

Department of Process Engineering

قسم هندسة

الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

Dépollution de l'eau par un biochar d'origine végétale : Equilibre,
cinétique et étude thermodynamique

Présenté par

1- KASMI Nour El Houda

2- HARRATS Hadjir

Soutenu le 23/06 / 2024 devant le jury composé de :

Président :	BENDANIA .S	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	DIB.H	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	TERKHI.MC	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

REMERCIEMENTS

Grace à « ALLAH » le tout puissant et Miséricordieux qui nous a donné la force le courage et la volonté de pouvoir finir ce travail.

On tient à exprimer nos sentiments de reconnaissance à toutes les personnes qui par leur aide et leurs encouragements nous ont permis de réaliser ce travail dans les meilleurs conditions.

Nous remercions notre encadreur Monsieur **TERKHI Mohamed Cherif**, pour sa bienveillance, et ses conseils et son suivi et ses suggestions pour l'accomplissement de ce travail et également les membres du jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.

DEDICACES

Nous dédions ce modeste mémoire, conséquence de longues années d'études, en premier lieu à :

Nos chers parents pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A notre directeur de mémoire **Mr TERKHI Mohamed Cherif** que dieu la protège et l'aide dans ce travail. Nous dédions également ce travail à :

Toutes les familles : **Kasmi et Harrats.**

Et enfin à tous les professeurs que ce soit du primaire, moyen, secondaire ou de l'enseignement supérieur.

A tous nos amies et camarades.

Résumé:

Le colorant Bleu de méthylène (BM) est largement utilisé dans l'industrie. Une exposition prolongée à ce colorant peut endommager les muqueuses et le tractus gastro-intestinal. Le BM peut pénétrer dans les cellules. L'inhalation du colorant BM peut irriter les vaisseaux respiratoires et provoquer des vertiges. Pour cela, l'élimination des colorants des eaux usées industrielles a été reconnue comme un problème environnemental en raison de leurs : faible décomposabilité biologique, de la toxicité et des impacts cancérogènes même à des faibles concentrations. L'objectif de cette étude est de préparer un bioadsorbant peu coûteux pour éliminer ce colorant organique toxique en milieu aqueux. Le bioadsorbant a été préparé à partir d'un déchet vert à une température de 600 C⁰. L'étude de la capacité d'adsorption de ce biosorbant à éliminer le BM a été réalisée dans des conditions opératoires variables : concentration initiale du colorant, masse du biosorbant, temps d'adsorption, pH et température.

L'efficacité d'élimination maximale de 98 % a été atteinte à un pH de 6.1, un dosage de biosorbant de 12 g/L et un temps de contact de 10 min. L'étude d'équilibre a révélé que le modèle isotherme de Langmuir décrit un meilleur modèle pour l'adsorption du colorant BM sur la surface du biochar. La capacité de d'adsorption maximale été de 71.42 mg/g. En outre, une étude de la cinétique de sorption a indiqué que le modèle cinétique de second ordre pouvait mieux illustrer le mécanisme d'adsorption. D'après l'étude thermodynamique, le processus de sorption était spontané et exothermique. Les résultats de l'étude montrent que le biochar est un biosorbant rentable, facilement accessible et conforme aux principes de la chimie verte pour l'élimination efficace du bleu de méthylène dans les eaux usées.

Mots Clés : Adsorption, Déchet vert, Bleu de méthylène, Biochar, Dépollution

Summary:

Methylene Blue dye (MB) is widely used in the industry. Prolonged exposure to this dye can damage mucous membranes and the gastrointestinal tract. MB can penetrate cells. Inhalation of the MB dye can irritate the respiratory vessels and cause dizziness. Therefore, the removal of dyes from industrial wastewater has been recognized as an environmental problem due to their low biodegradability, toxicity, and carcinogenic impacts even at low concentrations. The objective of this study is to prepare a low-cost bioadsorbent to remove this toxic organic dye in aqueous media. The bioadsorbent was prepared from green waste at a temperature of 600°C. The study of the adsorption capacity of this bioadsorbent to remove MB was carried out under varying operating conditions: initial dye concentration, biosorbent mass, adsorption time, pH, and temperature.

The maximum removal efficiency of 98% was achieved at a pH of 6.1, a biosorbent dosage of 12g/L, and a contact time of 10 minutes. The equilibrium study revealed that the Langmuir isotherm model provided a better fit for the adsorption of MB on the surface of the biochar. The maximum adsorption capacity was 71.42 mg/g. Furthermore, a sorption kinetics study indicated that the second-order kinetic model could better illustrate the adsorption mechanism. According to the thermodynamic study, the sorption process was spontaneous and exothermic. The study results show that biochar is a cost-effective, readily available biosorbent that complies with green chemistry principles for the efficient removal of methylene blue from wastewater.

Keywords :

Adsorption, Green waste, Methylene blue, Biochar, Depollution

LISTE DES ABREVIATIONS

MT : matériau adsorbant utilisé (déchet vert activé thermiquement)

BM : bleu de méthylène

C_e: Concentration à l'équilibre de l'adsorbant.

C₀: concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ;

V: volume d'adsorbat (ml) ;

M: masse de l'adsorbant (g).

q_e: quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g ;

K: constante ;

b: capacité maximale d'adsorption en mg/g.

K: constante qui est indicateur de la capacité d'adsorption ;

1/n : l'intensité de l'adsorption.

q_t: la quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g) ;

k₁: la constante de la vitesse du pseudo ordre.

ABS_i: Absorbance initial à t = 0

ABS_f: Absorbance final à t = t

R(%): pourcentage de décoloration.

C₀ : la Concentration en polluant au instant 0.

C_t: la concentration en polluant au instant t.

T:transmittancede la solution (sans unité) ;

A:absorbanceoudensité optique à une longueur d'onde λ (sans unité) ;

ϵ_{λ} :coefficient d'extinction molaire en (L mol⁻¹ cm⁻¹).

ℓ : longueur du trajet optique (cm) ;

C: concentration molaire de la solution (mol L⁻¹).

PZC : point charge nulle de l'adsorbant

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Domaine d'application de l'adsorption

Figure I.2 : Différentes isothermes d'adsorption

CHAPITRE II

Figure II.1 : BM

Figure II.2 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié

CHAPITRE III

Figure III.1. Courbe d'étalonnage du BM ($\lambda_{\max}=665$ nm).

Figure III.2. pH pcz (pH final en fonction du pH initial).

Figure III.3 : Effet du temps sur l'adsorption du BM par le matériau MT.

Figure III.4: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par le matériau MT.

Figure III.5 : Effet de pH de la solution sur la fixation du BM par le matériau MT.

Figure III.6: Effet de la température sur l'adsorption du BM par le matériau MT.

Figure III.7: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du BM sur le matériau MT.

Figure III.8: Isotherme d'adsorption du BM sur le matériau MT.

Figure III.9 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM par le matériau MT

Figure III.10: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le matériau MT

Figure III.11 : les valeurs de R_L de l'adsorption de BM par l'adsorbant MT.

Figure III.12 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM par le matériau MT (pseudo 1^{ier} ordre)

Figure III.13 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM par le matériau MT (pseudo 2^{ième} ordre)

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1. La différences entre les deux types d'adsorption

Tableau I.2 : Les différents types d'adsorbant

CHAPITRE II

Tableau II.1: Caractéristiques du BM

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du BM sur le matériau MT

Tableau III.2 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du BM

Tableau III.3: Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM

Tableau III.4 : Résultats de la cinétique d'adsorption du BM par le matériau MT

SOMMAIRE

Contenu

INTRODUCTION GENERALE :	12
CHAPITRE I:	13
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	13
I. Adsorption :	14
I.1 INTRODUCTION :	14
I.2 DEFINITION DE L'ADSORPTION :	14
I.3 TYPES D'ADSORPTION :	14
I.3.1 Adsorption physique (physisorption):	14
I.3.2 Adsorption chimique (Chimisorption):	14
I.3.3 Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption:	14
I.4 Le MECANISME D'ADSORPTION :	15
I.5 LES DOMAINES D'UTILISATION DE L'ADSORPTION :	16
I.6 LES AVANTAGE DE L'ADSORPTION :	16
I.7 LES INCONVENIENTS DE L'ADSORPTION	16
I.8 LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION	17
I.9 ADSORBANTS :	18
I.9.1 Principaux types d'adsorbant :	18
I.10 ISOTHERMES D'ADSORPTION :	20
I.11 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :	20
I.11.1 Isothermes type I :	20
I.11.2 Isothermes type II et III :	20
I.11.3 Isothermes type IV :	20
I.12 MODELISATION MATHEMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :	20
I.12.1 Isotherme de Freundlich :	21
I.12.2 Isotherme de Langmuir	21
I.13 FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION :	21
I.14 CINETIQUE D'ADSORPTION :	21
I.14.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	22
I.14.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	22
II. Les déchets :	22
II.1.INTRODUCTION :	22
II.2.DEFINITION DES DECHETS :	22
II.3. LA GESTION DES DECHETS :	22
II.4.DEFINITION DES DECHETS VERTS :	23
II.5 LA GESTION DES DECHETS VERTS:	23

II.6 LA VALORISATION:	23
II.7 LA VALORISATION ORGANIQUE:	23
II.8. VALORISATION DES DECHETS VERTS PAR ADSORPTION :	24
III. Les colorants :	24
III.1 INTRODUCTION :	24
III.2 SOURCES DE POLLUTION :	24
III.2.1 Source urbaine :	24
III.2.2 Source industrielle :	24
III.2.3 Source agricole :	25
III.2.4 Source naturelle :	25
III.2.5 Source microbiologique :	25
III.3 TYPES DE POLLUANTS :	25
III.3.1 Polluants organiques :	25
III.3.2 Polluants inorganiques :	25
III.4 GENERALITES SUR LES COLORANTS	25
III.4.1 Historique :	25
III.4.2 Classification des colorants :	26
III.4.2.1 Les colorants solubles dans l'eau : On a plusieurs sous classe.	26
III.4.2.2 Les colorants insolubles dans l'eau	28
III.4.2.3 Les colorants pigmentaires	29
III.4.3 Application des colorants	29
III.4.4 Aspect toxicologique	29
III.4.4.1 Toxicité sur la santé humaine	29
III.4.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques	29
III.4.4.3 Toxicité sur les poissons	30
III.4.5 Traitement des effluents colorés	30
III.4.5.1 Physique	30
III.4.5.2 Chimique	30
III.4.5.3 Biologique	30
III. CONCLUSION :	30
Références Bibliographiques:	30
Chapitre II:	34
Matériel et méthodes	34
I .INTRODUCTION:	35
II.1 Préparation du matériau:	35
II.2 Choix des molécules étudiées:	35
II.2.1 Utilisation:	36
II. 2.2 Toxicité:	37
II.3 Dosage par spectrophotométrie:	37

II.3.1 Loi de BEERLAMBERT:	38
Référence Bibliographiques:.....	39
CHAPITREIII:.....	40
Résultats et discussions	40
I.INTRODUCTION :	41
II. Méthodologie expérimentale et préparation des solutions:	41
III. Résultats et discussions:.....	42
III.1 Détermination des temps d'équilibre:	44
III.2. Etude de l'influence de la dose :.....	45
III.3 Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption:	46
III.4 Etude de l'influence de la température:.....	47
III.5 Isothermes d'adsorption:	49
III.6 Cinétique D'adsorption:	52
III.7 Établissement des courbes d'étalonnage :.....	Error! Bookmark not defined.
III.8 Le Point de Charge Zéro (pH pcz):.....	Error! Bookmark not defined.
III.9 Protocole expérimental:	Error! Bookmark not defined.
CONCLUSION:.....	54
Références bibliographiques:.....	55
CONCLUSION GENERALE.....	56

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE :

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir causé par notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides, ou gazeux, de plus en plus importants. Plusieurs techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées (extraction par solvant, osmose inverse,...), cependant elles sont relativement coûteuses. La nouvelle méthode d'élimination des colorants textiles en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle, caractérisés par leurs capacités d'adsorption, une importante surface spécifique ainsi leur abondance dans la nature. L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des feuilles d'arbre sur l'élimination d'un colorant cationique très utilisé en textile : le Bleu de méthylène (BM). Le manuscrit s'articule en trois grandes parties (revue bibliographique, matériels et méthodes, et résultats et discussions).

