



People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2/GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Etude et caractérisation d'un biosorbant pour
l'élimination d'un polluant organique**

Présenté par

BELGHOUL Meriem Noucieba

BERRAHMOUNE Hassiba

Soutenu le 07/07/2022 devant le jury composé de :

Présidente :	A. BELHADJI	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	E. BENIDRISS	MAA	Université de Mostaganem
Encadrante :	N. MESSAOUDI	MCA	Université de Mostaganem
Co-encadreante :	N. BENYEKKOU	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire 2021 / 2022

ملخص

هذه الدراسة هي مساهمة في دراسة تثمين مادة حيوية "Bio 3" لإعداد ثلاثة أنواع من الماصات الحيوية: الأول هو مادة ماصة بيولوجية خام (Bio AB)، والثاني عبارة عن كربون منشط حرارياً عند 400 درجة مئوية (Bio AT) وأخيراً تم تنشيطه كيميائياً بحمض الفوسفوريك (150٪) ثم تفحمه عند 450 درجة مئوية (Bio AC). تم استخدام الأخير للتخلص من اثنين من الأصباغ الاصطناعية الموجودة بشكل متكرر في التصريفات الصناعية (الميثيلين الأزرق (BM) والحمض الأخضر 25 (AG25)) عن طريق الامتزاز.

تم توصيف المواد الماصة من خلال عدة تقنيات، وهي: محتوى الرطوبة والحرق (٪)، مؤشر الميثيلين الأزرق، السطح المحدد، الأس الهيدروجيني p_{cz} .

تمت دراسة تأثير بعض المتغيرات الفيزيائية والكيميائية على سعة الامتزاز (كتلة المادة الماصة، زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني، التركيز الأولي للصبغة، درجة الحرارة).

المختلف تم نمذجة النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام نموذج Langmuir و Freundlich و Temkin مما يدل على أن نموذج Langmuir هو الأكثر تمثيلاً لغالبية الممتزات.

النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها من الصبغتين واعدة للغاية مع معدلات امتصاص تصل إلى 92٪ ل BM و 79.9٪ ل AG25.

كلمات مفتاحية: الماص الحيوي، التوصيف، الامتصاص، Bio 3، الميثيلين الأزرق، AG25، التنشيط الحراري، التنشيط الكيميائي، الصبغ، الكربون المنشط.

Résumé

Cette étude est une contribution à l'étude de la valorisation d'un biomatériau 'Bio 3' pour la préparation de trois types de biosorbants : le premier est un biosorbant brute (bio AB), le deuxième est un charbon activé thermiquement à 400 °C (bio AT) et le dernier activé chimiquement avec l'acide phosphorique (150 %) puis carbonisé à 450 °C (bio AC). Ces derniers ont été utilisés pour l'élimination de deux colorants synthétiques présent fréquemment dans les rejets industrielles (Bleu de méthylène (BM) et Acid green 25 (AG25)) par adsorption.

La caractérisation des biosorbants s'est faite par plusieurs techniques à savoir : Taux d'humidité et Burn off (%), Indice de bleu de méthylène, Surface spécifique, pH_{pcz} .

L'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption (masse de l'adsorbant, temps de contact, pH, concentration initiale du colorant, température) ont été étudiés.

Les différents résultats obtenus ont été modélisés en utilisant le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin qui montre que le modèle de Langmuir est le plus représentatif pour la majorité des adsorbants.

Les différents résultats obtenus avec les deux colorants sont très prometteurs avec des taux d'adsorption allant jusqu'à 92% pour BM et 79.9% pour l'AG25.

Mots clés : biosorbant, caractérisation, adsorption, Bio 3, bleu de méthylène, AG25, activation thermique, activation chimique, colorant, charbon actif.

Abstract

This study is a contribution to the study of the valorization of a biomaterial 'Bio 3' for the preparation of three types of biosorbents: the first is a raw biosorbent (Bio AB), the second is a carbon thermally activated at 400 ° C (Bio AT) and the last chemically activated with phosphoric acid (150%) then carbonized at 450°C (Bio AC). The latter were used for the elimination of two synthetic dyes frequently present in industrial discharges (Methylene blue (BM) and Acid green 25 (AG25) by adsorption.

The characterization of biosorbents was done by several techniques, namely: Moisture content and Burn off (%), Methylene blue index, Specific surface, pH_{pzc} .

The influence of some physico-chemical parameters on the adsorption capacity (mass of the adsorbent, contact time, pH, initial concentration of the dye, temperature) have been studied.

The different results obtained were modeled using the Langmuir, Freundlich and Temkin model which shows that the Langmuir model is the most representative for the majority of adsorbents.

The different results obtained with the two dyes are very promising with adsorption rates up to 92% for BM and 79.9% for AG25.

Keywords: biosorbent, characterization, adsorption, Bio 3, methylene blue, AG25, thermal activation, chemical activation, dye, activated carbon.

Remerciements

*En tout premier lieu, nous remercions ALLAH,
le tout puissant, de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour
mener à
terme ce travail .*

*Ce manuscrit a été réalisée au sein du laboratoire des Sciences et
Techniques de l'Environnement et de la Valorisation STEVA à la Faculté
des Sciences et de la technologie (Université de Mostaganem).*

*Nous saisissons cette occasion pour remercier vivement Pr A. ADDOU et
Pr F. ABDELMALEK de nous avoir accueillies au sein du laboratoire
STEVA.*

*Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Dr N. MESSAOUDI qui
nous a suivies et orientées, nous la remercions pour tous ses conseils et son
aide à et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.*

*Nous remercions également Dr N. BENYEKKOU pour son aide, ses
conseils et sa disponibilité durant toute la période de notre travail.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury (Dr A.
BELHADJI et*

Dr E. BENIDRISS)

*qui ont accepté de présider et d'examiner notre travail et de l'enrichir par
leurs propositions.*

*Un grand merci aux membres du laboratoire pour leur aide, soutien et
encouragements spécialement la technicienne F. Damene et
la technicienne du laboratoire pédagogique Dr O. YOUB, ainsi que tous
les doctorants(es) du laboratoire STEVA.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont
participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

Noucieba et Hassiba

Dédicaces

Je tiens tout d'abord à remercier Allah qui m'a aidé à faire ce mémoire, je dédie :

A mes chers parents, dont le mérite, les sacrifices, les qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour. J'ai enfin gradué et finalisé ce long cursus universitaire grâce à leurs encouragements et leurs prières quotidiennes dont ils me donnaient de l'espoir, que dieu leur procure la santé et la longue vie.

