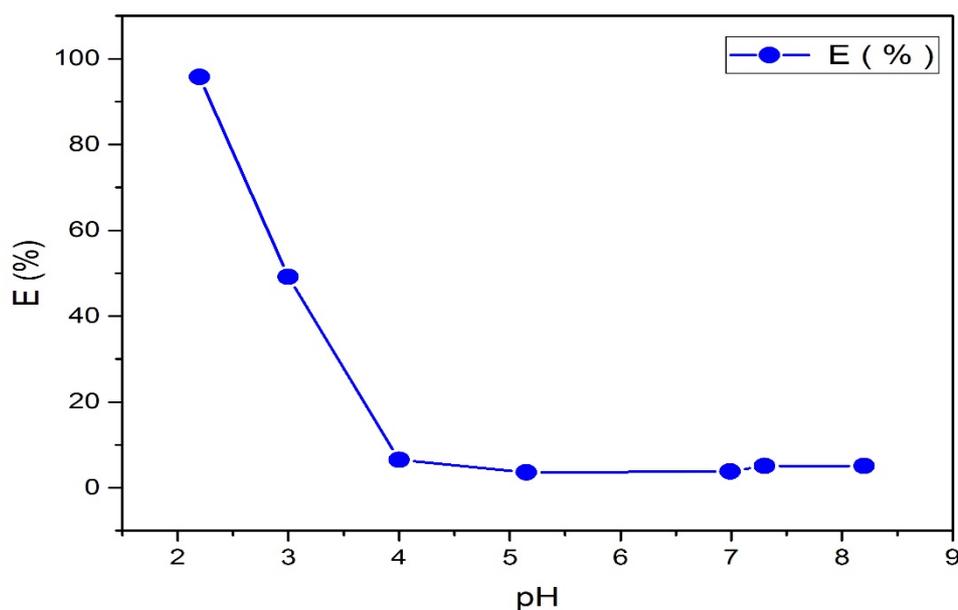


Figure V.5 : Effet du pH sur l'adsorption du BC par le biosorbant des cosses de l'haricot (Har)

V.5.3 L'effet de la concentration initiale

Les concentrations dans les effluents sont généralement élevées à la sortie des usines, et l'étude de ce paramètre a été étudiée dans la gamme BC (10 - 300 ppm). L'efficacité d'élimination du BC en fonction de la concentration initiale C_0 est donnée dans la figure V.6. Comme prévu, le taux d'élimination du BC diminue progressivement avec l'augmentation du C_0 , passant de 95,3 % (20 ppm) à 35 % (300 ppm). Par conséquent, à de faibles concentrations du BC, l'élimination dépasse 90 %, cela est dû au ratio de la surface disponible entre le volume des molécules du colorant essentiellement faible (Saravanan et al., 2020). Par ailleurs, à des concentrations plus élevées (150 - 300 ppm), la présence de molécule du soluté du colorant sur le site actif du biomatériau était suffisamment importante, dans la composition élevée de la solution du colorant conduit à la compétition des solutés de colorant en raison de sites actifs insuffisants (saturation des sites de sorption disponibles), le taux de rétention maximal de BC est de 35 % (Arivoli et al., 2010). Des résultats similaires ont été apportés par Deniz et Saygideger, (2011). La concentration du colorant variant de 10 à 300 mg/L a fourni une force dynamique pour vaincre la résistance au transfert de masse entre le biomatériau et la solution aqueuse, conduisant à une plus grande probabilité d'une confrontation entre les molécules du colorant et les sites de liaison du biosorbant (Seyed et al., 2017).

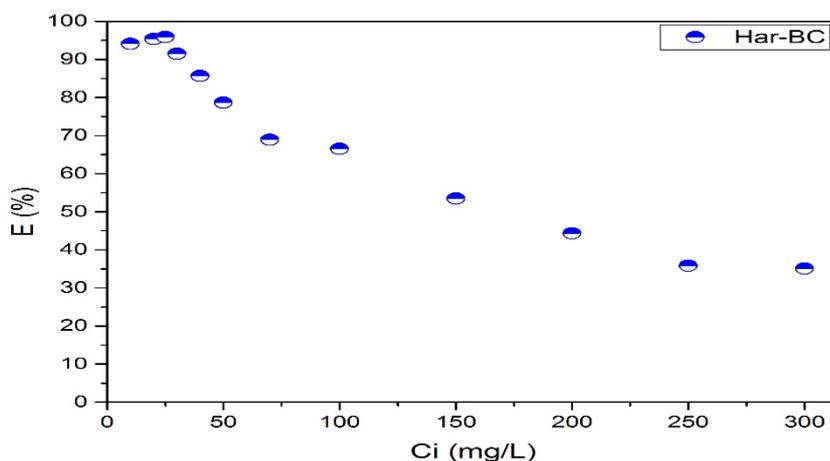


Figure V.6 : Effet de la concentration initiale sur le rendement de la biosorption BC par l'Har ($pH=2,2$; $m=0,09$ g, $V=25$ ml, $\omega=250$ tr/min, $t=120$ min et $T=25$ °C).

V.5.4 L'effet de la température

La température est un paramètre essentiel, pour étudier le processus de la biosorption. Elle a une influence sur la capacité et le mécanisme de biosorption, et peut décrire le type d'interaction entre l'adsorbant et adsorbat. L'effet de la température sur la capacité de biosorption du colorant BC par l'Har est représenté par la figure V.7. Une diminution considérable du rendement de purification a été observée à mesure que la température ambiante augmente.

La réduction peut être due à l'affaiblissement des liaisons physiques entre les molécules du colorant et les sites de la biosorption actifs du biomatériau. Ainsi qu'à l'augmentation de la solubilité des molécules polluantes dans un environnement aquatique aux valeurs de température plus élevées (Islam *et al.*, 2015 ; Deniz et Ersanli, 2020).

Par ailleurs, ce phénomène a révélé que l'opération de la biosorption possède un caractère exothermique et physique (Jin *et al.*, 2019 ; Vyavahare *et al.*, 2019). En outre, en adsorption physique, lorsque la température croît, l'énergie cinétique des molécules du colorant adsorbées augmente, leur permettant de surmonter la force électrostatique d'attraction (Zhou *et al.*, 2014). Des résultats similaires ont été rapportés par Nilay Baylan1, (2020), dans l'élimination de l'acide levulinique des solutions aqueuses par des nano-adsorbants à base d'argile.

Enfin, la température idéale tenant compte des conditions pratiques pour la biosorption du colorant anionique BC est de 25 ° C.

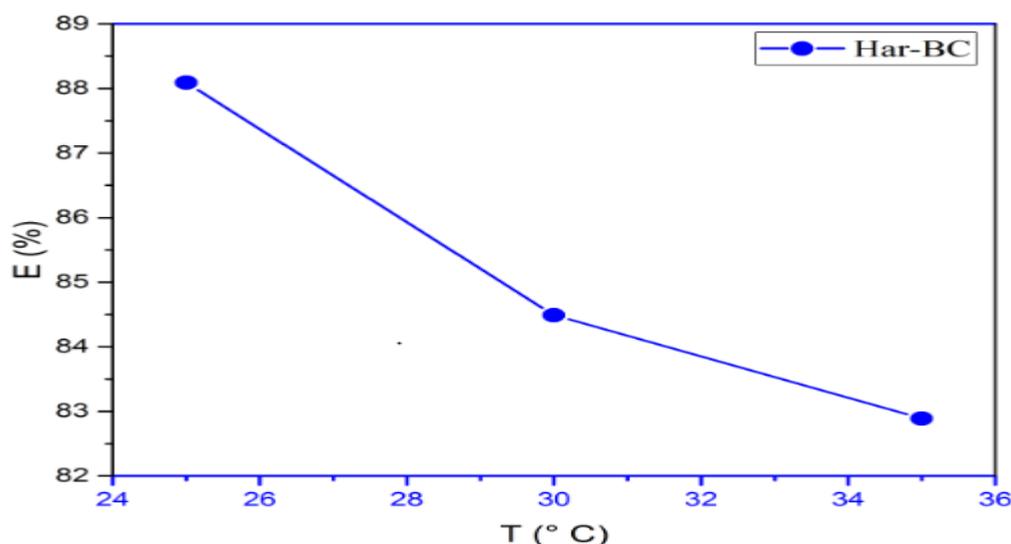


Figure V.7 : L'effet de la température sur le rendement de la biosorption de BC par les cosses de l'haricot.

V.5.5 L'effet du temps de contact

Dans les études de la biosorption, le temps de contact est très important. La cinétique de l'adsorption comprend l'étude, des différentes conditions expérimentales, des paramètres pouvant influencer la vitesse d'une adsorption et fournit des informations sur le mécanisme de la réaction et les états de transition. Ces informations permettent de construire des modèles mathématiques qui peuvent décrire les caractéristiques du processus de la biosorption. (Hui et al., 2009)

Les essais de la biosorption en fonction du temps d'adsorption ont été menés selon le même protocole expérimental ; en utilisant la masse optimale, le temps d'agitation a été varié de 0 à 120 minutes. Les prélèvements ont été réalisés dans trois intervalles (2 mn ; 4 mn à 10 mn) ; (15 mn ; 20 mn 25 mn à 60 mn) et (70 mn ; 80 mn, 90 mn à 120 mn).

Nous avons représenté sur la figure V.8 les résultats de l'étude du temps de contact pendant la biosorption du BC.

L'étude de la cinétique a permis de mettre en évidence le mécanisme de la biosorption CB (figure V. 8). Deux segments ont été observés ; on peut constater une biosorption rapide au début (3 à 25 min.) en raison de la disponibilité de sites actifs d'ouverture sur la surface du biosorbant.

Dans le deuxième segment, l'évolution de l'élimination du BC par les cosses d'haricot est de plus en plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre. A cet effet, la molécule de l'adsorbat a besoin de plus du temps pour diffuser à l'intérieur des pores du biosorbant, ce qui suggère que la plupart des sites sont probablement occupés. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre est observée à 5,72 mg/g tandis que le reste de la quantité non adsorbée est due à la saturation des sites. Pour mieux comprendre la cinétique et les mécanismes de la biosorption, différents modèles ont été rapportés dans la littérature. Le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de la diffusion intra-particulaire, le modèle de Boyd et Bangham. Ces modèles ont été testés pour décrire la biosorption du colorant BC sur le biomatériau Har.

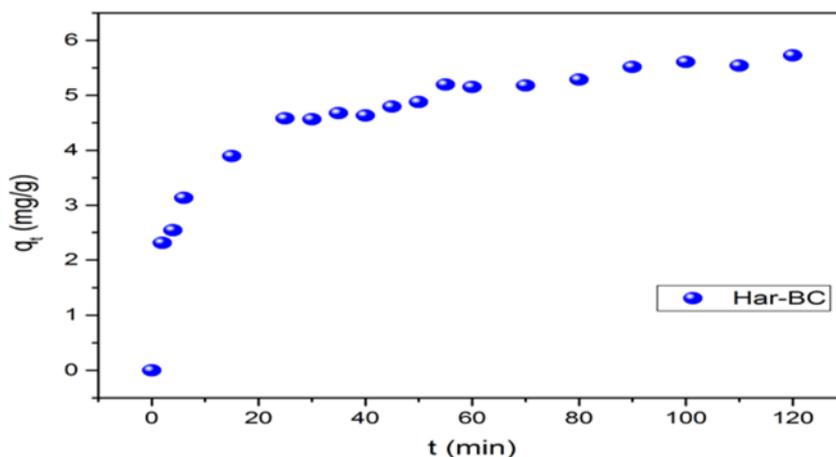


Figure V.8 : Effet de temps de contact sur la biosorption de BC par les cosses de l'haricot ($C_0 = 25$ ppm, $V = 25$ cc, $m = 0.09$ g, $T = 25$ °C, $pH = 2,2$ et $\omega = 250$ tr/min).

V.6 La modélisation des cinétiques de la biosorption

Dans cette étude, nous avons étudié la modélisation linéaire des modèles suivants (hormis le modèle d'Avrami) : le pseudo première ordre de type 1 et de type 2 ; le pseudo second ordre de type 1, 2, 3 et 4, le modèle d'Elovich de type 2, modèle de diffusion intra-particule, le modèle Boyd et le modèle Bangham. Ces derniers ont été testés pour décrire le processus et le mécanisme de la cinétique de la biosorption du BC par le biomatériau Har. Ainsi ces modèles ont permis de déterminer certains paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

V.6.1 Le modèle cinétique pseudo-premier ordre

La linéarisation de l'équation (III.11) s'écrit : (Tran et al., 2017)

$$\text{Type 1 : } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{V.1})$$

$$\text{Type 2 : } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{V.2})$$

Les valeurs de q_e et k_1 , évaluées pour le biosorbant, sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des graphes $\log(q_e - q_t) = f(t)$ et $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ donnés par la (figure V.9)

V.6.2 Le modèle cinétique pseudo-second ordre

La forme linéaire de l'équation de vitesse (III.12) est donnée par quatre types sont suivants : (Tran et al., 2017).

$$\text{Type 1 : } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t \quad , \quad \frac{t}{q_t} = f(t) \quad (\text{V. 3})$$

$$\text{Type 2 : } \frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2 t} + \frac{1}{q_e} \quad , \quad \frac{1}{q_t} = f\left(\frac{1}{t}\right) \quad (\text{V. 4})$$

$$\text{Type 3 : } q_t = q_e - \frac{1}{K_2 q_e} \frac{q_t}{t} \quad , \quad q_t = f\left(\frac{q_t}{t}\right) \quad (\text{V. 5})$$

$$\text{Type 4 : } \frac{q_t}{t} = K_2 q_e^2 - K_2 q_e q_t \quad , \quad \frac{q_t}{t} = f(q_t) \quad (\text{V. 6})$$

Les valeurs de q_t et K_2 sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine (figure V.10 c, d, e et f).

V.6.3 Le modèle d'Elovich

La linéarisation de l'équation (III. 3) est comme suit : (Chien et Clayton, 1980)

$$\text{Type 2 : } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad , \quad q_t = f(\ln t) \quad (\text{V. 7})$$

Les constantes β et α , $1/\beta$ sont déterminer à partir la pente et l'intersection à l'axe des ordonnées $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ (Figure V.11).

V.6.4 Le modèle de la diffusion intra-particulaire

L'équation de Weber et Morris Eq. (III. 17) a permis de déterminer les constantes k_{id} et C du modèle à partir du graphe $q_t = f(t^{1/2})$. Figure (V. 12)

V.6.5 Le modèle de Boyd

La forme linéaire de l'équation (III. 4) est définie comme suit :

$$B_t = -0,04977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (\text{V. 8})$$

q_t et q_e représentent la quantité adsorbée, mg g^{-1} à tout instant t . Le graphe $B_t = f(t)$ est représenté sur la figure (V. 13).

V.6.6 Le modèle de Bangham

L'équation (III. 16) du modèle est linéarisée sous la forme suivante :

$$\log \log \left(\frac{c_0}{c_0 - q_t \cdot m} \right) = \log \left(\frac{K_{\beta} \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + \alpha \log t \quad (\text{V. 9})$$

Les paramètres β et α sont déterminés à partir du graphe $\log \log \left(\frac{c_0}{c_0 - q_t \cdot m} \right) = f(\log t)$, figure (V. 14).

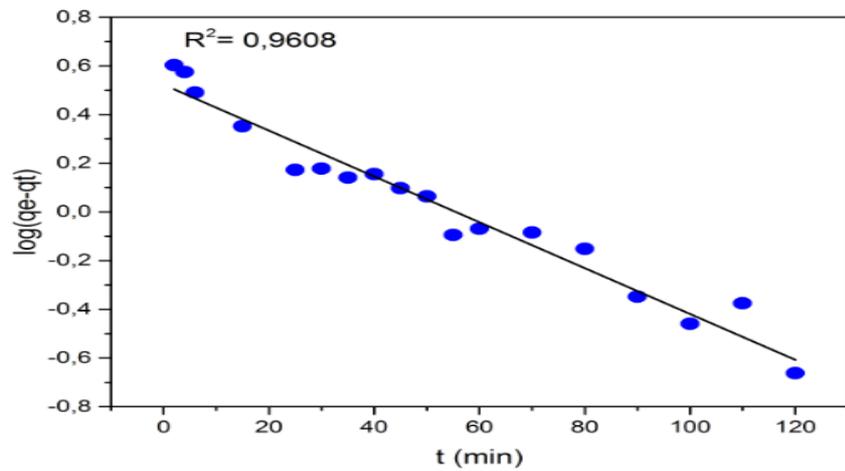


Figure V. 9 : Linéarisation du modèle pseudo- premier ordre $\log (q_e - q_t) = f(t)$ de Har-BC

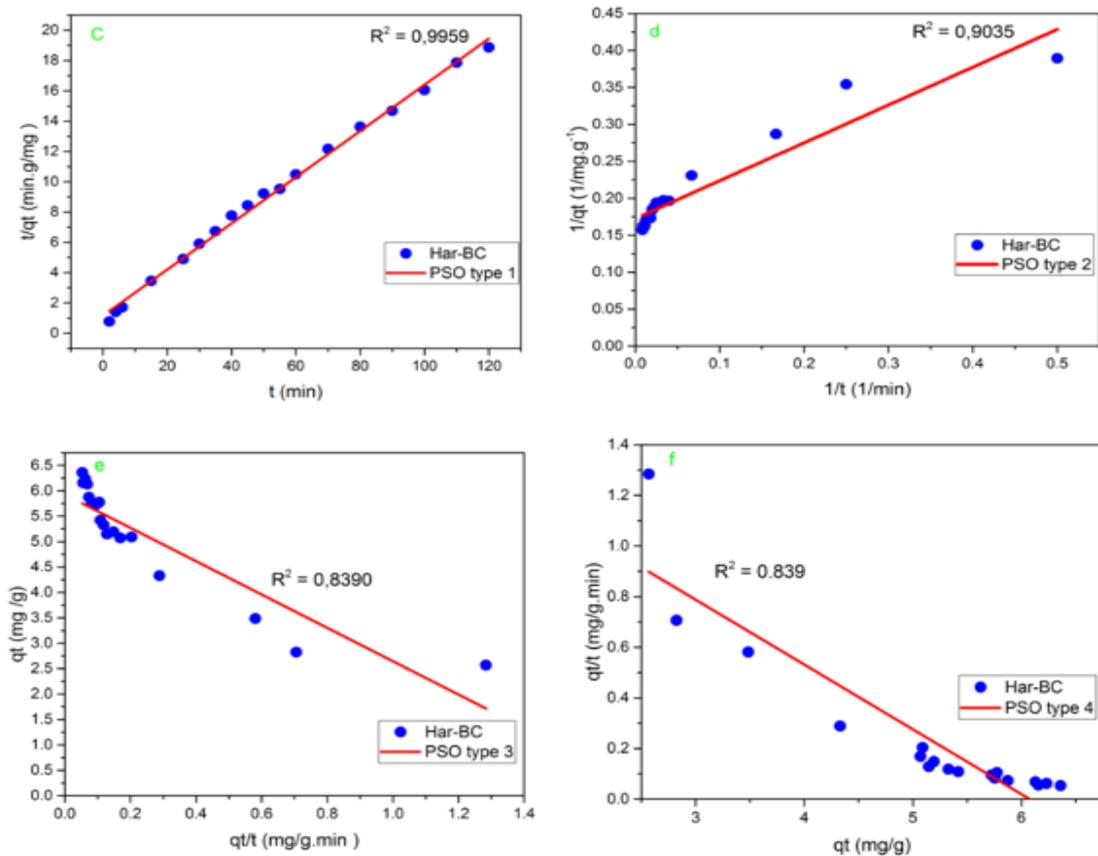


Figure V.10 : Linéarisation du pseudo second ordre, type 1 (c), type 2(d), type 3 (e), type 4(f)

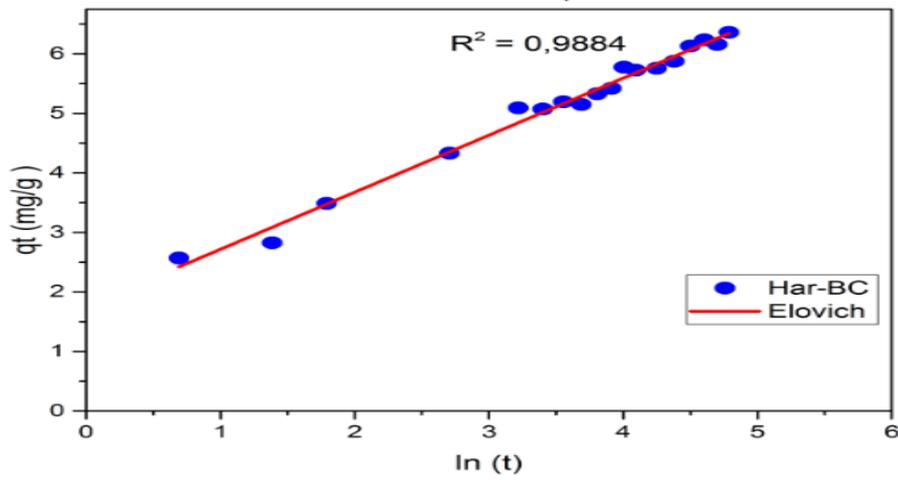


Figure V. 11 : Linéarisation du modèle d'Elovich $qt = f(\ln(t))$.

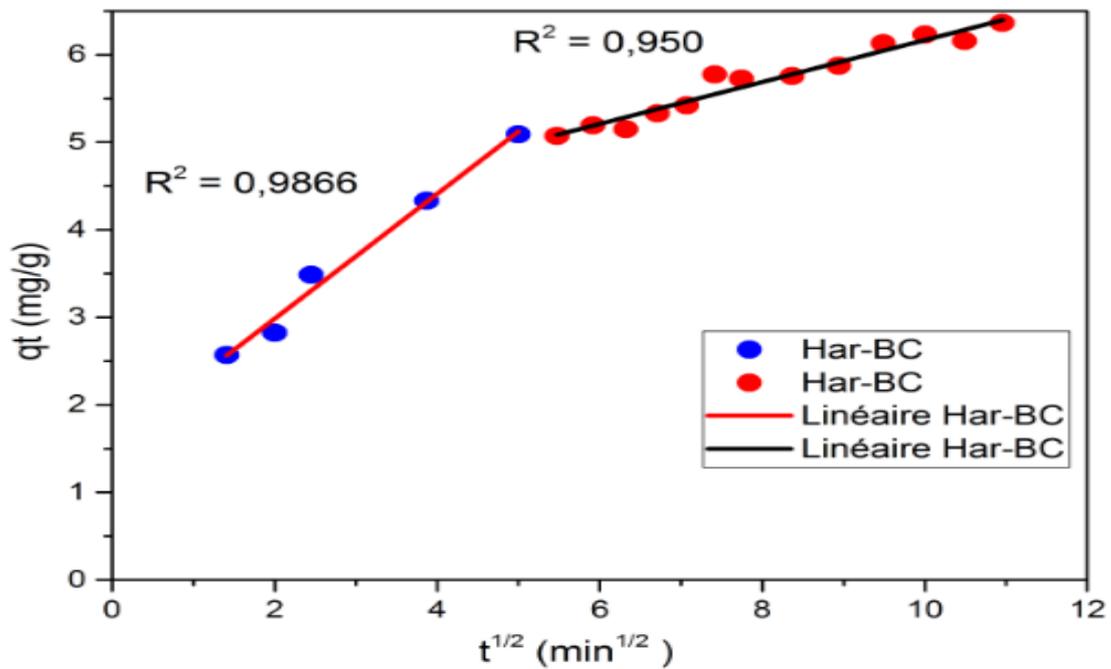


Figure V. 12 : Linéarisation du modèle de la diffusion intra-particulaire $qt = (t)^{1/2}$

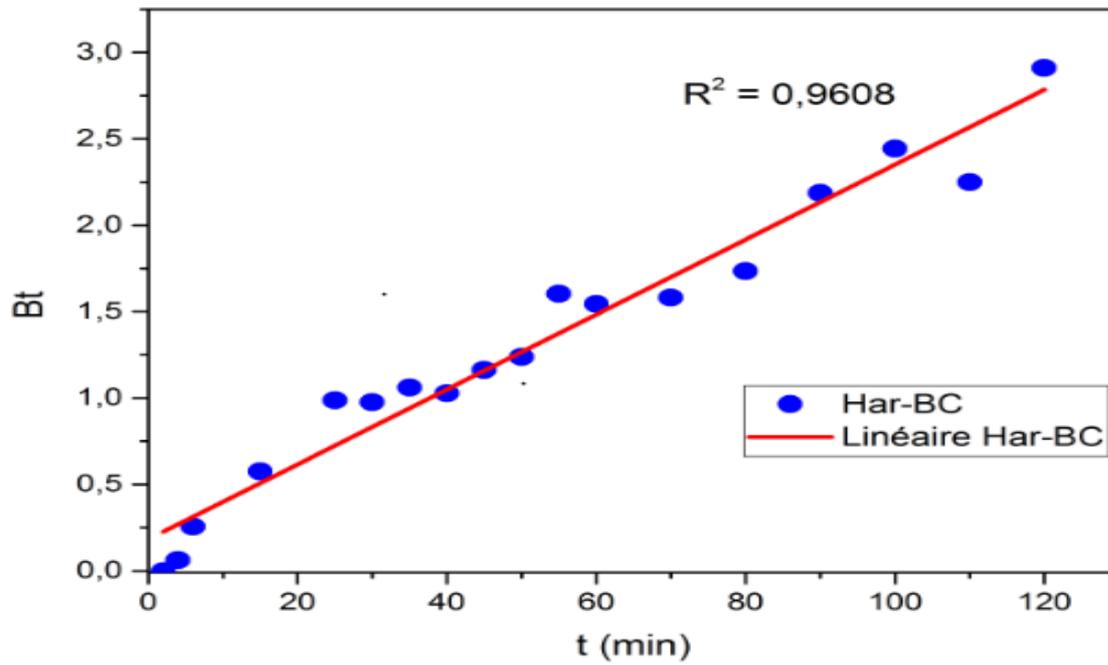


Figure V. 13 : Linéarisation du modèle de Boyd $Bt = f(t)$.

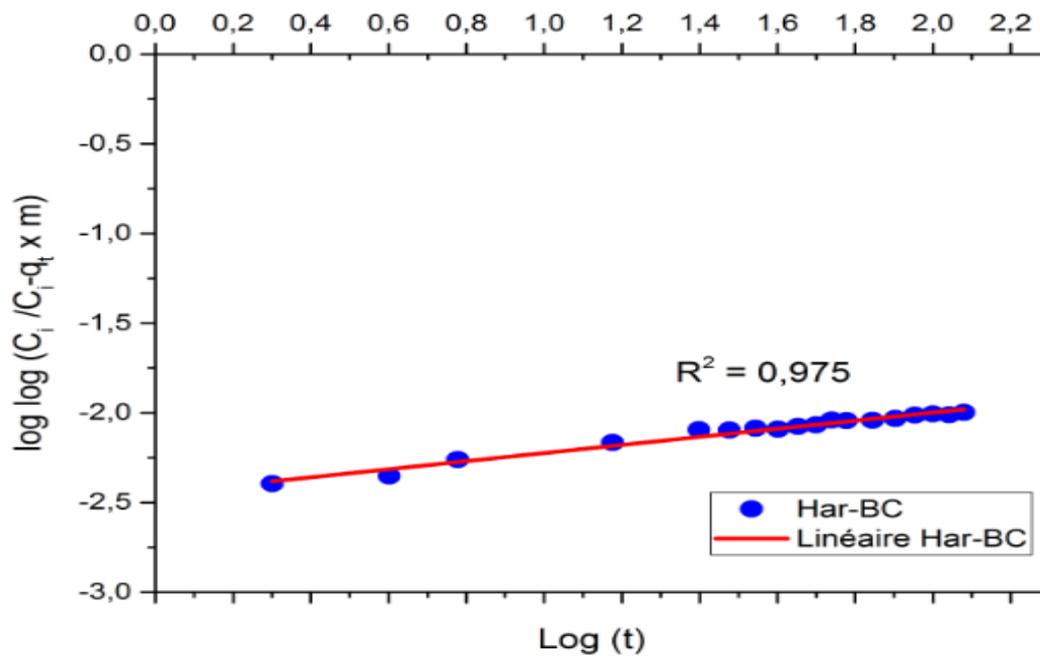


Figure V. 14 : Linéarisation du modèle de Banghame $\log \log (C_i / C_i - q_t . m) = f(\log t)$

V.7 L'analyse des résultats

Selon les résultats obtenus (voir tableau V. 2), les valeurs expérimentales et celles calculées pour le modèle du pseudo-premier ordre de type 1 (fig V. 8) ont montré que la quantité adsorbée n'a pas de corrélation malgré le coefficient de détermination élevé ($R^2 = 0,9674$ et $RMSE = 0,3151$).

Il apparaît que pour la fixation du CB sur le biomatériau Har, la quantité adsorbée obtenue expérimentalement est de 5,72 mg/g ; ce qui correspond à celle obtenue par le modèle du second ordre de type 1 (fig V. 10c) avec un coefficient R^2 de 0,9959, $RMSE = 0,4030$ et Q_e (cal) de 6,56 mg/g. Ce processus est généralement progressé par le partage/l'échange de forces de valence impliquant des électrons orbitaux de sorbates et de sorbants (De Gisi et al., 2016). Par contre, les autres types de PSO (fig V. 10 d, e et f) ne concordent pas avec les résultats expérimentaux. En outre, leur coefficients de confiance de détermination est loin de l'unité ; ils ne sont donc pas significatifs.