La première partie de ce travail présente une revue bibliographique qui se subdivise en trois chapitres qui sont les généralités sur l'adsorption et l'adsorbant de nature végétale (les déchets végétaux), les colorants et l'eau dans la nature.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale telle que le protocole d'obtention de l'adsorbant, l'analyse physico-chimique de l'adsorbant et les expériences d'adsorption. Ils sont suivis par l'application des plans d'expériences à la biosorption du colorant.

La troisième partie présente les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions. Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

CHAPITRE I:
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Adsorption :

I.1 INTRODUCTION :

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganique. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine à des faibles concentrations. L'adsorption est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique...), et dans des applications pharmaceutiques et environnementales [1].

I.2 DEFINITION DE L'ADSORPTION :

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides (de façon générale) des adsorbants selon divers processus.

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide.
3. Diffusion dans le volume poreux, lente.
4. Adsorption en surface, très rapide.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

I.3 TYPES D'ADSORPTION :

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption:

I.3.1 Adsorption physique (physisorption):

Elle résulte des forces de Van Der Waals. Elle est prédominante à basses températures et à faible énergie donc la molécule adsorbée n'est pas fortement liée [1].

I.3.2 Adsorption chimique (Chimisorption):

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les molécules ne peuvent pas bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption ainsi favorisée par les températures élevées.

I.3.3 Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption:

Tableau I.1. Présente les différences entre les deux types d'adsorption [2]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Température du processus	-Relativement basse	-Plus élevé
-Chaleur d'adsorption	-5Kcal/mol environ	-10Kcal/mol environ
-Liaison	-Physique: Vander waals	-Chimique
-Cinétique	-Rapide, réversible	-Lente, irréversible
-Spécificité	-Processus non spécifique	-Processus très spécifique
-Désorption	-Facile	-Difficile
-Couche formée	-Mono ou multicouches	-Uniquement monocouches

I.4 Le MECANISME D'ADSORPTION :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes:

- -Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- -Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les fissures et les cavités vers les pores.
- -Adsorption sur la surface externe et interne des molécules sur les pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

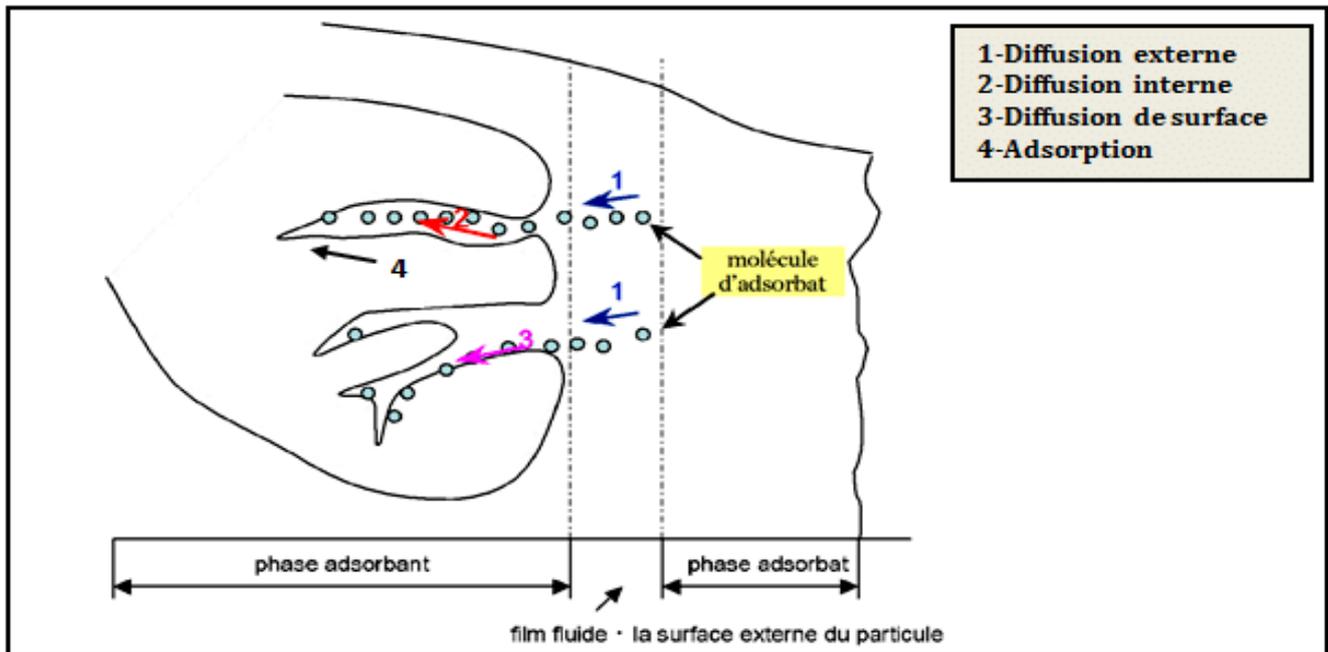


Figure I.1 Adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peut se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction

I.5 LES DOMAINES D'UTILISATION DE L'ADSORPTION :

L'adsorption est un traitement efficace pour l'industrie grâce à son coût faible et son efficacité de mise en œuvre, on la trouve dans plusieurs domaines tels que :

- Séchage.
- Traitement déshuiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Médecine.
- Décoloration et traitement des eaux.

I.6 LES AVANTAGE DE L'ADSORPTION :

- Une grande utilisation sur une large gamme de substances
- Une bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Une possibilité de régénération à plusieurs fois
- Une facilité de mise en œuvre de fonctionnement

I.7 LES INCONVENIENTS DE L'ADSORPTION

- Nécessité d'essais préalable en laboratoire.
- Les risques de relargage (désorption).
- Non adapté au traitement des effluents très chargés (saturation).

– Production de sous-produit après adsorption (transfert de pollution).

I.8 LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

L'adsorption des liquides par les solides, peut être influencée par de nombreux facteurs

➤ **Le pH :**

Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur La charge globale de l'adsorbant : une meilleure adsorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

➤ **Le temps de contact :**

Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbant/solution soit atteint.

➤ **Surface spécifique :**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse.

Elle est généralement exprimée en m^2/g . Un excellent adsorbant doit posséder une grande surface spécifique.

Il existe plusieurs autres paramètres à prendre en compte lors de l'étude de phénomène d'adsorption, tels que la température, la polarité, la porosité, la taille des particules, la concentration du substrat et la masse de l'adsorbant.

➤ **La concentration:**

Plus la concentration du substrat est élevé plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante mais à des limites bien précise.

➤ **Nature de adsorbent :**

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le Solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de L'adsorbat.

➤ **La nature de l'adsorbat:**

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

➤ **La taille des particules :**

La diminution de la taille des particules d'un adsorbant induit une augmentation de la Surface de contact avec les molécules de l'adsorbat, ceci entraine une meilleure capacité D'adsorption tel est le cas des nanoparticules.

Il existe plusieurs autres paramètres tels que la température, la porosité, la concentration du substrat et la masse de l'adsorbant.

I.9 ADSORBANTS :

L'adsorbant c'est un solide qui produit une adsorption, ce dernier est un corps poreux, C'est-à-dire présentant une très grande surface spécifique par rapport à leur masse.

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes

➤ Haute capacité d'adsorption ;

➤ grande efficacité pour adsorption ;

sélectivité élevée ; L'adsorbant c'est un solide qui produit une adsorption, ce dernier est un corps poreux, C'est-à-dire

présentant une très grande surface spécifique par rapport à leur masse. Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes

➤ Haute capacité d'adsorption ;

➤ grande efficacité pour adsorption ;

➤ sélectivité élevée ;

➤ Aptitude à être facilement régénérée et utilisées de nouveau ;

➤ prix peut élever

➤ Aptitude à être facilement régénérée et utilisées de nouveau .

prix peut éleverL'adsorbant c'est un solide qui produit une adsorption, ce dernier est un corps poreux, C'est-à-dire

présentant une très grande surface spécifique par rapport à leur masse.

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes

➤ Haute capacité d'adsorption .

➤ grande efficacité pour adsorption .

➤ sélectivité élevée .

➤ Aptitude à être facilement régénérée et utilisées de nouveau .

prix peut élever

I.9.1 Principaux types d'adsorbant :

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon actif comme Adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants. Autre que le charbon actif il existe d'autres types D'adsorbant utilises en industrie, On cite les Zéolites, les alumines activées, les argiles et le Gel de silice (Tableau N° 02).

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthodes d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	Charbon ou matériaux végétal	<ul style="list-style-type: none"> - Préparés par pyrolyse. - Plusieurs centaines de qualité suivant précurseur et les conditions de traitement.
Les zeolites	Alumino silicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2)_n (SiO_2)_m$ (M est un métal ou alcalinoterreux, ≥ 1)	<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux de synthèse - Plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique
Les alumines actives	$Al_2O_3 \cdot 5H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> - Produit de synthèse - Surface couverte de groupements AlOH - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène - Adsorbant amorphes, Moyennement polaire et hydrophiles. - Surface spécifique 150 à 300m²/g.
Les gels de silice	$(SiO_2)_n \cdot (H_2O)_x$	<ul style="list-style-type: none"> - Procédés hydrothermal (formation du $[Si(OH)_4]$ puis Polycondensation progressive). - Surface couverte de groupements SiOH. - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène.
Le noir animal	Os d'animaux	<ul style="list-style-type: none"> - Carbonisation en absence d'air. - Surface spécifique de l'ordre de 120m²/g
Les argiles actives	Des alumino silicates de formule brute proche des zeolites	<ul style="list-style-type: none"> - Produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - Structure cristalline différente de celle des zeolites

I.10 ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les Courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité Adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donnée à une température constante [02]

I.11 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les Interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. Les différentes isothermes d'adsorption sont données par la figure 1.

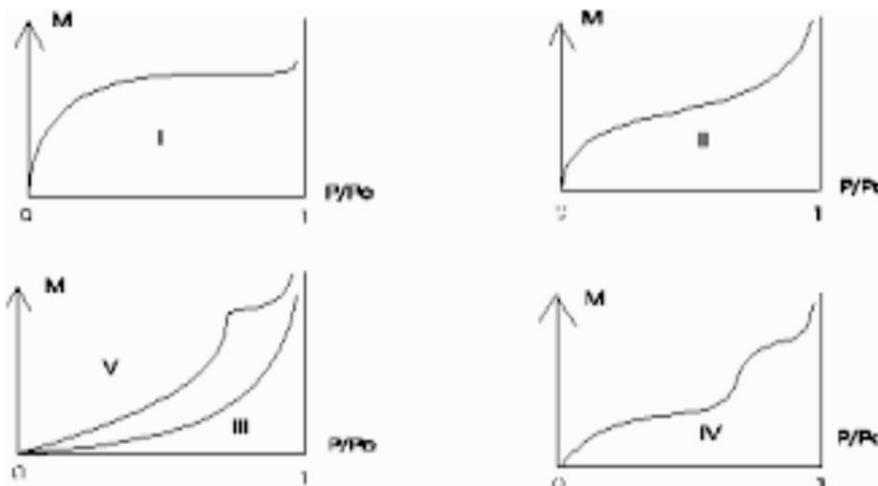


Figure I.2 : Différentes isothermes d'adsorption.

I.11.1 Isothermes type I :

Correspond aux solides non poreux ou entièrement microporeux (pores de diamètre inférieur à 20 Å. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche.

I.11.2 Isothermes type II et III :

Correspondent aux solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption en multicouche.

I.11.3 Isothermes type IV :

Correspondent aux solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

I.12 MODELISATION MATHÉMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbé fixées à la surface et celles restées libres dans la phase liquide (Ce), pour une température donnée. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques [03].

I.12.1 Isotherme de Freundlich :

C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes caractérisés par le facteur d'hétérogénéité (n). L'Isotherme de Freundlich peut être décrite par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (01)$$

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

k_f : est la constante de Freundlich (1/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant

n : est le facteur d'hétérogénéité.

I.12.2 Isotherme de Langmuir

Cette isotherme permet de déterminer la quantité maximale adsorbée et la constante d'adsorption. Elle a été développée initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface. Les hypothèses sur lesquelles est fondée l'isotherme de Langmuir sont les suivantes :

- Surface de l'adsorbant est uniforme,
- Molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur les autres,
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- Adsorption maximale seulement une monocouche est formée,
- Nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- Site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- Réaction d'adsorption est réversible. L'isotherme de Langmuir est représentée par L'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times b \times c_e}{1 + b \times c_e} \quad (2)$$

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_{max} : est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g),

b : est la constante d'adsorption de Langmuir (1/mg).

I.13 FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, ...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [04].