À mes très chères sœurs Hadjer et Douaa, aucune dédicace ne peut exprimer mon amour pour vous. Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans vous, je vous remercie pour votre encouragement et votre soutien le long de mes études, je vous aime que dieu vous donne santé, bonheur et surtout réussite.

À mes grands-parents Aïcha, Zohra et Ahmed, que ce modeste travail soit l'expression

des vœux que vous n'avez cessé de formuler dans vos prières. Que Dieu vous préserve santé et longue vie.

À la mémoire de mon grand-père paternel, j'aurai tant aimé que vous soyez présents aujourd'hui, vous êtes toujours dans mon esprit et mon cœur, je vous dédie ce travail, Allah le tout puissant, vous couvre de leurs saintes miséricordes et vous accueille dans son paradis éternel.

Asmaa, Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection, vous êtes pour moi une âme sœur et une meilleure amie sur qui je peux compter. Que dieu le tout puissant vous comble de santé, de bonheur et vous prouve une longue vie pleine de joie.

Djihad, Imane, Romaiassa, Chifaa, Batoul, Soulaf, Aliaa, Anfal, je vous remercie pour tout le soutien, la sympathie et l'amour que vous m'accordez. Que Dieu le tout puissant vous comble de santé, de bonheur et vous prouve une longue vie pleine de joie.

À toute la famille Belghoul et Hagani : mes oncles, mes tantes, mes cousins et mes cousines pour leurs soutien tout au long de mon parcours universitaire et surtout ma tante Djamila.

Vous êtes dans tout mon cœur.

Noucieba

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail, que je dédie :

À la personne qui m'a toujours servie de modèle dans la vie, en témoignage de l'amour, du respect et de la gratitude que je lui porte et j'espère que par ce travail je pourrai l'honorer : mon cher Père

À l'autre personne importante de ma vie dont l'affection, l'amour et les conseils m'ont toujours aidée, celle qui a sacrifié sa vie pour mon éducation : ma chère Mère

À tous ceux qui m'ont aidé durant mes études ; Tous mes remerciements à Mmes Abbassene Fatiha et Abbassene Samia, les familles Cit El Djoudi et Zouai. Qu'Allah les protège

À ma chère sœur Nadjet et sa fille Firdouss

À mes chers frères Yassine et Mohamed, qu'Allah les protège

À tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude.

À mes chères amies : Madiha, Nesrine et Kalima

À tous ceux qui sont dans mes pensées et que j'ai oublié de citer, qu'ils m'en excusent !

HASSIBA

Liste des abréviations et de symboles

Liste des abréviations et de symboles

Bio 3 : Matériau brut

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_t : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

C_o : Concentration initiale de l'adsorbant en (mg /l).

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

Abs_i : absorbance initiale de l'adsorbant.

Abs_f : absorbance finale de l'adsorbant.

Bio AB : biosorbant brute.

V : Volume de l'adsorbant (ml).

m : Masse du solide (l'adsorbant) en (g).

b : Constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

R_L : Le facteur de séparation.

K_f : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich.

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g/mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

t : Temps de contact (min).

K_d : Coefficient de distribution (L /g).

ΔG° : Energie libre (KJ/mol).

ΔH° : Enthalpie (KJ/mol).

ΔS° : Entropie (kJ/mol.K).

R : Constante de gaz parfaits (J/mol.K).

T : Température (C° ou K).

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

Liste des abréviations et de symboles

λ_{\max} : Longueur d'onde du colorant (nm)

I/I₀ : Transmittance de la solution.

BM : Bleu de méthylène.

AG25 : Acide vert.

HCl : Acide chlorhydrique.

NaCl : Chlorure de sodium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

pH : Potentiel d'hydrogène.

pH_{pcz} : pH au point de charge zéro (nulle).

Bio AT : charbon activé thermiquement

Bio AC : charbon activé chimiquement

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 : Phénomène d'adsorption	6
Figure 2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	8
Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption.	9
Figure 4 : Représentation bidimensionnelle de l'activation d'un adsorbant.	14
Figure 5 : Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose (cellulose)	15
Figure 6 : Structure moléculaire d'une hémicellulose typique, le xylène.	15
Figure 7: La structure de la molécule de lignine, des liaisons covalentes se forment entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes.	16
Figure 8 : Procédés du prétraitement de biosorbant.	18
Figure 9 : Carbonisation dans un four à moufle.	19
Figure 10 : Schéma sur les étapes de préparation d'un charbon actif par activation thermique.	19
Figure 11: Schéma sur les étapes de préparation d'un charbon actif par activation chimique	20
Figure 12 : Détermination de pH au point de charge zéro(nulle) d'un biosorbant.	21
Figure 13: Indice de Bleu de méthylène d'un biosorbant	22
Figure 14: Principe de Beer Lambert	24
Figure 15: Solution mère d'AG25	25
Figure 16: Solution mère de bleu méthylène.	25
Figure 17: Taux d'humidité de biosorbants.	27
Figure 18: Burn off (%) de charbons actifs et le rendement de processus d'activation	28
Figure 19 : Représentations des pH aux points de charges zéro	29
Figure 20: Représentation d'indice de bleu de méthylène de différents biosorbants.	30
Figure 21: Courbe d'étalonnage de BM 100mg/L à $\lambda = 665(\text{nm})$.	30
Figure 22: Courbe d'étalonnage de l'AG25 80$\mu\text{mol/L}$ à $\lambda = 643(\text{nm})$.	30
Figure 23: Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de BM en fonction de la masse d'adsorbant.	31
Figure 24 : Taux d'élimination de BM en fonction de la masse de biosorbant.	31

Liste des figures

Figure 25 : Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de BM en fonction de temps du contact.	32
Figure 26: Taux d'élimination de BM en fonction de temps du contact.	32
Figure 27 : Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM.	32
Figure 28 : Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM.	32
Figure 29: Isotherme d'adsorption du BM par l'adsorbant.	33
Figure 30: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BM	33
Figure 31: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BM.	33
Figure 32: Isothermes de Temkin pour l'adsorption du BM.	33
Figure 33: Evolution de taux d'élimination de BM en fonction de pH.	34
Figure 34: Evolution de taux d'élimination de BM en fonction de température.	35
Figure 35: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	36
Figure 36: Taux d'élimination de l'AG25 en fonction de la masse de biosorbant.	36
Figure 37: Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de l'AG25 en fonction de la masse d'adsorbant.	36
Figure 38: .La concentration d'équilibre de l'AG25 en fonction du temps de contact.	37
Figure 39: Taux d'élimination (A%) de l'AG25 en fonction du temps de contact	37
Figure 40: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.	38
Figure 41: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre.	38
Figure 42: Isothermes d'adsorption du L'AG25 par biosorbants.	38
Figure 43: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de l'AG25.	39
Figure 44: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption de l'AG25.	39
Figure 45: Isothermes de Temkin pour l'adsorption de l'AG25.	39
Figure 46: Le Taux d'élimination (A%) de l'AG25 en fonction de PH	40
Figure 47: Le Taux d'élimination (A%) en fonction de La température	41
Figure 48: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'AG25.	41