Cela suggère que le processus d'adsorption peut être une chimisorption dans la plupart des cas, mais la physisorption n'est pas à exclure. Pour confirmer cette l'hypothèse, il est nécessaire d'examiner les paramètres thermodynamiques qui sont essentiels dans la biosorption du CB (Akpomie et al., 2020). En outre, le modèle d'Elovich (fig V. 11) s'applique bien à la biosorption du CB sur les biomatériaux avec $R^2 = 0,9884$, qui est très proche de l'unité et $RMSE = 0,1260$.

Lors de l'application du modèle Weber et Mourris, la courbe ajustée ne passe pas par l'origine (fig V. 12), c'est-à-dire la diffusion intra-partiulaire ; elle n'est pas la seule phase limitante qui décrit le processus cinétique de la fixation de BC. Donc, elle s'effectue en deux étapes différentes : une diffusion à travers le film externe et la couche limite de la surface de l'adsorbant suivi par la diffusion intra-particulaire. On peut suggérer que ces deux étapes peuvent être impliquées dans le mécanisme d'adsorption.

L'ajustement du modèle de Boyd (fig V. 13) prédit une étape lente dans le processus de la fixation du CB. La droite obtenue avec le coefficient de détermination $R^2 = 0,9608$ ne passe pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion externe est l'étape décisive de la biosorption du CB, avec un coefficient de diffusion D_i égal à $5,50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est dans la plage ($10^{-6} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) et la cinétique est contrôlée principalement par la diffusion externe (Michelsen et al., 1975 ; Doke et Khan, 2017).

Par contre, le modèle de Bangham montre également une bonne régression linéaire de $R^2 = 0,9750$ (fig V. 14). La diffusion à la surface externe et la diffusion dans les pores sont importantes à différents moments du processus d'adsorption (Anderson *et al.*, 2009).

Enfin, Le modèle cinétique le plus adéquat pour décrire la biosorption du BC est celui d'Elovich, selon le calcul du RMSE. En plus, la vérification par la méthode de traçage des données calculées par les modèles cinétiques en fonction des données expérimentales ($Q(\text{cal}) = f(Q(\text{exp}))$) a montré que le meilleur ajustement est donné par le modèle d'Elovich avec $R^2 = 0,9884$. En revanche, le coefficient de corrélation pour PSO est $R^2 = 0,9644$ voir fig V.15 .

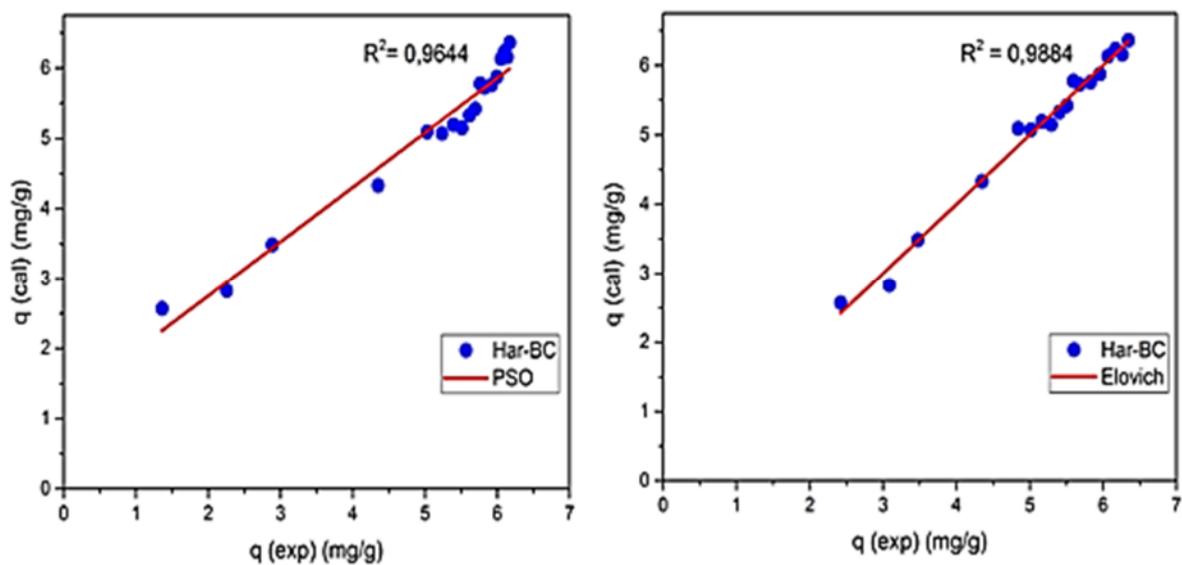


Figure V. 15 : Influence des données calculées par les modèles des cinétiques sur les valeurs expérimentales du modèle PSO et Elovich.

Tableau V. 2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du bleu Cibacron sur la poudre du Biosorbant Har.

Modèles et paramètres	Har	CB ($C_i = 25$ mg/L)
Qe (exp) (mg/g)	5,72	
Pseudo première ordre type 1		
Qe (cal) (mg/g)	3,3319	
K_1 (min^{-1})	0,0216	
R^2	0,9674	
RMSE	0,3151	
Pseudo seconde ordre type 1		
Qe (cal) (mg/g)	6,5659	
K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,0199	
R^2	0,9959	
RMSE	0,4030	
Pseudo second ordre type 2		
Qe (cal) (mg/g)	5,7903	
K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,0582	
R^2	0,0582	
RMSE	-	
Pseudo second ordre type 3		
Qe (cal) (mg/g)	5,9260	
K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,0514	
R^2	0,8390	
RMSE	-	
Pseudo second ordre type 4		
Qe (cal) (mg/g)	6,0742	
K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,0421	
R^2	0,8390	
RMSE	-	

Elovich type 2

β (g/mg)	1,0438
α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	6,0014
R ²	0,9884
RMSE	0,1260

Bangham

α (< 1)	0,2550
K _{β} (L/g.mL)	8,4334
R ²	0.9750
RMSE	5, 5227

Diffusion intra-particulaire

K _{ID1} (mg/g/min ^{0,5})	0,7131
C ₁ (mg/g)	1,5576
R ²	0,9866
K _{ID2} (mg/g/min ^{0,5})	0,2390
C ₂ (mg/g)	3,7730
R ²	0,9750
RMSE	0,1065

Boyd

D _i (cm ² /s)	5,50. 10 ⁻⁶
R ²	0,9608

V.8 L'isothermes de la biosorption

L'isotherme d'adsorption indique la représentation graphique de la relation entre la quantité adsorbée par un poids unitaire d'adsorbant et la quantité d'adsorbat restant dans un milieu d'essai à température constante dans des conditions d'équilibre. Elle décrit comment les solutés interagissent avec les adsorbants (Paluri et al., 2020).

Il donne des informations sur la distribution du soluté adsorbable entre les phases liquide et solide à différentes concentrations d'équilibre (Rangabhashiyam et al., 2014).

Les données de l'étude de l'isotherme d'adsorption doivent être spécifiques à chaque système et la détermination de l'isotherme doit être effectuée pour chaque application.

L'isotherme d'adsorption, obtenue dans les conditions optimales en faisant varier la concentration du colorant de 10 à 300 mg/L, est représentée sur la figure V.16.

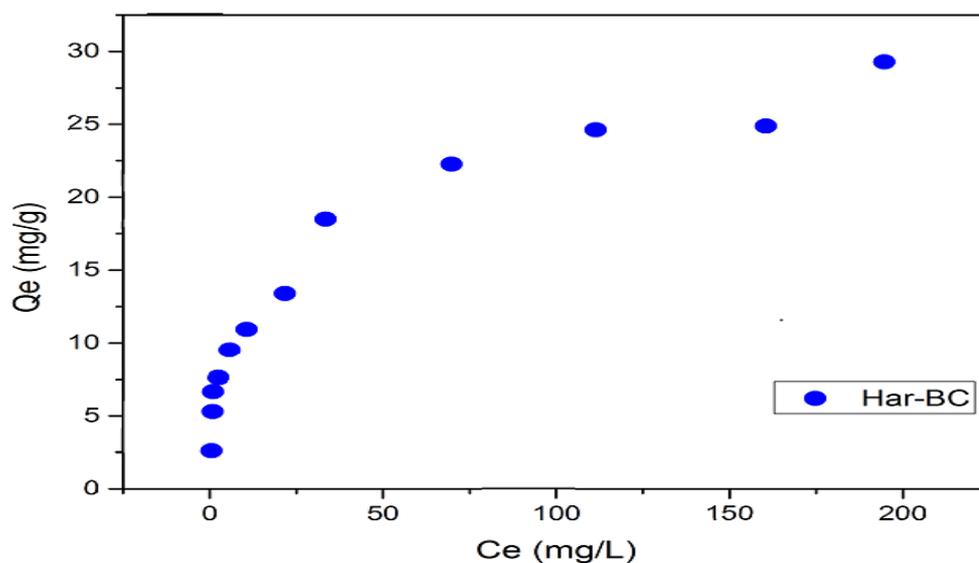


Figure V.16 : Isotherme de la biosorption du BC sur Har ($m_{(Har)} = 3.6 \text{ g/L}$, $C_i = 10 - 300 \text{ ppm}$; $pH = 2.2$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ h}$)

Les données expérimentales sur le graphe $Q_e = f(C_e)$ montre que le processus de biosorption du BC est de type II selon IUPAC (1985) ; ce qui suggère la formation d'une monocouche suivie de multicouche. Par conséquent, nous pouvons suggérer qu'il s'agit là d'une biosorption physique.

Pour confirmer ces résultats, différents types de modèles d'isothermes d'équilibre ont été testés dans cette étude: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin – Radushkevich, Jovanovich, Elovich et BET. Ils nous ont permis d'analyser les données expérimentales obtenues lors de la biosorption de BC sur les poudres des cosses du l'haricot. L'évaluation et la validation de ces modèles reposent sur le calcul de la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et le coefficient de confiance R^2 .

V.9 Les modélisations des isothermes

Afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption pour éliminer les polluants des eaux usées, il est important d'établir la corrélation la plus appropriée pour la courbe d'équilibre.

Une description mathématique précise de la capacité d'adsorption à l'équilibre est indispensable pour la prédiction fiable des paramètres d'adsorption. Ainsi que la comparaison quantitative du comportement d'adsorption pour différents systèmes adsorbants (Rangabhashiyam *et al.*, 2014)

V.9.1 Le modèle linéaire de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir (Tran *et al.*, 2016 ; Guo *et al.*, 2019) comme suit :

$$\text{Type 1} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (\text{V. 10})$$

$$\text{Type 2} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} \times C_e \quad (\text{V.11})$$

$$\text{Type 3} \quad q_e = -\frac{1}{K_L} \times \frac{q_e}{C_e} + q_{max} \quad (\text{V. 12})$$

$$\text{Type 4} \quad \frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_{max} \quad (\text{V. 13})$$

Les constantes q_{max} et K_L sont déterminées à partir des graphes : $1/q_e = f(1/C_e)$; $C_e/q_e = f(C_e)$; $q_e = f(q_e/C_e)$ et $q_e/C_e = f(q_e)$, respectivement, représentés sur les figures V. 17 a, b, c et d. L'isotherme de Langmuir peut être caractérisée par le rapport R_L ; c'est un rapport adimensionnel appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (Hall, 1966 ; Laksaci *et al.*, 2017), défini comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (\text{V.14})$$

Selon les valeurs de R_L , le procédé d'adsorption est non favorable ($R_L > 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

V.9.2 Le modèle linéaire de Freundlich

La forme linéaire du modèle est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{V.15})$$

Les constantes K_F et $1/n_F$ du modèle peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $\ln q_e = \ln (C_e)$, figure V.18.

V.9.3 Le modèle linéaire d'Elovich

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E \times q_{max} - \frac{q_e}{q_{max}} \quad (\text{V.16})$$

Les valeurs de K_E et q_{max} sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $\ln q_e/C_e = f(q_e)$, figure V.19.

V.9.4 Le modèle linéaire de Temkin

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (\text{V.17})$$

Les valeurs de ΔQ et K_T sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $q_e = f(C_e)$, figure V.20.

V.9.5 Le modèle linéaire de Dubinnin – Radushkevich (D-R)

$$\ln q_e = q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{V.18})$$

Où

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{V.18 a})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{V.18 b})$$

Les constantes q_{max} et β sont déterminées à partir du graphe $q_e = f(\varepsilon^2)$, figure V.21.

E est l'énergie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorption lors de son transfert à la surface du solide, d'où $E=1/\sqrt{2\beta}$ (Ozcan et al, 2005). Selon la valeur de E on distingue :

$E < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$: le procédé d'adsorption est de nature physique ;

E compris entre 8 et 16 KJ.mol^{-1} : l'échange ionique est le facteur dominant (adsorption chimique) ;

$E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$: l'adsorption est donnée par la diffusion intra-particulaire.

V.9.6 Le modèle linéaire de Jovanovic

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_J \times C_e \quad (\text{V.19})$$

Les valeurs q_{max} et K_j sont déterminés à partir du graphe $\ln q_e = f(C_e)$, figure V.22.

V.9.7 Le modèle linéaire de Brunauer, Emmel et Teller (BET)

$$\frac{C_e}{C_e(C_S - C_e)} = \frac{1}{q_{max}C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{q_{max}C_{BET}} \times \frac{C_e}{C_S} \quad (V.20)$$

Les valeurs q_{max} et C_{BET} sont déterminées à partir du graphe $C_e/q_e (C_S - C_e) = f(C_e/C_S)$, figure V.23.

Les graphes des transformées linéaires des modèles de Langmuir de type 1, 2, 3 et 4, Freundlich, Temkin, Dubinnin – Radushkevich (D-R), Jovanovic et BET sont représentés, respectivement, par les figures suivantes : (V.17, V.18, V.19, V.20, V.21, V.22 et V.23).

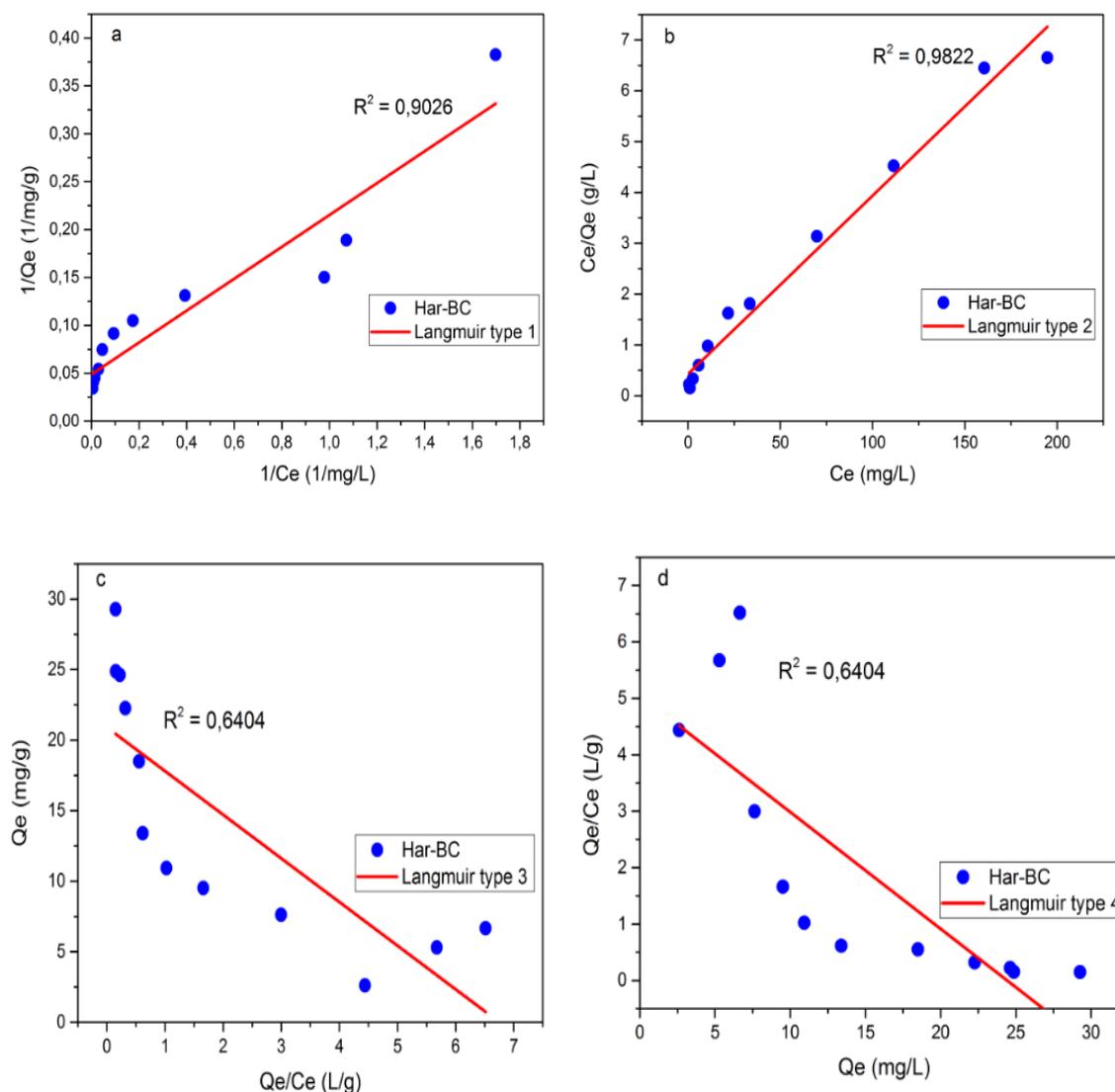


Figure V.17 : Linéarisation d'isotherme du modèle de Langmuir de type 1, 2, 3 et 4

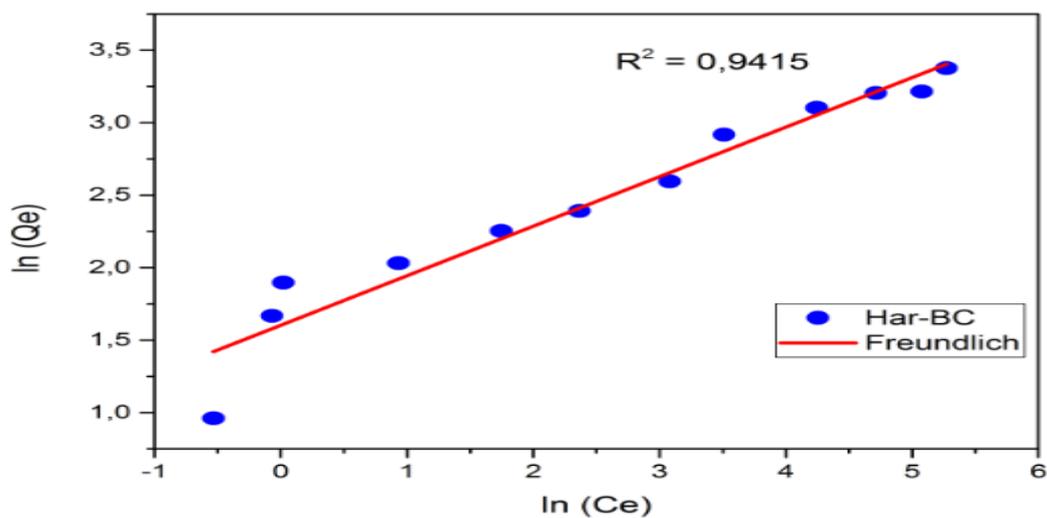


Figure V.18 : Linéarisation d'isotherme du modèle de Freundlich

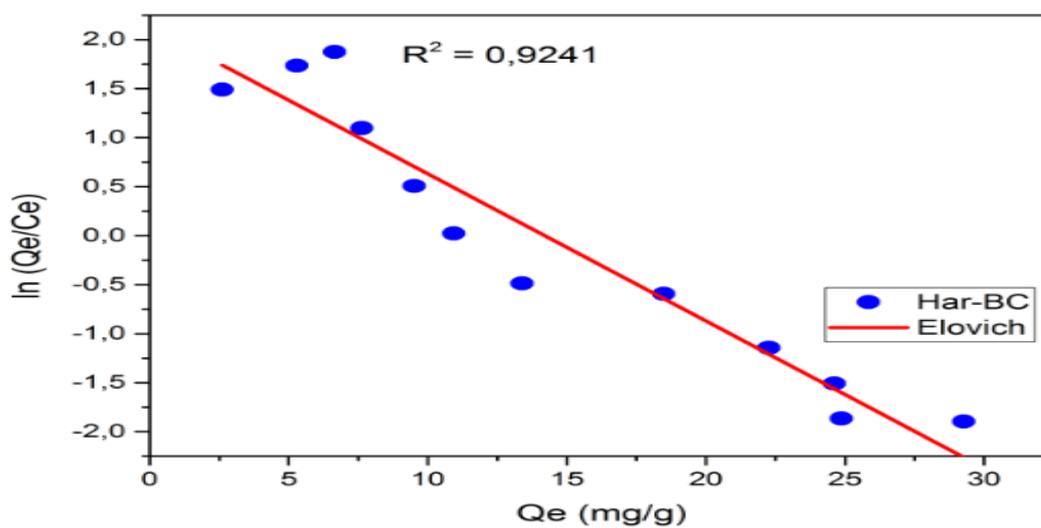


Figure V.19 : Linéarisation de l'isotherme du modèle d'Elovich.

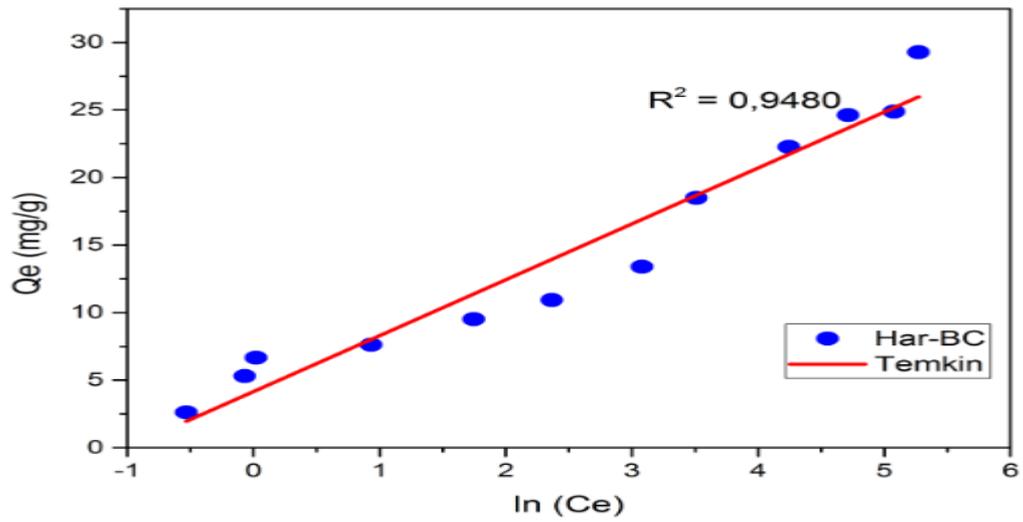


Figure V.20 : Linéarisation de l'isotherme du modèle de Temkin.

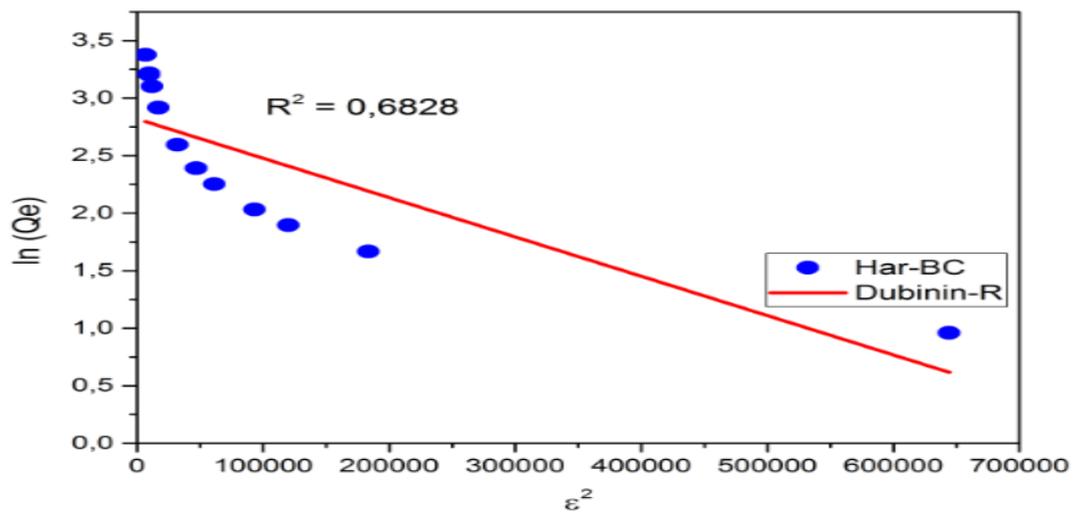


Figure V.21 : Linéarisation de l'isotherme du modèle de Dubinin-R

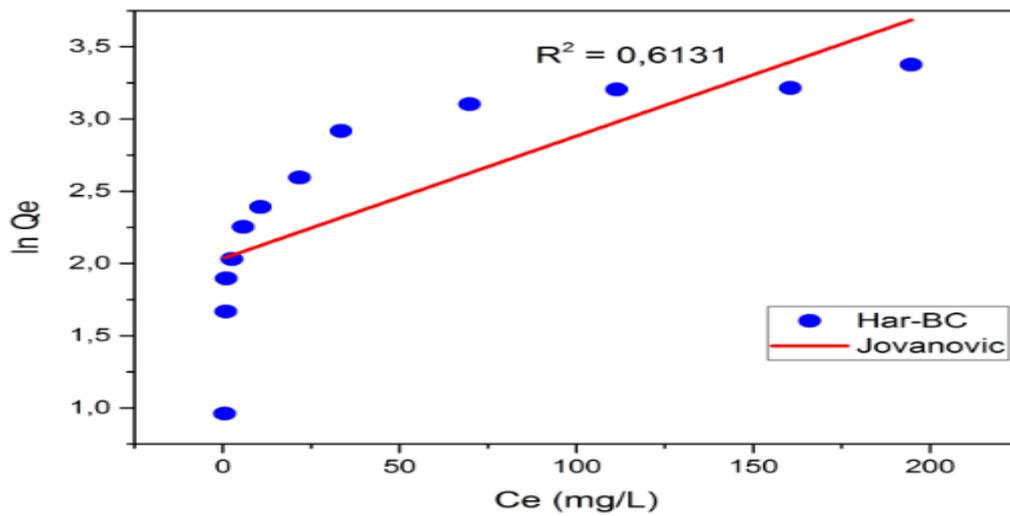


Figure V.22 : Linéarisation de l'isotherme du modèle de Jovanovic

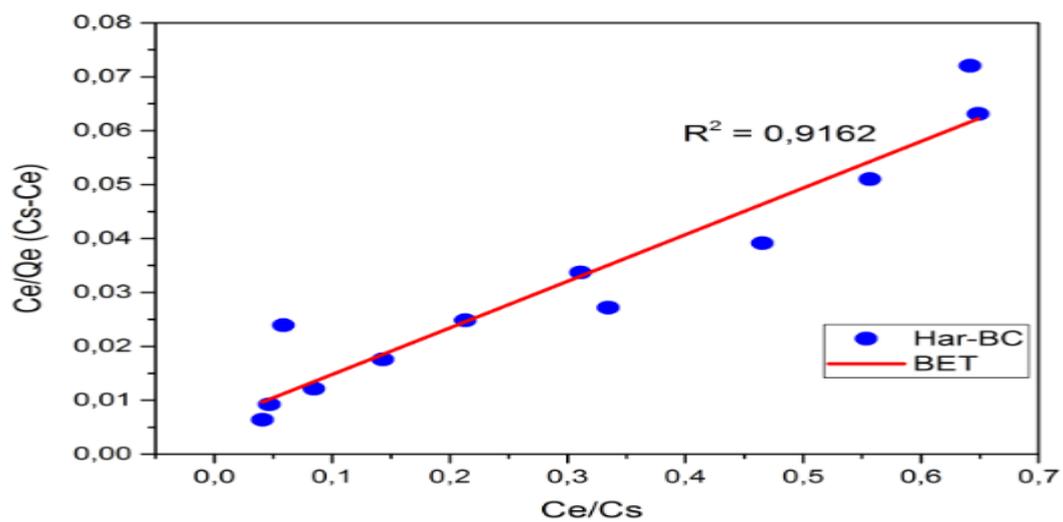


Figure V.23 : Linéarisation de l'isotherme du modèle de BET

Les valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle pour le biosorbant, coefficient de détermination (R^2) et RMSE sont consignées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Les paramètres des isothermes de la biosorption du colorant bleu Cibaron.