I.14 CINETIQUE D'ADSORPTION :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation Fondamentale est celle qui régit les

phénomènes de transfert de la matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . Il existe plusieurs modèles cinétiques qui permettent d'étudier le mécanisme d'adsorption, les plus courants sont comme suit :

I.14.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé Par la relation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t \quad (03)$$

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}].

Q_t et Q_e : les capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$],

Respectivement.

I.14.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} \quad (04)$$

K_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$].

Q_t et Q_e les capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$]

Respectivement.

II. Les déchets :

II.1.INTRODUCTION :

Les déchets constituent un problème majeur dans le monde contemporain, entraînant des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé publique. L'adsorption, processus par lequel des molécules de gaz ou de liquide sont retenues à la surface d'un matériau solide, présente un intérêt croissant en matière de gestion des déchets. La capacité d'un matériau à adsorber les substances nocives présentes dans les déchets peut jouer un rôle essentiel dans leur traitement et leur élimination écologique.

II.2.DEFINITION DES DECHETS :

Les déchets sont des substances, matériaux ou produits en fin de vie, dont on souhaite se débarrasser car ils sont considérés comme inutiles ou polluants. [5]

II.3. LA GESTION DES DECHETS :

La gestion des déchets, regroupe la collecte, le transport, le traitement et la réutilisation ou l'élimination des déchets, habituellement ceux issus des activités humaines. Cette gestion vise à réduire leur effets

sur la santé humaine et environnementale pour vie seine. Un accent est mis depuis quelques décennies sur la réduction de l'effet des déchets sur la nature et l'environnement et sur leur valorisation dans une perspective d'économie circulaire.

Tous les déchets sont concernés (solides , liquide sou gazeux ,toxiques ,dangereux, déchets verts..etc.), chacun possédant sa filière spécifique .Les modes de gestion diffèrent selon que l'on se trouve dans un pays développé ou en développement, dans une ville ou dans une zone rurale, que l'on ait affaire à un particulier ,un industriel ou un commerçant. Les déchets non dangereux sont habituellement gérés sous la responsabilité des autorités locales, alors que les déchets des commerces et de l'industrie tendent à l'être sous leur propre responsabilité [6]

II.4.DEFINITION DES DECHETS VERTS :

Les déchets verts sont des déchets composés de matières organiques d'origine végétale, provenant principalement des activités de jardinage et d'entretien paysager. Ils doivent être collectés et gérés de manière appropriée pour éviter toute nuisance environnementale et favoriser leur valorisation éventuelle.

Les déchets verts sont composés de plusieurs produits très diversifiés regroupés en deux grandes catégories:

- **Les déchets verts ligneux :** les branches
- **Les déchets verts non ligneux :** les feuilles, les fleurs

II.5 LA GESTION DES DECHETS VERTS:

Les collectivités peuvent mettre à disposition de leurs habitants différents biens ou services leur permettant de gérer eux-mêmes leurs déchets de jardin: distribution de composteurs, prêt ou location de broyeurs, ou encore organisation de trocs de plantes sont autant d'opérations permettant de détourner les flux de déchets végétaux hors des ordures ménagères grâce à une valorisation in situ.

De plus, sur les espaces verts dentelle sont la gestion, les collectivités peuvent aussi entrer dans des démarches de « jardin ageau naturel »: en plus des économies réalisées, cette exemplarité peut faire découvrir et encourager les comportements plus vertueux de leurs administrés [7].

II.6 LA VALORISATION:

Valoriser, c'est rendre utilisables ou commercialisable spardes connaissances et des compétences de recherche. La valorisation est un terme générique recouvrant le recyclage de la matière organique, la valorisation énergétique des déchets, ainsi que le réemploi, la réutilisation et la régénération [8].

II.7 LA VALORISATION ORGANIQUE:

Elle désigne l'ensemble des modes de gestion, de recyclage et de valorisation des déchets biodégradables (déchets alimentaires, déchets verts, boues urbaines, boues industrielles, déchets des industries agro-alimentaires, déchets agricoles...etc.) [9].

II.8. VALORISATION DES DECHETS VERTS PAR ADSORPTION :

La valorisation d'un déchet vert par adsorption implique son utilisation comme matériau adsorbant pour éliminer les polluants de l'eau, de l'air ou d'autres milieux. Les déchets verts contiennent souvent des composés organiques, tels que la cellulose et la lignine, qui présentent des propriétés adsorbantes naturelles. Par conséquent, ces déchets peuvent être transformés en matériaux adsorbants efficaces après un traitement approprié.

Par exemple, les résidus de déchets verts peuvent être transformés en biochar, un matériau largement utilisé pour l'adsorption de polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air. Le biochar possède une structure poreuse qui lui permet de piéger et de retenir les contaminants, ce qui en fait un choix efficace pour le traitement des eaux usées, la purification de l'air et la décontamination des sols.

III. Les colorants :

III.1 INTRODUCTION :

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries telles que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. La majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes à l'environnement et à la santé humaine [10]. Il existe de nombreux procédés qui peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées. Parmi ces procédés, on peut citer : l'adsorption [11], l'échange ionique [12,13], la coagulation-floculation [14] et l'oxydation [15,16]. L'adsorption reste une des techniques la plus prometteuse et la moins coûteuse. De nombreuses études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels. On cite à titre d'exemple : la sciure de bois [17], les coquilles de noix [18], la peau d'orange [19], ou encore les déchets de blé [20].

III.2 SOURCES DE POLLUTION :

L'eau dans la nature et a fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. Les différentes sources de pollution de l'eau sont

III.2.1 Source urbaine :

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique. Ils peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle [20]

III.2.2 Source industrielle :

Elle provient des déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie) ; elle peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses [21].

III.2.3 Source agricole :

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou par des cours d'eau [22].

III.2.4 Source naturelle :

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO₂ qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique (H₂CO₃).

III.2.5 Source microbiologique :

Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [23].

III.3 TYPES DE POLLUANTS :

Les eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [23].

III.3.1 Polluants organiques :

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes [24]. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, issues des effluents domestiques ainsi des rejets industriels, aussi tous les déchets carbonés qui provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques.

III.3.2 Polluants inorganiques :

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces présentes à l'état solide dans les sols, et sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou en suspension. Ils sont issues de nombreuses activités industrielles, qui utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [25].

III.4 GENERALITES SUR LES COLORANTS

Un colorant est défini comme étant un produit organique insaturé et aromatique capable de teindre une substance d'une manière durable [26]. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur (tissu, cuirs ou papiers) appelés (chromophores) et des groupements qui permettent sa fixation (aux chromes).

Les colorants absorbent dans le visible (380 à 750 nm) et sont peu ou pas biodégradables.

III.4.1 Historique :

Depuis le début de l'humanité les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture de papier, de la peau et des vêtements etc. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés ; par ailleurs des colorants

naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

Le premier colorant synthétique utilisé * mauvéine* résulte d'une expérience de synthèse de la quinine artificielle faite par le chimiste anglais William Henry en 1856, afin de soigner la malaria (Aniline, colorant basique [20]). C'est le premier colorant utilisé dans l'industrie textile [26].

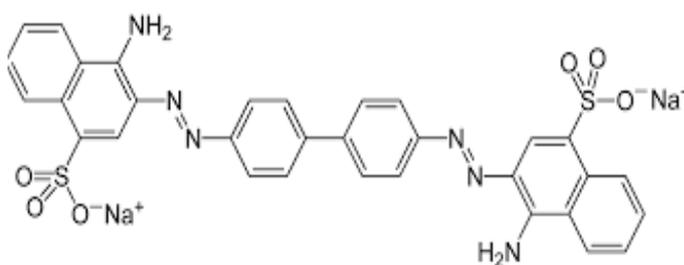
III.4.2 Classification des colorants :

Les colorants sont classés en fonction de leur origine [27]. Leur classification chimique se base sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [28]. Une fois le composé coloré est fixé, il résiste au lavage [26].

III.4.2.1 Les colorants solubles dans l'eau : On a plusieurs sous classe.

1°/ Les colorants acides :

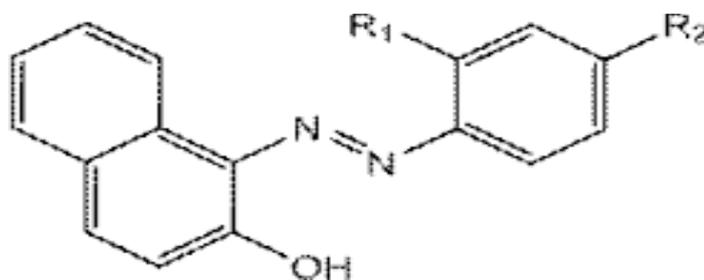
La molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H et COOH). On peut citer le rouge Congo [29]



Rouge Congo

2°/ Les colorant directs ou substantifs

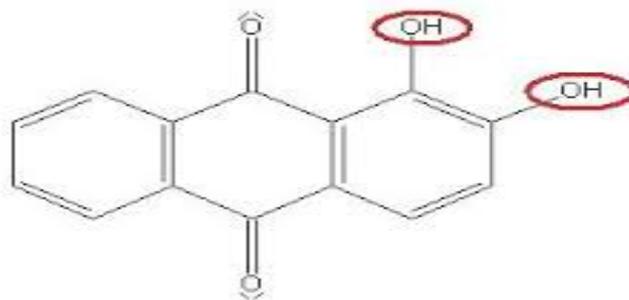
Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent. Ils adhèrent physiquement que chimiquement à la fibre qui peuvent teindre directement (le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie). On peut citer le rouge Janus et l'orangé II [26].



Orangé II

3°/ Les colorants mordançables

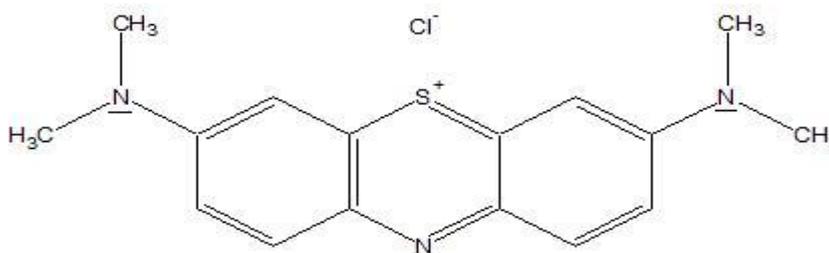
Pour avoir une bonne fixation d'un colorant, on le complexe avec un cation comme Al^{3+} ; Cr^{3+} qui sert de liant avec la fibre. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine [26] qui a pour structure :



Alizarine

4°/ Les colorants basiques

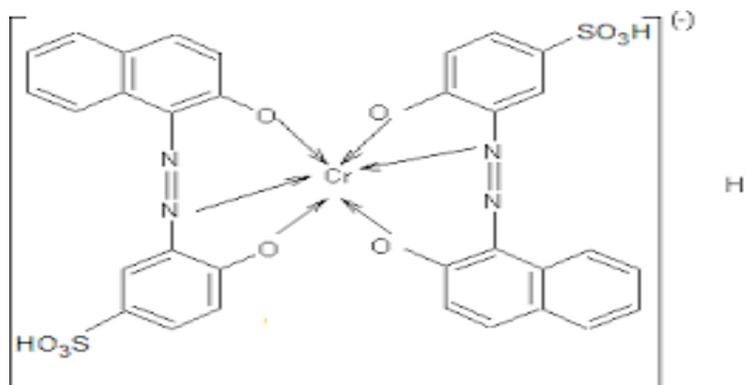
Ce sont des colorants basiques qui peuvent teindre directement la laine, la soie, et les fibres acryliques. Bien qu'ils n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces derniers avec des « tannis », on peut obtenir une teinture assez solide et très brillante. On peut citer le bleu Capri [28] dont la structure est :



Bleu Capri

5°/ Les colorants métallifères

L'élément métallique est incrusté dans la molécule du colorant. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière ainsi qu'à l'eau [33]. On peut citer le gris Irgalane BL [32] qui présente la structure ci-dessous.