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1: Les principaux groupements chromophores et auxochromes.....	4
Tableau 2: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique(Millot G 1964).....	7
Tableau 3 : les principales propriétés physico-chimiques des deux colorants.....	23
Tableau 4:Les valeurs des pH_{PCz} des différents biosorbants....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 5 : Indice de Bleu de méthylène et surface spécifique en ($m^2.g^{-1}$) de biosorbants.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 6: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ($\lambda_{max} = 665$ nm) et du l'acide vert 25 ($\lambda_{max} = 643$ nm).	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 7: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 8: Paramètres des isothermes d'adsorption du BM selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 9: Paramètres thermodynamiques de l'élimination de BM sur biosorbants.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 10: Valeurs des paramètres cinétiques des pseudos ordres 1 et 2 de l'élimination de l'AG25.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 11: Paramètres des isothermes d'adsorption de l'AG25 selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.....	39
Tableau 12: Paramètres thermodynamiques de l'élimination de l'AG25 sur biosorbants.	Erreur ! Signet non défini.

Sommaire

Sommaire

RESUME	
LISTE DES ABREVIATIONS ET DE SYMBOLES	
LISTE DES FIGURES.....	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	2
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	2
I.1. INTRODUCTION.....	3
I.2. POLLUTION DES EAUX	3
I.2.1. Généralités	3
I.2.2. Les eaux usées industrielles :	3
I.3. GENERALITES SUR LES COLORANTS.....	3
I.3.1. Définitions	3
I.3.2. Utilisations des colorants	4
I.3.3. Aspect toxicologique :	4
I.3.4. Procédés de traitement des colorants :	5
I.4. L'ADSORPTION :.....	6
I.4.1. Définition de phénomène d'adsorption	6
I.4.2. Types d'adsorption.....	6
I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption	7
I.4.4. Paramètres influençant l'adsorption	8
I.4.5. Isothermes d'adsorption	8
I.4.5.1. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	9
I.4.5.2. Modélisation des isothermes :.....	9
I.4.6. Cinétique d'adsorption	11
I.4.7. Etude thermodynamique	12
I.5. BIOSORBANTS.....	13
I.5.1. Définition et origines des biosorbants.....	13
I.5.2. Modification des biosorbants	13
I.5.2.1. Biosorbants modifiés pour la fabrication de charbon actif :	13
I.5.3. Principales propriétés chimiques des biosorbants.....	14
CHAPITRE II.....	17
MATERIELS ET METHODES.....	17
II.1. PREPARATION DES BIOSORBANTS	18
II.1.1. Prétraitement de biosorbant	18

Sommaire

II.1.2. Activation de biosorbant :	18
II.2. CARACTERISATION DES BIOSORBANTS	20
II.2.1. TAUX D'HUMIDITE	20
II.2.2. Burn off (%) :	20
II.2.3. Le pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	21
II.2.4. Indice de bleu de méthylène	21
II.3. LE CHOIX DES COLORANTS	23
II.3.1. Dosage par spectrophotométrie	23
II.3.2. Préparation des solutions	24
CHAPITRE III	26
RESULTATS ET DISCUSSIONS	26
III.1. CARACTERISATIONS DES BIOSORBANTS	27
III.1.1. TAUX D'HUMIDITE (H (%))	27
III.1.2. BURN OFF (%) ET RENDEMENT DE PROCESSUS D'ACTIVATION	27
III.1.3. PH DE POINT DE CHARGE ZERO (pH_{PCZ}) :	28
III.1.4. INDICE DE BLEU DE METHYLENE ET LA SURFACE SPECIFIQUE :	29
III.2. COURBES D'ETALONNAGE DES SOLUTIONS	30
III.3. L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE	31
III.3.1. Effet de la masse d'adsorbant	31
III.3.2. Effet du temps de contact :	31
III.3.2.1. MODELE CINETIQUE DE PSEUDO 1 ^{ER} ORDRE :	32
III.3.3. Isotherme d'adsorption :	32
III.3.4. Effet de pH :	34
III.3.5. Effet de Température :	35
III.3.5.1. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES :	35
III.4. L'ADSORPTION DE L'AG25	36
III.4.1. Effet de la masse de biosorbant	36
III.4.2. Effet de temps	37
III.4.2.1. MODELE CINETIQUE DU PSEUDO PREMIER ORDRE :	38
III.4.2.2. MODELE CINETIQUE DU PSEUDO DEUXIEME ORDRE :	38
III.4.3. Isothermes d'adsorption	38
III.4.4. Effet de pH	40
III.4.5. Effet de la température	40
III.4.5.1 LES PARAMETRE THERMODYNAMIQUES	41
CONCLUSION GENERALE	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

INTRODUCTION GENERALE

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres, besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consommait 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants (M. Daoud et O. Benturki 2014).

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé (Nait-Merzoug, Benjaballah, et Guellati 2016) donc ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement, il est nécessaire alors de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée.

plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée (Amirouche Leila 2011) . Cette technique a retenu notre attention, car elle est considérée comme la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, vu son efficacité et sa simplicité dans son utilisation.(Amirouche Leila 2011)

Le principe de traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Les recherches se sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement, biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles tel que la cosse de noix de coco , les coquilles d'amande, écorce de paume et bagasse de canne à sucre , les noyaux de pêche , les noyaux des dattes , les noyaux d'olives , le chitosan et la coquille d'œuf (Seghier 2017). Plusieurs études ont montré (Benyekkou et al. 2020; Belhaine 2017) qu'une grande variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en polluants organiques présents dans l'eau.

L'objectif de notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile et cosmétique.

Le manuscrit présentant ce travail contient trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique sur les colorants, le processus d'adsorption et les biosorbants.

Le 2^{ème} chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation des biosorbants.