Modèles	Paramètres	Ci (10-300 mg/L)	T = 25 ± 1 ° C
Langmuir type 1	Q_{max} (mg/g)	20, 491	
	K_L (L/g)	0, 293	
	R²	0, 9026	
	RMSE	4, 3038	
Langmuir type 2	Q_{max} (mg/g)	28, 490	
	K_L (L/g)	0, 081	
	R²	0, 9822	
	RMSE	2, 9852	
Langmuir type 3	Q_{max} (mg/g)	20, 902	
	K_L (L/g)	0, 326	
	R²	0, 6404	
	RMSE	5, 6178	
Langmuir type 4	Q_{max} (mg/g)	24, 422	
	K_L (L/g)	0, 207	
	R²	0, 6404	
	RMSE	74, 3493	
Freundlich	K_F (L/g)	4, 965	
	1/n_F	0, 3418	
	R²	0, 9415	
	RMSE	1, 5142	

Elovich	Q_{max} (mg/g)	6, 662
	K_E (L/g)	0, 320
	R²	0, 9241
	RMSE	7, 7458
Temkin	ΔQ (KJ/mol)	0, 598
	K_T (L/g)	2, 726
	R²	0, 948
	RMSE	2, 1358
Dubinin-R	Q_{max} (mg/g)	16, 771
	β (mol²/KJ²)	3E-06
	R²	0, 6828
	RMSE	7, 1277
Jovanovic	Q_{max} (mg/g)	7, 6463
	K_J (L/g)	-0, 0085
	R²	0, 6131
	RMSE	5, 6121
BET	Q_{max} (mg/g)	44, 642
	C_{BET}	15, 163
	R²	0, 9162
	RMSE	2, 5267

Le modèle qui décrit parfaitement le processus de la biosorption du colorant BC sur l'Har est celui de Langmuir avec un coefficient élevé ($R^2 = 0, 9822$) et une faible RMSE (2,9852). Il est caractérisé par un facteur de séparation (R_L), qui détermine l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il est compris entre 0 et 1 (Hall et al., 1966). Pour $C_0 = 25$ mg / L, $R_L = 0,33$ tandis que pour $C_0 = 300$ mg / L, $R_L = 0,04$; ce qui indique une biosorption favorable. La capacité de biosorption maximale (q_{max}) a été estimée à 28,49 mg / g pour l'isotherme de Langmuir de type 2. La capacité maximale est conforme à la capacité expérimentale (Figure V.17).

Par ailleurs, l'isotherme de Langmuir de type 1, son coefficient de détermination $R^2 = 0,9026$; il n'est pas loin de l'unité avec une faible RMSE (4,3038) ; mais la quantité maximale adsorbée $q_{\max} = 20,902$ mg/g ne concorde pas avec celle de l'expérience. Pour les autres types (3 et 4), leurs coefficients $R^2 = 0,6404$ sont très loin de l'unité malgré que la RMSE de type 3 soit faible alors que celle de type 4 soit très élevée ; ils ne sont donc point significatifs. De même, les modèles Jovanovic et Dubinin-R ont des coefficients de déterminations $R^2 = 0,6131$ et $R^2 = 0,6862$, respectivement, les valeurs restent très loin de l'unité, et ces modèles ne sont pas adéquats à la biosorption du BC par le biomatériau Har.

Les modèles de Temkin, BET, Elovich et Freundlich sont également appliqués de manière appropriée, respectivement : $R^2 = 0,948$ et RMSE = 2,1358, $R^2 = 0,9162$ et RMSE = 2,5267, $R^2 = 0,9241$ et RMSE = 7,7458, $R^2 = 0,9415$ et RMSE = 1,5115. Cela implique que le modèle qui décrit le mieux le processus d'adsorption est celui de Freundlich avec une RMSE très faible. La valeur $1/n$ nous donne une idée sur le type de biosorption qui peut être soit favorable ($0 < 1/n < 1$), irréversible ($1/n = 0$) ou défavorable ($1/n > 1$) (Said *et al.*, 2020). Nous remarquons que $1/n = 0,3418$ est dans l'intervalle [0,1]. Cela indique que la surface est plus hétérogène et le processus est favorable. De même, $nf = 2,9256$ est dans la plage [1,10], ce qui suggère une adsorption favorable (Ferreira *et al.*, 2019). En outre, le modèle de Langmuir a un coefficient de corrélation $R^2 = 0,98$ proche de l'unité ; nous pouvons dire que la biosorption du colorant CB s'est produite en monocouche puis en multicouche (Jawad *et al.*, 2020). Nous pouvons conclure que la biosorption du colorant CB est un processus de physisorption ; comme confirmé par l'étude des paramètres thermodynamique ($\Delta H < 0$; $\Delta G < 0$), qui sont consignées dans tableau V. 3.

V.10 Les mécanismes possibles biosorbat / biosorbant

La physisorption est un processus spontané qui rend le système adsorbat-adsorbant plus stable. Une interaction adsorbat-adsorbant est créée ; l'adsorption est donc généralement exothermique, ΔH_0 (biosorption) < 0 , favorisée par une baisse de la température. L'adsorption physique ne modifie en général pas la surface du biosorbant ; la variation d'entropie du biosorbant est donc négligeable. La variation d'entropie de l'adsorbat est négative dans la mesure où on a une structuration de l'adsorbat sur la surface du biosorbant, ΔS_0 (biosorption) < 0 . En général, plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu entre l'adsorbat (CB) et le biosorbant Har, notamment les interactions non covalentes, interactions d'attractions électrostatiques, dipôle-dipôles, liaisons d'hydrogène, Van der Waals, interactions nucléophiles, interactions π - π et interactions n- π , ont été suggérées pour l'élimination des contaminants inorganiques et

organiques de l'environnement aquatique (Tran *et al.*, 2017 ; Essandoh *et al.*, 2015 ; Keerthanan *et al.*, 2020).

Des interactions d'attractions électrostatiques peuvent se produire entre les sites chargés positivement à la surface du Har et les molécules anioniques du CB dans la solution, lorsque le pH de la solution est inférieure au pH_{ZCP} , les groupes fonctionnels de la pectine, cellulose et la lignine de la surface de l'Har seront ionisés (c'est-à-dire $-\text{COOH}_2^+$, OH_2^+) et les fonctions SO_3^- fixateurs de CB.

Les liaisons hydrogènes peuvent se produire entre les hydrogènes de surface des groupes hydroxyle (donneurs H) de l'adsorbant Har (-OH de la cellulose, de la lignine, de la pectine et de tannins) et les atomes appropriés (c'est-à-dire celles de l'azote, l'oxygène et le chlore, accepteurs H) de l'adsorbat CB (ce phénomène est également connu sous le nom de liaison hydrogène dipôle-dipôle ; Tran *et al.*, (2017). Ceci est également valable pour les groupes hydroxyle à la surface du Har et les cycles aromatiques du CB (ce phénomène est également connu sous le nom de liaison hydrogène Yoshida). D'après l'analyse FTIR, nous pouvons confirmer l'existence d'un groupe donneur de H pendant le processus de la biosorption du CB. Sur la figure V. 2, nous observons un déplacement des vibrations d'ondes de groupe - OH de 3291 cm^{-1} vers des nombres ondes 3292 cm^{-1} après la biosorption du CB, confirmant l'existence d'interactions dipôle-dipôle et de liaisons hydrogènes Yoshida (Tran *et al.*, 2017 ; Jiang *et al.*, 2018).

Parmi les autres mécanismes d'adsorptions possibles, on peut citer l'interaction $n-\pi$, qui se produit entre des atomes riches en électrons à longue paire, comme l'oxygène à la surface du Har et π nuage d'électrons des molécules du CB (Keerthanan *et al.*, (2020) et les interactions de Van der Waals existent entre les atomes et les molécules qui sont de faibles intensités (2 à 4 kJ/mol (Berg *et al.*, 2002). Trois types d'interactions peuvent être différenciés : les interactions de Keesom, Debye et London, sans écarter les interactions nucléophiles.

L'hydrophobicité : globalement, le phénomène d'hydrophobicité, est une interaction ou force attractive entre des surfaces non polaires qui apparaît en milieu aqueux (Meyer *et al.*, 2006). Les énergies hydrophobes sont comprises entre 5 et 10 kJ/mol (Eissa and Khan, 2006). Beaucoup de travaux ont été réalisés pour expliquer l'effet hydrophobe, mais aucune théorie n'a pu résister à l'expérience. La microscopie à force atomique permet de déterminer deux régimes pour cet effet. L'un à longue portée (entre 10 \AA et 200 \AA) et l'autre à courte portée ($< 10 \text{ \AA}$) (Meyer *et al.*, 2006). Les molécules d'eau peuvent entourer une molécule de nature

différente sans perdre de liaisons hydrogènes (courte portée), alors que pour notre étude c'est le cas de la longue portée des molécules d'eau qui doivent « sacrifier » des liaisons hydrogènes. Les molécules d'eau préfèrent donc s'éloigner des molécules qui ont un rayon supérieur à une dizaine d'angströms, créant une interface semblable à une interface liquide/vapeur. Dans le cas d'une cavité de taille importante au sein de l'eau, le rayon (longue portée) est plus grand que 10 \AA ; les molécules d'eau sont trop éloignées pour former des liaisons hydrogènes stables, la cavité est donc hydrophobe. Dans ce cas des ions ou des molécules de solutés (CB) changent localement la structure de l'eau, ce qui crée un champ électrique à travers l'eau polarisant ainsi les molécules dans la solution. Cette polarisation peut alors créer une force d'attraction entre deux surfaces, ce qui a pour effet de repousser de l'eau, d'après l'hypothèse [Meyer et al., \(2006\)](#).

V.11 L'étude thermodynamique de la biosorption

Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre (ΔG°) (kJ/mole), l'enthalpie (ΔH°) (KJ/mole) et l'entropie (ΔS°) (J/K mole) ont été calculés pour déterminer la nature du processus de la biosorption de BC sur les cosses de l'haricot natifs. Nous avons utilisé l'équation III.21 qui est la suivante :

$$\ln K_C = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{V.21})$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déterminées, respectivement, à partir de la pente et de l'intersection du graphe $\ln K_C = f(1/T)$ donné par la Figure V.24. Les valeurs de ΔG° sont déduites à partir de l'équation III.18. Les valeurs de K_C sont obtenues de différentes manières dans la littérature ([Abdel Maksoud et al., 2020](#) ; [Aziri et al., 2019](#) ; [Berkane et al., 2019](#)) comme indiqué dans le tableau V. 4.

Tableau V. 4 : Les paramètres thermodynamique de la biosorption de colorant BC sur le Biomatériau Har

T (K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (J/Kmol)
298	-32,362	-4,887	-92,210
303	-32,362	-4,426	-92,210
303	-32,965	-3,965	-92,965

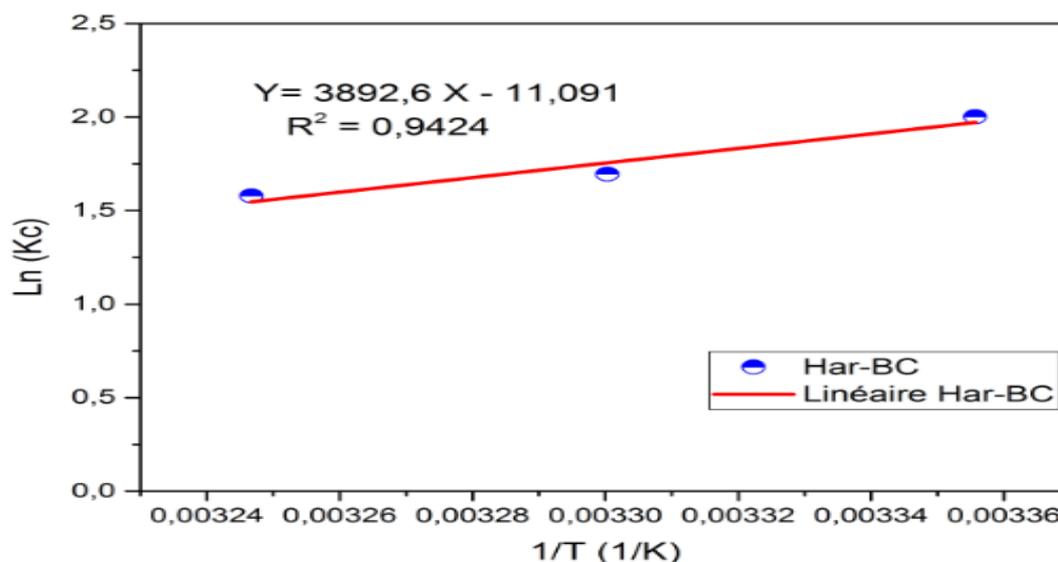


Figure V. 24 : Effet thermodynamique de la biosorption du colorant BC sur l'Har

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater d'un point de vue thermodynamique que la biosorption est considérée comme une réaction uniphasique (Lui *et al.*, 2008). Par rapport à ΔH^0 , les valeurs négatives reflètent des processus exothermiques alors que les valeurs positives reflètent des processus endothermiques (Reddy *et al.*, 2012 ; Dotto *et al.*, 2012 ; Alencar *et al.*, 2012). A partir de l'amplitude de ΔH^0 , il est possible de déduire que les interactions biosorbant-colorant est un processus de physisorption avec faibles forces attractions. La physisorption est un processus spontané qui rend le système adsorbat-adsorbant plus stable. Une interaction adsorbat-adsorbant est créée et l'adsorption est donc généralement exothermique ($\Delta H^0_{\text{(biosorption)}} < 0$) qui est favorisée par une baisse de température. L'adsorption physique ne modifie généralement pas la surface du biosorbant ; la variation de l'entropie du biosorbant est donc négligeable. La variation de l'entropie de l'adsorbat est négative dans la mesure où l'adsorbat est structuré sur la surface du biosorbant ($\Delta S^0_{\text{(biosorption)}} < 0$). L'entropie ΔS^0 négative suggère une diminution du désordre à l'interface biosorbant / solution. L'énergie libre ΔG^0 est négative et augmente avec l'augmentation de la température, confirmant une biosorption spontanée du colorant CB. En général, la physisorption ΔG^0 se situe entre -20 et 0 kJ / mol avec les forces de Van Der Waal, les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène (Guo *et al.*, 2019).

Le tableau V. 5 regroupe les capacités de la biosorption de divers biosorbants pour les traitements des colorants.

Tableau V.5 : Comparaison des principales caractéristiques et capacités d'adsorption de divers adsorbant pour le traitement des colorants.

Adsorbants	Adsorbat	Q_{\max} (mg/g)	Mode Cinétique	Références
Heulandite	Safranine T	41, 6	PSO	(Abukhadra et Mohamed, 2019)
Clinoptilolite	Safranine T	42, 9	PSO	(Abukhadra et Mohamed, 2019)
Nanoparticules de magnétites (Azolla)	Violet Cristallisé	30, 21	PSO	(Alizadeh, 2017)
Charbon actif à base copeaux de bois gliricidia sepium	Vert de base 4	230, 41	Avrami	(Ahmad et al., 2020)
Coquille d'amande tunisienne	Eriochrome noir T	123, 92	PSO	(Arfi et al., 2018)
Fougère aquatique Azola filiculoides	Noir réactif 5	41, 73	PSO	(Balarak et al., 2020)
Biomasse composée de pin, chêne, et sapin de scié	Vert malachite	48, 268	Diffusion intraparticulaire	(Deniz, 2017)
Charbon actif de pseudevernia furfuracea	Bleu de méthylène	243, 90	PSO, Elovich, et diffusion intraparticulaire	(Koyuncu et Kul, 2020)
Pyrophyllite	Violet cristallisé	9,58	PSO	(Miyah et al., 2017)
Poudre de pelure de banane	Rouge Congo	164,6	PSO	(Munagapati et al., 2018)
Coquille naturelle de cacao	Azur II Rouge réactif 2	10, 03 40, 32	PSO	(Takam et al., 2017)
Charbon actif en Coquille d'abricot	Atrazine	57, 18	PSO	(Wu et al., 2018)
cosse d'haricot	Bleu Cibacron	28, 49	Elovich	Cette étude

V.12 Conclusion

Ce chapitre présente l'élimination du bleu de Cibacron, un colorant anionique, en utilisant comme biomatériau des écorces de haricots natives dérivés de précurseurs de déchets végétaux. La spectroscopie FTIR des déchets, avant et après la biosorption, suggère que la biosorption du BC sur les cosses de l'haricot s'est produite par physisorption via des interactions de type Van

der Waal et interactions électrostatiques des liaisons hydrogène. L'optimisation paramétrique des facteurs physiques a donné des résultats satisfaisants. La dose optimale pour la biosorption du CB est de 90 mg par 25 mL ; les meilleurs rendements de la biosorption s'effectuent à un pH de 2,2. Le pseudo-second ordre s'accorde bien avec les données expérimentales, mais le modèle d'Elovich décrit le mieux le processus d'adsorption où la diffusion externe est l'étape limitante.

Les études cinétiques et des isothermes montrent que la biosorption du CB sur Har s'est produite en monocouche et multicouche. La capacité de la biosorption est de 28,49 mg/g. Les paramètres thermodynamiques indiquent une biosorption exothermique avec une diminution du caractère aléatoire de l'interface solide / solution. L'enthalpie libre confirme une biosorption exothermique et physique avec de faibles interactions. Selon les performances obtenues dans le présent travail, ces déchets issus du précurseurs végétaux sont une alternative moins coûteuse, disponible localement et prometteuse pour l'élimination des colorants dans les effluents textiles réels.

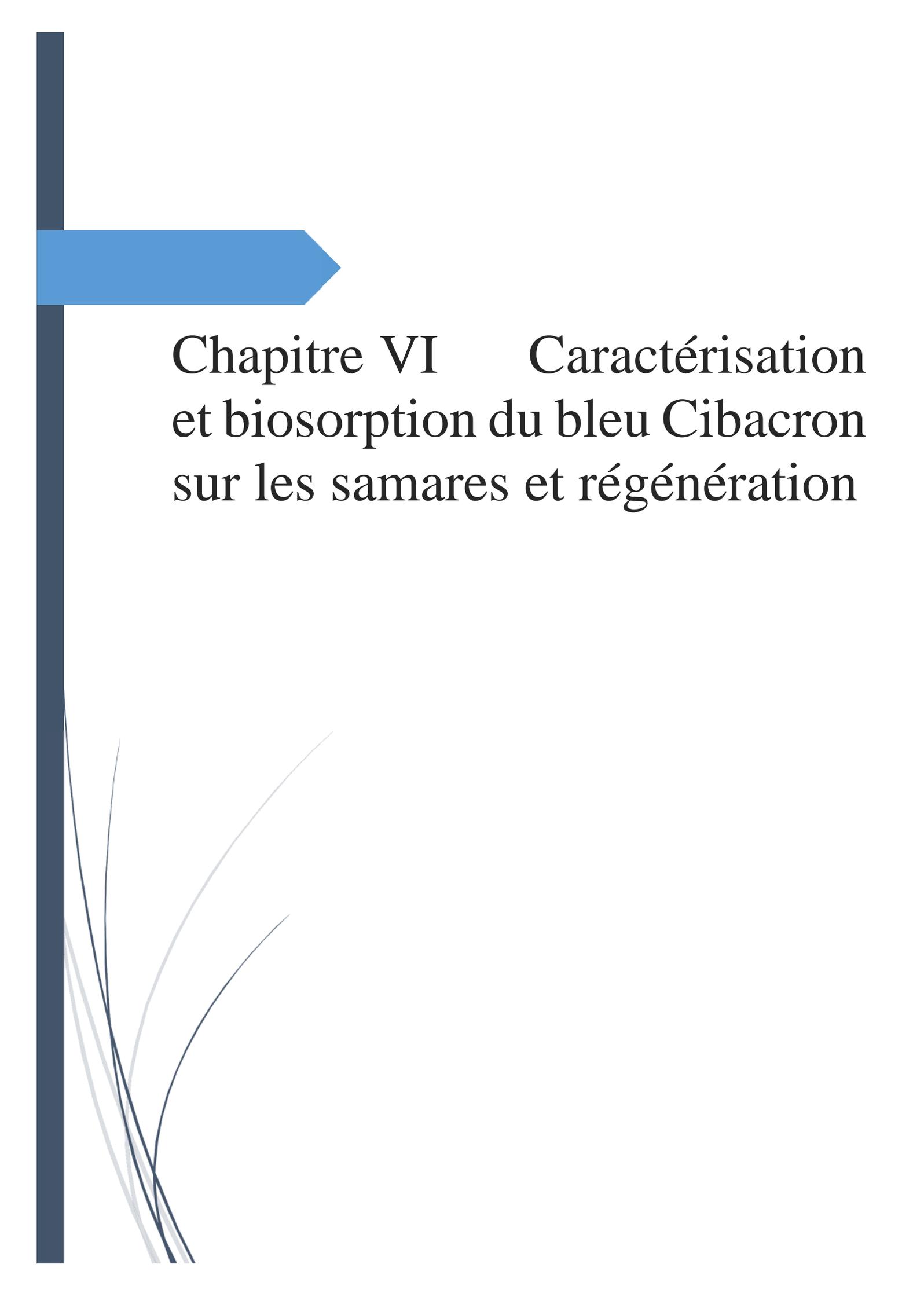
- Abukhadra, M.R., Mohamed, A.S., 2019. Adsorption Removal of Safranin Dye Contaminants from Water Using Various Types of Natural Zeolite. *Silicon* 11, 1635–1647.
- Ahmad, A.A., Din, A.T.M., Yahaya, N.K.E., Khasri, A., Ahmad, M.A., 2020. Adsorption of basic green 4 onto gasified Glyricidia sepium woodchip based activated carbon: Optimization, characterization, batch and column study. *Arabian Journal of Chemistry* 13, 6887–6903.
- Akpomie, K.G., Conradie, J. Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. *Environ Chem Lett.* 18, 1085–1112 (2020).
- Alencar. W.S. , E. Acayanka, E.C. Lima, B. Royer, F.E. de Souza, J. Lameira, C.N. Alves, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 209, p. 577, 2012.
- Ali H. Jawad, Ramlah Abd Rashid, Mohd Azlan Mohd Ishak & Khudzir Ismail (2018) adsorptive removal of methylene blue by chemically treated cellulosic waste banana (Musa sapientum) peels, *Journal of Taibah University for Science*, 12:6, 809-819.
- Alizadeh, N., Shariati, S. & Besharati, N. Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles. *Int J Environ Res* 11, 197–206 (2017). <https://doi.org/10.1007/s41742-017-0019-1>
- Anderson, K., Norgren, M., Eriksson, M. Lignin removal from wastewater by adsorption. International mechanical pulping conference article. 280-285 (2009).
- Arfi, R.B., Karoui, S., Mougin, K., Ghorbal, A., 2018. Tunisian Almond Shell for Efficient Removal of Eriochrome Black T and Malachite Green Dyes from Aqueous Solution. *In: Kallel, A.*,
- Arivoli, S., M. Hema, S. Parthasarathy, and N. Manju. 2010. Adsorption dynamics of methylene blue by acid activated carbon. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 2 (5) : 626–41.
- Balarak, D., Al-Musawi, T.J. Mohammed, I.A. Abasizadeh, H. 2020. The eradication of reactive black 5 dye liquid wastes using Azolla filiculoides aquatic fern as a good and an economical biosorption agent. *SN Appl. Sci.* 2, 1015. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2841-x>.
- Basar. Nilgu'n, Lokman Uzun, Ali Gu'ner, Adil Denizli, Spectral Characterization of Lysozyme Adsorption on Dye-Affinity Beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 41, Issue 3, 1 August 2007, Pages 234-242,
- Berkane. N, (2019), Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- Bhomick PC, Supong A, Baruah M, Pongener C, Sinha D. 2018. Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustain Chem Pharm.* 10:41–49. doi:10.1016/j.scp.2018.09.001
- Celekli A, Ilgun G, Bozkurt H. 2012. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria. *Chem Eng J.* 191:228–235.

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.
- Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2011). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 268(1-3), 6-11
- Deniz, F., 2017. A Novel Eco-Biosorbent for Decontamination of Hazardous Dye from Aqueous Medium. *J Polym Environ* 25, 1242–1250. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0901-5>
- Dogan. Ali, Serpil Özkaraa,, Müfretin Murat Sarı , Lokman Uzun, Adil Denizli, Evaluation of human interferon adsorption performance of Cibacron Blue F3GA attached cryogels and interferon purification by using FPLC system, *Journal of Chromatography B*, 893– 894 (2012) 69– 76. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.02.036>
- Doke, K.M., & Khan, E.M (2017). Equilibrium, Kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI), adsorption onto active carbon derived from wood apple shell. *Arabian Journal of chemistry*, 10, S 252-S260
- Dotto.G.L, E.C. Lima, L.A.A. Pinto, *Bioresource Technology*, Vol. 103, p. 123,2012
- Eissa, A.S., Khan, S.A., 2006. Modulation of hydrophobic interactions in denatured whey proteins by transglutaminase enzyme. *Food Hydrocoll*, Part Special issue: WCFS *Food Summit* 20, 543–547. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.07.005>
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman, C.U., Mohan, D., Mlsna, T., 2015. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chem. Eng. J.* 265, 219–227. <https://doi.org/10.1016/587 j.cej.2014.12.006>
- Farinella N. V, G.D. Matos, M.A.Z. Arruda, Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1940–1946.
- Fatih Deniz & Elif Tezel Ersanli (2020): Purification of malachite green as a model biocidal agent from aqueous system by using a natural widespread coastal biowaste (*Zosteramarina*), *International Journal of Phytoremediation*. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1857684>
- Ferreira, R.M., et al. Adsorption of indigo carmine on pistia strateriotes dry biomass chemically modified. *Environmental science and pollution research* 26, 28614–28621(2019).
- Georgin, J. et al. Treatment of water containing methylene by biosorption using Brazilian berry seeds (*Eugenia uniflora*). *Environ Sci Pollut Res.* 27, 20831-20843 (2020),
- Guo.D.D, Bo Li, Zhao-Peng Deng, Li-Hua Huo, Shan Gao. Ladder chain Cd-based polymer as a highly effective adsorbent for removal of Congo red. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 178, 221-229 (2019).
- Hall, .k.L., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T. Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212-223 (1966).
- Hall.k.L, L.C.Eagleton, A.Acrivos, T Vermeulen, Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng.Chem.Fundam.* 5(1966) 212-223.

- Hassan W, Noureen S, Mustaqeem M, Saleh TA, Zafar S. 2020. Efficient adsorbent derived from Haloxylon recurvum Plant for the adsorption of Acid Brown dye: kinetics, isotherm and thermodynamic optimization. *Surf Interfaces*. 20 :100510. doi:10.1016/j.surfin.2020.100510.
- Hui, Q., Lu, L., Bing-cai, P., Qing-jian, Z., Wei-ming, Z. and Quan-xing, Z. (2009). Review, Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5):716-724.
- Islam MA, Tan IAW, Benhouria A, Asif M, Hameed BH. 2015. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. *Chem Eng J*. 270:187–195.
- Jain SN, Shaikh Z, Mane VS, Vishnoi S, Mawal VN, Patel OR, Bhandari PS, Gaikwad MS. 2019. Nonlinear regression approach for acid dye remediation using activated adsorbent: kinetic, isotherm, thermodynamic and reusability studies. *Microchem J*. 148:605–615.
- Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S. Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Journal of Surfaces and Interfaces* 18, 100422 (2020).
- Jiang, X., Ouyang, Z., Zhang, Z., Yang, C., Li, X., Dang, Z., Wu, P., 2018. Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 547, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.041>
- Jin Y, Zeng C, Lu Q-F, Yu Y. 2019. Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin. *Int J Biol Macromol*. 123 :50–58
- Keerthan, S., Rajapaksha, S.M., Trakal, L., Vithanage, M., Caffeine removal by Gliricidia sepium biochar: Influence of pyrolysis temperature and physicochemical properties, *Environmental Research*, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109865>
- Köseoğlu, E. and C. Akmil-Başar (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811-818. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.02.006>
- Koyuncu, H., Kul, A.R., 2020. Biosorption Study for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using a Novel Activated Carbon Obtained from Nonliving Lichen (*Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf.). *Surfaces and Interfaces* 100527.
- Kumar PS, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjana M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S. 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, Kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*. 261 (1–2) : 52–60.
- Lachebi.S, M. Trachi and M. Hachemi, Biosorption of Zinc (II) and Copper (II) Ions from Aqueous Solution by Pericarps Oak Acorns, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 28, No. 12 (2016), 2717-2724. <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2016.20094>
- Laksaci H, Khelifi A, Trari M, Addoun A, Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides, *Journal of Cleaner Production*, Volume 147, 20 March 2017, Pages 254-262.