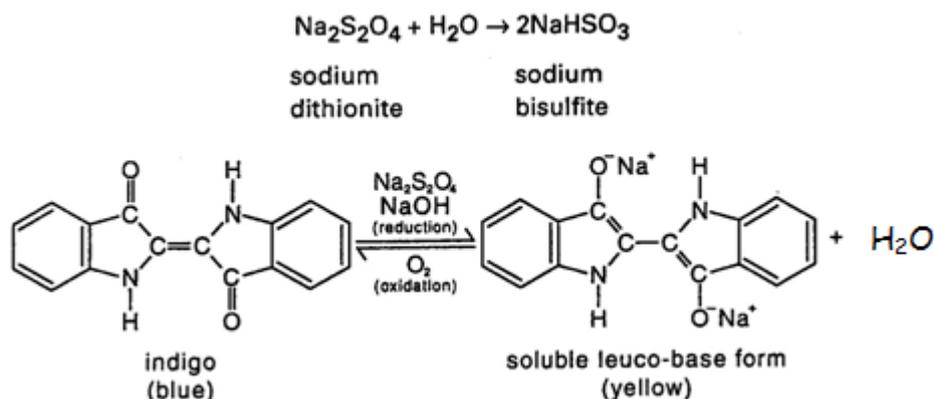
Gris Irgalane BL

III.4.2.2 Les colorants insolubles dans l'eau

La molécule d'acétate de cellulose est assez hydrophobe [19]. Afin d'effectuer la teinture sur ces fibres, il a fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau.

1°/ Les colorants de cuve

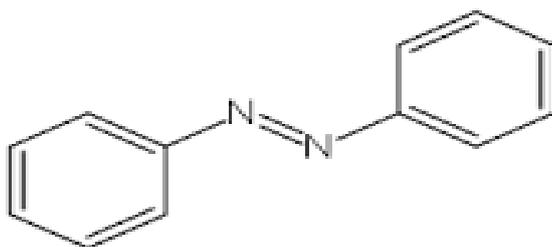
Ce sont les colorants les plus anciennement connus qui doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline et la teinture se termine par la réoxydation in situ. Ces colorants sont encore utilisés à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denime.



Indigo

2°/ Les colorants azoïques insolubles

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [34,35]. Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.



Azobenzène

3°/ Les colorants formés par oxydation

Certains corps, tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation des produits qui ioniques colorés ; le plus connu est le « noir d'aniline » [31].

4°/ Les colorants plat solubles

Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) [31-32]. On peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.

5°/ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine, c'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [31]

III.4.2.3 Les colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre est particulièrement solide [32]. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [30]

III.4.3 Application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [36]

- L'industrie textile
- L'industrie de matières plastiques (pigments)
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments)
- L'industrie pharmaceutique (colorants)
- L'industrie des cosmétiques
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)
- Dans l'imprimerie (encre, papier)

III.4.4 Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes.

Ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux

III.4.4.1 Toxicité sur la santé humaine

Les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites.

Des réactions allergiques, asthme. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele ainsi de Schweinfurt provoquent des troubles digestives (digestions pénible, nausées, diarrhée), de cancer, des muqueuses oculaires et pulmonaires [37]

III.4.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [38]. La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [39]. Les rejets des usines, teinturerie, textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, retardant l'activité de photosynthèse [40].

III.4.4.3 Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, en effet il est une source d'alimentation importante de l'homme.

III.4.5 Traitement des effluents colorés

Les rejets organiques obtenus au cours des différentes étapes de teinture sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [41]. Les différentes méthodes de traitement peuvent être classées en méthodes physiques, chimiques et biologiques [42] :

III.4.5.1 Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (différent adsorbant),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

III.4.5.2 Chimique

- Dégradation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexe métrique,
- Résine échangeuse d'ions.

III.4.5.3 Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

III. CONCLUSION :

Ce chapitre propose une revue de la littérature sur le processus d'adsorption ainsi qu'une exploration des concepts liés aux déchets verts.

La valorisation des déchets verts par adsorption représente une avenue prometteuse pour la gestion durable des ressources naturelles et la préservation de l'environnement. En exploitant les propriétés adsorbantes naturelles des déchets verts, nous pouvons transformer ces résidus végétaux en matériaux précieux pour la dépollution de l'eau, de l'air et des sols.

Références Bibliographiques:

[1] T. M. Wilson, On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with osin, *American Journal of Physiology* 1907, 19, 647

[2]: Khalfaoui A. Thèse de doctorat, Univ, Mentouri de Constantine (2012) p119

[3] :Stefano Pavan, Evert Jacobsen, Richard G. F. Visser, Yuling Bai. Loss of susceptibility as a novel breeding strategy for durable and broad-spectrum resistance, *Mol Breeding* ,25(2010) 1–12.

- [4] :Vadivelan V, Kumar KV.Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto ricehusk.Journal of Colloid and Interface Science,286 (2005) 90–100
- [5] Environmental Protection Agency (EPA) - United States.
- [6]ADEME,2001."Déchetsorganiques-Essaiaconomiquedepleinchampd'uncompost des Déchets verts (résultats8e année d'expérimentation)." Paris, France.
- [7]ADEME,2001."Déchetsorganiques-Essaiaconomiquedepleinchampd'uncompost des Déchets verts(résultats8e année d'expérimentation)." Paris, France.
- [8]https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/valorisation
- [9]<https://www.paprec.com/fr/comprendre-le-recyclage/seconde-vie/les-differentes-filieres-pour-vos-dechets/valorisation-organique>
- [10] Saquib M. Muneer M. (2003), Dyes and Pigments, 56(1) 37- 49.
- [11] Miyah Y. Idrissi M. Zerrouq F. J. (2015). Mater. Environ. Sci,6(3) 699-712.
- [12] Perineaux F. Molinier. Ladisch M. R. (1988).Enzyme and Microbial Technology, 10, 632
- [13] Yang Y. Ladisch C. Ladisch M.R. (1988).Enzyme and Microbial Technology, 10, 632.
- [14] Lisheng Z. Dobias B. (1992). Watertreatment, 7, 221-232.
- [15] Idrissi M. Lamonier J.F. Chlala D. Giraudon J.M.Chaouch M. Miyah Y. Zerrouq F. (2014), journal of Materials and Environmental Science, 5 (S1), 2303-2308.
- [16] Idrissi M. Miyah Y. Chaouch M. El OualiLalami A. Lairini S. Nenov V. Zerrouq F. J. (2014). Mater. Environ. Sci, 5 (S1) ,2309-2313.
- [17] Pekuz H. Uzun I. Guzel F. (2008).BioresourceTechnology, 99(6) ,2009-2017.
- [18] De Oliveira Brito S.M. Andrade H.M. Soares L.F. deAzevedo R.P. (2010).Journal of Hazardous Materials, 174(1), 84-92.
- [19] Khalifaoui A. Bendjamaa I. Bensid T. Meniaia. H. Derbal K. (2014).Chemical engineering transactions, 38,361- 366.
- [20] Sulak M.T. Dermirbas E. Koby M. (2007).Bioresource Technology, 98(13),2590-2598.
- [21] Gérard Groscaude « L'eau ». (1999). Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975.
- [22] Meinck .F. H. Stooff. H. (1977).Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2^{ème} édition MASSON.
- [23] Olivier Atteia (2005).«Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier.
- [24] EmilianKoller (2004). « Traitement de pollutions industrielles ».
- [25] Guy Pierre Martineau (1997). « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions.
- [26] Ramade.F. (2000) « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions EdiscienceInternational, Paris,110.

- [27] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, (2001). « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre.
- [28] Mehdjoubi .K. Belmimouni .M. 2010 « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen.
- [29] Encyclopédie UNNIVERSALIS. (2003) Les colorants.
- [30] Levisalles. J. Castro .B Caubère.PJosefowicz .M (1974) « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e., 232-235.
- [31] Lemonnier. M. Viguiet .M (2002) «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 104-105.
- [32] MAJAULT.J « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [33] Brossard .I 1970 «Technologie des textiles». 4^{ème} Editions DUNOD, Paris, 254.
- [34] DEPA (2000). (Danish Euvironmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmaek, Toxicity and fate of azo dyes.
- [35] Bauer.CJacques.P.Kalt.A.Photochem.J. Photobiol.A : chem. (2001) 140 ,87-92.
- [36] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologiedermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- [37] Desoille.H. Scherrer.J. Truhauter .R. (1987) «Précis de médecine du travail». 5^{ème} Edition Masson, 838-845.
- [38] Asfour .H.M. Nasar .M.M. Pinto .N.G 1985 «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». Langmuir, 15, 5997-6003.
- [39] Bringmann.G. Kuhn.R. 1959 Ges.Ing, 80,115-120.
- [40] Poots.V.J.P. Mckay. G. Heal J.J. 1978 «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». J. Water Wood Research.10, 926-935.
- [41] Zawlotski. Guivarch. E. (2004) «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de Doctorat, Université de Marne-La Vallée.
- [42] Barclay .S. Buckley C. (2000) «Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production». The pollution research group, Water research Commission, Volume 1.

Chapitre II:

Matériel et méthodes

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de génie d'environnement du département de génie des procédés de l'université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (du 01-02-2024 au 05-03 2024).

Dans ce chapitre nous avons décrit le matériel et les méthodes utilisés lors des procédés expérimentaux et dans l'étude de la transformation de la matière végétale en charbon activé.

I .INTRODUCTION:

Dans ce chapitre, nous allons aborder le matériau utilisé comme adsorbant, provenant d'un déchet végétal (ou déchet vert). Cette plante a été désherbée puis laissée en abondance. Après collecte, ce déchet a été soumis à des modifications visant à le valoriser dans le domaine du traitement des eaux, en augmentant son pouvoir d'adsorption. Pour ce faire, le matériau a été activé à travers divers processus.

II.1 Préparation du matériau:

Le matériau étudié dans notre recherche est un déchet végétal. Chaque année, des milliers d'arbres de cette plante sont taillés au printemps par le service de jardinage de la municipalité, générant ainsi d'importantes quantités de déchets verts encombrants. Cette abondance de déchets verts offre une opportunité intéressante de les valoriser.

Les différentes étapes pour la Préparation du matériau:

➤ **Lavage :**

Les feuilles de la plante ont été lavées à l'eau du robinet pour éliminer les impuretés, puis rincées à plusieurs reprises à l'eau distillée afin d'éliminer toutes les substances indésirables telles que les impuretés et les matières solubles.

➤ **Séchage :**

Après lavage à l'eau distillée, le déchet est séché à l'air libre jusqu'à ce qu'il durcisse. Le séchage du matériau a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, à 105°C pendant 24 heures. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.

➤ **Broyage :**

Pour les essais d'adsorption, les feuilles de la plante ont été broyées dans le but afin d'obtenir des matériaux homogènes et afin d'augmenter leur capacité d'adsorption. En effet, l'utilisation de matériaux en poudre est préconisée par beaucoup d'auteurs.

➤ **Tamisage :**

La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamiseur (tamisé à 250 µm).

➤ **Calcination :**

Le matériau brut a été soumis à un traitement thermique après une optimisation de la température et du temps de séjour à un chauffage de 500 C° pendant 30 minutes pour obtenir un matériau appelé biochar.

II.2 Choix des molécules étudiées:

Notre choix s'est porté sur une molécule modèle qui est le bleu de méthylène (BM).

Le colorant considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) (colorant cationique) Figure II.1 de nom en nomenclature systématique 3,7-bis-phenazathionium, ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II.1.



Figure II.1 : Bleu de méthylène.

Colorant	Bleu de methylene
Structure	
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ _{max} (nm)	664
Solubilité dans l'eau	Elevée
pKa	3.8
Degree de pureté	99%

Tableau II.1: Caractéristiques du bleu de méthylène

II.2.1 Utilisation:

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et les points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition des maladies dues à des

champignons .La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2mgpar litre .De même, de nombreux colorants susceptibles de fixer les ions H^+ peuvent être utilisés pour des extractions donnant ainsi des composés colorés qui facilite et des dosages spectrophotométrique. Parmi ces colorants les plus utilisés est le bleu de méthylène [2, 3].

II. 2.2 Toxicité:

La dose utilisée est de 0.15 à 0.2mg par litre. La dose toxique pour les poissons est de dix fois que la précédente, ce qui le rend un produit peu dangereux à manipuler. Autres informations toxicologiques: L'ingestion des quantités élevées provoque l'apparition d'irritation des voies respiratoires. Dans des conditions de manipulation appropriées un danger n'est cependant pas probable [4].

II.3 Dosage par spectrophotométrie:

Les lois générales d'absorption s'appliquent pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet set visibles .L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration et de la proportion d'intensité lumineuse absorbé par la solution. D'après cette analyse on peut déduire la concentration de la substance absorbante, en utilisant une lumière sensiblement monochromatique. La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre [6].