Le 3^{ème} chapitre concerne l'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène et l'acide vert 25 (AG25) sur les biosorbants obtenus (bio AB, bio AT, et bio AC), avec l'étude de l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, tel que la variation de la masse, le temps de contact, la concentration des colorants, la température et le pH. Ainsi que la cinétique d'adsorption et les isothermes d'adsorptions comparées aux modèles de Freundlich, Langmuir, et Temkin.

Et enfin, ce mémoire est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons donner quelques rappels bibliographiques sur la pollution des eaux, les eaux usées industriels ainsi que leurs types et sources de pollutions comme les colorants. Nous décrivons pour ce dernier “colorant” : leur définition, classifications, leur toxicité et les techniques de traitement utilisées. Nous allons parler aussi de l’adsorption, qui est la technique de traitement utilisée dans cette étude pour l’élimination du colorant. En dernier, nous avons donné brève présentation sur de biosorbants : leur origine et définitions, modification pour avoir un charbon actif et leurs propriétés chimiques et physiques.

I.2. Pollution des eaux

I.2.1. Généralités

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique .(Didier Gaujous 1999)

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre (CHAOUKI Mourad 2016).

Suivant les diverses substances polluantes que contiennent les eaux ; on distingue trois types des eaux usées : domestiques, agricoles et industrielles.

I.2.2. Les eaux usées industrielles :

Les activités industrielles rejettent un bon nombre de substances qui vont polluer nos rivières et nos nappes, parfois d'une manière intensive que l'on n'en connaît pas les effets à long terme. Les rejets industriels renferment des produits divers sous forme insoluble ou soluble d'origine minérale et/ou organique, à caractère plus ou moins biodégradable et parfois toxique même à très faible concentration. (Zakaria Imad Eddine FATMIA 2020).

I.3. Généralités sur les colorants

I.3.1. Définitions

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organique, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certains conditions (GUECHI El-Khamssa 2013) .

Généralement, la molécule colorante est le chromogène c'est un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Les chromophores sont les groupements qui lui confèrent la couleur et les groupements auxochromes permettent sa fixation à la substance à colorer (Zied Marzougui, s. d.). Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont reportés dans le tableau 2.

Les groupements chromophores désignent les groupements d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Ils sont constitués en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques.

Le groupement auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. Les électrons

des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles (Sophie De Reguardati et William Barthe 2012).

les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) (Mansour et al. 2011) .

Tableau 1: Les principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes (N. Barka 2008)
- Azo (-N=N-)	- Amino (-NH ₂)
- Nitroso (-NO ou -N-OH)	- Méthylamino (-NHR)
- Carbonyl (=C=O)	- Diméthylamino (-NR ₂)
- Vinyl (-C=C-)	- Hydroxyl (-OH)
- Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	- Alkoxy (-OR)
- Sulfure (>C=S)	- Groupements donneurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyls)

I.3.2. Utilisations des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :(INRS 2004)

- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

I.3.3. Aspect toxicologique : (Mansour et al. 2011)

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

1. Dangers évidents

- ✓ **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. 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 la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- ✓ **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus

compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- ✓ **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. WILLMOTT et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

2. Dangers à long terme

- ✓ **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :
 - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
 - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
 - Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.
- ✓ **Bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, 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 être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- ✓ **Sous-produits de chloration (SPD)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L⁻¹. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

I.3.4. Procédés de traitement des colorants :

De nombreuses techniques de traitement des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années, ont conduit à la recherche de méthodes moins coûteuses pour réduire leurs quantités dans les rejets. Ces techniques sont actuellement bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et souvent appliquées à l'échelle industrielle.

D'après (Barclay et al. 2002), (T. Kurbus, Y.M. Slokar, et A.M. Le Marechal 2002) les techniques de traitement se divisent en trois types : les procédés chimiques (Procédés d'oxydation classique, Procédés d'oxydation avancée (POA), L'échange d'ions), les procédés physique (Adsorption, les technologies membranaires: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration et les procédés de séparation solide-liquide: Précipitation, Coagulation, Flocculation et Décantation) et les procédés biologiques (traitement Aérobie et Anaérobie) .

Ces méthodes sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des colorants issus en majorité des rejets industriels. (Lynda et Sabrina, s. d.)

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées au traitement des colorants par le procédé d'adsorption.

I.4. L'adsorption :

Le procédé d'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tel que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques. (BENMEZIANE Kahina et LEHLLALI Samira 2017)

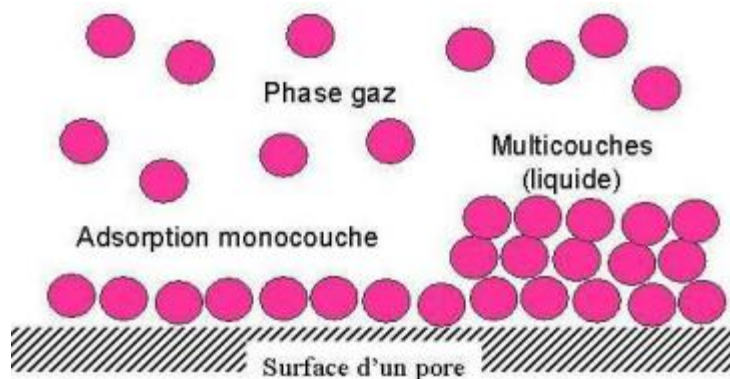


Figure 1 : Phénomène d'adsorption

I.4.1. Définition de phénomène d'adsorption

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser en 1881 pour désigner une absorption qui ne se produit qu'en surface du solide, sans pénétration.

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté. (N. Barka 2008)

I.4.2. Types d'adsorption

1) L'adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique est un phénomène spontané, exothermique. Le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont des forces du type Van der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface.

2) L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

L'adsorption chimique est généralement un phénomène activé. La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 40 et 400 kJ/mol. (GUECHI El-Khamssa 2013)

Tableau 2: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Millot G 1964)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energies de liaison	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes (N. Barka 2008). La figure 2 (E. Neyens et al. 2003) représente un adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

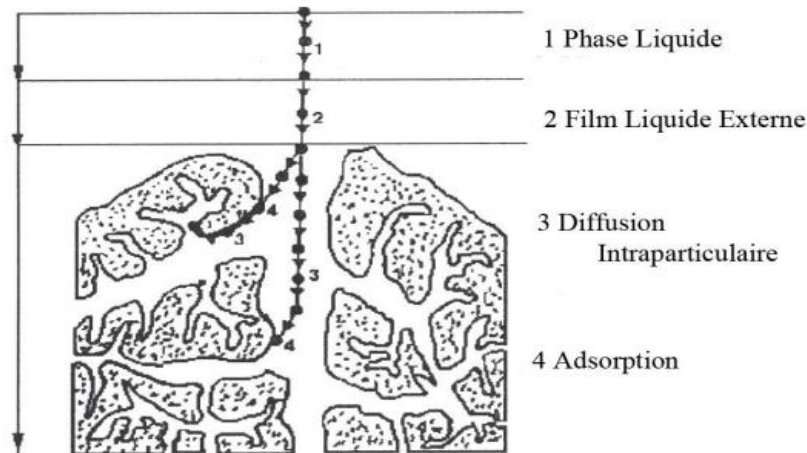


Figure 2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.
2. Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe).
3. Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les micropores).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée immobile.