- Leyva-Ramos R, Landin-Rodriguez LE, Leyva-Ramos S, Medellin-Castillo NA (2012) Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution. *Chem Eng J* 180:113–120 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.021>
- Liu. Y, Y.J. Liu, *Separation and Purification Technology*, Vol. 61, p. 229, 2008.
- Meyer, E.E., Rosenberg, K.J., Israelachvili, J., 2006. Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 15739–15746.
- Michelsen, D.L., Gideon, J.A., Griffith, G.P., Pace, J.E. & Kutat, H.L. Removal of soluble mercury from wastewater by complexing techniques. *Bull Water Resour Res Cent Va Polytech Inst State Univ* (1975).
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Anis, K., Kachkoul, R., Idrissi, N., Lairini, S., Nenov, V., Zerrouq, F., 2017. Removal of cationic dye ‘Crystal Violet’ in aqueous solution by the local clay. *Journal of Materials and Environmental Science* 8, 3570–3582.
- Munagapati, V.S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K.M., Kim, D.-S., 2018. Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 601–607.
- Nilay Baylan¹, Removal of levulinic acid from aqueous solutions by clay nano-adsorbents: equilibrium, kinetic, and thermodynamic data, *Biomass Conversion and Biorefinery* (2020) 10:1291–1300. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00744-8>
- Osnick. J, Thèse de doctorat, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Sciences de l'Environnement industriel et Urbain, INSA, Lyon, p.130 (2009)
- Ozcan A.S., Erdem B., et Ozcan.A. (2005). Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and surfaces A: physicochem Eng. Aspects*, N°266, 73-81.
- Paidinaidu Paluri, Khwaja Alamgir Ahmad, Krishna Sandilya Durbha, Importance of estimation of optimum isotherm model parameters for adsorption of methylene blue onto biomass derived ; activated carbons: Comparison between linear and non-linear methods, *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00867-y>
- Rangabhashiyam.S, N. Anu, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 398–414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>
- Reddy. M.C.S , L. Sivaramakrishna, A.V. Reddy, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 203–204, p. 118, 2012.
- Said.A.A, Aref A. M. Aly, Mohamed N. God, Mohamed Abd El Aal, Mohamed Abdelazim, Adsorptive Remediation of Congo Red Dye in Aqueous Solutions Using Acid Pretreated Sugarcane Bagasse, *Journal of Polymers and the Environment* (2020) 28:1129–1137.
- Salomón.de.O, Y.L., Georgin, J., dos Reis, G.S. et al. Utilization of Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*) seeds as low-cost biosorbents for removal of basic fuchsin. *Environ Sci Pollut Res* 27, 33307–33320 (2020).

- Saravanan. P, B. P, Thillainayagam, G. Ravindiran & J. Josephraj (2020): Evaluation of the adsorption capacity of Cocos Nucifera shell derived biochar for basic dyes sequestration from aqueous solution, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*,
- Sebeia N, Jabli M, Ghith A, El Ghoul Y, Alminderej FM. 2019. Populus tremula, Nerium oleander and Pergularia tomentosa seed fibers as sources of cellulose and lignin for the bio-sorption of methylene blue. *Int J Biol Macromol.* 121:655–665.
- Seyed, M. M., K. N. Soheil, P. Mohammad, A. Nima, V. Leila, and M. Gordon. 2017. Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection* 106:191–202.
- Takam, B., Acayanka, E., Kamgang, G.Y., Pedekwang, M.T., Laminsi, S., 2017. Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 16958–16970. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9328-3>.
- Thirunavukkarasu A, Muthukumaran K, Nithya R. 2018. Adsorption of acid yellow 36 onto green nanoceria and amine functionalized green nanoceria: comparative studies on kinetics, isotherm, thermodynamics, and diffusion analysis. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 93:211–225
- Tran.N.H, Sheng-Jie You, Huan-Ping Chao, Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 2671–2682,
- Tran.N.H, Sheng-Jie You, Tien Vinh Nguyen, and Huan-Ping Chao, Insight into adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes; *Chemical Engineering Communications.* 204, 2017 – 9. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1336090>
- Vyavahare G, Jadhav P, Jadhav J, Patil R, Aware C, Patil D, Gophane A, Yang Y-H, Gurav R. 2019. Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. *J Clean Prod.* 207: 296–305.
- Wu, Z., Wei, X., Xue, Y., He, X., Yang, X., 2018. Removal Effect of Atrazine in Co-Solution with Bisphenol A or Humic Acid by Different Activated Carbons. *Materials* 11, 2558.
- Zhou, Z., S. Lin, T. Yue, and T. Lee. 2014. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Food Engineering* 126 :133–41. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.11.014



Chapitre VI Caractérisation et biosorption du bleu Cibacron sur les samares et régénération

Dans ce chapitre VI, nous avons utilisé un autre biomatériau « les samares de frêne » pour éliminer le colorant bleu Cibacron en solution aqueuse. Nous avons fait les mêmes caractérisations que le premier matériau qui a été étudié dans le chapitre V. Les modèles classiques de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich..., ainsi que les modèles de physique statistique à monocouche ont été appliqués pour modéliser les résultats de l'adsorption du BC.

VI.1 La chimie de surface du biomatériau

Nous avons analysé les paramètres physico-chimique du biomatériau tels que, le taux d'humidité, de cendre, les matières volatiles ainsi que sa surface spécifique qui a été déterminée par la méthode multipoints (BET). Les résultats sont regroupés dans tableau VI.1

Tableau VI.1 : caractérisation du biomatériau (Fr)

Biosorbant	Caractérisation				
	l'humidité (%)	cendre (%)	matières volatiles (%)	surface spécifique (m ² /g)	granulométrie (mm)
Samares	4	3	97	6,52	≤ 1

Les poudres de samare du frêne présentent un taux d'humidité très faible, inférieur à 5 %. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs dans la littérature : [Aziri, \(2018\)](#) a trouvé que le taux d'humidité pour les écorces de grenades, les feuilles d'eucalyptus et les graines de figues de barbarie sont de 1,87 %, 1,17 % et 1.43 % respectivement. [Mathivanan et al., \(2021\)](#) ont observer un taux de 4.91 % pour ipomoea carnea ; par contre, [Orsnik, \(2008\)](#) dans le traitement des bagasses de canne à sucre a déterminé une teneur en humidité de 30 %. La teneur en matières minérales (cendre) est de 3 %, ce que suggère que la poudre de samare a une matrice riche en matière organique. Elle possède des groupements fonctionnels importants. Les matières volatiles sont élevées (97 %), la surface spécifique est de 6, 52 m²/g. Par ailleurs, d'autres chercheurs ont trouvés par exemple : pour le thé 1, 141 m²/g ([Bajpai et Jain, 2012](#)) ; Guava 1,70 m²/g ([Gaikwad et Kinldy, 2009](#)) ; tomate 8,8 m²/g ([Gutha et al., 2015](#)) ; thé noir 9,3 m²/g ([Mohammed et al., 2014](#)) ; érable 10,94 m²/g ([Hossain, Ngo, 2014](#)) ; ananas 4,26 m²/g ([Weng et Wu, 2012](#)) ; hémicellulose 1, 19 m² /g ([Taşar et Özer, 2020](#)).

VI.2 Le pH de la charge du point zéro

Plusieurs méthodes analytiques pour déterminer le pH_{PZC} des adsorbants ont été établies dans la littérature : titrage de masse (Noh et Schwarz, 1990 ; Fiol et Villaescusa, 2009) ; titrage de masse potentiométrique (Fiol et Villaescusa, 2009) ; technique d'immersion (Fiol et Villaescusa, 2009 ; Trakalet *al.*, 2014) ; méthode de titrage potentiométrique pour déterminer les densités de charge de surface (Babic *et al.*, 1999 ; Leyva-Ramos *et al.*, 2011) ; et la méthode de l'équilibre par lots, ou celle d'addition de sel (communément appelée « méthode des dérivées ») (Balistrieri et Murray, 1981 ; Babic *et al.*, 1999 ; Kosmulski, 2009 ; Farooq et Ramli, 2011 ; Ferro-Garcia *et al.*, 1998 ; Sontheimer *et al.*, 1988). Parmi ces techniques, la « méthode de la dérivée » est la plus utilisée dans la littérature, en raison de sa commodité, de son faible coût et de ses exigences relativement simples.

L'état de la charge électrique de la surface de l'adsorbant en solution est généralement caractérisé par le point de charge zéro (PZC) ou le point isoélectrique (PIE). La différence fondamentale entre le PZC et le PIE a été analysée en profondeur par Menéndez *et al.*, (1995) et Kosmulski, (2009).

Le PZC est défini comme les conditions de solution dans lesquelles la densité de charge de surface est égale à zéro ; le titrage potentiométrique, ou des procédés apparentés, sont utilisés pour déterminer le PZC en trouvant le point auquel la densité de charge apparente en surface en présence d'un électrolyte inerte est indépendante de la force ionique. L'IEP se produit lorsque la potentielle électrocinétique (ζ) au plan de cisaillement est égal à zéro ; il est déterminé à partir de la mesure de phénomènes électrocinétiques (électrophore-sis et potentiel d'écoulement) et électro-acoustiques.

Les valeurs de PIE ne représentent clairement que la charge superficielle externe des particules en solution, alors que la PZC varie en fonction de la charge superficielle totale nette (externe et interne) d'un adsorbant (caractéristique des surfaces amphotères). Une différence (PZC-PIE) supérieure à zéro indique que la surface externe des particules est plus chargée que la surface interne, et une différence proche de zéro correspond à une distribution plus homogène de la charge de surface. La PZC n'est égale à la PIE qu'en l'absence d'ions spécifiques ou de contre-ions. Cela signifie que l'égalité entre la PZC et la PIE n'existe que si aucune adsorption spécifique des contre-ions de la solution ne se produit pas (Onjia et Milonjic, 2002).

Le pH de la charge du point zéro (pH_{pzc}) de la poudre de samare a été déterminé (Figure VI.1). Le pH_{PZC} = 6,3 s'est avéré être un point de charge zéro, la valeur de pH à laquelle la surface est devenue neutre.

Pour un pH inférieur à 6,3, nous obtenons une surface cationique. Ceci est dû à la protonation de la surface en milieu acide. En milieu basique, à un pH supérieur, la source devient anionique en raison des ions HO⁻ qui dominant à la surface de l'adsorbant, ce qui suggère la défavorisation de la biosorption du colorant CB (effet de répulsion).

La « méthode de la dérivée » est une approche précise, potentielle, peu coûteuse et simple pour déterminer le pH_{PZC} des matériaux carbonés (Tran *et al.*, 2017).

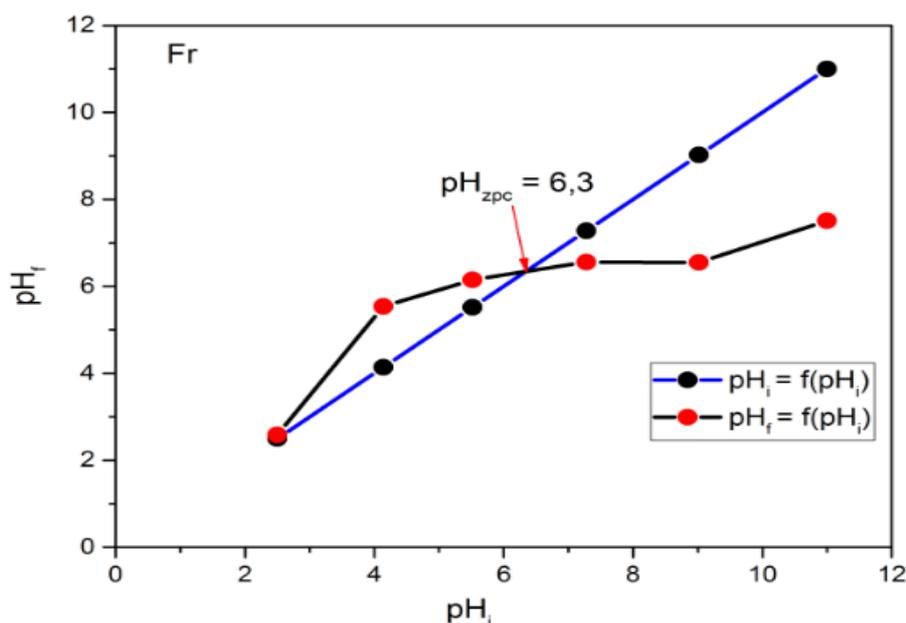


Figure VI.1 : détermination du pH de point de charge zéro pour le biosorbant les samares.

VI.3 Analyse spectrale du biosorbant par infra-rouge (FTIR)

Le spectre FTIR de la poudre des samares, avant et après l'adsorption, présente un certain nombre de pics d'absorption (figure VI.2) qui indique la présence de différents types de groupes fonctionnels. Les résultats d'analyses FTIR de la sorption du colorant bleu Cibacron ont été comparés à des tables de références FTIR. (Günter G, 2014 ; Stuart B, 2004 ; Coates, 2000 ; Hocine, 2017).

Les bandes principales sont apparues entre la gamme de fréquence 3326 cm^{-1} et 601 cm^{-1} . La présence d'une bande intense à 3300 cm^{-1} est attribuée aux vibrations élastique du groupe -OH dans les polysaccharides : la cellulose, la pectine, la lignine, l'hémicellulose (Tran *et al.*, 2017 ; Salomón *et al.*, 2020), et peut être également attribué à la molécule d'eau H_2O libre (Tobaldi *et al.* 2010, Novais *et al.*, 2019). Les pics 2921 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux liaisons d'élongations asymétriques et symétriques des groupes méthyle -CH_3 , méthylène $\text{-CH}_2\text{-}$ et =CH_2 dans les polysaccharides : l'hémicellulose, la lignine, la cellulose (Köseoğlu *et Akmil-Başar*, 2015). Les vibrations de 1630 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} sont attribuées à la molécule d'eau absorbée, ou à la double liaison C=C de cycle aromatique des élongations symétriques de la lignine (chen *et al.*, 2018). On observe également à 1417 cm^{-1} une déformation dans le plan de groupe C-H et vibration aromatique de source : de Pectines, la lignines, l'hémicellulose, et les pectates de calcium ; la bande à 1376 cm^{-1} due probablement à une déformation dans le plan de la liaison CH des polysaccharides : l'hémicellulose (Losev *et al.*, 2018) ; à 1239 cm^{-1} une bande de déformation des groupes acétyles (Xylanes) de la lignine et des élongations antisymétriques des groupes C-O-C à 1156 cm^{-1} de la cellulose et l'hémicellulose. La bande à 1020 cm^{-1} est probablement due à la vibration des groupes de liaisons C-O-C (glycosidiques) (Yu *et al.*, 2020) ou C-O de la cellulose (Bortoluz *et al.*, 2020). À 895 cm^{-1} des vibrations des liaisons glycosidiques due à la présence des polysaccharides dans la poudre de samare. Enfin, à 601 cm^{-1} , on peut voir la bande attribuée à la liaison C-OH de la chaîne aromatique présente dans le biomatériau.

Pour la post-adsorption, le spectre des poudres de samare et le bleu Cibacron (Fr-BC), démontre un déplacement des bandes ; certains d'entre elles sont déplacées ou disparaissent, d'autres apparaissent. Ces déplacements suggèrent la participation des groupes -OH de la cellulose, des tanins, de la lignine et de la pectine, C=O des tanins, ainsi que la présence de la molécule de H_2O à la surface et la C-O-C dans l'adsorption du colorant CB.

Sur la figure 1(a), nous observons une large bande de vibration située à 3300 cm^{-1} $\nu(\text{HO})$, qui correspond à l'eau et au phénol restant du matériau après traitement. De plus, nous constatons l'apparition d'une vibration de flexion à 1730 cm^{-1} qui, correspond au groupe C=O . Cela suggère une biosorption du colorant CB. En outre, une bande observée à 1630 cm^{-1} indique une bande C=O des groupes acétyle de la lignine, qui est partiellement réduite à la surface des fibres. La bande C-O des esters aromatiques est observée à 1020 cm^{-1} ; elle diminue légèrement après traitement. La bande C-OH de la déformation est observée à 601 cm^{-1} qui est réduite après traitement.

Dans la Fig. 1(b), nous observons une large bande de vibration à 3418 cm^{-1} correspondant au groupe -OH des molécules d'eau adsorbées à la surface, au déplacement de la bande amine N-H et imine =N-H après le traitement. Nous observons également une large bande attribuée à une vibration de flexion à 1558 cm^{-1} correspondant au groupe amine primaire et secondaire $\delta(\text{N-H})$, au groupe C=O de la cétone aromatique et au groupe imine $\delta(\text{C=N})$ du colorant CB. Elle disparaît après le traitement. L'intensité des pics à 1122 cm^{-1} et 1176 cm^{-1} correspondant à la bande d'élongation (S=O) diminue après traitement. La bande (C-N) est observée à 1037 cm^{-1} , et elle diminue légèrement après traitement. Les bandes à 615 cm^{-1} et 802 cm^{-1} correspondent à la bande de déformation (C-Cl), mais disparaissent après le traitement.

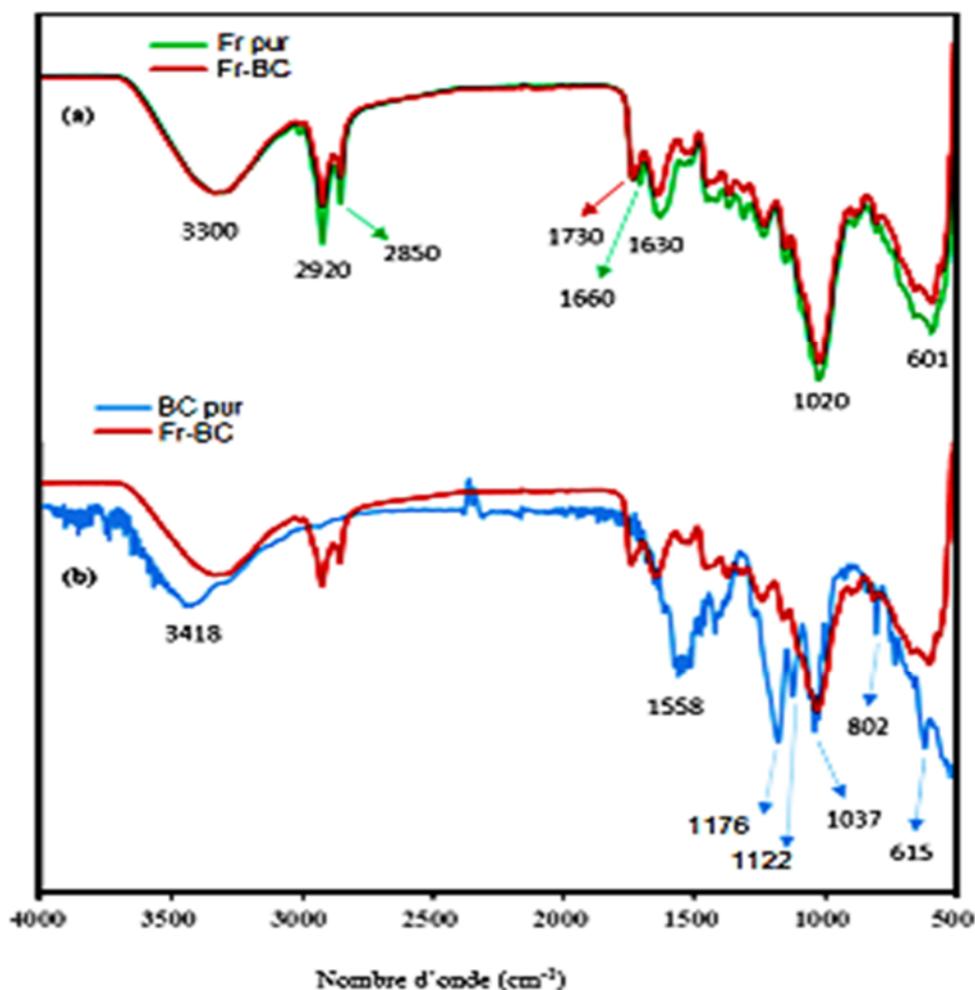


Figure VI.2 : spectre infra-rouge de la biosorption de bleu cibacron par les samares de frêne

VI.4 Analyse microscopie électronique à balayage couplée par EDX

La figure VI.3 montre l'analyse du MEB-EDX. Le MEB vise à illustrer la porosité de la semence de frêne (du biomatériau), avant (samare pure) et après la biosorption du colorant CB (Fr-BC). Avant l'adsorption, les images MEB ($\times 1000$) montrent des tailles de 20 μm et présentent quelques cavités et aspérités de différentes tailles.

La surface du biomatériau est devenue lisse après la biosorption du colorant CB, ce qui est attribué à la formation d'une couche mince, dans le processus d'adsorption du CB. Si le matériau est seul, il y a de l'eau adsorbée à la surface (sous forme cristalline).

Par contre, lorsque le colorant est fixé sur cette surface, il remplace les molécules d'eau et le groupement hydrophile du colorant (groupements polaires : carbonyle, amine et sulfonate) est orienté vers le solide tandis que la partie hydrophobe (noyau aromatique) est orientée vers l'extérieur.

Le MEB assisté d'une microsonde électronique (EDX) nous a permis d'évaluer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire de la poudre de samare avant et après traitement.

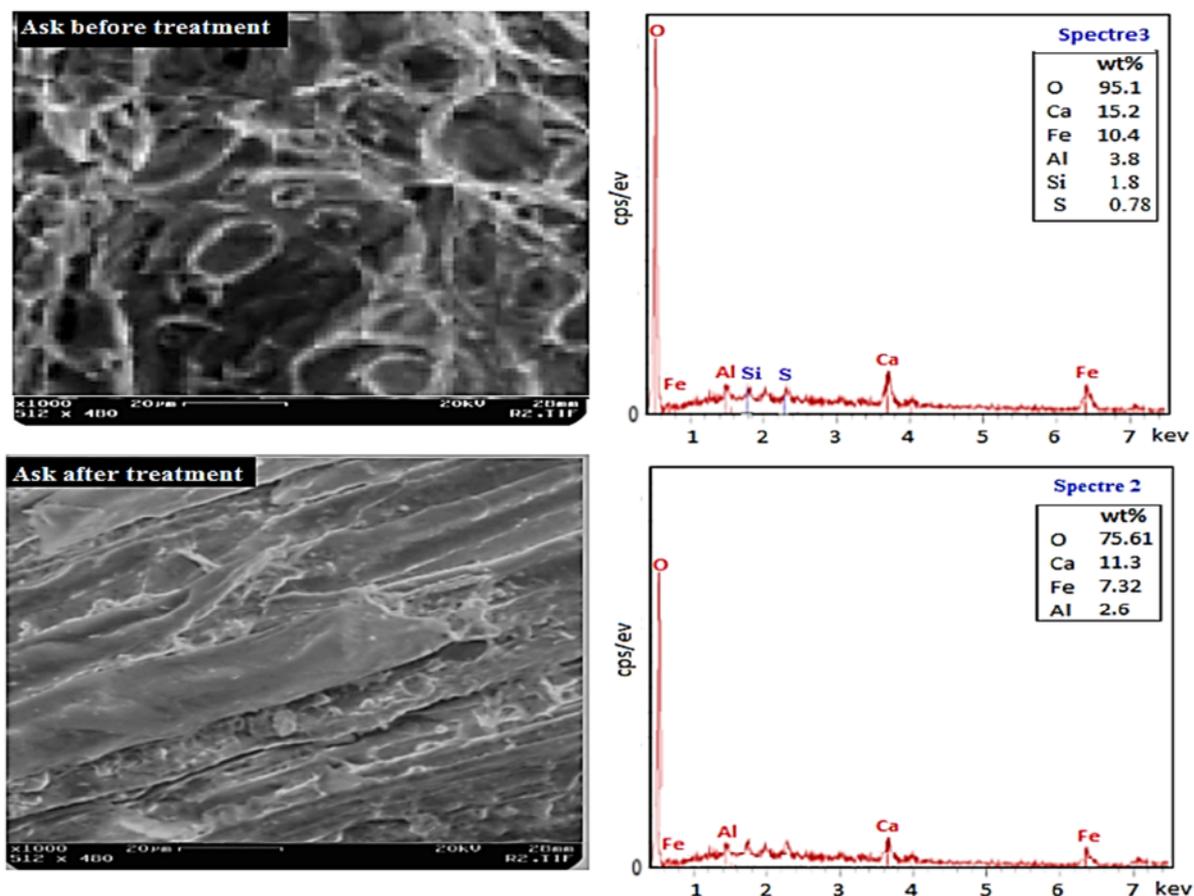


Figure VI.3 : analyse par MEB/EDX, avant et après l'adsorption du colorant bleu cibacron

VI.5 L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique déterminent la température de la stabilité d'un échantillon du biomatériau : la poudre de la samare de frênes natifs et Fr-CB50 sont présentés dans la figure VI.4 a et b.

La courbe ATG de la poudre de samare (native) montre une première perte de poids (3,41 %), en dessous de 200 °C, liée à la libération d'humidité (perte d'eau), qui est adsorbée à la fois à la surface, dans les pores, et des constituants organiques volatils de l'adsorbant (Cazetta *et al.*, 2013).

Au-delà de 200 °C, le processus de décomposition a deux valeurs maximales à 268 °C et 362,2 °C correspondant à une perte de masse de 56,5 % et 26,45 % respectivement.

Le mécanisme de décomposition thermique du biomatériau est basé sur la division de la température en intervalles ; d'abord, l'hémicellulose se décompose (200-300 °C), puis la cellulose (300-400 °C), et enfin la lignine (280-500 °C). La température de décomposition dépend du matériau utilisé et de la méthode de traitement chimique employée (Gao *et al.*, 2013).

La courbe ATG de Fr-BC50 a révélé quatre étapes de perte de poids, par rapport à la première courbe dont la quatrième perte, entre 500 et 600 °C, correspond à une perte de masse de 37,2 %, et concerne la combustion de la matière organique (colorant CB) et biomatériau.

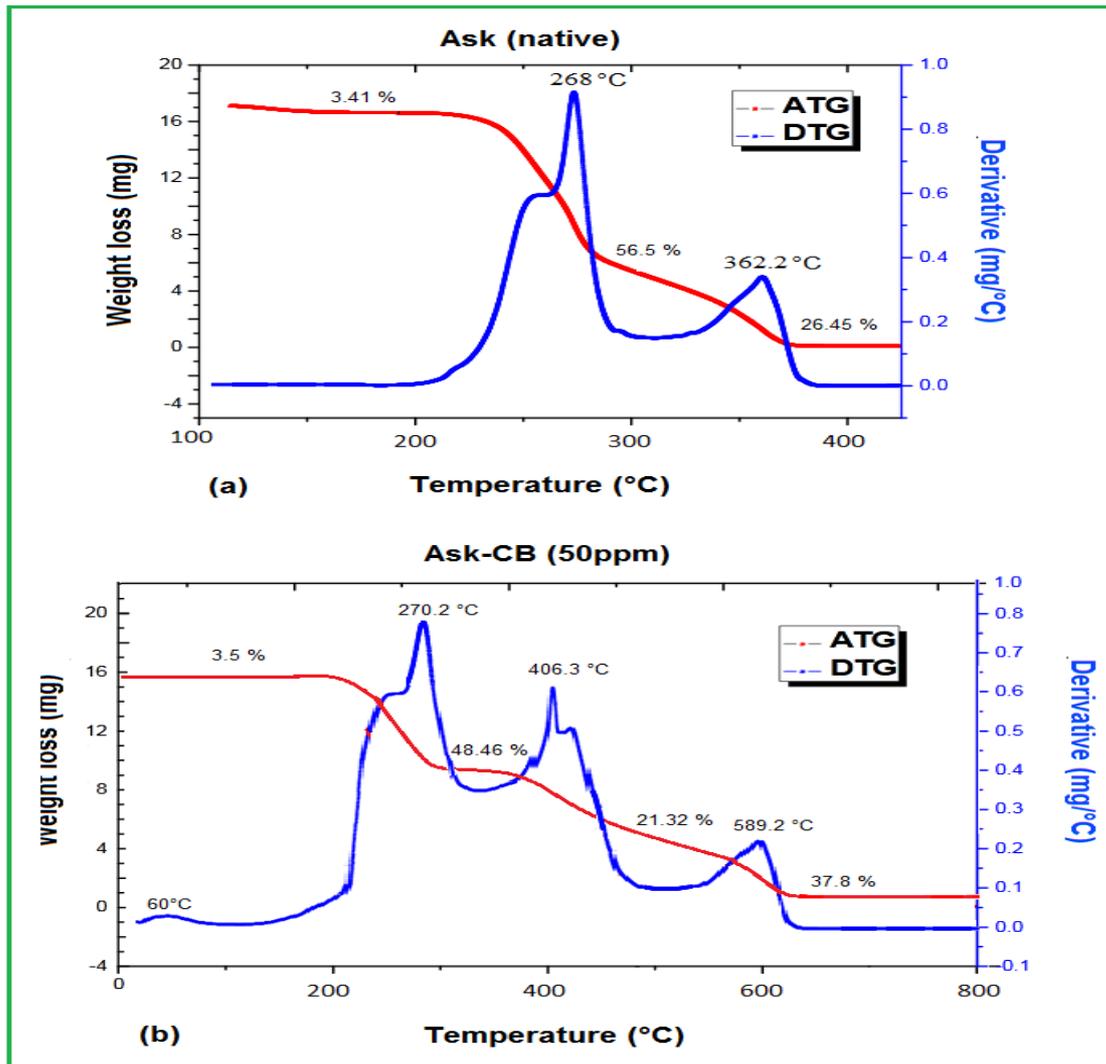


Figure VI.4 : analyse thermogravimétrique avant et après la biosorption du colorant.

VI.6 L'étude paramétrique de la biosorption du colorant sur la poudre des samares

VI.6.1 L'effet de la masse

L'effet de la dose du biosorbant, est l'un des paramètres les plus importants affectant la biosorption. La quantité d'adsorbant en masse est un facteur crucial pour une application à l'échelle industrielle visant à obtenir la meilleure efficacité d'élimination du polluant souhaité.