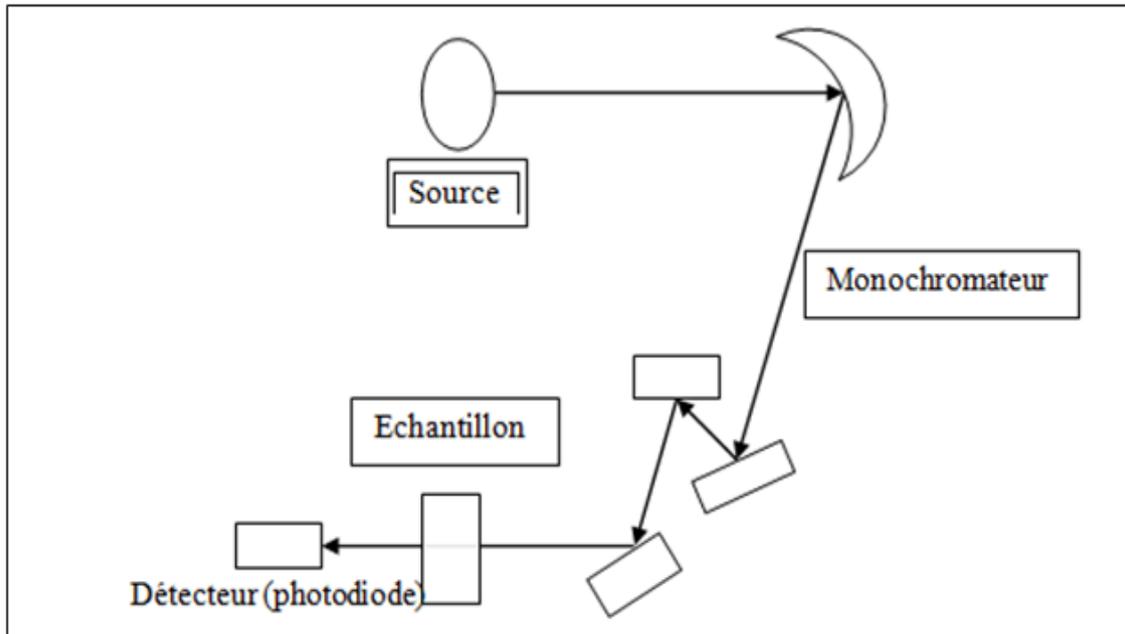


Figure II.2. Schéma d'un spectrophotomètre simplifié [6].

II.3.1 Loi de BEERLAMBERT:

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur ℓ d'une solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve [7].

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell \quad (05)$$

avec :

T: facteur de transmission ou transmittance.

A: absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

Référence Bibliographiques:

- [1] DOUARA NADIA Etude De La Fixation De Colorants Par Un Déchet Solide Modifié Chimiquement En Mode Batch Thèse de Magister JUIN 2008 Université De Mostaganem - Abdelhamid Ibn Badis.
- [2] fiche de données de sécurité MERCK EUROBOB selon la directive européenne 19/155/CEE.
- [3] G. CHARLOT dosages absorptiométriques des éléments minéraux
- [4] Site web:http://www.biam2.org/www/sub_2714.htm
- [5] BELHAINE. A. Synthèse De Nouveaux Matériaux Silicaté Appliqués A La dépollution Des Eaux .Thèse De Doctorat. Université De Mostaganem. (2017)
- [6] ADDOU.N.Optimisation Des Paramètres Plasmacatalytiques Pour Le Traitement Des Effluents Liquides, Thèse De Magistère, Université De Mostaganem. (2009)
- [7] Stephane Grelier- Etienne Graudin éditeur : Université de Bout de aux - MAPI
- [8] Chip Appel, LenaQMa, RDean Rhue, Elizabeth Kennelley Point Of Zero Charge De termination In Soils And Minerals Via Tradition al Methods And Detection Of Electroacoustic Mobility Original Research Article Geoderma, Volume113, Issues1–2, April2003, Pages77-93.

CHAPITRE III:

Résultats et discussions

I.INTRODUCTION :

Dans ce dernier chapitre, nous nous concentrerons sur la démarche expérimentale, les résultats obtenus et les discussions qui en découlent. L'objectif principal de cette section est de mettre en valeur le potentiel d'adsorption du Bleu de méthylène (BM), sur le matériau.

Nous avons exploré les paramètres qui influent sur l'adsorption de ces molécules en présence du matériau afin d'améliorer le taux d'élimination des colorants. Nous avons examiné des variables clés telles que le temps de contact, la quantité de matériau utilisée, le pH, la température du milieu et la concentration de l'adsorbant.

II. Méthodologie expérimentale et préparation des solutions:

Nous avons prélevé des quantités mesurées de Bleu de méthylène (BM), que nous avons ensuite diluées dans de l'eau distillée. Par la suite, nous avons initié une agitation magnétique dans un environnement obscur pour favoriser l'interaction des colorants avec le milieu.

Les expériences en mode batch ont été réalisées. Ces travaux visaient à étudier l'élimination de colorant largement utilisés dans l'industrie textile, le Bleu de méthylène, en utilisant un déchet vert modifié comme adsorbant.

Les indicateurs utilisés pour surveiller le progrès du traitement par adsorption comprennent les quantités adsorbées Q calculées à l'aide de l'équation suivante (Eq.1):

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (01)$$

C_0 et C_t : Concentration initial à $t = 0$ et concentration final $t = t$,

V : Le volume de la cellule batch,

m : La masse du matériau.

Et le pourcentage de décoloration qui est calculé par la formule (Eq.2):

$$R(\%) = 100 * \frac{(ABS_I - ABS_f)}{ABS_I} \quad (02)$$

ABS_I et ABS_f : Absorbance initial à $t=0$ et absorbance final à $t=t$.

III. Résultats et discussions :

III.1 Établissement de la courbe d'étalonnage :

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène par spectrophotométrie, on effectue un balayage spectral pour déterminer sa longueur d'onde maximale d'absorption. Cette étape implique l'analyse de l'absorbance du bleu de méthylène sur une plage de longueurs d'onde afin de trouver celle où l'absorption est la plus élevée. Dans ce cas précis, la longueur d'onde maximale d'absorption du bleu de méthylène a été identifiée à 665 nm.

On prépare une solution mère à partir de laquelle nous préparons par dilution une série de solutions de concentrations voulues à des absorbances qui ne dépassent pas la valeur 1, cela pour le domaine de validité de la loi de Beer Lambert. Nous établissons ainsi la droite de la courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène $C = f(A)$ (C: concentrations des solutions et A : leurs absorbance). Les résultats de l'absorbance sont représentés graphiquement sur la figure II.

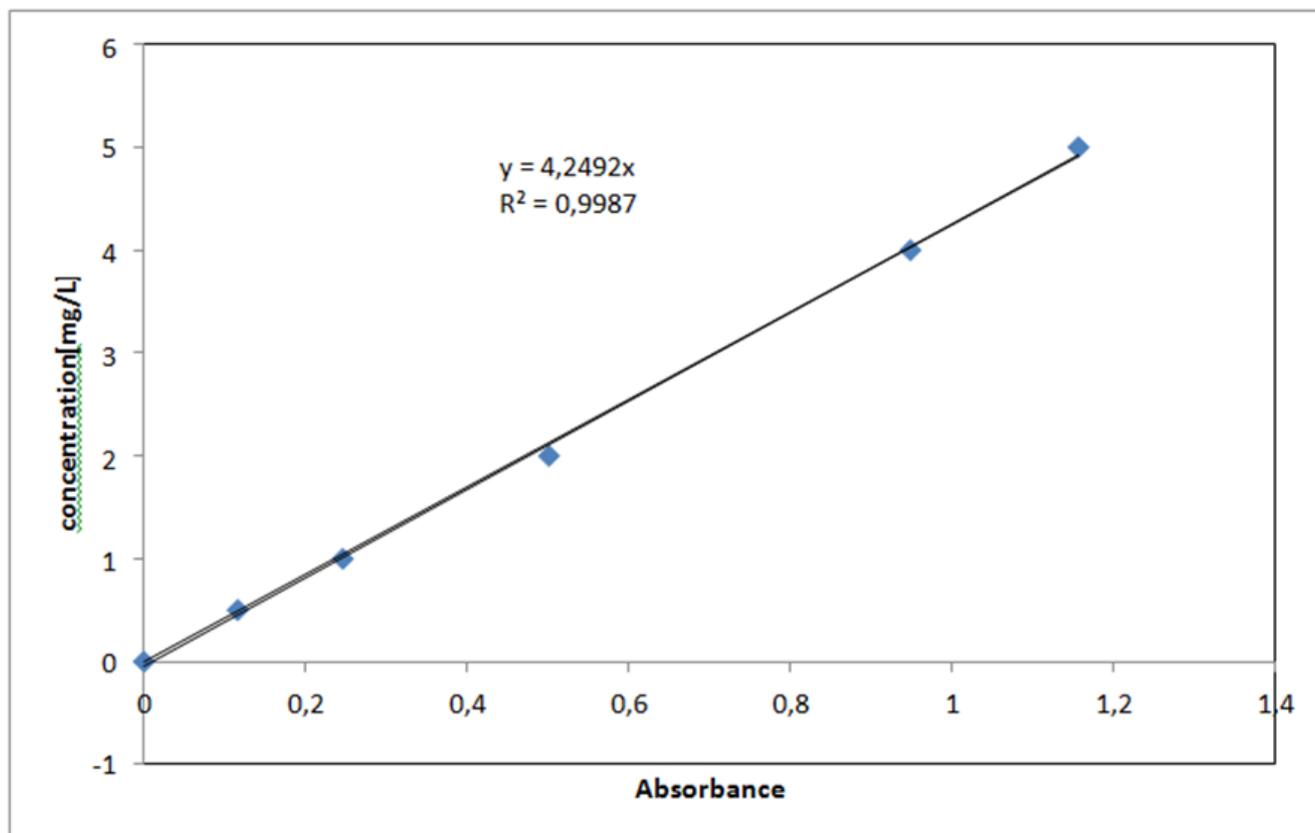


Figure III.1. Courbe d'étalonnage du BM ($\lambda_{\max}=665$ nm).

L'équation de la droite pour la relation entre l'absorbance (A) et la concentration (C) du bleu de méthylène est la suivante : $A = 0,2358 * C$. Cette équation a été dérivée à partir des données expérimentales, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$, indiquant un ajustement linéaire très précis. Ainsi, cette équation peut être utilisée avec confiance pour calculer la concentration d'une solution à partir de sa mesure d'absorbance.

III.2 Le Point de Charge Zéro (pH pcz):

L'adsorption sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH pcz de la surface de l'adsorbant utilisé. Le pH pcz est le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant. Le tracé du pH final en fonction du pH initial détermine le PZC qui correspond au point d'intersection entre $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$ avec la ligne $\text{pH (final)} = \text{pH (initial)}$.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH pcz ($\text{pH} < \text{pH pcz}$), la surface de l'adsorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH pcz ($\text{pH} > \text{pH pcz}$), la surface de l'adsorbant étant chargée négativement. Ces valeurs de pH pcz obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou non.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH pcz, il y aura une répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH pcz, il y a une attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [8].

III.3 Protocole expérimental:

Un volume de 50ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons fermés, le pH est ajusté de 1.5 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1M) et l'acide chlorhydrique (HCl 0.1M) une masse de 0.15g du matériau est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH [8]. Après 48 heures d'agitation le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH (final)} = \text{pH (initial)}$ est le pH pcz du matériau.

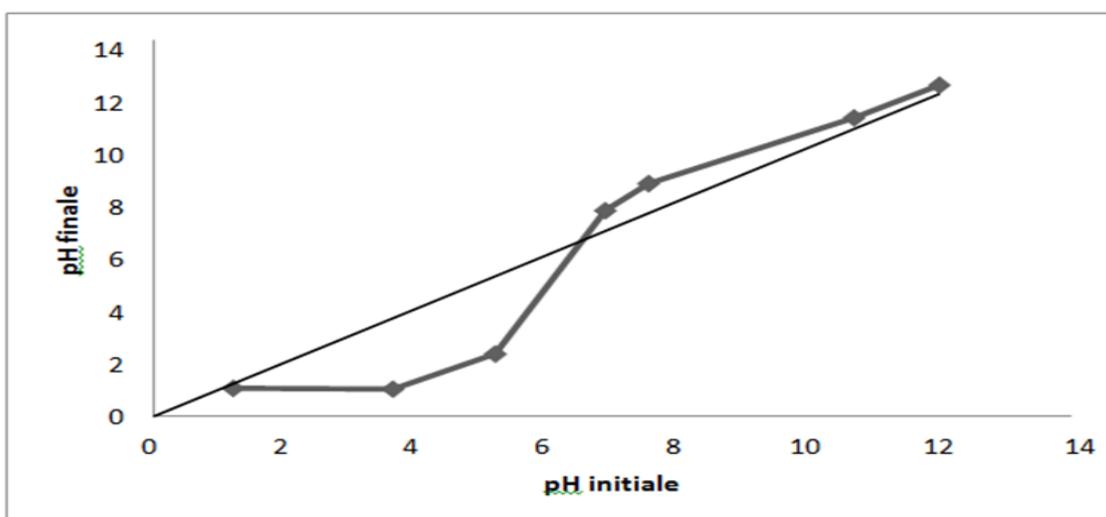


Figure III.2. trace du pH pcz (pH final en fonction du pH initial).