I.4.4. Paramètres influençant l'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer le phénomène d'adsorption ce qui rendent leur étude beaucoup plus difficile à interpréter. Ces paramètres sont :

- La concentration du soluté
- La vitesse d'adsorption.
- La nature de l'adsorbant, et de l'adsorbat.
- La température.
- Le pH de l'adsorbat.

I.4.5. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont gouvernés par des isothermes d'adsorption, ce sont des applications reliant la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant, Q_e [mol. g⁻¹] ou [mg.g⁻¹] en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbant C_e [mol.L⁻¹ ou mg.L⁻¹]. La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. (M. Belkacem BOUACHERINE 2020)

$$Q_e = \left(\frac{m}{V}\right) \cdot (C_0 - C_e) + Q_0 \quad [1]$$

V : volume de solution (L),

m : masse de solide adsorbant (g),

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg/L),

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre avec l'adsorbant (mg/L),

Q_0 : Quantité en soluté initialement présente sur le solide (généralement nulle ou négligeable).

I.4.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, le profil de ces isothermes peut préconiser le type d'interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant. Selon Giles et Coll. On distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

- ✓ Les courbes de type S : s'obtiennent lors que les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ✓ Les isothermes de type L : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbé sont orientées à plat.
- ✓ Les isothermes de type H : s'obtiennent lors qu'il y a chimisorption du soluté.
- ✓ Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lors qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. (H.Maiza 2000)

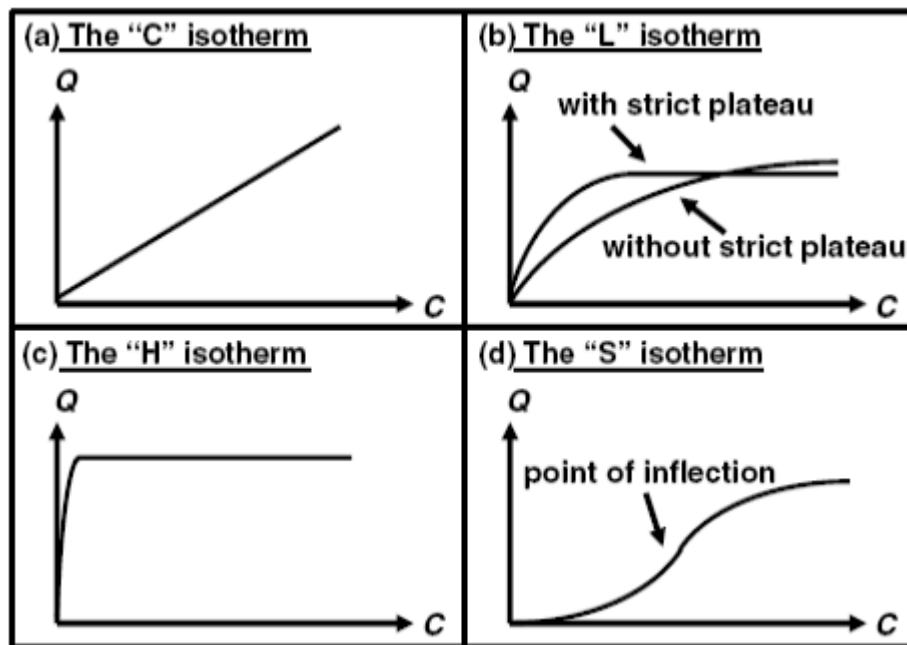


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption. (Grégorio Crini et Pierre-Marie Badot 2007)

I.4.5.2. Modélisation des isothermes :

La nature de l'adsorption peut être décrite en reliant la capacité d'adsorption (masse de soluté adsorbée par unité de la masse d'adsorbant) à la concentration du soluté restant dans la solution, une telle relation est appelée isotherme d'adsorption d'équilibre. Il existe de nombreux modèles d'isothermes Langmuir, Freundlich et Temkin. (Aksas et al. 2016)

1- Modèle de Freundlich :

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et (H. FREUNDLICH 1906) le premiers modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e d'après la relation suivante:

$$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad [2]$$

Où k_F (L.Kg-1) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

k_F est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (2) en $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer k_F et n .

$$\ln Q_e = \ln k_F + n \ln C_e \quad [3]$$

2- Modèle de Langmuir :

A l'équilibre, on retrouve une équation (I.Langmuir 1915) telle que:

$$Q_e = Q_{max} \times \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad [4]$$

Où :

Q_0 est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les paramètres Q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et b ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) représentent respectivement la capacité maximale

d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (4) en C_e/Q_e en fonction de C_e permettent de déterminer Q_{max} et b (M.L. ZHOU 1992).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L \cdot Q_{max}} \quad [5]$$

La représentation graphique de C_e/Q_e en fonction de C_e nous donnera une droite de pente

$\frac{1}{Q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L \cdot Q_{max}}$.

La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante :

$$RL = \frac{1}{(1 + k_L \cdot C_0)} \quad [6]$$

Si :

- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable.
- $R_L > 1$ l'adsorption défavorable.
- $R_L = 1$ adsorption linéaire.
- $R_L = 0$ adsorption irréversible. (Kannan.N et Sundaram.M, s. d.; Lian.L, Guo.C, et Guo.L 2009)

3- Modèle de Temkin :

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant. (Trifi, s. d.)

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad [7]$$

Sa linéarisation nous donne :

$$Q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad [8]$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad [9]$$

Avec :

Q_e (mg.g^{-1}) et C_e (mg.L^{-1}) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre.

En outre T est la température (K), R est la constante des gaz ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

La constante B_T est liée à la chaleur d'adsorption.

I.4.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbant dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature parmi lequel nous présentons les suivants : le modèle de pseudo-premier ordre (1), le modèle de pseudo-second ordre (2). (Guedidi, s. d.).