De plus, l'effet de la masse d'adsorbant est substantiel car il permet de minimiser les coûts liés à la biosorption (dos Reis et al., 2019).

L'effet de l'ajout d'un adsorbant en masse sur l'élimination du colorant bleu Cibacron a été étudié en utilisant une quantité allant de 0,01 à 0,2 g avec un volume fixe de 25 ml de solution BC à une concentration initiale de 25 mg/L.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans la figure VI. 5. Au fur et à mesure que la dose de biomatériau augmentait, la capacité d'adsorption diminue. Cela indique que lorsque la masse du biosorbant est supérieure à 0,05 g, un grand nombre de sites de surface actifs n'est pas complètement saturé en raison du BC limité dans la solution (Guo et al., 2019). D'autre part, l'efficacité d'élimination du CB sur les poudre de samare est de 95,44 % à 0,05 g/25 ml. Cette augmentation de l'adsorption peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique et du volume des pores où se produit la biosorption.

Par conséquent, en tenant compte de l'efficacité d'élimination et de la dose d'adsorption, 2 g/L est choisi comme la masse optimale d'adsorption pour l'expérience suivante.

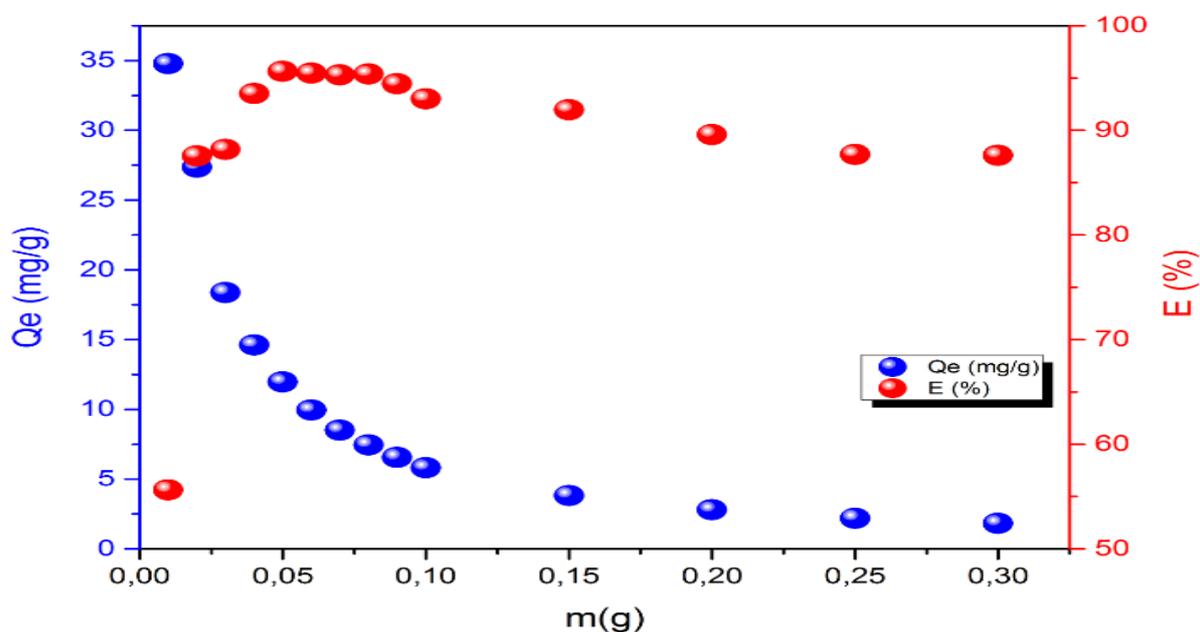


Figure VI.5 : effet de la dose du biosorbant lors de la biosorption du colorant bleu Cibacron ($C_i = 25 \text{ mg/L}$; $pH = 2.2$; $V = 25 \text{ mL}$; $\omega = 250 \text{ rpm}$; $t = 24 \text{ h}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

VI.6.2 L'effet du pH

Le pH de la solution est un paramètre important pour la biosorption. Il n'affecte pas seulement la charge de la surface de l'adsorbant mais il a également une influence sur la séparation des groupes fonctionnels sur le site actif de l'adsorbant et affecte la structure du BC ([Viswanthan et al., 2020](#)).

L'analyse de l'effet du pH peut être un outil utile pour étudier le mécanisme d'adsorption du BC sur la poudre de samare. L'effet du pH de la solution de CB sur la capacité du biosorbant a été étudié pour un pH inférieur et supérieur au pH_{PZC} . Lorsque le pH de la solution est supérieur à la charge nulle pH_{PZC} ($pH > pH_{PZC}$), la surface du biosorbant déprotoner les groupes contenant de l'oxygène (-COOH et -OH), qui deviennent chargés négativement, favorisant ainsi les répulsions électrostatiques entre les sites du biosorbant et les sites de liaison du colorant anionique.

Par conséquent, la vitesse d'élimination du colorant dépend fortement du pH_{PZC} du biosorbant, et les essais ont été effectués en régime statique. Les pH étudiés sont de 2, 4, 6, et 8,2 dans une solution de 25 mg L^{-1} du colorant, à la température à $25 \text{ }^\circ\text{C}$; un volume de 25 ml pour un temps d'agitation 120 min et une vitesse d'agitation de 250 tr/min. Les résultats trouvés sont présentés dans la Figure VI.6.

L'élimination du CB par la poudre de samare est de 95,64 % pour un $pH \leq pH_{PZC}$. Cela est dû aux fortes forces d'attraction électrostatiques à $pH = 2,2$ ainsi qu'à d'autres mécanisme d'interaction tels que les forces de Van der Waals, les interactions dipôle-dipôle, la liaison hydrogène, et sans ignorer l'interaction hydrophobe-hydrophobe et l'interaction nucléophile. Ces dernières peuvent être efficaces dans l'opération de biosorption ([Dahri et al.2015](#) ; [Deniz et Ersanli, 2020](#)). La diminution de l'efficacité avec l'augmentation du pH, c'est-à-dire dans les conditions de milieu basique, est due aux forces répulsives entre les groupes fonctionnels déprotonés (chargés négativement) et le polluant anionique ($pH \geq pH_{PZC}$).

En outre, elle peut être également expliquée par la compétition des ions OH^- , qui empêchent la fixation du CB sur la surface du biomatériau, notamment dans la plage allant de pH de 4 à 6, ainsi qu'en raison de la formation de liaisons intermédiaires entre l'adsorbant et l'eau, l'adsorbat et l'adsorbant expliquent également la régression de l'activité.

Un phénomène similaire sur l'effet du pH a été observé dans les colorants anioniques ([Munagapati et al., 2020](#) ; [Hassan et al., 2020](#)).

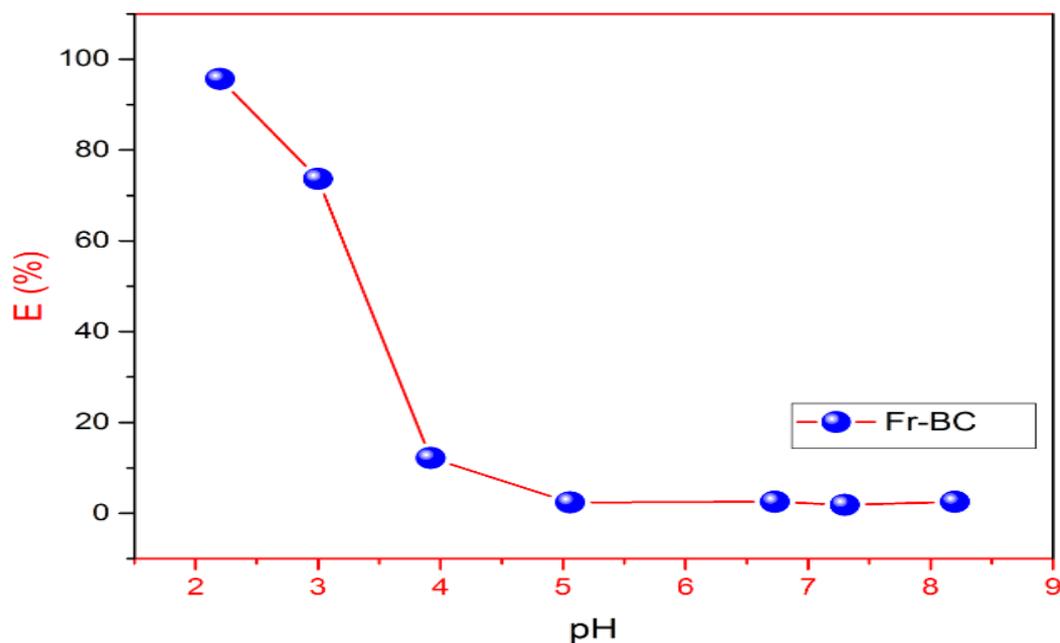


Figure VI.6 : effet du pH sur de la biosorption du colorant BC par la poudre de samare

VI.6.3 L'effet de la concentration initiale

Pour identifier l'influence de la concentration initiale du colorant sur le pourcentage d'élimination de la molécule du BC. La concentration de la solution du colorant a été examinée dans la gamme allant de 10-300 mg/L tout en gardant les autres paramètres constants.

La figure VI.7 montre que le meilleur pourcentage d'élimination du colorant CB est pour de faibles concentrations (10-25 mg/L). Cela peut s'expliquer par le fait que le rapport entre la surface disponible et le volume des molécules du colorant est faible (Saravanan et al., 2020)

Ensuite, il diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant CB. La concentration $C_i = 25$ ppm présente un taux d'élimination maximal (97,02 %) par rapport aux autres concentrations (10-300 mg/L). La diminution de l'élimination du colorant CB avec une augmentation de la concentration initiale du colorant BC est probablement due à la saturation des sites actifs disponibles.

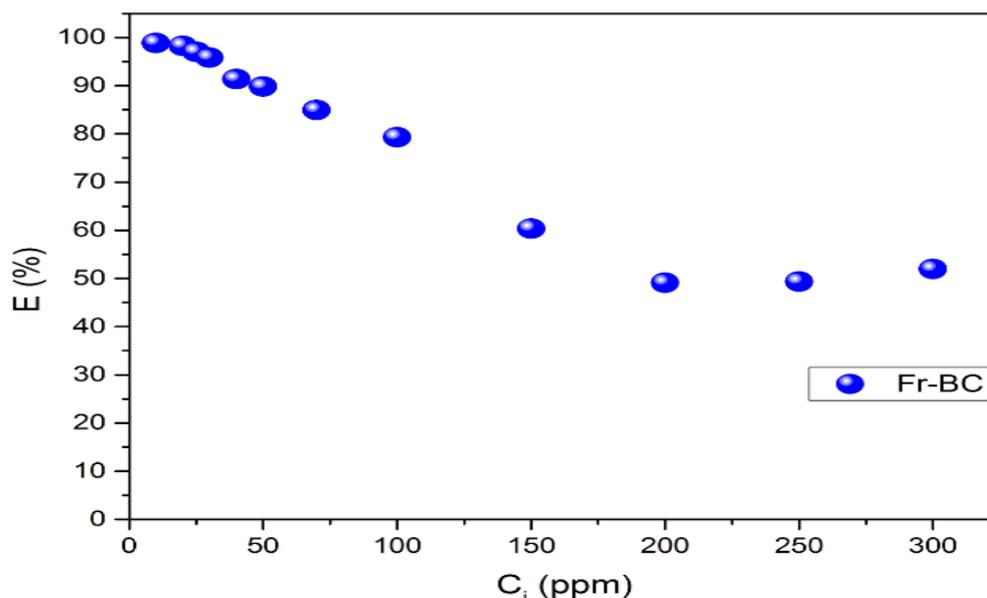


Figure VI.7 : effet de la concentration initiale de la biosorption du BC par FR
($pH=2,2$; $m=0,05$ g, $V=25$ ml, $\omega=250$ tr/min, $t=120$ min et $T=25$ °C).

VI.6.4 Effet de la température

Pour identifier l'influence de la température d'adsorption sur le pourcentage d'élimination du colorant, la température du système a été étudiée dans la gamme allant de 25 à 35 °C. Tandis que les autres facteurs sont restés constants.

Le résultat expérimental représenté dans la figure VI.8 montre que l'élimination du colorant CB diminue avec l'augmentation de la température de la solution de 25° à 35 °C. Cela indique que l'adsorption du colorant CB sur les poudres de samare est de nature exothermique.

La diminution de l'élimination du colorant CB avec l'augmentation de la température peut être due : (1) à l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les molécules du colorant CB et les sites actifs du biomatériau Fr ainsi qu'entre les molécules adjacentes des phases adsorbées, (2) la tension superficielle de l'adsorbant diminue avec l'augmentation de la température, ce qui conduit à la diminution de la perméabilité des colorants réactifs dans les micropores (Shi et al., 2018 ; Xiao et al., 2021).

Des travaux similaires dans l'élimination des colorants ont été publiés (Garba et al., 2019c ; Salleh et al., 2011 ; Yagub et al., 2014).

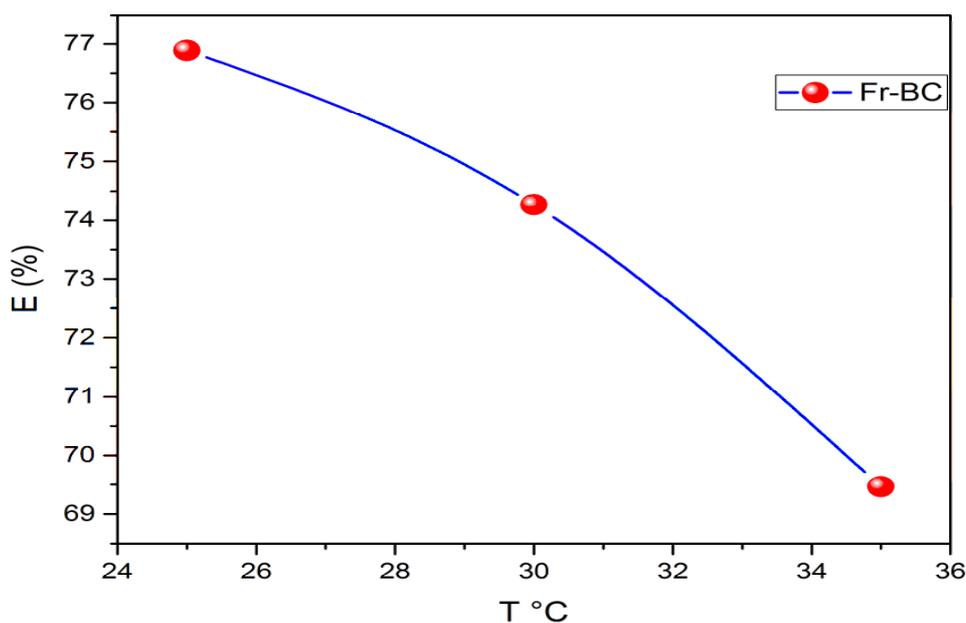


Figure VI.8 : effet de température de la biosorption du BC par Fr ($C_0 = 25 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2.2$; $m = 2 \text{ g/L}$; $V = 25 \text{ mL}$; $\omega = 250 \text{ rpm}$; $t = 2\text{h}$)

VI.6.5 L'étude cinétique : temps de contact

Un autre paramètre essentiel, le temps de contact, joue également un rôle crucial dans la détermination du taux et de la quantité de la biosorption, ainsi que dans l'estimation du temps d'équilibre pour l'adsorption du colorant.

La connaissance de la cinétique de la biosorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un biosorbant au cours d'une opération industrielle (Ouakouak, 2017).

La figure VI.9 représente l'effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du BC sur Fr à température 25 °C, $C_i = 25 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2.2$, $V = 25 \text{ mL}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, et $m=0.05 \text{ g/25 ml}$.

D'après les résultats, on peut observer que la courbe cinétique présente deux segments. Dans le premier, l'élimination du CB est rapide au début (2-60 min.). Cela peut être interprété par le nombre de sites actifs disponibles à la surface du biosorbant qui sont libres. Dans le second, la quantité maximale adsorbée à l'équilibre est observée à 11,58 mg/g avec un temps d'équilibre de 80 min. La quantité restante non absorbée, est due à la saturation des sites de biosorbant.

Afin d'examiner la quantité de biosorption du colorant BC sur le Fr et de mieux comprendre le processus cinétique et les mécanismes de la biosorption, différents modèles sont décrits dans la littérature (Bahar *et al.*, 2018 ; Liu *et al.*, 2019). Parmi les modèles utilisés dans l'étude cinétique, on peut citer ceux de Lagergren, 1898 (PPO) ; Blanchard, 1984 (PSO) ; de Weber et Morris ,1962 (diffusion intra-particulaire) ; de Low, 1960 (Elovich) ; de Bangham et Burt, 1924 et de Boyd, 1947.

VI.6.6 Modélisation de la cinétique de la biosorption

La cinétique d'adsorption a été étudiée afin de déterminer la rapidité de la progression de l'adsorption et si le processus est contrôlé par une adsorption chimique ou physique (Cao *et al.*, 2014 ; Thi *et al.*, 2020).

Dans cette étude, plusieurs modèles ont été utilisés pour explorer la relation entre la quantité adsorbée et le temps de la réaction. Parmi ces modèles : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre (type 1-4), Elovich, la diffusion intra-particule, Boyd et Bangham sont consignés dans le tableau VI.2.

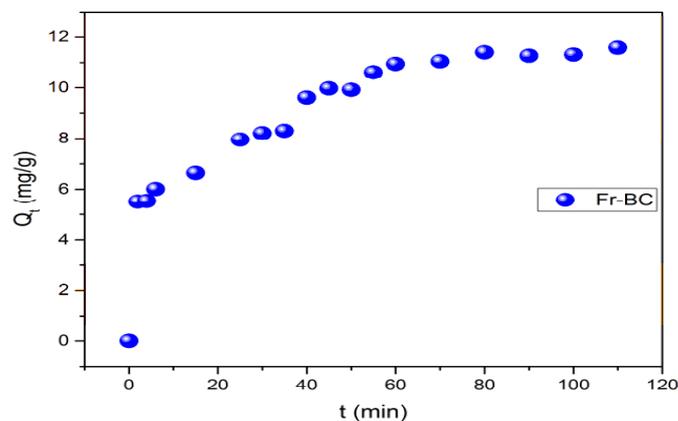


Figure VI.9 : Aspect cinétique de la biosorption du colorant BC sur Fr

Tableau VI.2 : Modélisations des modèles cinétiques

Modèles et types		Equations	Tracé
PPO	1	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$	$\log(q_e - q_t) = f(t)$
PSO	1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} = f(t)$
	2	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_t} = f\left(\frac{1}{t}\right)$
	3	$q_t = q_e - \frac{1}{K_2 q_e} \frac{q_t}{t}$	$q_t = f\left(\frac{q_t}{t}\right)$
	4	$\frac{q_t}{t} = K_2 q_e^2 - K_2 q_e q_t$	$\frac{q_t}{t} = f(q_t)$
DIP		$q_t = K_{ID} \sqrt{t} + C_i$	$q_t = f(\sqrt{t})$
Elovich		$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$	$q_t = f(\ln t)$
Bangham		$\log \log \left(\frac{c_0}{c_0 - q_t} \frac{m}{m} \right) = \log \left(\frac{K_\beta \cdot m}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \log t$	$\log \log \left(\frac{c_0}{c_0 - q_t} \frac{m}{m} \right) = f(\log t)$
Boyd		$Bt = -0,04977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$	$Bt = f(t)$

VI.6.7 Analyse des résultats

Les tracés linéaires de ces modèles cinétiques de la biosorption de BC par Fr sont illustrés dans les figures VI 10 -15 et tous leurs paramètres sont énumérés dans le tableau VI.3. Bien qu'aucun modèle parfait n'ait encore été élaboré, les principales caractéristiques de l'adsorption sont bien comprises.

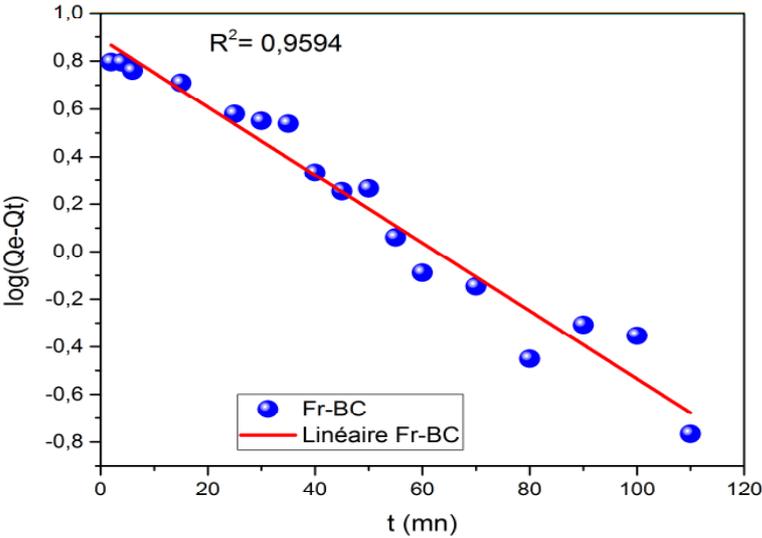


Figure VI.10 : Linéarisation de pseudo-premier ordre

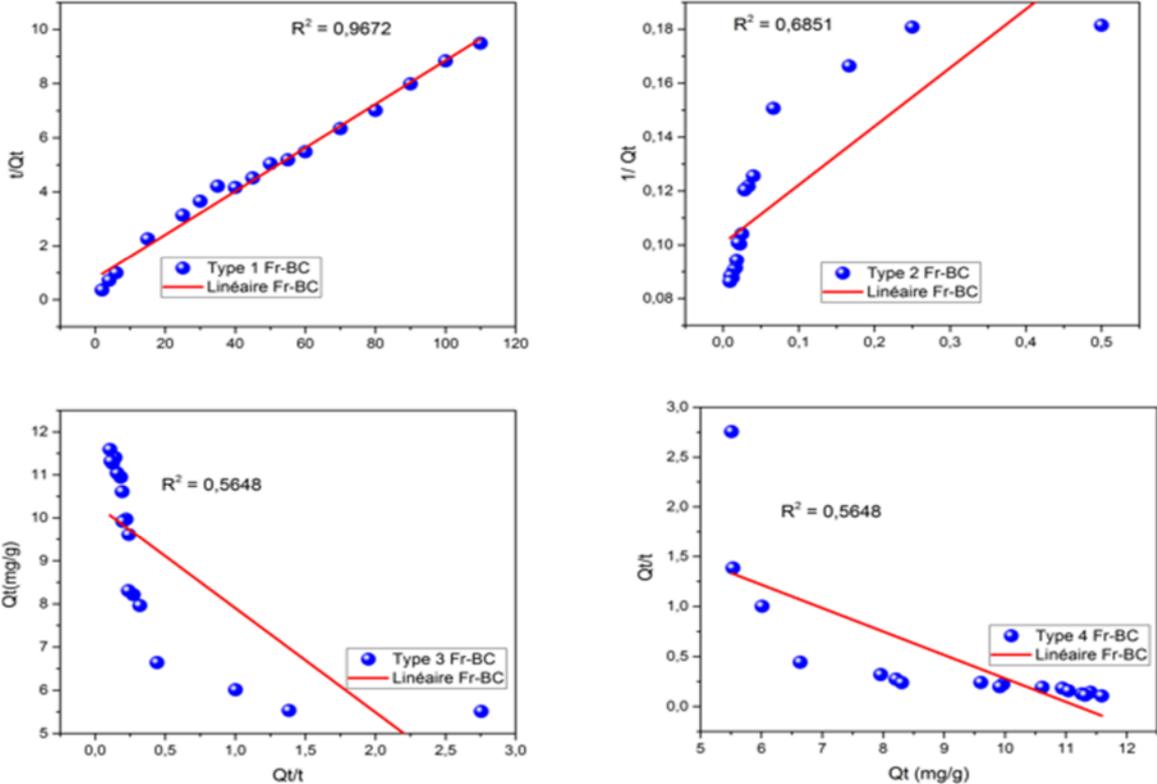


Figure VI.11 : Linéarisation de pseudo-second ordre de type 1 à 4

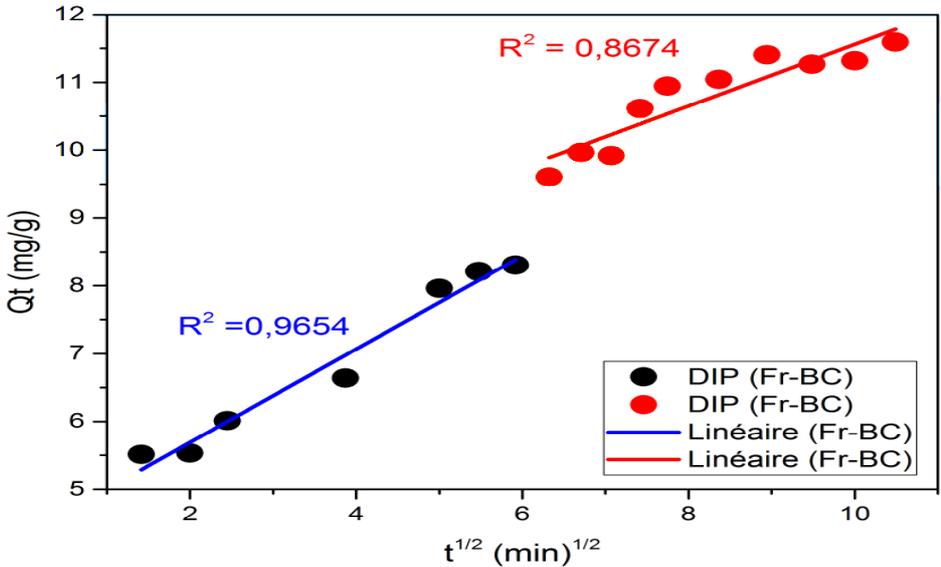


Figure VI.12 : Linéarisation du modèle de diffusion intra-particulaire

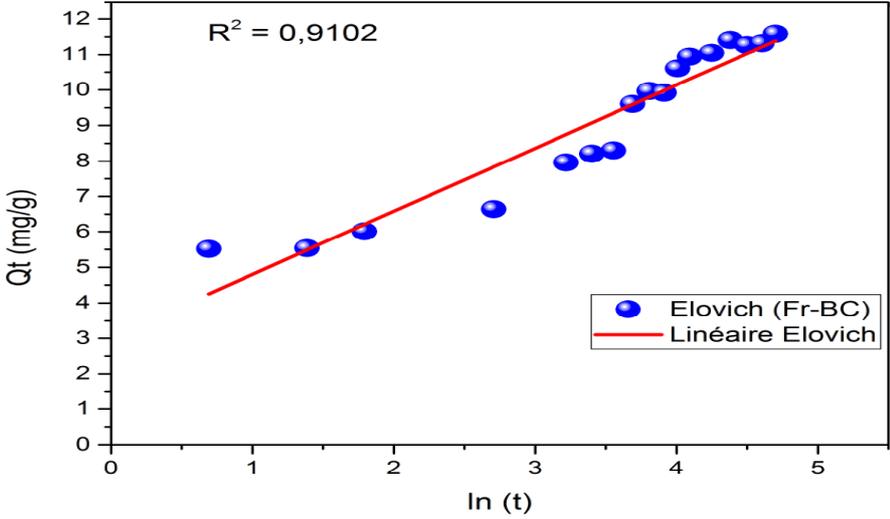


Figure VI.13 : Linéarisation du modèle d'Elovich

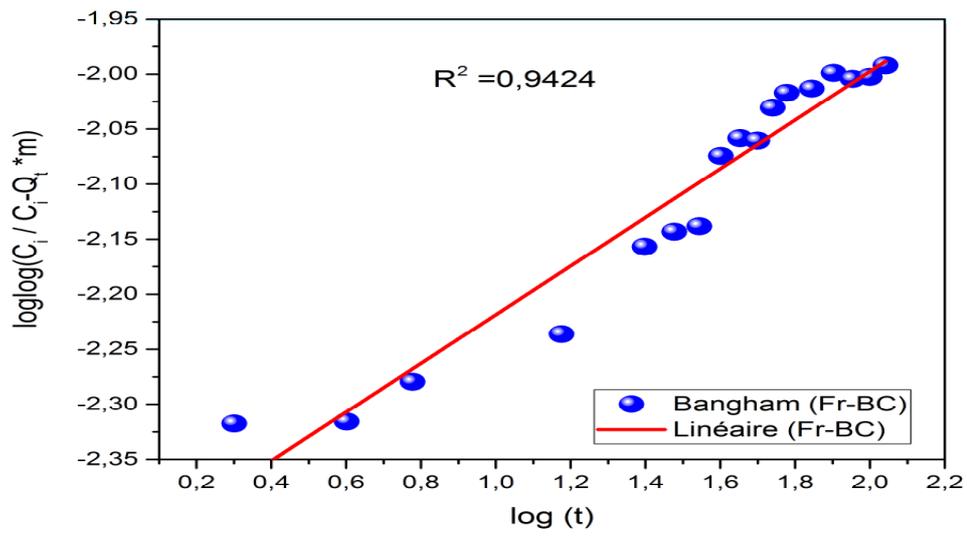


Figure VI.14 : Linéarisation du modèle de Bangham

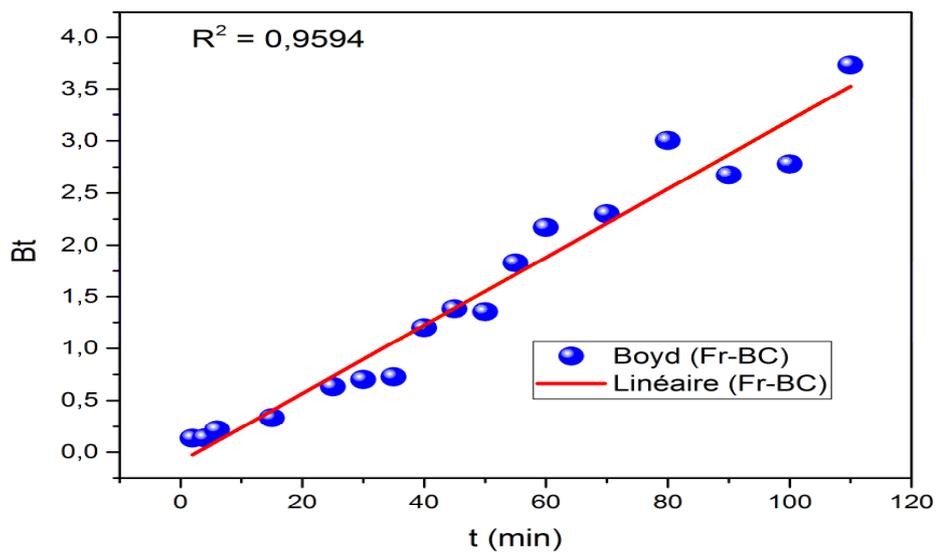


Figure VI.15 : Linéarisation du modèle de Boyd

Tableau VI.3 : paramètres cinétiques de la biosorption du bleu cibacron sur la poudre de biosorbant Fr

Modèles et paramètres	Fr	CB ($C_i = 25$ ppm)
Qe (exp) (mg/g)	11, 5888	
Pseudo première ordre type 1		
Qe (cal) (mg/g)	7, 8306	
K_1 (min^{-1})	0, 0329	
R^2	0, 9554	
Pseudo seconde ordre type 1		
Qe (cal) (mg/g)	12, 4223	
K_2 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0, 0080	
R^2	0, 9872	
Pseudo second ordre type 2		
Qe (cal) (mg/g)	9, 9502	
K_2 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0, 0452	
R^2	0, 5861	
Pseudo second ordre type 3		
Qe (cal) (mg/g)	10, 3150	
K_2 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0, 0401	
R^2	0, 5648	
Pseudo second ordre type 4		
Qe (cal) (mg/g)	11, 1985	
K_2 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0, 0209	
R^2	0, 5648	
Elovich type 2		
β (g/mg)	0, 5617	
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	9, 7075	
R^2	0, 9102	

Par ailleurs, le modèle d'Elovich s'applique également à la biosorption du CB ($R^2 = 0.9102$), qui est proche de l'unité.