III.4 Détermination des temps d'équilibre :

On mélange une solution aqueuse de concentration connue de BM avec le matériau (MT) et on observe combien de temps il faut pour atteindre l'équilibre. On mélange 25 ml d'une solution aqueuse de concentration 100 mg/l avec 0.5 g du MT à température ambiante (25 °C), puis on agite le mélange pendant différents intervalles de temps allant de 5 à 120 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique (WISESTIR HS-30D). Ensuite, on centrifuge le mélange pour séparer les phases à 600 rpm pendant 5 minutes (Type : CENTURION SCIENTIFIC- LTD). Les absorbances finales ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (OPTIZEN 2120).

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure III.1.

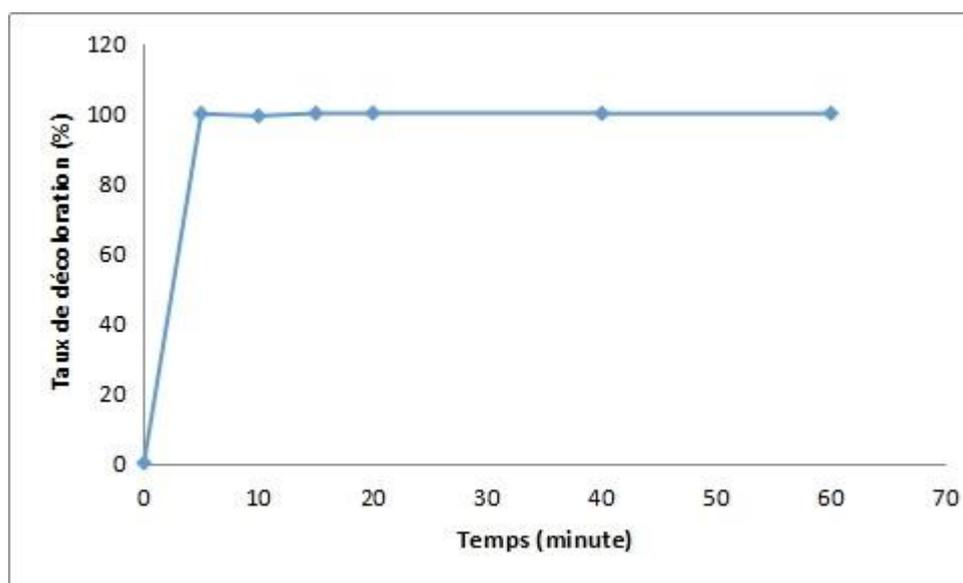


Figure III.3 : Effet du temps sur l'adsorption du BM par le MT.

On observe une augmentation du taux d'élimination du BM par le MT avec le temps de contact, jusqu'à ce qu'il atteigne un plateau de saturation à partir de 5 unités de temps. À partir de ce moment, le pourcentage d'élimination reste presque constant. Cela suggère que le système atteint un équilibre dynamique où le taux d'adsorption (ou d'élimination) du BM par le MT est égal au taux de désorption (ou de libération) du BM du matériau MT. À ce stade, le système est à son état d'équilibre apparent.

La présence de deux phases cinétiques dans le système étudié est attribuable à la saturation des sites d'adsorption du matériau. Lorsque les pores du matériau sont remplis par les molécules de colorant, un équilibre entre la phase liquide et solide est établi.

Une première étape relativement très rapide (phase 1) dans un intervalle de temps bien défini $[0, t_{eq}]$ donnant lieu à un taux d'équilibre maximum, suivie d'une autre étape lente de saturation (phase 2) qui se stabilise autour du même taux [1-2].

III.5. Etude de l'influence de la dose :

Pour étudier l'effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons préparé une série de béchers contenant des solutions de 25 ml de biomasse (BM) de concentration connue. Dans chaque bécher, nous avons ajouté des masses croissantes de MT, allant de 0,1 à 0,7 g.

Ensuite, nous avons agité les suspensions pendant le temps de contact déterminé précédemment. Une fois le temps écoulé, nous avons procédé à la séparation en centrifugeant les échantillons à 600 tours par minute pendant 10 minutes. Les absorbances finales ont été mesurées à l'aide du spectrophotomètre utilisé précédemment.

Les résultats de cette expérience sont représentés graphiquement dans la figure III.2.

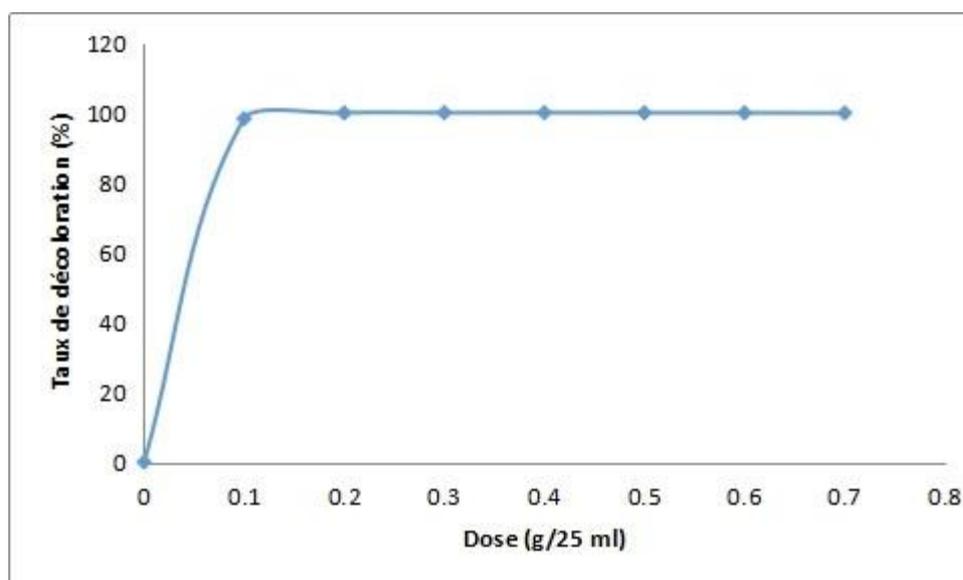


Figure III.4: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par le MT.

Nous remarquons une amélioration de l'efficacité d'adsorption à mesure que la masse de l'adsorbant MT augmente. Lorsque nous avons utilisé des doses de 12 g/l pour l'adsorption du BM, nous avons atteint un rendement maximal de 98 % pour le colorant.

On observe que l'augmentation de la dose de l'adsorbant entraîne une élimination plus importante du colorant. Cette amélioration du rendement peut être expliquée par l'augmentation des sites d'adsorption disponibles avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant [3-4].

Cependant, une fois que tous les sites d'adsorption sont occupés par les molécules de colorant, on observe une stabilisation autour d'une concentration à l'équilibre, généralement égale à zéro. Il est recommandé de cesser d'augmenter la dose d'adsorbant, car sinon, cela pourrait entraîner une diminution de la concentration dans la suspension du matériau. Cela peut conduire à la dispersion des particules dans la phase aqueuse. En conséquence, les surfaces adsorbantes seront plus exposées.

Cette exposition accrue des surfaces absorbantes facilitera l'accessibilité à un grand nombre de sites libres des grains de matériaux aux molécules, ce qui déclenchera un phénomène de retour (désorption) en raison du gradient de concentration. [3, 5,6].

III.6 Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption:

Le pH est un paramètre crucial dans le processus d'adsorption, car de nombreuses études ont démontré son influence significative sur le potentiel d'adsorption des composés organiques, qu'ils soient cationiques ou anioniques.

Dans une série de béchers, des expériences ont été menées dans des solutions présentant différents niveaux de pH, allant de 2 à 12. Le pH de ces solutions a été ajusté en ajoutant soit une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique (HCl) soit une solution aqueuse diluée de soude (NaOH) à une concentration de 0,10 M. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre METELAB PHM 210. Après agitation pendant un temps préalablement déterminé (10min), le mélange est ensuite filtré et soumis à une analyse par spectrophotométrie. Les résultats de la variation du taux d'adsorption du BM en fonction du pH sont illustrés graphiquement dans la figure III.3.

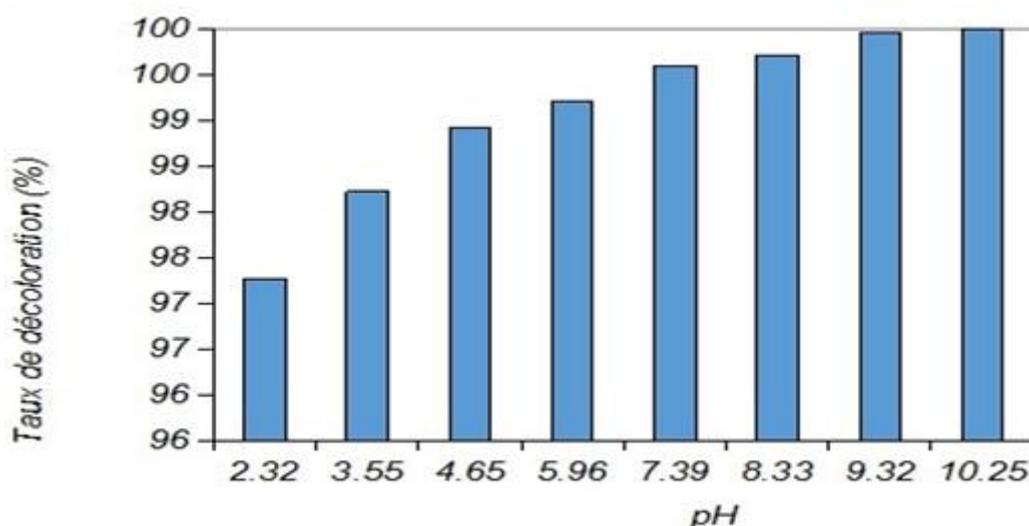


Figure III.5 : Effet de pH de la solution sur la fixation du BM par le MT.

La figure III.3 montre que le taux d'élimination du BM est plus élevé à des pH basiques. Cette tendance pourrait être expliquée par le mécanisme proposé par le Point de Charge Nulle (PZC). À des $pH < pH_{pcz}$, la surface de l'adsorbant est chargée négativement.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique chargé positivement. À des pH acides, on observe une diminution de l'adsorption contrairement aux pH basiques. La limite qui sépare les surfaces de l'adsorbant

chargées positivement et négativement est le Point de Charge Zéro pH_Z , qui a été déterminé dans le chapitre précédent $pH_Z = 6,1$ [7-8].

III.8 Etude de l'influence de la température:

Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption, des flacons contenant 25 ml de solution de Bleu de méthylène de concentration connue, auxquels une masse optimale du matériau MT a été ajoutée, ont été préparés. Les réacteurs ont été placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat réglé successivement à des températures de 30 °C, 40 °C et 50 °C. Les résultats sont présentés sur la figure

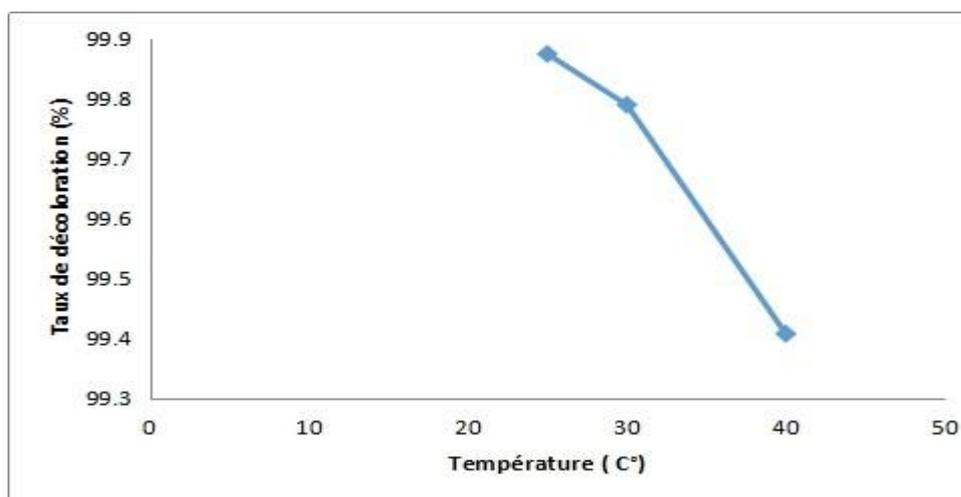


Figure III.6: Effet de la température sur l'adsorption du BM par le MT.