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est proposé par (S. Lagergren 1898), leur équation différentielle est :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 \times (Q_e - Q_t) \quad [10]$$

Après l'intégration de l'équation (10) on obtient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \cdot t \quad [11]$$

Où :

k_1 : c'est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

q_e et q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : sont les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min) respectivement.

Le modèle cinétique du pseudo second ordre (Ho et McKay 1999) est donné par l'équation suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad [12]$$

Après linéarisation, sa forme devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad [13]$$

Où :

k_2 : c'est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$).

I.4.7. Etude thermodynamique

- **Coefficient de distribution**

Il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant.(A.khalfaoui, s. d.) Il est définie par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad [14]$$

Avec :

K_d : Coefficient de distribution (l /g).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg /l).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg /l).

m : masse d'adsorbant (g)

V : Volume de l'adsorbat (l).

- **Les paramètres thermodynamiques :**

La variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) ont été déterminées avec l'utilisant des équations suivantes :

$$\Delta G = -RT \ln k_e \quad [15]$$

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad [16]$$

La variation d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS), peut être obtenue à partir de la pente et l'interception de l'équation de Van't Hoff de (ΔG) en fonction de T .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [17]$$

Le tracé des droites $\ln kd = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine). (Aksas et al. 2016)

I.5. Biosorbants

I.5.1. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont majoritairement des déchets agricoles et industriels dont les propriétés intrinsèques leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux comme les écorces de pin, de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, la pulpe de betterave, les fibres de jute, la noix de coco, le coton, les graines de tamarin, le sagou, les balles de riz ; ou déchets animaux, tels que la biomasse bactérienne vivante ou morte, les algues, les levures, les champignons, les mousses (OULDMOUMNA Aoumria 2013).

I.5.2. Modification des biosorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une 66 amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble des matériaux. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physicochimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques (Joseph 2009).

I.5.2.1. Biosorbants modifiés pour la fabrication de charbon actif :

Les biosorbants modifiés utilisés pour produire du charbon actif passent par deux étapes de modification principales, la carbonisation et l'activation :

1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les substances autres que le carbone sont éliminées. Cette étape est réalisée à une température inférieure à 700 °C et sous un flux continu de gaz inerte. Au cours de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, entraînant la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée lors du processus de carbonisation que la porosité du matériau final va se développer lors du processus d'activation (Joseph 2009) (Suzuki et al. 1998).

2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue lors de l'étape de carbonisation (R. Malik s. d.). Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

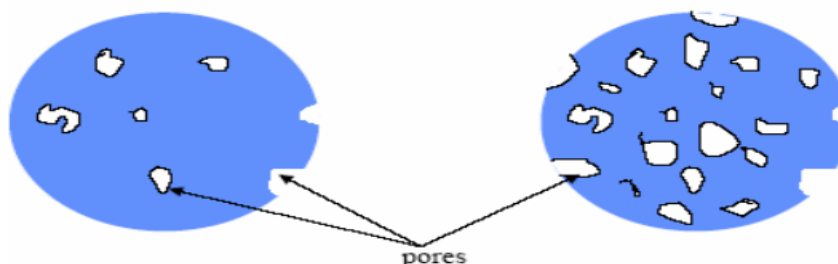


Figure 4 : Représentation bidimensionnelle de l'activation d'un adsorbant.

- L'activation physique

La préparation du charbon actif par un procédé dit physique se déroule en deux étapes : pyrolyse ou carbonisation du précurseur, suivie d'une gazéification contrôlée. Les espèces induisant la carbonisation sont libérées de la dégradation et produisent un résidu solide riche en carbone caractérisé par une structure sensiblement poreuse. Les paramètres de carbonisation, tels que la vitesse de chauffage, la température finale et la durée, contrôlent les résultats. Afin d'améliorer les propriétés texturales du char, il est nécessaire d'effectuer une étape d'activation sur celui-ci. Cela comprend l'ouverture de la porosité initiale par gazéification contrôlée de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone ou d'un mélange des deux.

- L'activation chimique

La préparation du charbon actif par activation chimique est un processus en une étape de carbonisation et d'activation en même temps. L'activation chimique est considérée comme une méthode appropriée pour produire des charbons actifs hautement microporeux. Les activateurs les plus largement utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et le sulfure de potassium. Il existe également d'autres agents chimiques tels que les hydroxydes de métaux alcalins, le chlorure de magnésium ou de calcium. Tous ces produits sont de puissants déshydratants. Initialement, les précurseurs ont été plongés dans des activateurs chimiques pendant un certain temps pour favoriser le développement de structures poreuses après traitement thermique. L'imprégnation modifie le squelette carboné en créant une structure et une surface poreuse, en déshydratant l'échantillon, en supprimant la formation de goudron et l'évolution des composés volatils, ce qui améliore le rendement du processus de carbonisation (Rodriguez-Reinoso 1997).

I.5.3. Principales propriétés chimiques des biosorbants

1. Le Tanin

Les tanins sont des substances organiques obtenues par estérification de la fonction alcool du glucose avec de l'acide gallique (acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque) et des polyphénols. Soluble dans l'eau. Les tanins sont présents dans presque toutes les parties des plantes (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais contient toujours des groupements phénoliques. Ses groupements poly-hydroxy polyphénols confèrent au biosorbant une grande capacité d'adsorption (Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D. 1999).

2. La cellulose

La cellulose est une structure polymère linéaire constituée de résidus de glucose liés par des liaisons glucidiques β (1 \rightarrow 4). La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyles qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Elles existent entre deux fonctions hydroxyle adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (liaison intramoléculaires) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (liaisons intermoléculaires). Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine pour constituer la paroi cellulaire (Marchessault et Sundararajan 1983).

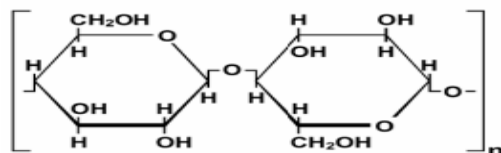


Figure 5 : Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) de glucose (cellulose) (Stevenson 1994)

3. L'hémicellulose

L'hémicellulose est un autre constituant des parois cellulaires d'une plante qu'il a une structure aléatoire et amorphe avec peu de résistance. C'est un groupe d'hydrates de carbone avec une structure à chaîne ramifiée et peut être représenté par la formule générique $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$. Montre l'arrangement moléculaire d'une molécule d'hémicellulose typique, le xylène. Il est soluble dans les solutions alcalines faibles et est facilement hydrolysé par un acide ou une base diluée. (Basu 2010).