Le modèle de Weber-Morris a été utilisé pour étudier le mécanisme cinétique de la biosorption du colorant BC. La figure VI.12 montre la courbe du modèle de diffusion intraparticulaire avec des profils multi-linéaires à une concentration initiale du colorant de 25 ppm. D'après le tracé, le premier segment linéaire observé au cours des 35 premières minutes peut être due à l'adsorption instantanée du colorant sur la surface externe de l'adsorbant ou à la diffusion des molécules de soluté de la couche limite. De plus, elle peut être due à la forte attraction électrostatique entre le colorant et l'adsorbant. L'application du modèle ajustée ne passe pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape impliquée. En effet, elle se produit en deux étapes : une diffusion à travers le film externe et la couche limite de la surface de l'adsorbant suivie d'une diffusion intraparticulaire. Ces deux étapes peuvent être impliquées dans le mécanisme de l'adsorption. L'augmentation de l'épaisseur C de la couche limite diminue le transfert de masse, en augmentant ainsi les chances de transfert de masse interne (Bello *et al.*, 2012), inversement à notre cas.

La figure VI.15 montre la courbe de Boyd pour la biosorption du colorant BC sur Fr à 25 °C. par le tracé du test de linéarité du Bt en fonction du temps. Le mécanisme cinétique de Boyd est important pour distinguer la diffusion en film de la diffusion en particule des molécules adsorbées. Ainsi il prédit l'étape lente impliquée dans la fixation du colorant CB. La ligne linéaire obtenue pour la concentration initiale du colorant BC ne passe par l'origine. Ce comportement est dû aux différences de taux de transfert de masse dans les premières et deuxièmes étapes par transfert de masse externe ou par la diffusion de film, où la diffusion de particules est l'étape limitante. Si le tracé linéaire passe par l'origine, nous pouvons dire que le processus d'adsorption est régi par le mécanisme de diffusion de particules. Cependant, dans ce cas, il ne passe pas par l'origine ; ce qui montre donc que l'adsorption est régie par la diffusion de film (Ahamad *et al.*, 2014).

L'adsorption du BC régie par la diffusion de films (la diffusion externe) est l'étape décisive, avec un coefficient de diffusion (D_i) de $8,34 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ avec $R^2 = 0,9594$. Cette valeur, dans la gamme (10^{-6} - $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), implique que la cinétique est principalement contrôlée par la diffusion externe (Doke et Khan, 2017).

Le modèle de Bangham présente une bonne régression linéaire ($R^2 = 0,9424$) ; la diffusion sur la surface et dans les pores sont toutes deux importantes dans le processus d'adsorption (Andersson *et al.*, 2011).

VI.7 L'isotherme de la biosorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la description de la relation entre l'adsorbat en phase liquide et le solide lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre (Liu *et al.*, 2019).

Les expériences d'équilibre ont été réalisées pour déterminer l'isotherme qui représente le mieux le comportement d'adsorption, ainsi que les paramètres d'adsorption, tels que la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) et la constante d'équilibre (K_{Eq}).

Pour cela, une masse de 50 mg de la poudre du biosorbant a été additionnée à des flacons contenant 25 ml de solution de colorant. La concentration initiale du colorant varie de 10 à 300 mg/L.

Tous les tests ont été réalisés en mode batch dans les conditions suivantes : pH = 2,2 ; température de 25 °C et la vitesse d'agitation de 250 tr/min. Le temps de contact a été établi à 420 min pour assurer un équilibre complet et une biosorption maximale du colorant.

Enfin, la méthode d'ajustement linéaire et non linéaire a été utilisée pour déterminer l'isotherme qui décrit le mieux le comportement du processus et obtenir les paramètres d'adsorption. Nous avons utilisé les logiciels Origin et Matlab.

Dans ce travail, nous avons testé les modèles : de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, de Jovanovic, de Dubinin-R, d'Elovich et de BET. Nous avons également introduit le modèle de la physique statistique : modèle monocouche couplé au gaz réel (MMRG) pour mieux comprendre le mécanisme de l'adsorption physique. Les modèles sont consignés dans le tableau VI.4.

Les données expérimentales sont représentées dans la figure VI.16 : la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$.

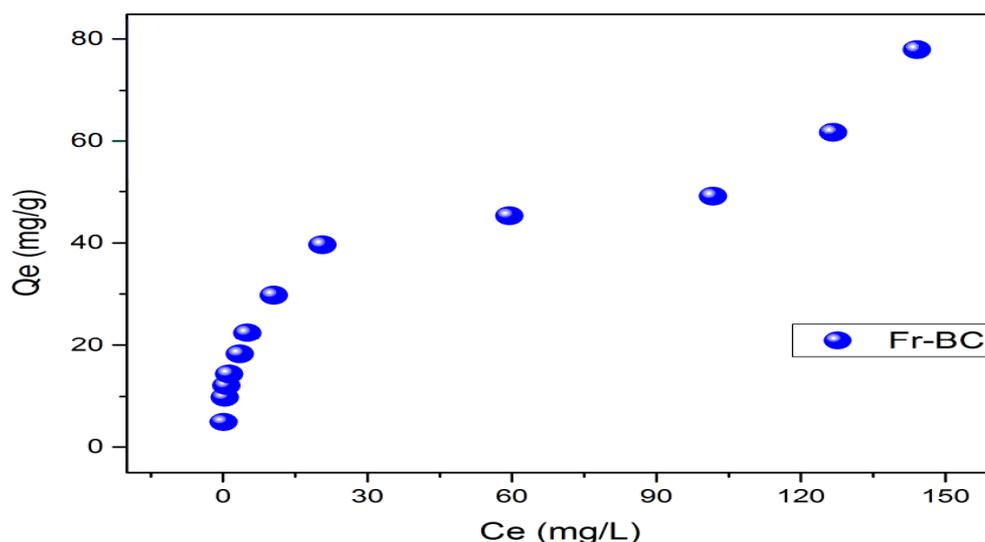


Figure VI.16 : L'isotherme de la biosorption du colorant bleu Cibacron sur la poudre Fr ($C_i=10-300$ ppm, $pH=2,2$; $m=2g/L$, $V=25mL$, $\omega=250$ rpm ; $t=4h$)

La Figure VI.16 montre que l'isotherme de la biosorption expérimentale du colorant CB sur la poudre de Fr examinée à une température de 25 °C. La courbe obtenue est cohérente avec l'isotherme d'adsorption de type L dans le système de classification de Giles, 1974. Habituellement, l'isotherme de type L montre une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant (Nghah et al., 2010).

La modélisation des isothermes de la biosorption du colorant bleu Cibacron (BC) sur la poudre de frêne (Fr) sont consignées dans le tableau VI.4 (pour plus de détails voir le chapitre III et IV).

VI.7.1. L'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption monocouche sur la surface homogène contenant un nombre fini de sites d'adsorption sans transmigration de l'adsorbant en surface (Wong et al., 2019).

Il est caractérisé par un facteur de séparation sans dimension R_L ($R_L = 1/(1+K_L C_0)$). Il est utile pour déterminer le type d'équilibre d'adsorption qui est soit favorable ($0 < R_L < 1$), irréversible ($R_L = 0$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$). Pour toutes les concentrations initiales de

colorant BC étudiées (10 à 300 mg/L) (Adebisi *et al.*, 2017 ; Yusop *et al.*, 2021). L'évaluation nous appliquons les quatre équations linéaires de Langmuir. Pour évaluer du type optimal avec coefficient de corrélation R^2 élevé et un RMSE faible, La figure VI.17 suivante présente les différents types de modèle de Langmuir.

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

Modèles	Types	Formes linéaires
Langmuir	I	$1/Q_e = f(1/C_e)$
Langmuir	II	$C_e/Q_e = f(C_e)$
Langmuir	III	$Q_e = f(Q_e/C_e)$
Langmuir	IV	$Q_e/C_e = f(Q_e)$
Freundlich		$\ln Q_e = f(\ln C_e)$
Temkin		$Q_e = f(\ln C_e)$
Elovich		$\ln(Q_e/C_e) = f(Q_e)$
Dubinin-R		$Q_e = f(\epsilon^2)$
Jovanovich		$\ln Q_e = f(C_e)$
BET		$C_e/Q_e(C_s - C_e) = f(C_e/C_s)$

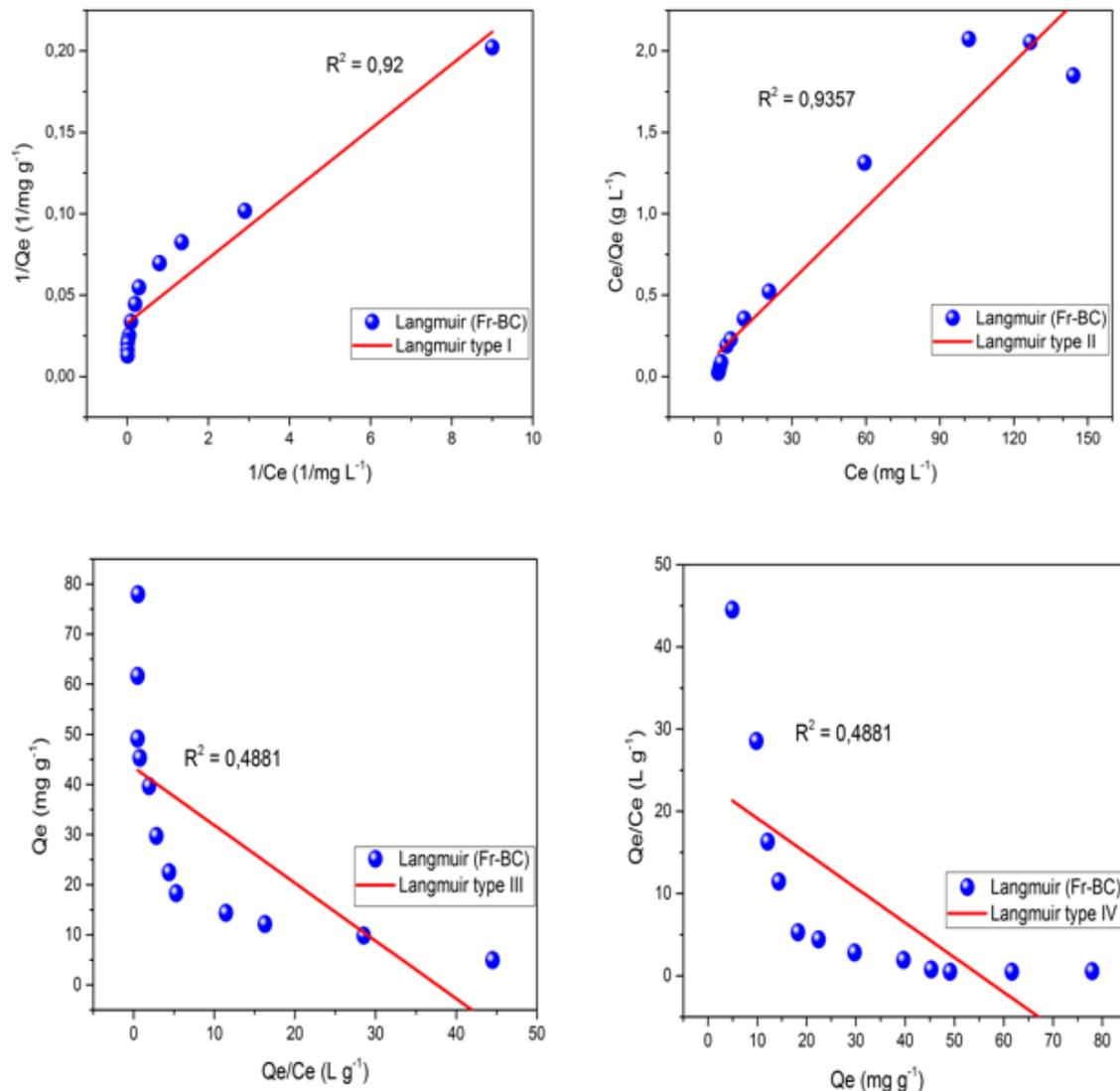


Figure VI.17 : Linéarisation d'isotherme de Langmuir type (1-4) de la biosorption de BC sur Fr

Les paramètres des types (1-4) isothermes de Langmuir et le coefficient de corrélation R^2 et RMSE sont récapitulés dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5 : Paramètres caractéristiques de types (1-4) d'isothermes de Langmuir

Modèles	Paramètres		Equations
Type I	Q max (mg g⁻¹)	30, 487	$1/Q_e = 0, 0199/C_e + 0.0328$
	K_L (L mg⁻¹)	1, 6480	
	R²	0, 9200	
	RMSE	20, 1767	
Type II	Q max (mg g⁻¹)	67, 114	$C_e/Q_e = 0, 0149 C_e + 0, 1434$
	K_L (L mg⁻¹)	0, 1030	
	R²	0, 9357	
	RMSE	8, 7729	
Type III	Q max (mg g⁻¹)	43, 412	$Q_e = -1, 1539 Q_e/C_e + 43, 412$
	K_L (L mg⁻¹)	0, 866	
	R²	0, 4881	
	RMSE	17, 1304	
Type IV	Q max (mg g⁻¹)	55, 255	$Q_e/C_e = -0, 423 C_e + 23, 373$
	K_L (L mg⁻¹)	0, 4230	
	R²	0, 4881	
	RMSE	490, 92	

A partir du tableau nous pouvons observer que le modèle adéquat est celui de Langmuir de type II, dont le coefficient de détermination R^2 n'est pas très loin de l'unité ($R^2 = 0,9357$), avec un RMSE très faible par rapport aux autres types du modèles (RMSE = 8, 7729). Les valeurs du facteur de séparation R_L sont inférieures à 1 selon [Yusop et al., \(2021\)](#), pour les concentrations de 25 ppm et 300 ppm, le $R_L = 0,28$ et $R_L = 0,03$; ce qui suggère que la biosorption est favorable. En outre, la quantité adsorbée maximale ($Q_{max} = 67, 114 \text{ mg g}^{-1}$) concorde avec les résultats expérimentaux. Pour type I, le coefficient de confiance R^2 est de 0, 92, par contre, son RMSE est élevé (RMSE = 20, 1767), et donc le modèle n'est pas adéquat au processus d'adsorption du BC sur la poudre de Fr. Par ailleurs, les types III et IV n'ont aucune signification, car leurs coefficients de détermination sont très loin de l'unité et le RMSE est très élevé.

VI.7.2. L'isotherme de Freundlich

Comme nous l'avons décrit dans la chapitre III et V, l'isotherme de Freundlich peut être dérivée en supposant une diminution de la forme logarithmique de l'enthalpie d'adsorption avec une augmentation de la fraction des sites occupés et qui est communément donnée par la forme logarithmique linéarisée. Il est utilisé pour décrire l'adsorption multicouche sur une surface d'adsorption hétérogène contenant des sites inégalement disponibles d'énergies d'adsorption différentes (Srivastava et al., 2014). Ce modèle est caractérisé par un indicateur d'infinité (n). L'isotherme de Freundlich est illustré dans la figure VI.18 et leur paramètre 1/n et KF avec le coefficient de corrélation R² et RMSE sont résumées dans le tableau VI.5.

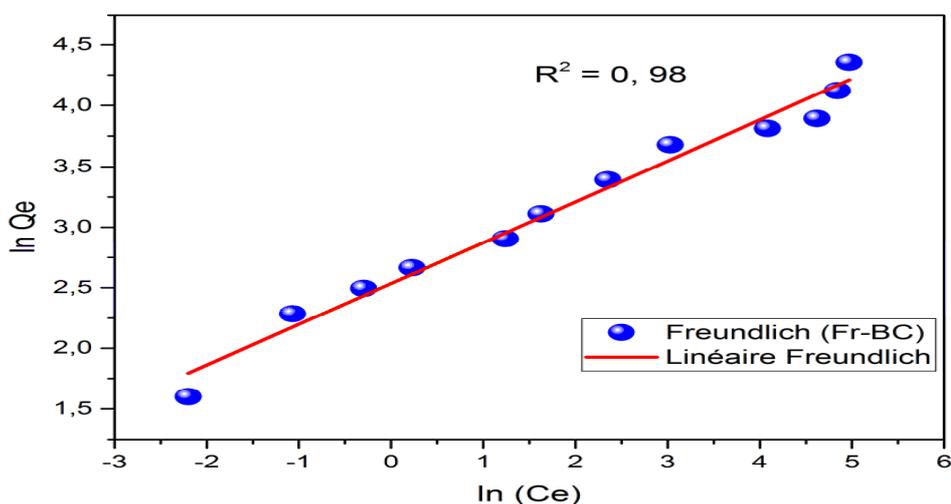


Figure VI. 18 : La linéarisation du modèle de Freundlich (Fr-BC)

Tableau VI.6 : les paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption BC

Paramètres	Ci (BC) (10-300 ppm)	Equation
K_F (L/g)	12, 611	$\ln Q_e = 0, 3372 \ln C_e + 2,5346$
1/n_F	0, 3372	
n_F	2,9655	
R²	0, 98	
RMSE	5, 3691	

D'après le tableau VI.6, nous observons un coefficient de corrélation R^2 très proche de l'unité ($R^2 = 0,98$) et un RMSE faible ($RMSE = 5,3691$). Il en est de même pour la valeur de $1/n_F \in [0, 1]$ et $n_F \in [0, 10]$, ce qui signifie que la biosorption est favorable et importante (Ferreira et al., 2019). Cela suggère une adsorption multicouche (physique).

VI.7.3 L'isotherme de Temkin

Nous avons décrit cette isotherme en détail dans le chapitre III et V. L'équation d'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture en raison des interactions adsorbant-adsorbat, et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale (Wong et al., 2020).

L'isotherme de Temkin est présentée dans la figure VI.19 et ses paramètres K_T et ΔQ avec le coefficient de corrélation R^2 et RMSE sont résumées dans le tableau VI.7.

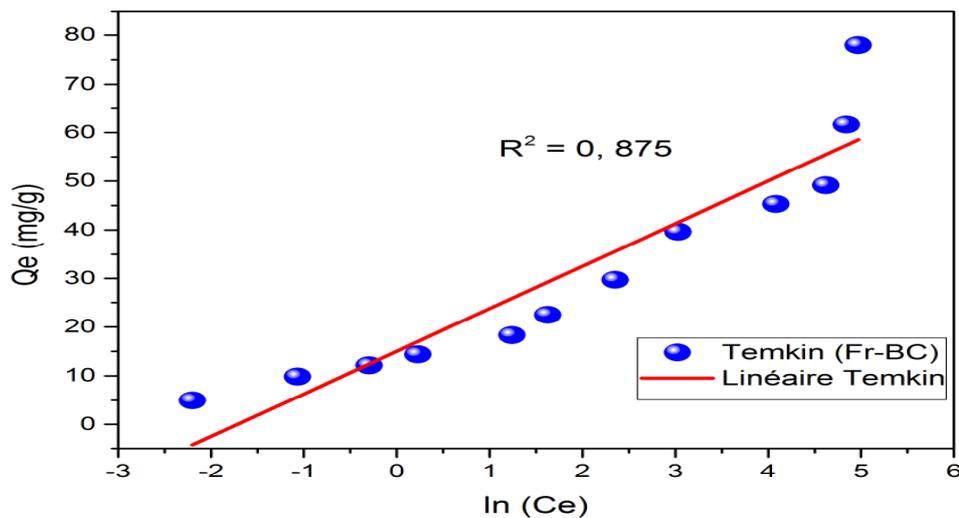


Figure VI.19 : Linéarisation du modèle de Temkin (Fr-BC)

Tableau VI.7 : Les paramètres du modèle de Temkin de la biosorption de BC

Paramètres	Ci (BC) (10-300 ppm)	Equation
ΔQ (KJ/mol)	0,2820	$Q_e = 0,8756 \ln C_e + 15,012$
K_T (L/g)	5,528	
R^2	0,875	
RMSE	8,4643	

La valeur du coefficient de corrélation R^2 obtenue est relativement très éloignée de l'unité ($R^2 = 0,875$) pour l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Temkin. Ceci implique que ses résultats ne sont pas significatifs, et par conséquent, le modèle n'est pas applicable au processus de la biosorption du BC.

VI.7.4. L'isotherme d'Elovich

L'isotherme d'Elovich-Larionov décrit l'adsorption de non-électrolytes d'une solution sur une surface solide (Benjelloun *et al.*, 2021).

Les résultats de la linéarisation des points expérimentaux par le modèle d'Elovich sont présentés par la figure VI.20, et les paramètres calculés sont énumérés dans le tableau VI.8.

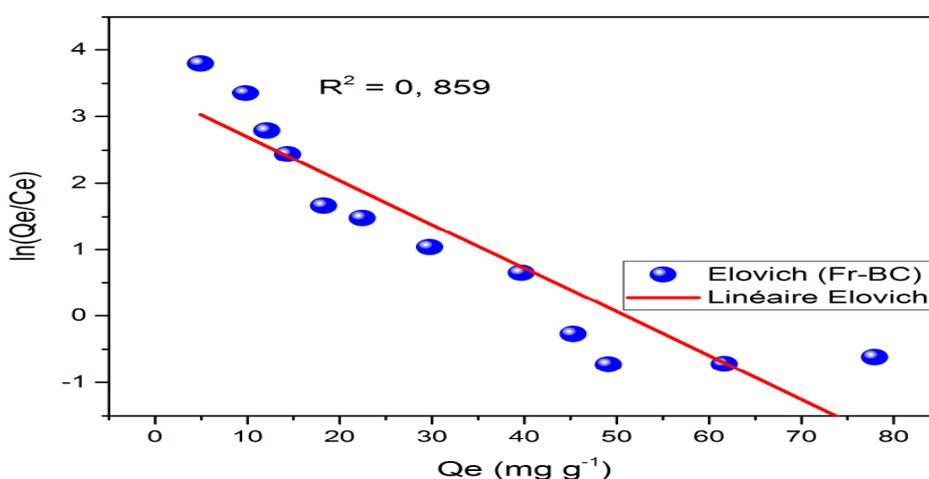

Figure VI.20 : modélisation d'isotherme d'Elovich de la biosorption de BC sur Fr

Tableau VI.8 : Constantes d’isotherme d’Elovich et valeurs d’erreurs calculées de la de la biosorption du BC

Elovich	Q max (mg g ⁻¹)	K _E (L/mg)	R ²	RMSE	Equation
	15, 197	1, 246	0, 8590	38, 8831	$\ln (Q_e/C_e) = -0, 0658 Q_e + 3, 3532$

Les régressions linéaires selon le modèle d’Elovich montre que les erreurs calculées sont très élevés (RMSE) et ne sont point tolérable, tandis que le coefficient de confiance R² est très loin de l’unité, ce qui suggère que cette modélisation n’est pas adaptée.

VI.7.5. L’isotherme de Dubinin- Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est plus général que le modèle de Langmuir car il ne repose pas sur l’hypothèse d’une surface homogène et d’un potentiel d’adsorption constant (Benjelloun et al., 2021)

Il suppose que le remplissage du volume des micropores est basé sur le fait que la capacité d’adsorption est variable et que l’enthalpie libre d’adsorption dépend du degré de remplissage des pores (Thiam et al., 2020).

Le tracé de la courbe linéaire de Dubinin-R est représenté sur la figure VI.21. Les paramètres calculés de ce modèle sont consignés dans le tableau VI.9.

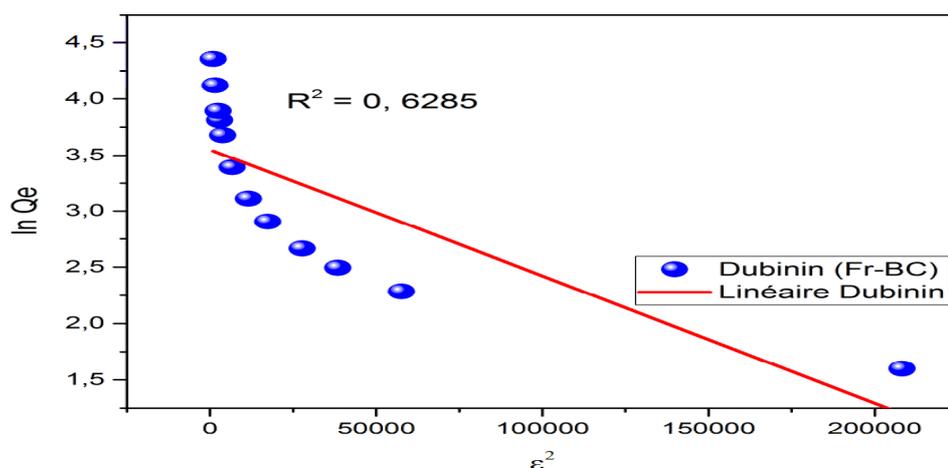


Figure VI.21 : modélisation l’isotherme de la biosorption de BC sur Fr

Tableau VI.9 : les paramètres d'isotherme Dubinin –R de la biosorption de BC sur Fr

Dubinin-R	Q max (mg g ⁻¹)	β (mol ² .KJ ²)	R ²	RMSE	Equation
	34, 827	1E-05	0, 6285	19, 0046	ln Qe = -1E-05 ε ² + 3, 5504

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'isotherme D-R ne convient guère pour décrire la fixation du BC sur la surface de Fr. En outre, le coefficient de confiance R² est très loin de l'unité et la valeur de RMSE n'est pas importante.

VI.7.6 L'isotherme de Jovanovic

Ce modèle a été défini en détail dans le chapitre III et V. Les résultats relatifs à l'isotherme expérimentale de la biosorption du colorant bleu Cibacron ont été modélisés en s'appuyant sur les hypothèses de Jovanovic. La figure VI.22 présente l'ajustement linéaire et les paramètres sont donnés le tableau VI.10.