La figure III.4 illustre une légère variation, marquée par une diminution, du taux de décoloration du colorant avec l'augmentation de la température.

Dans notre cas, l'adsorption est un processus exothermique, entraînant un dégagement de chaleur. Cela conduit à un réchauffement du solide et à une diminution des quantités adsorbées. Afin de valider ces résultats et d'obtenir plus d'informations sur la quantité d'énergie impliquée lors de l'adsorption du Bm sur le matériau MT, nous procéderons au calcul des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° associés au processus d'adsorption, ainsi que du coefficient de distribution K_L .

Le coefficient de distribution K_L caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorption, peut se traduire par l'expression Eq III.3 [9]:

$$K_L = [(c_i - c_e) / c_e] V / m \quad (03)$$

C_i : concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution.

m : masse de l'adsorbant (g).

V:Volume de la solution (cm³).

On se basant sur chapitre I on trace les droites $\ln K_L = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée et de la pente. Les résultats sont exprimés sur la figure III.5. Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau III.1

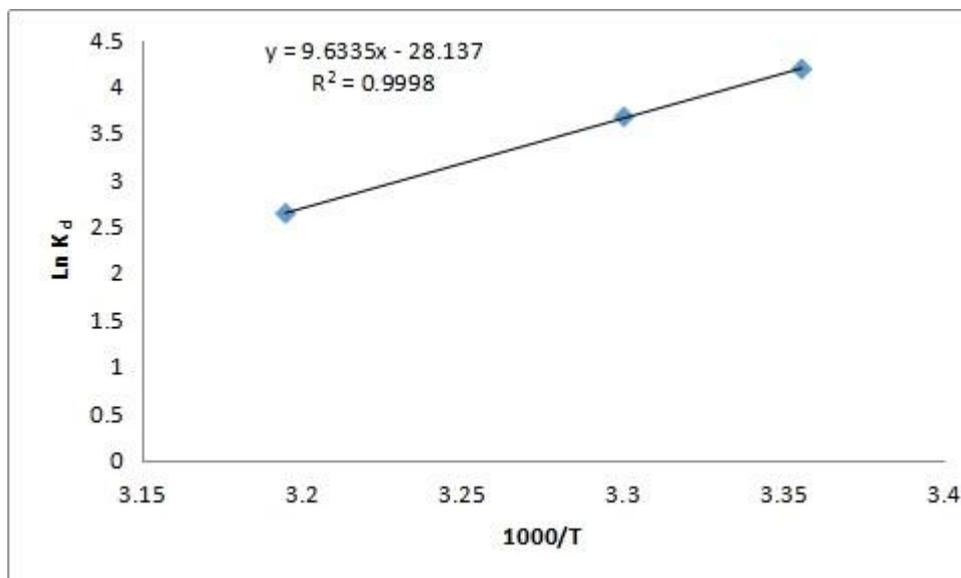


Figure III.7: Evolution de Ln K d en fonction de 1000/T pour l'adsorption du BM par le MT.

Tableau III.1 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du BM sur le MT.

Type de matériau	$\Delta G(\text{KJ/mol})$			$\Delta H(\text{KJ/mol})$	$\Delta S (\text{KJ/mol K})$
	T=298K	T=303 K	T=313K		
Matériau MT	-10,65	-9,49	-7,16	-80.09	-0.233

- Réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$) :** Une valeur négative de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) indique que le processus d'adsorption est spontané et thermodynamiquement favorable. Cela signifie que l'adsorption du colorant sur le MT est une réaction qui se produit naturellement dans les conditions étudiées.
- Réactions exothermiques ($\Delta H < 0$) :** La valeur négative de l'enthalpie de réaction (ΔH) indique que la réaction d'adsorption libère de la chaleur dans son environnement, ce qui est caractéristique des réactions exothermiques. Cela confirme que l'énergie est libérée lors de l'adsorption du colorant sur le MT.
- Nature physique de l'interaction ($\Delta H < 50 \text{ kJ/mol}$):** La valeur de ΔH inférieure à 50 kJ/mol [10]. suggère que l'interaction entre le colorant et le MT est de nature physique plutôt que chimique. Cela signifie que l'adsorption est principalement due à des forces intermoléculaires, telles que les forces de Van der Waals ou les interactions électrostatiques.

4. **Faible entropie (ΔS)** : Une faible valeur d'entropie (ΔS) indique que les atomes ou les molécules perdent des degrés de liberté lors du processus d'adsorption. Cela peut indiquer une certaine ordre ou organisation dans la façon dont les molécules de colorant sont adsorbées sur la surface du MT. [11].

III.9 Isothermes d'adsorption:

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption présente plusieurs avantages en termes d'analyse des caractéristiques du processus d'adsorption, et les comparer à des valeurs obtenues pour différents systèmes colorant/adsorbant. On a introduit différentes quantités d'adsorbant dans des béchers contenant des solutions filles de concentrations connues variant entre 50 et 500 mg/L. Ensuite, Nous avons agité les mélanges pendant des temps d'équilibre préalablement déterminés (10min) en utilisant tous les paramètres optimaux. Ensuite pour tracer $Q_e = f(C_{e,q})$, on a calculé la quantité adsorbée (x/m) qui est déterminée par l'équation Eq III.4 suivante :

$$Q_e = \frac{x}{m} = \left[\frac{(c_0 - c_{eq})}{m} \right] v \quad (04)$$

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

$C_{e,q}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

V : volume de suspension (ml)

m : masse de l'adsorbant (g)

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure III.6.

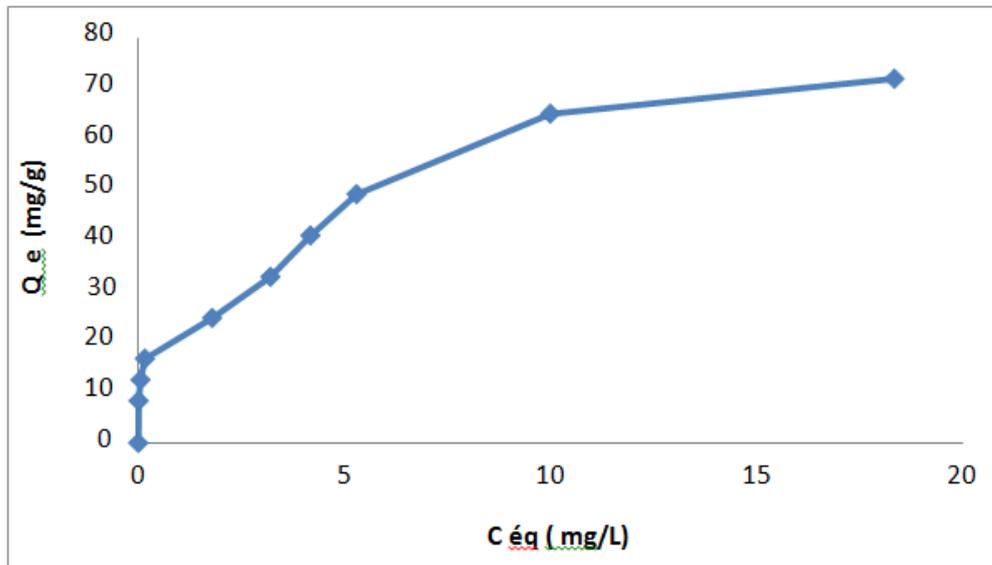


Figure III.8: Isotherme d'adsorption du BM par le MT.

La figure III.6 montre que :

- la capacité d'adsorption de colorant sur le matériau MT augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc la formation de la monocouche.

La forme des courbes dans les figure III.6 ($Q_e=f(C_e)$) indique et confirme que la forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir, nous permettent de déduire les principaux paramètres caractérisant les deux systèmes, car cette forme de courbe indique que l'isotherme est de type I. La figure III.7 et la figure III.8 présentent les modèles de Freundlich et Langmuir linéarisés pour les deux colorants.

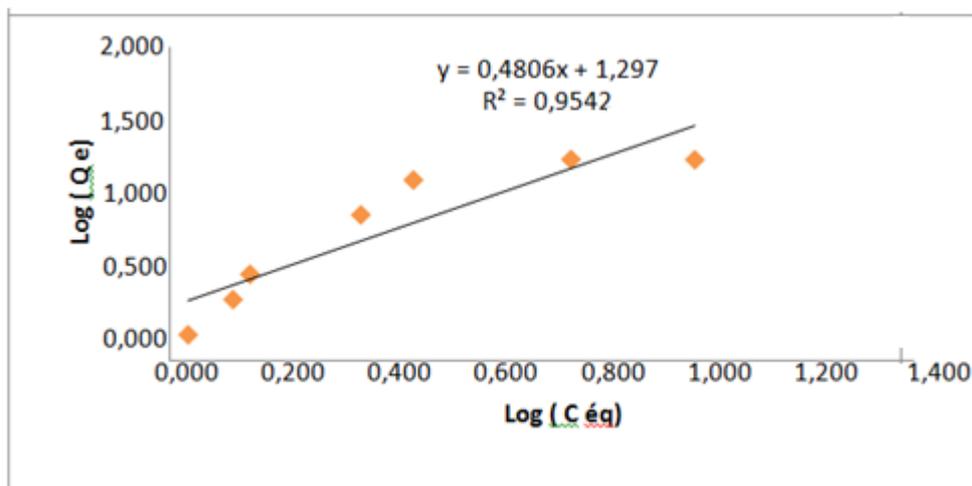


Figure III.9 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM par le MT.

Tableau III.2 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du BM.

Système	Equation de Freundlich	N	K	R ²
MT + BM	Y=0,480x+1,297	2.08	3.65	0,95

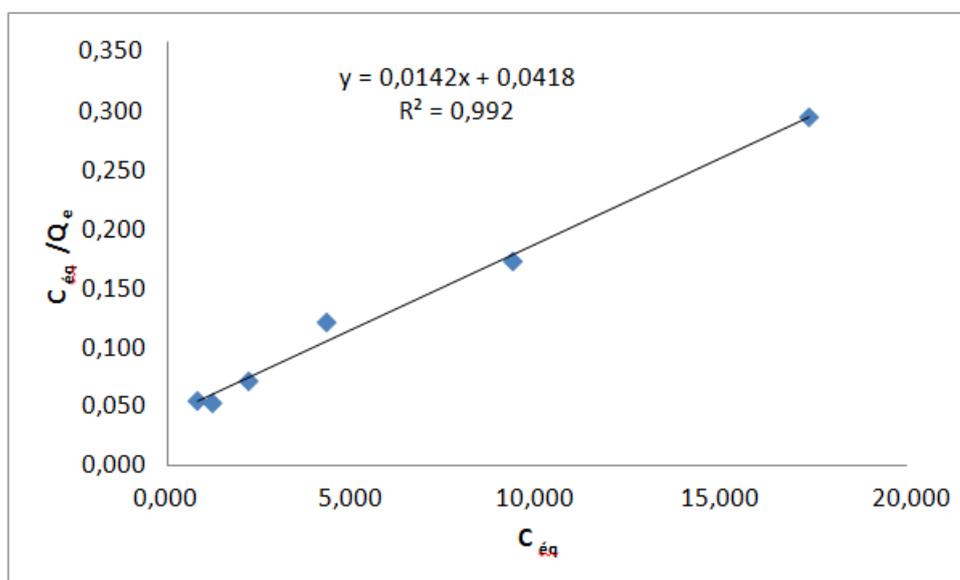


Figure III.10: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM par le MT.

La linéarité des droites de figure III.8 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K .

Tableau III.3 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R ²
MT + BM	Y=0,014x+0,041	71.42	0,34	0,99

Le tableau III.3 montre les valeurs de la capacité d'adsorption du BM.

Une valeur de 71,42 mg de BM par gramme de MT a été obtenue. Cela représente une avancée encourageante pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption de cette substance.