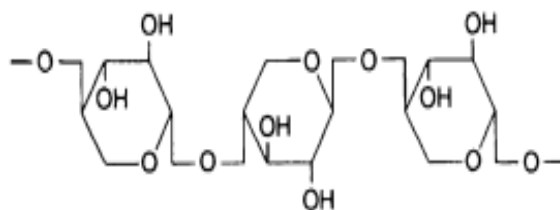


Figure 6 : Structure moléculaire d'une hémicellulose typique, le xylène.

4. La lignine

C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. Les lignines sont le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisée sur la terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représente environ 70% de la biomasse totale. C'est un polymère insoluble dans l'eau.

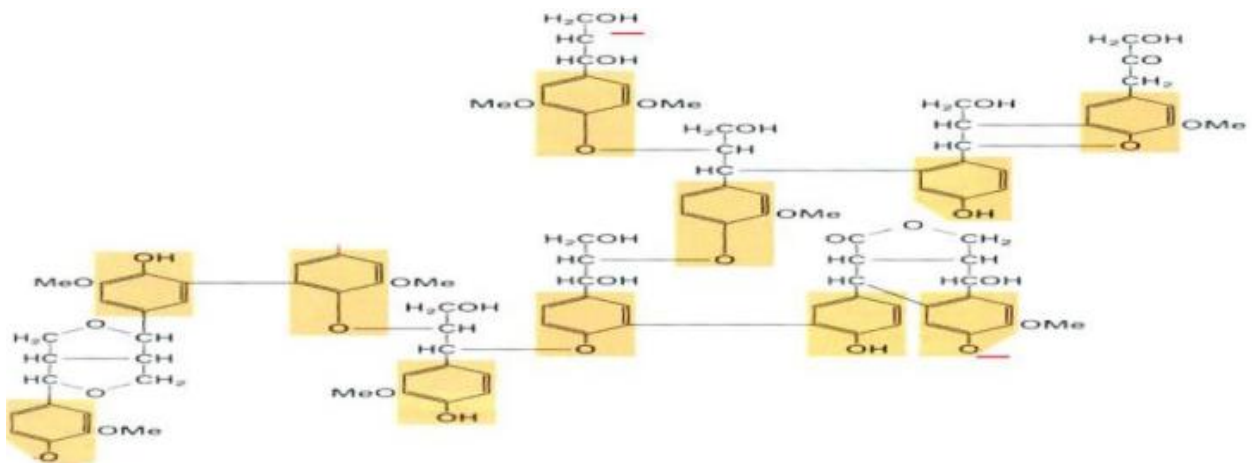


Figure 7: La structure de la molécule de lignine, des liaisons covalentes se forment entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes. (Lodish et al. 2008).

Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir de déchets agricoles.

Chapitre II
Matériels et Méthodes

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons exploités pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation des produits chimiques, du colorant et de biosorbants suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

II.1. Préparation des biosorbants

II.1.1. Prétraitement de biosorbant

Les déchets sont lavés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée plusieurs fois avant utilisation, puis séchés dans une étuve à 105 °C pendant 24h, et enfin broyés et tamisés (tamis à mailles $\leq 250\mu\text{m}$) pour avoir une poudre fine. La caractérisation préliminaire du biosorbant ainsi obtenu comprenait la détermination de Taux d'humidité, Burn off %, pH_{PCZ} (pH au point de charge potentiel zéro), l'indice de bleu de méthylène et à partir de ce dernier on peut déterminer la surface spécifique de biosorbants et finalement la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

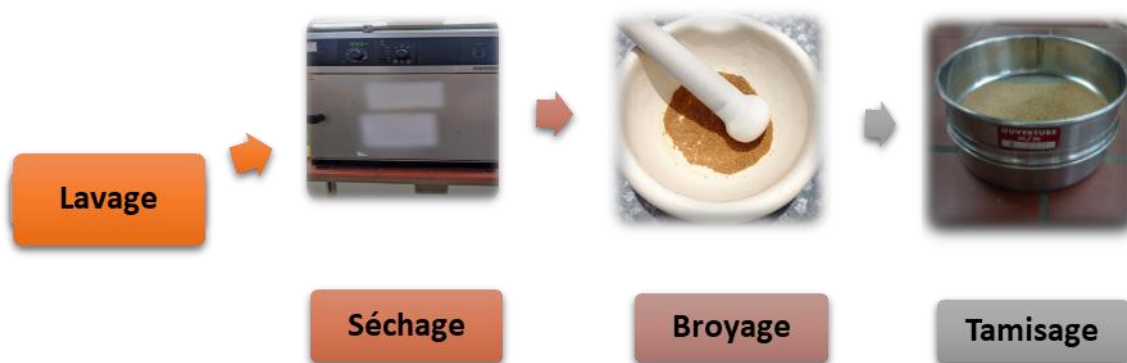


Figure 8 : Procédés du prétraitement de biosorbant.

II.1.2. Activation de biosorbant :

1. Activation thermique (carbonisation) :

Une quantité brute de BIO3 a été placée dans un creuset à $t=400\text{C}^\circ$ dans un four à moufle pendant une heure (1h), puis elle a été écrasée et tamisée ($<250\mu\text{m}$).



Figure 9 : Carbonisation dans un four à moufle.