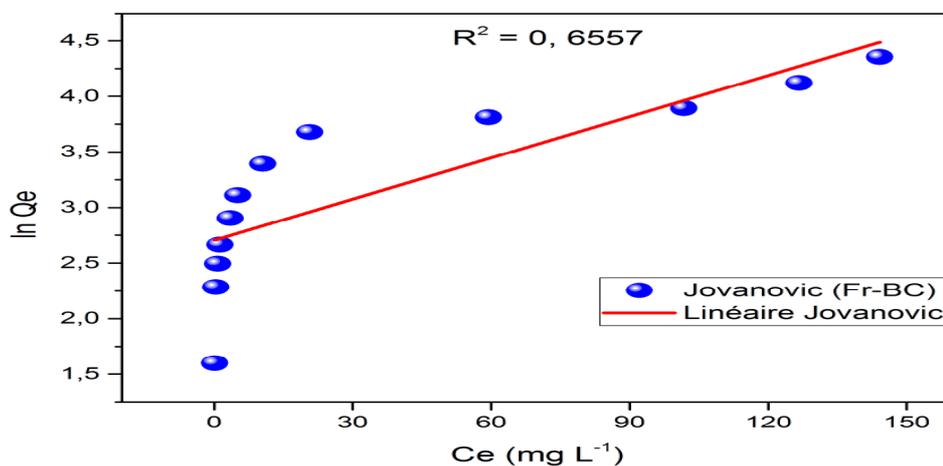


Figure VI.22 : modélisation d'isotherme de Jovanovic de la biosorption du BC sur Fr

Tableau VI.10 : paramètre d'isotherme du Jovanovic de la biosorption du BC sur Fr

Jovanovic	Q max (mg g ⁻¹)	K _J (L g ⁻¹)	R ²	RMSE	Equation
	19,946	-0,0124	0,6557	10,9773	$\ln Q_e = -0,0124 C_e + 2,7045$

Nous observons que le coefficient de corrélation n'est pas élevé et l'erreur quadratique moyenne est élevée. Ceci indique que le modèle Jovanovic ne décrit pas les données expérimentales.

VI.7.7 L'isotherme de Brunauer Emmett Teller (BET)

Ce modèle admet la formation de multicouches adsorbantes, une distribution homogène des sites à la surface de l'adsorbant, et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées, et d'une seconde énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle tient également compte du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité solide dans le solvant, sous la forme d'une concentration de saturation (Benjelloun *et al.*, 2021).

Les données expérimentales sont présentées sur la figure VI.23 et les constantes d'isotherme sont consignées dans le tableau VI.11.

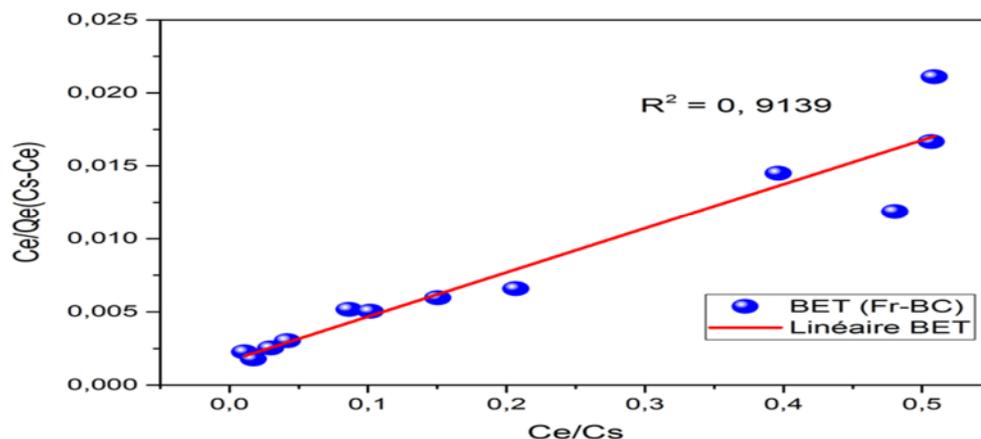


Figure VI.23 : modélisation d'isotherme BET de la biosorption du BC sur Fr

Tableau VI.11 : Constantes d’isotherme de BET de la biosorption du BC sur Fr

BET	Q max (mg g ⁻¹)	C _{BET}	R ²	RMSE	Equation
	31,446	18,764	0,9139	8,0538	$C_e/Q_e (C_s-C_e) = 0,0302 C_e/C_s + 0,0017$

Il ressort que le modèle de BET donne un coefficient de détermination R² important et une RMSE assez faible ; cela suggère la formation d’une multicouche.

VI.8 Application de la physique statistique

Pour comprendre les mécanismes de la fixation du BC sur la surface de samares de frêne, les modèles de la physique statistique ont été appliqués.

En général, ces modèles ont été établis sur la base d’hypothèses bien définies qui ont été décrites de manière approfondie dans des études antérieures utilisant divers adsorbants et adsorbats (Sellaoui *et al.*, 2018 ; Selim *et al.*, 2019 ; Dotto *et al.*, 2017).

Selon l’ensemble grand canonique, le modèle statistique non conventionnel a été appliqué. Le site de la sélection du modèle statistique acceptable qui s’ajuste aux données d’adsorption. Il est basé principalement sur les valeurs de R² et de l’erreur quadratique moyenne (RMSE).

Afin de comprendre le comportement du colorant CB pendant l’adsorption sur la poudre de la samare de frêne, les données d’adsorption à l’équilibre ont été ajustées à trois modèles d’isothermes d’adsorption (le modèle monocouche couplé à la loi des gaz réels (MMRG), de Langmuir et de Freundlich).

En effet, comme mentionné sur la figure VI. 23, ce modèle (MMRG) est une formulation générale qui inclut les modèles bien connus tels que celui de Langmuir de Freundlich et le modèle monocouche couplé au gaz idéal. Ce dernier modèle a également été développé à partir d’une approche de physique statistique comme le MMRG.

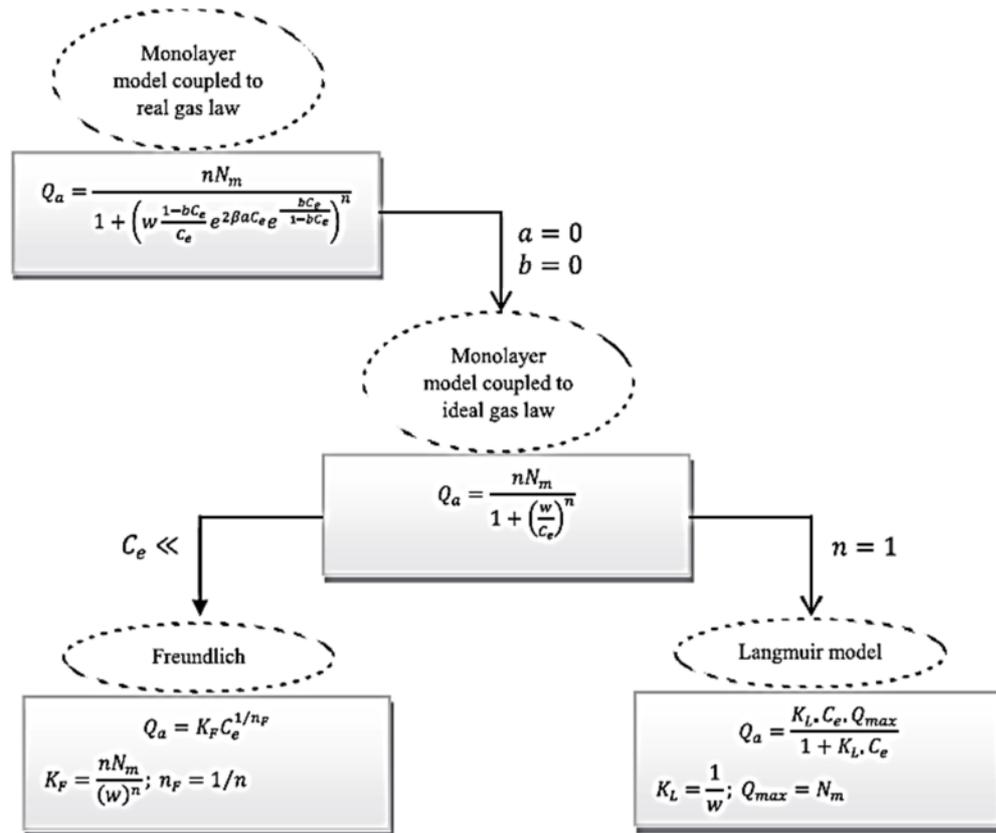


Figure VI.24 : Organigramme présentant le modèle monocouche couplé à la loi des gaz réels comme modèle général qui comprend tous les modèles tels que Langmuir, Freundlich et monocouche couplé au gaz parfait (Bergaoui et al., 2018)

Les isothermes théoriques estimées sont représentées sur la figure VI.24. Pour décrire les résultats, nous avons divisé les courbes en trois zones basées sur la concentration d'adsorbat, comme, il a été décrit par Nakhli et al., (2014).

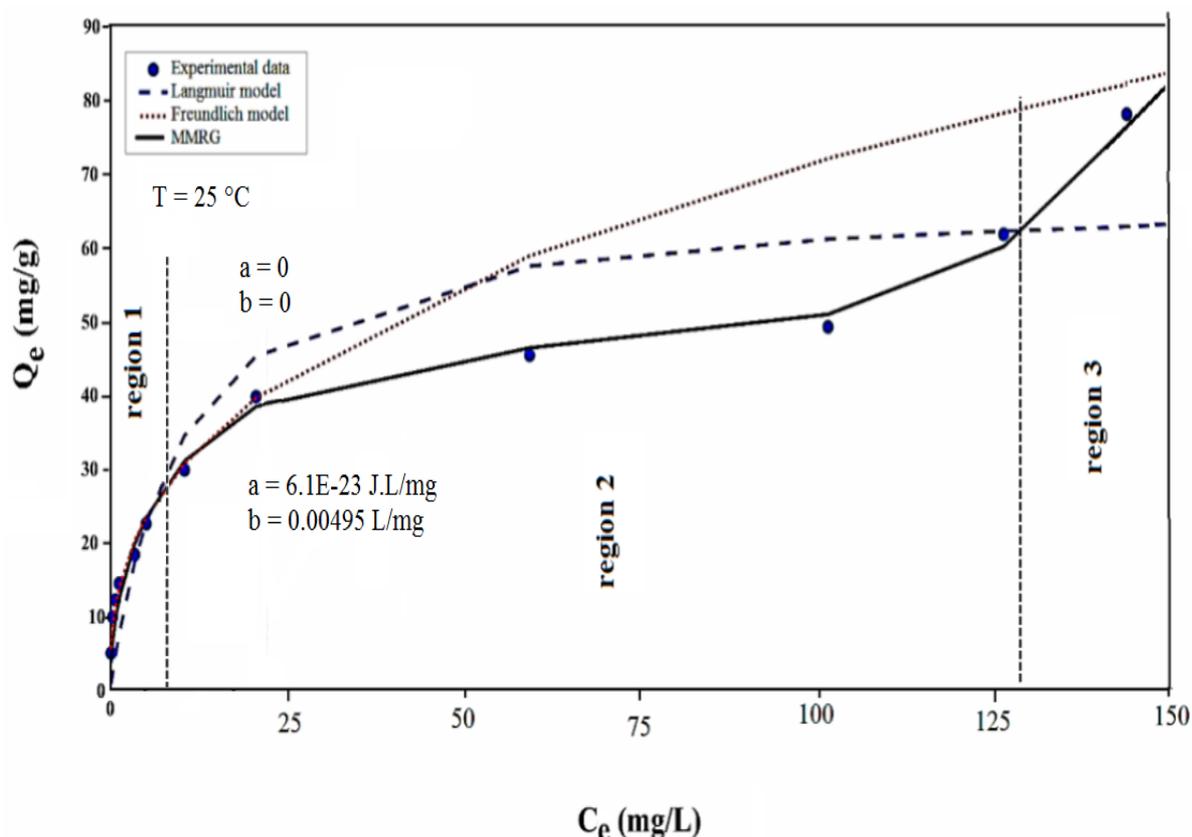


Figure VI.25 : Modélisation isotherme d'adsorption du colorant CB sur la poudre des samares de frêne à 25 °C selon les modèles de Freundlich, de Langmuir et MMRG

Nous observons à faible concentration (zone 1) les trois courbes qui se superposent. Ceci indique que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est négligeable (cas d'un gaz parfait).

Dans la zone 2, la concentration de l'adsorbat augmente, la quantité adsorbée du modèle monocouche couplé au gaz réel (MMRG) est faible par rapport à celle des modèles de Freundlich et de Langmuir. Ceci peut être expliqué par la forte interaction entre les molécules d'adsorbat. Par conséquent, l'énergie d'adsorption devient plus faible que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant.

A forte concentration (zone 3), un phénomène inverse est observé entre les modèles MMRG et Langmuir, ce qui indique que les interactions répulsives entre les molécules d'adsorbat conduisent à une augmentation de l'adsorption.

Les paramètres d'ajustement des trois modèles sont indiqués dans le tableau VI.11 (pour une description détaillée voir Chapitre III). À partir de ce tableau, on peut voir que pour le MMRG,

la valeur R^2 dépasse 0,99 et l'erreur relative moyenne (RMSE) est inférieure à 5 %. Cela signifie que le modèle de monocouche couplé à la loi des gaz réels (MMRG) s'adapte bien aux données expérimentales comparativement aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Les paramètres physico-chimiques du MMRG (déterminés par ajustement numérique) sont les suivants : $n = 0,53$; $N_m = 380$ mg/g ; $w = 215$ mg/L ; $a = 6,1 \cdot 10^{-23}$ J L/mg et $b = 0,00495$ L/mg.

Nous constatons que le modèle de Freundlich semble le plus approprié pour décrire l'adsorption du colorant CB, car nous observons que le paramètre n du modèle de Freundlich ($n = 0,3372$) est très proche du paramètre n du modèle MMRG ($n = 0,53$) confirmant l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Cela explique que la surface soit plus hétérogène, et la molécule est multi-ancrée sur la surface et change son orientation de verticale à horizontale (Bergaoui et al., 2018).

Nous remarquons aussi que la valeur de N_m selon MMRG est élevée ($N_m = 380$ mg/g) par rapport à Q_{max} de Langmuir ($Q_{max} = 67,114$ mg/g) qui est faible, ce qui explique le manque d'homogénéité de la surface. L'hétérogénéité de la surface peut également être déduite par $K_F = n \cdot N_m / (w)^n$ (Bergaoui et al., 2018), soit $K_F = 11,69$ L/g, qui est très proche de la valeur de K_F selon Freundlich ($K_F = 12,611$ L/g), et donne une surface hétérogène.

La plus grande valeur de w ($w = 215$ mg/L) indique que l'énergie d'adsorption est faible en valeur absolue ; par conséquent, les sites récepteurs des molécules seront faiblement occupés.

La faible valeur de a ($a = 6,1 \cdot 10^{-23}$ J L/mg) explique la plus grande quantité d'adsorption, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'interaction entre les molécules est faible ; l'interaction adsorbant-adsorbat devient donc élevée.

La faible valeur de b ($b = 0,00495$ L/mg) explique une énergie d'attraction élevée entre les molécules retenues pour une faible quantité adsorbée. Par conséquent, toutes les interprétations résultant de ce modèle de (MMRG) sont la clé pour comprendre le mécanisme du processus de la biosorption.

Ceci suggère une adsorption favorable, avec des sites hétérogènes à la surface du biomatériau. Ce résultat est prévisible puisque le MMRG est un modèle général par rapport aux autres modèles utilisés, comme le décrit dans le tableau VI.12.

Tableau VI.12 : Paramètres d'ajustement obtenus en utilisant Langmuir, Freundlich et monocouche couplés à des modèles de gaz réels pour la biosorption du BC sur Fr

Modèles	Paramètres	
Langmuir	Q max (mg g ⁻¹)	67, 114
	K _L (L/mg)	0, 1030
	R ²	0, 9357
	RMSE	8, 7728
Freundlich	K _F (L/g)	12, 611
	n = 1/n _F	0, 3372
	R ²	0, 98
	RMSE	5, 3691
MMRG	Nm (mg g ⁻¹)	380
	n	0, 53
	w (mg L ⁻¹)	215
	b (L/mg)	0, 00495
	a (J.L/mg)	6, 1.10 ⁻²³
	R ²	0, 9929
	RMSE	2, 4

VI.9. Le mécanisme possible de la biosorption

Dans cette étude, les données cinétiques, d'isothermes et thermodynamiques prédites suggèrent que les interactions sont non covalentes (forces physiques) et chimique dans la biosorption du bleu cibacron sur le biosorbant samare de Frêne à température ambiante 25 °C.

En général, plusieurs mécanismes d'adsorption, notamment π - π , dipôle-dipôle, liaison hydrogène et interactions d'attraction électrostatique, ont été suggérés pour l'élimination des contaminants inorganiques et organiques de l'environnement aquatique (Tranc *et al.*, 2017, Essandoh *et al.*, 2015 ; Keerthanan *et al.*, 2020 ; Heibati *et al.*, 2014).

Des interactions par liaison hydrogène peuvent se produire entre les hydrogènes de surface des groupes hydroxyles (donneurs d'hydrogène) à la surface de l'adsorbant et les atomes appropriés (c'est-à-dire l'azote et l'oxygène ; accepteurs d'hydrogène) du CB (ce phénomène est

également connu sous le nom d'hydrogène dipolaire-dipôle (Tran *et al.*, 2017), comme élaboré dans la figure VI.25 .

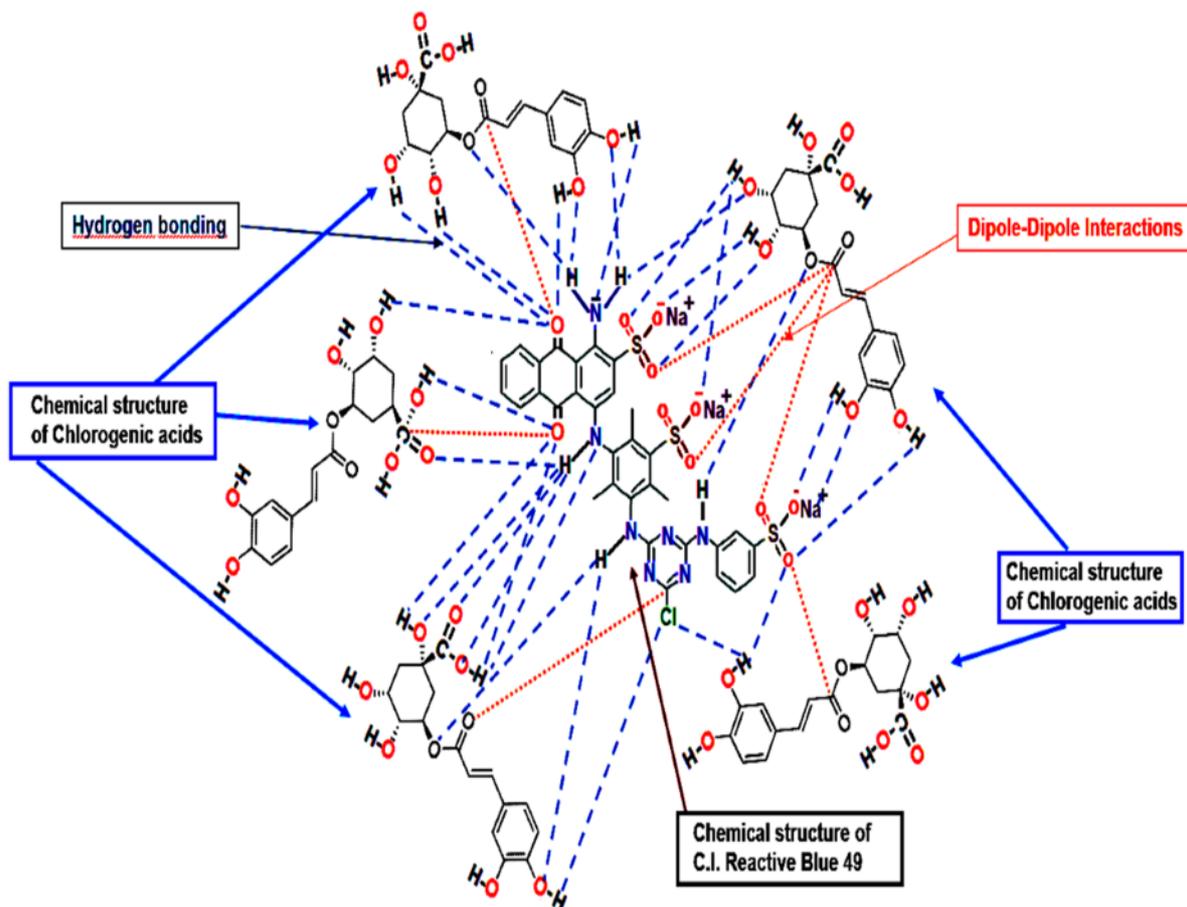


Figure VI.26 : Mécanisme de fixation du colorant C.I. Reactive Blue 49 (CB) sur l'adsorbant par les forces intermoléculaires

Le changement notable observé dans l'analyse FTIR peut confirmer l'existence d'un groupe donneur de H pendant le processus d'adsorption du CB. Le déplacement de la vibration d'étirement de -OH après adsorption (figure VI.2) indique la présence d'une liaison H dans le CB. Les interactions de Van der Waals qui existent entre tous les atomes et les molécules, sont de faibles intensités 2 à 4 kJ/mol (Berg *et al.*, 2002), et peuvent avoir trois types d'interactions distinctes : les interactions de Keesom, de Debye et de London. Par ailleurs, le mécanisme des interactions nucléophiles ne doit pas être négligé.

VI.10. Etude thermodynamique

L'adsorption du colorant CB a été étudiée à différentes températures comprises allant de 25 ° - 35°C en utilisant la poudre de samare comme adsorbant pour une concentration initiale du colorant CB de 25 mg/L.

L'étude thermodynamique est une composante indispensable de la prédiction de la nature des mécanismes d'adsorption (par exemple, physique et chimique). Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les lois de la thermodynamique en utilisant les équations suivantes : (Bounaas *et al.*, 2020 ; Bouguettoucha *et al.*, 2016 ; Milonjic, 2007 ; Tran *et al.*, 2016).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_C)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln(K_C) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$K_C = K \times \rho \quad \text{Où} \quad K_C = \frac{Q_e}{C_e} \times \rho = K \times 1000$$

$$\ln(K \times 1000) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

L'énergie libre standard (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) sont calculées pour déterminer la nature de la biosorption du BC.

ΔH° et ΔS° sont calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé $\ln k_c = f(1/T)$, voir (Figure VI.26 et tableau VI.13).

L'enthalpie négative (ΔH°) indique que la biosorption du CB sur les cendres est exothermique, de nature de physisorption et de faibles forces d'attraction, tandis que l'entropie négative (ΔS°) suggère une diminution du désordre à l'interface biosorbant/solution. Le ΔG° est négatif et augmente avec l'augmentation de la température, indiquant une biosorption spontanée du CB. Habituellement, la valeur de ΔG est de l'ordre de - 20-0 kJ mol⁻¹ impliquant une adsorption physique alors qu'une valeur dans l'intervalle - 400 à - 80 kJ/mol correspond à une adsorption chimique (Sun *et al.*, 2020 ; Bounaas *et al.*, 2020 ; Abdel Maksoud *et al.*, 2020)

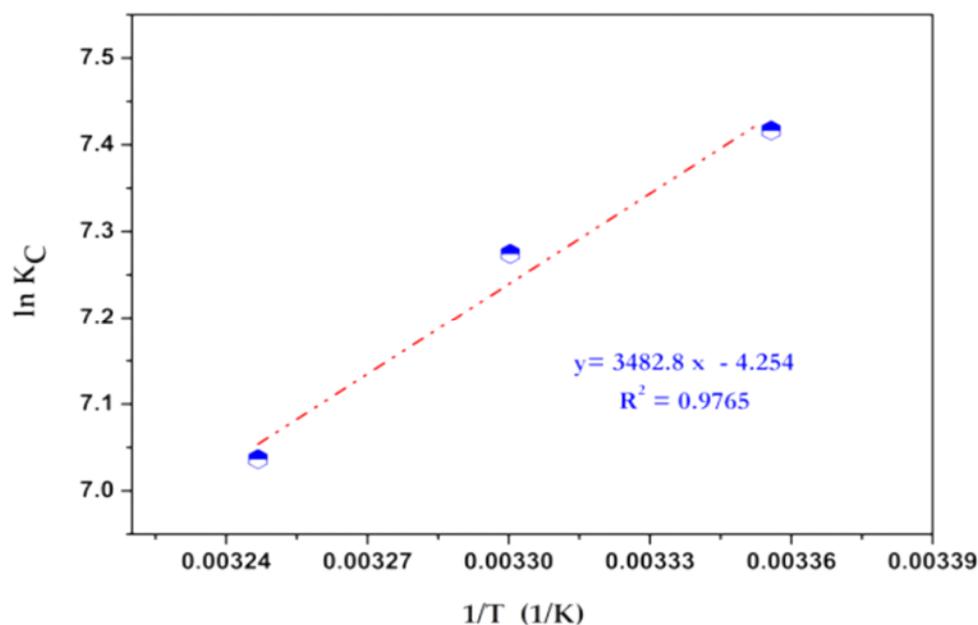


Figure VI.27 : étude thermodynamique de la biosorption du BC sur Fr

Tableau VI .13 : Paramètres thermodynamiques

T(K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	-18, 37	-28, 95	-35, 36
303	-18, 32	-28, 95	-35, 36
308	-18, 01	-28, 95	-35, 36

VI.11 Valorisation des boues (Régénération)

L'étude de la désorption et de la régénération sont importantes dans l'adsorption, mais difficile à maîtriser ; beaucoup de facteurs influent sur la désorption et la régénération.

La désorption peut se faire soit par traitement thermique, soit par l'utilisation d'agents désorbants appropriés.

Après chaque cycle d'adsorption-désorption, l'adsorbant est lavé à l'eau distillée et réutilisé au cycle suivant.

Le taux de régénération et la réutilisation de la poudre de samare est illustré à la figure VI.28 et consigné dans le tableau VI.14

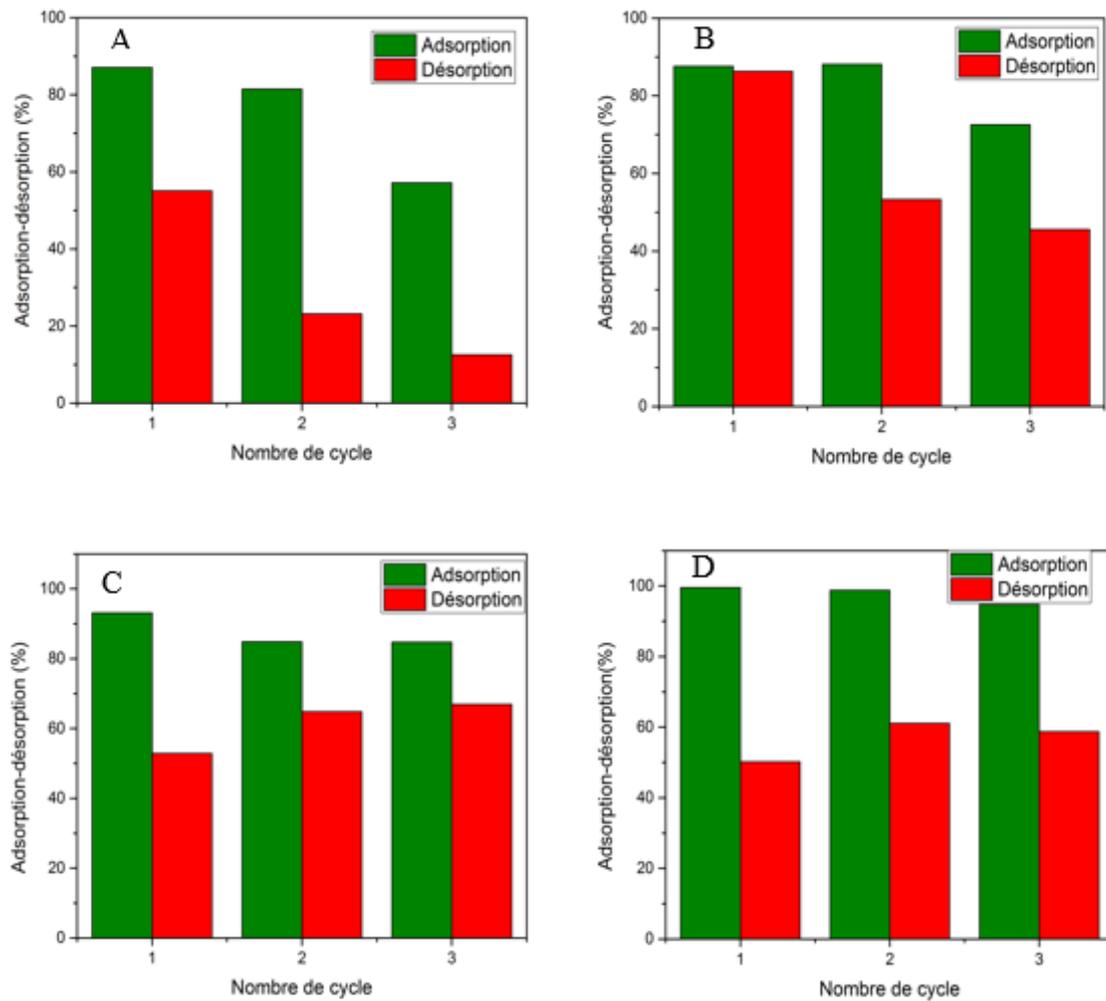


Figure VI.28 : Régénération et réutilisation de la poudre de samares de frêne.