Le tableau III.2 révèle également que la valeur de n de l'isotherme de Freundlich est supérieure à 1, ce qui suggère que l'adsorption à la surface du matériau est principalement un processus physique. Une caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation (R_L). [12]

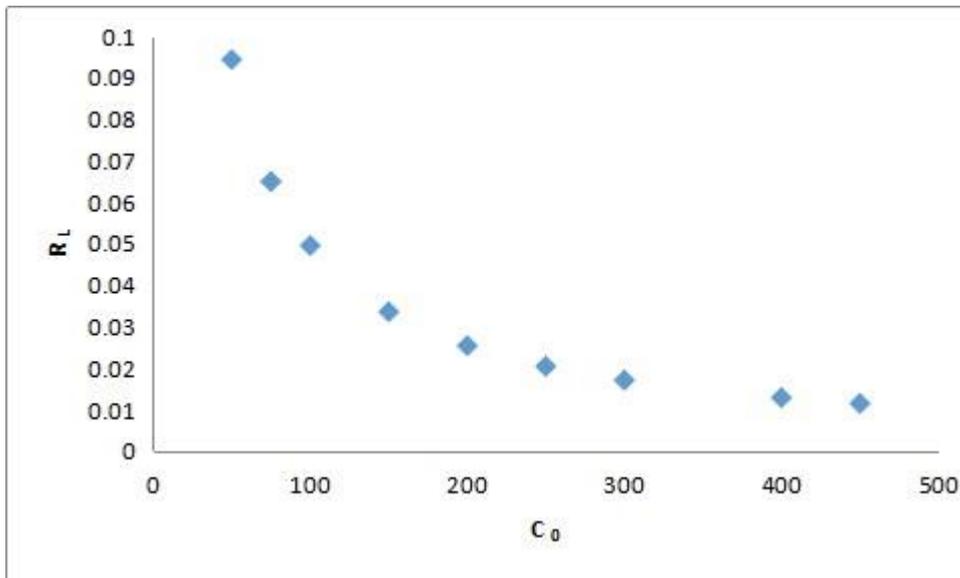


Figure III.11 : les valeurs de R_L de l'adsorption de BM par le MT.

Si la valeur de $R_L > 1$, cela indique une adsorption défavorable. Lorsque, $R_L = 1$ l'adsorption est considérée comme linéaire. Une valeur de $0 < R_L < 1$ suggère une adsorption favorable. Enfin, un facteur de séparation nul ($R_L = 0$) indique une adsorption irréversible. [13].

Dans notre étude, les valeurs de R_L pour l'adsorption de colorant sont toutes situées entre 0 et 1, ce qui dénote une adsorption favorable. [14].

III.10 Cinétique D'adsorption:

Pour déterminer l'ordre de la réaction d'adsorption du colorant sur le MT, nous avons suivi la procédure suivante : Dans une série de béchers, nous avons ajouté successivement 25 ml de la solution de colorant de concentration connue (100 mg/l), à laquelle nous avons ensuite ajouté la dose optimale du matériau. Le mélange a été agité pendant des intervalles de temps inférieurs au temps d'équilibre. Ensuite, le filtrat a été centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure III.10 et la figure III.11

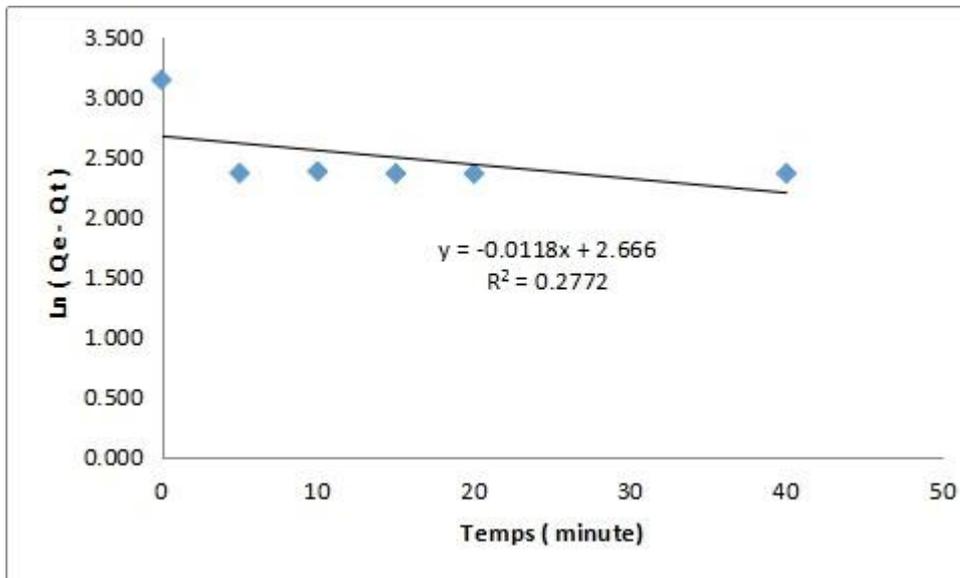


Figure III.12 : Cinétique d'adsorption du BM par le MT (pseudo 1^{er} ordre)

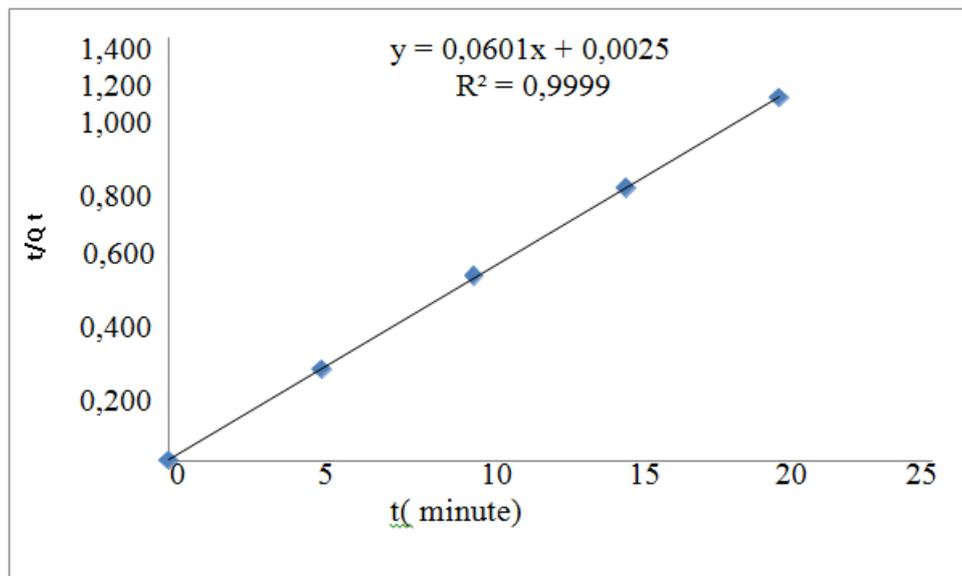


Figure III.11 : cinétique d'adsorption du BM par le MT (pseudo 2^{ème} ordre)

Tableau III.4 : Résultats de la cinétique d'adsorption du BM par le MT

Système		Matériau MT
C _o (mg/L)		100
Q _{Th} (mg/g)		16.63
Pseudo 1 ^{er} ordre	Q _{Exp} (mg/g)	14.29
	K ₁	0.011
	R ²	0,277
Pseudo 2 ^{ème} ordre	Q _{Exp} (mg/g)	16.66
	K ₂ (g/mg min)	1.8
	h (mg/g.min)	30.01
	R ²	0.99

Selon ces résultats, nous constatons que l'adsorption du BM par le MT suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,99$. De plus, la capacité d'adsorption expérimentale est presque égale à la capacité calculée théoriquement.

CONCLUSION:

L'étude de l'adsorption du BM par le MT synthétisé à partir du déchet vert, a révélé que le taux de décoloration varie en fonction du temps de contact, de la concentration de l'adsorbant, de la force du pH et de la température. Nous avons observé une forme de courbe similaire dans toutes les expériences, caractérisée par une première phase croissante suivie d'une deuxième phase stationnaire. Les taux d'élimination enregistrés pour le BM ont dépassé les 98 %, ce qui constitue un résultat très prometteur et conforme à nos attentes. Il est tout à fait juste de conclure que le biochar démontre une capacité d'adsorption très élevée pour le Bleu de méthylène.

Références bibliographiques:

- [1] XIAONING.W, NANWEN. Z, BINGKUI.Y.(2008).Preparation Of Sludge-Based Activated Carbon And its Application In Dye Wastewater Treatment Journal Of Hazardous Materials. 153, p22-27.
- [2] CHEN.J.P, WANG.L.(2004). Chemosphere.54, p397-404.
- [3] JAIN.A.K, GUPTA. V.K, BHATNAGAR.A, SUHAS.A, (2003).comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes , Sep. Sci. Technol. p38-59.
- [4] HUI. D, JIANJIANG. L, GUOXUE. L, GENLIN. Z, XUGEN. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal.172, p326– 334.
- [5] ALLEN. S. J. (1987). Equilibrium adsorption isotherms for peat.Fuel.66, p1171–1175.
- [6] ALLEN. S. J, GAN. Q, MATTHEWS. R, JOHNSON. P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. Bioresource Technology.88, p143–152.
- [7] CHAO. A, SHYU. S, LIN. Y, MI .F.(2004). Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan– to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. Bioresource Technology.91, p157–162.
- [8] CHIOU. M, LI. H,(2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads.Journal of Hazardous Materials. B93,p233–248.
- [9] BELHAINE. A. (2017). Synthèse De Nouveaux Matériaux Silicaté Appliqués A La Dépollution Des Eaux .Thèse De Doctorat .Universite De Mostaganem
- [10]. P. CHINGOMBE, B. SAHA, R. J. WAKEMAN, « Effect Of Surface Modification Of An Engineered Activated Carbon On The Sorption Of 2,4-Diclorophenoxy Acetic Acid And Benazolin From Water, J. Colloid Interf. Sci. 297, 2006, 434-442.
- [11] BESTANI BENAOUA, « Amélioration Du Pouvoir D'adsorption D'une Plante Saharienne En Vue De L'élimination De Substances Organiques Et Inorganiques », Thèse De Doctorat, 2005
- [12] Chouchane. T , Chouchane. S et Boukari. A ; (2013). L'élimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. Revue des Energies Renouvelables Vol. 16 N°2. 313 – 335.
- [13] Sidiras D , Batzias F, Shroeder. E, Ranjan. R et Tsapis M; (2011).Chem. Eng. J. 171.883.
- [14] Fayoud. N, Alami Younssi. S, Tahiri. S et Albizane. A ; (2015) l'Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater.

CONCLUSION GENERALE

Dans le domaine du traitement des eaux en général, et de l'adsorption en particulier, l'utilisation de matériaux à faible coût est une stratégie prometteuse pour améliorer à la fois l'efficacité des processus et leur impact environnemental. Notre étude vise à évaluer la performance d'un procédé d'adsorption en utilisant un déchet à faible coût. Ce déchet est un sous-produit d'origine végétale, communément désigné sous le terme de "déchet vert", souvent abondamment disponible.

Dans le but d'optimiser l'adsorption totale du Bleu de méthylène (BM) par le matériau (MT) issu du déchet vert, nous avons minutieusement examiné tous les paramètres influant sur le taux d'adsorption. Les résultats de cette étude expérimentale sont les suivants : un temps d'équilibre de 10 minutes, ainsi qu'une dose optimale de 6 grammes par litre. Nous avons observé un rendement maximal de 98% pour l'élimination du colorant.

Il est également à noter que le pH optimal pour l'adsorption du Bleu de méthylène est supérieur à 6.1. L'étude des isothermes a révélé que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour représenter les isothermes d'adsorption du colorant, avec une constante d'adsorption (KL) de 0.34. Cette valeur correspond à une capacité maximale d'adsorption de 71.42 mg g^{-1} .

Concernant le modèle cinétique, le modèle de pseudo ordre 2 a été choisi car le coefficient de corrélation ($R^2 = 0.99$) est très proche de l'unité.

D'après les valeurs de l'enthalpie libre ΔG , il est indiqué que le processus d'adsorption sur notre matériau pourrait être spontané. En outre, les valeurs de l'enthalpie ΔH confirment que les interactions avec les colorants sont principalement de nature physique.

Après avoir mené cette étude approfondie, nous concluons que le Biochar se révèle être un adsorbant efficace pour l'élimination du bleu de méthylène (BM), notamment en considérant son faible coût. Cependant, afin d'améliorer encore davantage son pouvoir d'adsorption, il pourrait être envisagé d'explorer des méthodes d'activation chimique. Ces approches pourraient potentiellement renforcer les capacités d'adsorption du Biochar, augmentant ainsi son efficacité dans le traitement des effluents contenant du BM.