Tableau VI.14 : Adsorption-désorption du BC sur Fr avec différent solvants

Eluants	Cycle	Adsorption (%)	Désorption (%)
Eau distillée	1	87, 11	55, 11
	2	81, 51	23, 17
	3	57, 15	12, 33
NaOH (0,01 M)	1	87, 60	86, 30
	2	88, 08	53, 32
	3	72, 53	45, 58
NaCl (0,1M)	1	93, 11	52, 84
	2	84, 84	64, 79
	3	84, 71	66, 94
CaCl₂ (0,5M)	1	99, 22	50, 22
	2	98, 75	61, 07
	3	94,75	58, 72

Les résultats ont révélé que l'adsorption du CB est moyenne après la réutilisation du biomatériau (figure VI.28.A), en raison de la désorption incomplète du CB sur la surface de la poudre de samare et l'utilisation d'une eau distillée comme solvant pour la désorption du pH = 7 à température de 40°C, pendant 2 heures d'agitation à 350 tr/min.

Comme le montre la figure VI.28.B, les résultats obtenus sont satisfaisants (tableau VI.12) avec le solvant désorbant NaOH à 0, 01M, avec un temps d'agitation de 3 minutes à une température ambiante, mais dans ce cas la désorption est difficile à maîtriser.

Les figures VI.28. C et D montrent un taux de la biosorption important après la réutilisation du biosorbant avec l'utilisation de solvant NaCl (0,1M) et CaCl₂ (0,5M) à la température de 50°C pendant une 1 heure.

Nous pouvons conclure que du point vu économique et environnementale les résultats obtenus sont importants par rapport aux études publiées dans littérature, et dans lesquelles beaucoup d'auteurs utilisent les solvants organiques.

VI.12 Conclusion

La dose optimale pour la biosorption du CB par Fr est de 2g/L à pH=2,2 ; le taux d'élimination devance les 95 %. Le pseudo-second ordre s'adapte mieux aux données expérimentales, où la diffusion externe est l'étape déterminante le taux.

Le modèle monocouche couplé à la loi des gaz réels (MMRG) développé à partir de l'approche de la physique statistique pour les samares de frêne. Les résultats montrent que l'approche de physique statistique couvre les modèles traditionnels dans lesquels les interactions latérales entre les molécules d'adsorbat ne sont pas considérées. Selon le MMRG, il a été démontré que le nombre de molécule(s) adsorbée(s) par site, n , montrait l'augmentation de l'hétérogénéité et l'orientation de la molécule adsorbée verticale ou horizontale. Un excellent accord a été trouvé entre le modèle multicouche et les données expérimentales, expliquant une capacité d'adsorption significative du colorant CB par une grande interaction entre adsorbat-adsorbant.

Les paramètres thermodynamiques indiquent une biosorption exothermique avec de faibles interactions et une diminution de son caractère aléatoire à l'interface solide/solution. L'enthalpie libre négative confirme la spontanéité de l'adsorption du CB.

- Abdallah Bouguettoucha, Abdelbaki Reffas, Derradji Chebli, Tahar Mekhalif & Abdeltif Amrane (2016): Novel activated carbon prepared from an agricultural waste, *Stipa tenacissima*, based on ZnCl₂ activation -characterization and application to the removal of methylene blue, *Desalination and Water Treatment*, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1137231>
- Abdel Maksoud MIA, Elgarahy AM, Farrell C, Ala'a H. Al- Muhtaseb, Rooney DW, Ahmed I (2020) Osman, Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. *Coordination Chemistry Reviews* 403:213096.
- Adebisi, G.A., Chowdhury, Z.Z., Alaba, P.A., 2017. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. *J. Clean. Prod.* 148, 958-968.
- Ahmad.M.A, Nur AzreenAhmad Puada, Olugbenga SolomonBello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resources and Industry* 6(2014)18–35, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.002>
- Akpomie, K.G., Conradie, J. Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. *Environ Chem Lett* 18, 1085-1112 (2020).<https://doi.org/10.1007/s10311-020-00995-x>
- Andersson KI, Eriksson M, Norgren M (2011) Removal of lignin from wastewater generated by mechanical pulping using activated charcoal and fly ash: adsorption isotherms and thermodynamics.*Ind Eng Chem Res* 50(13):7722–7732
- Aziri. S, (2018), Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse. Thèse de doctorat en chimie ; chimie de l'environnement, UMMTO, Tizi-Ouzou.
- Babic, B.M., Milonjic, S.K., Polovina, M.J., Kaludierovic, B.V., 1999. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon* 37 (3), 477–481.
- Bahar MM, Mahbub KR, Naidu R, Megharaj M (2018) As (V) removal from aqueous solution using a low-cost adsorbent coir pith ash: equilibrium and kinetic study. *Environ Technol Innov* 9:198–209. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.12.005>
- Bajpai.S.K, A. Jain, Equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of crystal violet onto spent tea leaves (STL), *Water* 4 (2012) 52–71.
- Balistreri, L.S., Murray, J.W., 1981. The surface chemistry of goethite (alpha FeOOH) in major ion seawater. *Am. J. Sci.* 281(6), 788–806.
- Bello.O.S , Mohd Azmier Ahmad & Norhidayah Ahmad (2012) Adsorptive features of banana (*Musa paradisiaca*) stalk-based activated carbon for malachite green dye removal, *Chemistry and Ecology*, 28:2, 153-167. <https://doi.org/10.1080/02757540.2011.628318>
- Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L., 2002. Chemical Bonds in Biochemistry.
- Bergaoui M, Nakhli A, Benguerba Y, Khalfaoui M et al (2018), Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: adsorption isotherms modeling and molecular simulation. *Journal of Molecular Liquids* 272:697–707

- Bortoluz, J., Ferrarini, F., Bonetto, L.R. et al. Use of low-cost natural waste from the furniture industry for the removal of methylene blue by adsorption: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Cellulose* 27, 6445–6466 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03254-y>
- Bounaas, M., Bouguettoucha, A., Chebli, D. et al. Role of the Wild Carob as Biosorbent and as Precursor of a New High-Surface-Area Activated Carbon for the Adsorption of Methylene Blue. *Arab J Sci Eng* (2020). <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04739-5>
- Cao JS, Lin JX, Fang F, Zhang MT, Hu ZR. A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource Technology* 2014; 163: 199-205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.046>
- Cazetta AL, Junior OP, Vargas AM, Da Silva AP, Zou X, Asefa T, Almeida VC. 2013. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: characterization and application of response surface methodology. *J Analyt Appl Pyroly.* 101:53–60. doi:10.1016/j.jaap.2013.02.013.
- Chen X, Xu R, Xu Y et al (2018) Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants. *J Hazard Mater* 350:38–45. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.057>
- Coates. J (2000) Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837.
- Dahri MK, Kooch MRR, Lim LBL. 2015. Application of Casuarina equisetifolia needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *Alexandria Eng J.* 54(4):1253–1263.
- De O. Salomón, Y.L., Georjgin, J., dos Reis, G.S. et al. Utilization of Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and Ironwood (*Caesalpinia leiostachya*) seeds as low-cost biosorbents for removal of basic fuchsin. *Environ Sci Pollut Res* 27, 33307–33320 (2020).
- Deniz .F& Ersanli.E.T (2020): Purification of malachite green as a model biocidal agent from aqueous system by using a natural widespread coastal biowaste (*Zostera marina*), *International Journal of Phytoremediation*, <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1857684>
- Doke, K.M., & Khan, E.M (2017). Equilibrium, Kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI), adsorption onto active carbon derived from wood apple shell. *Arabian Journal of chemistry*, 10, S 252-S260
- Dos Reis.G.S, Bogdan Grigore Cazacliu, Catalina Rodriguez Correa et al. Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertilizer, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103605. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103605>
- Dotto.G.L, J.M.N. Santos, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, E.L. Foletto, E.C. Lima, F.A. Pavan, Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Force spinning® technology : a new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions, *J. Clean.Prod.* 144 (2017) 120–129.
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman, C.U., Mohan, D., Mlsna, T., 2015. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chem. Eng. J.* 265, 219–227. <https://doi.org/10.1016/587.j.cej.2014.12.006>

- Farooq, M., Ramli, A., 2011. The determination of point zero charge (PZC) of Al₂O₃-MgO mixed oxides. *National Postgraduate Conference (NPC)*, 2011.
- Ferreira, R.M., de Oliveira, N.M., Lima, L.L.S. et al. Adsorption of indigo carmine on Pistia stratiotes dry biomass chemically modified. *Environ Sci Pollut Res* 26, 28614–28621 (2019). h
- Fiol, N., Villaescusa, I., 2009. Determination of sorbent point zerocharge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Letters* 7 (1), 79–84.
- Gaikwad.R.W, S.A.M. Kinldy, Studies on auramine dye adsorption on psidium guava leaves, *Korean J. Chem. Eng.* 26 (1) (2009) 102–107.
- 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 H₄P₂O₇ and KOH. *Chem Eng J* 232:582–590
- Garba, Z.N., Lawan, I., Zhou, W., Zhang, M., Wang, L., Yuan, Z., 2019a. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals e a review. *Sci. Total Environ.* 135070. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135070>.
- Günter G, David SM (2014) Handbook of spectroscopy, 2nd edn. John Wiley & Sons, Hoboken.
- Guo.D.D, Bo Li, Zhao-Peng Deng, Li-Hua Huo, Shan Gao, 2019. Ladder chain Cd-based polymer as a highly effective adsorbent for removal of Congo red, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 178 (2019) 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.042>
- Guo.X, J. Wang, Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm, *Journal of Molecular Liquids* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>.
- Gutha.Y, et al., Removal of Ni (II) from aqueous solution by Lycopersicum esculentum (Tomato) leaf powder as a low-cost biosorbent, *Desal. Water Treatment* 54 (1) (2015) 200–208.
- Hai Nguyen Trana, Sheng-Jie You, Huan-Ping Chao, Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 2671–2682.
- Hassan W, Noureen S, Mustaqeem M, Saleh TA, Zafar S. 2020. Efficient adsorbent derived from Haloxylon recurvum Plant for the adsorption of Acid Brown dye: kinetics, isotherm and thermodynamic optimization. *Surf Interfaces.* 20:100510. [doi:10.1016/j.surfin.2020.100510](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100510).
- Heibati.B, Susana Rodriguez-Couto, Abdeltif Amrane, Mohd. Rafatullah, Alaa Hawari, Mohammad A. Al-Ghouti, Uptake of Reactive Black 5 by pumice and walnut activated carbon: Chemistry and adsorption mechanisms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20, Issue 5,(2014), Pages 2939-2947. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.063>
- Hocine.Smmain (2017) Méthodes d'analyses spectroscopiques en chimie organique, Eddition : 1.03.5740
- Hossain. M. A, et al., A laboratory study using maple leaves as a biosorbent for lead removal from aqueous solutions, *Water Qual. Res. J.* 49 (3) (2014) 195–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>

- Keerthanan, S., Rajapaksha, S.M., Trakal, L., Vithanage, M., Caffeine removal by Gliricidia sepium biochar: Influence of pyrolysis temperature and physicochemical properties, *Environmental Research*, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109865>.
- Köseoğlu, E. and C. Akmil-Başar (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811-818. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.02.006>
- Kosmulski, M., 2009. Surface charging and points of zero charge .*CRC Press*.
- Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M.S., Salazar-Rabago, J., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., 2011. Adsorption of lead (II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers. *Adsorption* 17 (3), 515–526.
- Liu Y, Hu D, Hu X, Chen S, Zhao L, Chen Y, Yang P, Qin X, Cheng H, Zi F (2019) Preparation and characterization of chromium(VI) ion-imprinted composite membranes with a specifically designed functional monomer. *Anal Lett* 53(7):1113–1139.
- Liu.J, Baiqin Zhou, Hong Zhang, Juan Ma, Bin Mu, Wenbo Zhang, A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution, *Bioresource Technology* 294 (2019) 122152. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122152>
- Losev VN, Elsufiev EV, Buyko OV et al (2018) Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. *Hydrometallurgy* 176:118–128. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>
- Mathivanan.M, Sameeha Syed Abdul Rahman, Rathinakumar Vedachalam et al, (2021): Ipomoea carnea: a novel biosorbent for the removal of methylene blue (MB) from aqueous dye solution: kinetic, equilibrium and statistical approach, *International Journal of Phytoremediation*. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1871322>
- Menéndez, J.A., Illán-Gómez, M.J., y León, C.A.L., Radovic, L.R., 1995. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon* 33 (11), 1655–1657
- Mohammed.A.A, F.I. Abed, T.J. Al-Musawi, Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by spent black tea leaves and separation by flotation, *Desal. Water Treatment* 57 (5) (2014) 2028–2039.
- Munagapati.V.S , Hsin-Yu Wen , Yarramuthi Vijaya , Jet-Chau Wen et al. (2021): Removal of anionic (Acid Yellow 17 and Amaranth) dyes using aminated avocado (*Persea americana*) seed powder: adsorption/desorption, kinetics, isotherms, thermodynamics, and recycling studies, *International Journal of Phytoremediation*, <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1866491>
- Nakhli A, Bergaoui M, Khalfaoui M, Möllmer J, Möller A, Lamine A.B (2014) Modeling of high pressure adsorption isotherm using statistical physics approach: lateral interaction of gases adsorption onto metal-organic framework HKUST-1. *Adsorption* 20:987–997.
- Noh, J.S., Schwarz, J.A., 1990. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* 28 (5), 675–682.

- Novais.R.M, Jo~ao Carvalheiras, David M. Tobaldi, Maria P. Seabra, Robert C. Pullar,Jo~ao A. Labrincha, synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters , *Journal of Cleaner Production* 207 (2019) 350-362 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.265>
- Onjia, A.E., Milonjic, S.K., 2002. Influence of the background electrolyte on the point of zero charge of chromium (III)-oxide. *Mater. Sci. Forum* 413, 87–92.
- Osnick J. 2009. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat, Sciences de l'Environnement industriel et Urbain, INSA, Lyon, p.130.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim,W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination* 280, 1-13.
- Selim.A.Q, L. Sellaoui, M. Mobarak, Statistical physics modeling of phosphate adsorption onto chemically modified carbonaceous clay, *J. Mol. Liq.* 279 (2019) 94–107.
- Sellaoui.L, F.E. Soetaredjo, S. Ismadji, A.B. Petriciolet, C. Belver, J. Bedia, A. Ben Lamine, A. Erto, Insights on the statistical physics modeling of the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions on bentonite–chitosan composite in single and binary systems, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 569–576.
- Şeyda Taşar & Ahmet Özer, (2020), A comparative study of hemicellulose isolation with hot water,alkaline, and delignification methods from tea leaf brewing waste, *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00978-6>
- Shi, W., Guo, F., Wang, H., Liu, C., Fu, Y., Yuan, S., Huang, H., Liu, Y., Kang, Z., 2018. Carbon dots decorated magnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles with enhanced adsorption capacity for the removal of dye from aqueous solution. *Appl. Surf.Sci.* 433, 790e797.
- Slobodan K. Milonjic, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of the Serbian Chemical Society* 2007 Volume 72, Issue 12, Pages: 1363-1367. <https://doi.org/10.2298/JSC0712363M>
- Srivastava.P, S. Goyal, R. Tayade, Ultrasound-assisted adsorption of reactive blue 21 dye on TiO₂ in the presence of some rare earths (La, Ce, Pr & Gd), *Can. J. Chem.Eng.* 92 (1) (2014) 41–51. <https://doi.org/10.1002/cjce.21799>
- Stuart B (2004) *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Hoboken.
- Sun Z, Huang D, Duan X, HongW, Liang J (2020) Functionalized nanoflower-like hydroxyl magnesium silicate for effective adsorption of aflatoxin B1. *J Hazard Mater* 387:121792.
- Thi.H.T, A. Le Hoang, T.P. Huu, et al., Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste, *Science of the Total Environment* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>
- Tobaldi, D.M., Tucci, A., _Skapin, A.S., Esposito, L., 2010. Effects of SiO₂ addition on TiO₂ crystal structure and photocatalytic activity. *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 2481-2490 .

- Trakal, L., Bingöl, D., Pohorely, M., Hruska, M., Komárek, M., 2014. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications. *Bioresour. Technol.* 171 (0), 442–451.
- Tran, H. N., Y.-F. Wang, S.-J. You and H.-P. Chao (2017b). Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of π - π interactions. *Process Safety and Environmental Protection*, 17, 168–180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.010>
- Tran.H.N, Ya-Fen Wang, Sheng-Jie Youb, Huan-Ping Chao, Insights into the mechanism of cationic dyeadsorption on activated charcoal : The importance of pi-pi interactions, *Process Safety and Environmental Protection* 1 0 7 (2 0 1 7) 168–180.
- Tran.H.N., Sheng-Jie You, Tien Vinh Nguyen, and Huan-Ping Chao, Insight into adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes; *Chemical Engineering Communications*. 204, 2017 – 9.
- Viswanthan, S.P., Neelamury, S.P., Parakkuzhiyil, S. et al. Removal efficiency of methylene blue from aqueous medium using biochar derived from Phragmites karka, a highly invasive wetland weed. *Biomass Conv. Bioref.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00877-w>
- Weng. C.H, Y.-C. Wu, Potential low-cost biosorbent for copper removal: pineapple leaf powder, *J. Environ. Eng.* 138 (3) (2012) 286–292.
- Wong.K.T, V. L. Wong. S. S. Lim, Bio sorptive Removal of Methyl Orange by Micro Grooved Chitosan (GCS) Beads: Optimization of Process Variables Using Taguchi L9 Orthogonal Array, *Journal of Polymers and the Environment*, <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01878-6>
- Wong.S, Hasnaa H. Tumari, Norzita Ngadi, Nurul Balqis Mohamed, Onn Hassan, Ramli Mat, Nor Aishah Saidina Amin, Adsorption of Anionic Dyes on Spent Tea Leaves Modified with Polyethyleneimine (PEI-STL), *Journal of Cleaner Production* (2018),
- Xiao.W, XingpengJianga Xi Liu, Weiming Zhou et al. (2021) Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. *Journal of Cleaner Production* .Volume 284, 15 February 2021, 124773. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773>
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172-184.
- Yusop.M.F.M, M. Azmier Ahmad, N. Ayshah Rosli, M. Edeerozey Abd Manaf, Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye Using Microwave-Assisted Activated Carbon Derived from Acacia Wood: Optimization and Batch Studies, *Arabian Journal of Chemistry* (2021).

Conclusion Générale

Dans le cadre de notre étude, qui s'inscrit dans une démarche prospective, différents aspects de la chimie verte ainsi qu'une analyse environnementale et une évaluation des impacts environnementaux sont traités pour répondre à une problématique de traitement des eaux usées industrielles en Algérie.

Ce travail de recherche a, en effet, pour principal objectif de démontrer l'intérêt d'utiliser un système bio-adsorbant non-conventionnel pour la décontamination des effluents des rejets liquides chargés en polluants organiques de différentes industries.

Cette étude vise à fournir aux industries Algériennes un outil de la dépollution des eaux usées industrielles par un procédé de « biosorption » économique, efficace qui répond aux exigences réglementaires régissant les rejets. Ce procédé respecte les normes environnementales, car il utilise des biomatériaux biodégradables issus des déchets de l'agriculture.

Pour atteindre notre objectif, nous avons utilisé des déchets de samares de frêne et les cosses d'haricot, qui sont très abondants localement, et donc gratuits. Ces deux biosorbants n'ont jamais été utilisés auparavant. Les essais de la biosorption ont été réalisés à l'échelle du laboratoire avec une solution synthétique chargée d'un colorant textile anionique à l'état pur. Ce dernier est fourni par l'unité textile de Draa-Ben-Khadda de Tizi-Ouzou.

Des tests préliminaires ont été réalisés sur les deux biomatériaux à l'état brut.

Avant de réaliser la biosorption de l'élimination du colorant du bleu cibacron en solution aqueuse, nous avons d'abord procédé à leur caractérisation physico-chimique, la chimie de surface et l'analyse spectrale. Les caractéristiques examinées sont l'humidité, la teneur en cendres, les matières volatiles, le pH de la charge nulle, la surface spécifique a été déterminée par la méthode BET, la visualisation de la morphologie des poudres a été effectué à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé (MEB/EDX), en plus de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrique.

Les mêmes analyses spectrales ont été faites après la biosorption du colorant.

Dans l'étude expérimentale de la première phase, nous avons utilisé les déchets des cosses d'haricot. La spectroscopie FTIR des déchets, avant et après la biosorption, suggère que l'absorption du BC s'est faite par la physisorption à travers des interactions de type Van der Waal et des liaisons d'hydrogène. L'optimisation paramétrique des facteurs physiques a donné des résultats satisfaisants. La dose optimale pour la biosorption de la poudre des cosses d'haricot (Har) est de 90 mg par 25 ml du BC. Les meilleurs résultats de la biosorption ont été

Conclusion Générale

réalisés à un pH de 2.2 ; avec un taux d'abattement qui est de 95 %. Le pseudo-second ordre concorde bien avec les données expérimentales, alors que le modèle d'Elovich décrit le mieux le processus d'adsorption où la diffusion externe est l'étape limitante.

Les études classiques cinétiques et les isothermes montrent que la biosorption du CB sur l'Har s'est produite en monocouche et multicouche, et que les paramètres thermodynamiques indiquent une biosorption exothermique avec une diminution du caractère aléatoire de l'interface solide/solution. L'enthalpie libre confirme une biosorption exothermique de nature physique avec de faibles interactions. Selon les performances obtenues dans le présent travail, ce précurseur végétal constitue une alternative prometteuse pour l'élimination des colorants dans les effluents textiles réels.

Dans la deuxième phase nous avons utilisé un autre biosorbant : les samares de frêne (Fr). Les résultats de l'étude paramétrique indiquent que l'optimisation des facteurs physiques donne des résultats satisfaisants.

La dose optimale de la biosorption du CB est de 2 g/L et le meilleur abattement est de 96 % à un pH de 2,2. Le pseudo-second ordre est le mieux adapté aux données expérimentales où la diffusion externe est l'étape déterminante.

L'analyse FTIR avant et après la biosorption a montré que l'élimination du colorant se produit par la biosorption physique par des interactions électrostatiques, principalement par les forces de Van Der Waal et les liaisons d'hydrogène.

Les données d'isothermes d'équilibre à 25 °C ont été analysées par les modèles classiques, de Langmuir, de Freundlich et de monocouche couplés à des modèles de gaz réels(MMRG) développé à partir de l'approche de la physique statistique.

Les résultats montrent que l'approche de la physique statistique couvre les modèles traditionnels (Langmuir et Freundlich), dans lesquels les interactions latérales entre les molécules d'adsorbant ne sont pas prises en compte.

Selon le MMRG, il a été démontré que le nombre de molécule(s) adsorbée(s) par site(n) montre l'augmentation de l'hétérogénéité et l'orientation verticale ou horizontale de la molécule adsorbée. A partir de la densité des sites récepteurs (Nm), nous avons constaté que la poudre de samare de frêne possède des sites récepteurs attractifs confirmant l'effet exercé par les groupes carbonyles sur la surface de cette poudre, comme le prouve l'analyse FTIR. L'évolution des

Conclusion Générale

paramètres stériques nous permet de déduire la position de la molécule adsorbée, l'état de l'adsorbant, et les interactions latérales entre les molécules adsorbées

Un excellent accord a été trouvé entre le modèle multicouche et les données expérimentales, ce qui explique une capacité d'adsorption significative du colorant CB grâce à une grande interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les paramètres thermodynamiques indiquent une biosorption exothermique avec de faibles interactions et une diminution de son caractère aléatoire à l'interface solide/solution.

L'enthalpie libre négative confirme la spontanéité de l'absorption du CB. La régénération du biosorbant a donné des performances très importantes avec l'utilisation des solvants non organiques. Selon les performances obtenues dans le présent travail, le système peut être étendu à l'échelle pilote.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons envisager certaines perspectives, en occurrence :

- L'application sur les rejets industriel réel (Textile, pharmaceutique, ...).
- L'activation des biomatériaux par voie physique (pyrolyse) et chimique et l'étude de leurs comparaison ainsi que leurs applications en mode dynamique.
- Synthèse d'un matériau innovant et intelligent d'une matrice complexe à partir des deux biomatériaux.

Résumé :

A l'heure actuelle la demande croissante en biomatériaux comme biosorbants pour des procédés de protection de l'environnement est très importante, et suscite une nouvelle approche de la recherche non conventionnelle simple à mettre en œuvre et moins coûteuse.

Ce travail a pour objectif d'utiliser des biosorbants issus des déchets végétaux sous leurs formes natives, sans aucune activation, ni modification chimique ou physique, pour le traitement des eaux usées chargées en polluants organiques, colorant anionique (bleu Cibacron) de l'industrie textile Algérienne.

Ces biomatériaux, des samares de frêne (Fr) et des cosses de l'haricot (Har), ont été caractérisés par des analyses physico-chimiques dont : la teneur en humidité, la cendre, la matière volatile, ainsi que des analyses spectrales tels que : l'infra-rouge à transformé de Fourier, la microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX, la détermination de la surface spécifique par la méthode multipoints BET et l'analyse thermique gravimétrique.

Les différents paramètres en mode statique, tels que le pH, la température, la masse, la concentration initiale, le temps de contact, ainsi que les points de charges nulles, et la description de la modélisation cinétique et l'isotherme de la biosorption ont été réalisées. L'effet thermodynamique a été également étudié.

Les résultats ont montré que le taux d'élimination du colorant anionique BC par ces deux biosorbants dépasse les 95 %, en utilisant 3,6 g/L de la poudre de cosses d'haricot et 2 g/L pour la poudre de samares de frêne à pH = 2,2 et à une concentration du colorant de 25 ppm.

Les cinétiques et les isothermes montrent que la biosorption du CB sur le Har s'est produite en monocouche et multicouche. En outre, les paramètres thermodynamiques indiquent un processus exothermique de nature physique et que l'isotherme de Freundlich décrit l'adsorption avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,94 et un RMSE égale à 1,5115. Le modèle d'Elovich appliqué donne un R^2 de 0,98 où la diffusion externe est l'étape limitante.

Pour le second biomatériau (Fr), les résultats montrent que le modèle de pseudo-second ordre s'adapte mieux aux données expérimentales. Les données d'isothermes de l'adsorption du colorant CB ont été analysées avec plusieurs modèles théoriques classiques et de la physique statistique pour mieux comprendre le mécanisme de la biosorption (Langmuir, Freundlich..., et le modèle monocouche couplé au gaz réel (MMRG). Il a été constaté que le processus d'adsorption du colorant CB est bien décrit par le modèle de monocouche couplé au gaz réel (MMRG) par rapport aux autres modèles. L'enthalpie (ΔH°) et l'enthalpie libre (ΔG°) sont négatives et indiquent que la biosorption est de nature physique, avec une capacité d'adsorption de 67,114 mg/g.

Selon les performances obtenues dans le présent travail, le système peut être étendu à l'échelle pilote. Ces précurseurs sont peu coûteux et disponibles localement, ils constituent des biosorbants prometteurs pour l'élimination des colorants dans les effluents textiles réels.

Mots clés : biosorption, déchets végétaux, colorant anionique, cinétique, isotherme MMRG.

Abstract

Today, there is a growing demand for biomaterials to be used as biosorbents for environmental protection processes, prompting a new and non-conventional research approach that is easy to implement and cost-effective.

The objective of this research work is to employ biosorbents derived from plant waste in their native forms, without any activation or chemical or physical modification, for the treatment of wastewater containing organic pollutants- anionic dye (Cibacron blue)- discharged by the Algerian textile industry.

These biomaterials -ash samaras and bean husks- were characterized and underwent physico-chemical analyses: moisture content, ash, volatile matter; as well as spectral analyses such as Fourier transform infrared, scanning electron microscopy coupled with EDX together with thermogravimetric analysis. The specific surface was determined by multipoint BET method.

The study conducted in static mode involved different parameters such as pH, temperature, mass, initial concentration and contact time, as well as zero charge points, and the description of the kinetic and isothermal modeling of the biosorption. The thermodynamic effect was also investigated.

The removal rates of the anionic dye BC for both biosorbents were higher than 95% for a mass of 3,6 g/L of bean husk powder and 2 g/L of ash samaras at a pH =2.2 for a dye concentration of 25 ppm.

The kinetics and isotherms show that the biosorption of CB on bean husk powder took place in monolayers and multilayers. In addition, the thermodynamic parameters reveal the physical nature of the exothermic process and that the Freundlich isotherm describes the adsorption with a correlation coefficient R^2 of 0.98, where the external diffusion is the controlling step.

For the second biomaterial (ash samaras), the results show that the first-order model fits better the experimental data. Isothermal data of CB dye adsorption were analyzed with several classical theoretical and statistical physics models, to better understand the biosorption mechanism (Langmuir, Freundlich..., and monolayer model coupled to real gas (MMRG)). It was observed that the adsorption process of CB dye is well described by a monolayer model coupled to real gas (MMRG) compared to other models. The enthalpy (ΔH°) and free enthalpy (ΔG°) are negative, which indicate the physical nature of the biosorption, with a biosorption capacity of 67,114 mg/g.

Based on the performance obtained in the present work, the system can be scaled up to pilot scale. These precursors are inexpensive and locally available and are promising biosorbents for the removal of dyes from real textile effluents.

Key words: biosorption, plant waste, anionic dye, kinetics, MMRG, isotherm.