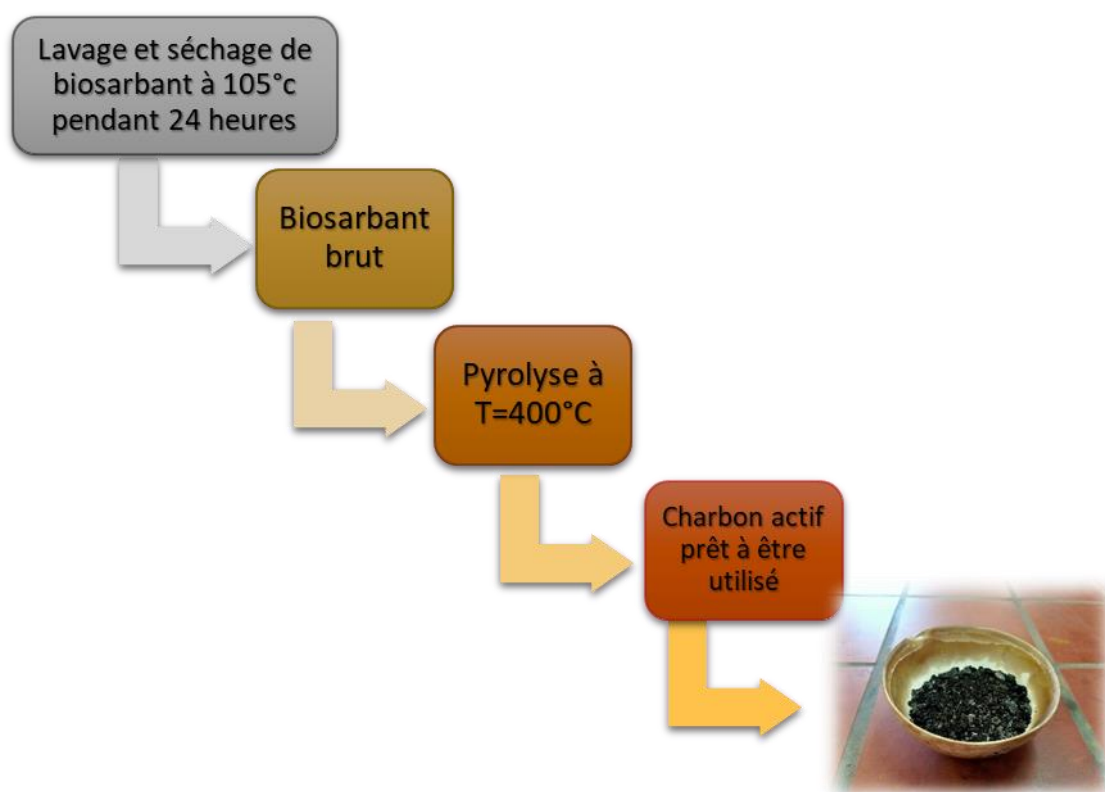


Figure 10 : Schéma sur les étapes de préparation d'un charbon actif par activation thermique.

1. L'activation chimique :

Le charbon actif bio **AC** a été préparé comme suit :

Après le prétraitement de BIO3, le matériau prétraité a été imprégné par un rapport d'une masse donnée d'acide phosphorique (H_3PO_4) de 150 % en solutions aqueuses dans un bécher en verre. Le taux d'imprégnation (X_p) est défini comme étant le rapport de la masse de H_3PO_4 sur la masse de biosorbant ayant servi comme précurseur (g).

$$X_p = \frac{\text{la masse de l'acide phosphorique}}{\text{la masse de BIO3}} \quad [18]$$

Ensuite la solution imprégné a été mis dans un bac a ultrason pendant 1h , puis transféré dans un étuve à et chauffé à 105°C pendant 12 h . Après lavage à l'eau déminéralisée chaud jusqu'à neutralisation pH=7 et le séchage, les échantillons ont été calcinés sous atmosphère d'air dans un four à moufle à 450°C pendant 1 heure.

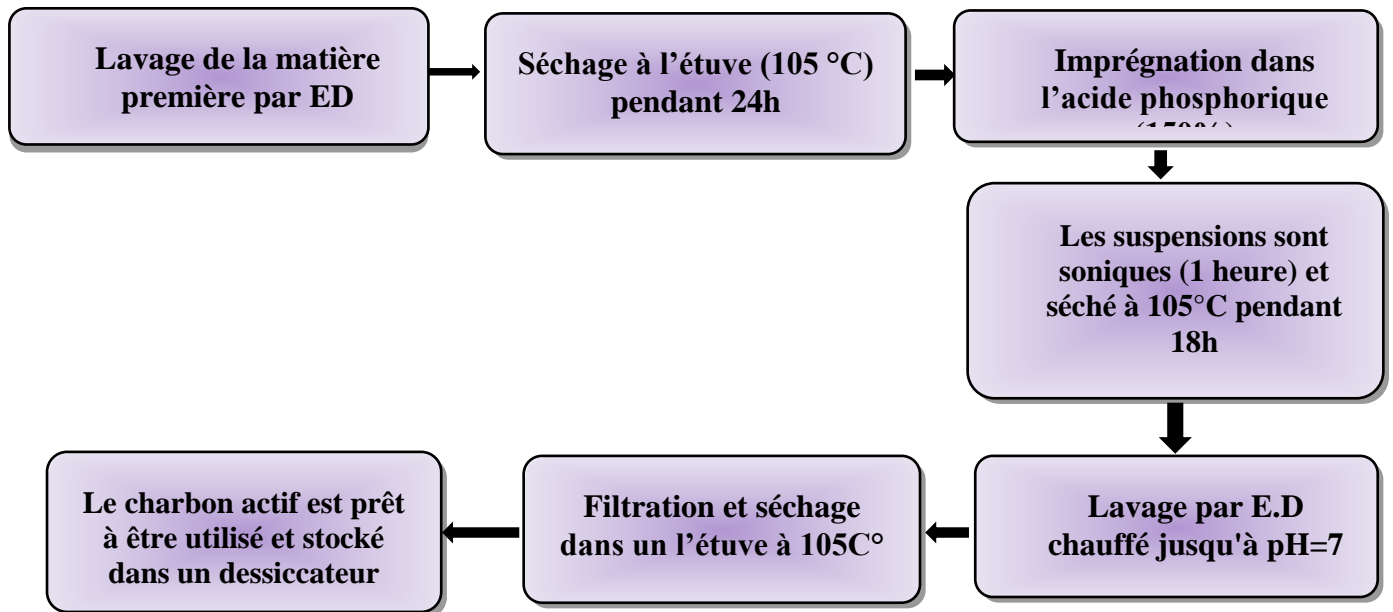


Figure 11: Schéma sur les étapes de préparation d'un charbon actif par activation chimique

II.2. Caractérisation des biosorbants

II.2.1. Taux d'humidité

L'humidité du biosorbant a été déterminée par gravimétrie de volatilisation. A cet effet, 1 g de biosorbant contenus dans un creuset sont placés dans une étuve à 105 °C, jusqu'à poids constant. Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse du biosorbant est ensuite déterminée. L'Humidité (% H) est alors calculée selon la relation : (K. M. Kifuni et al. 2018).

$$H \% = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad [19]$$

Avec

m_1 : masse du biosorbant avant étuvage (g)

m_2 : masse du biosorbant après étuvage (g).

II.2.2. Burn off (%) :

Le burn off (%) indique la perte de masse d'adsorbant après l'activation thermique. Pour ce faire, une quantité de biosorbant contenu dans un creuset en céramique sera placé dans un four à moufle à des températures d'activation déjà cités pendant 1h. Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse du charbon est ensuite déterminée. Le burn off (%) est alors calculée selon la relation suivante :

$$Burn\ Off\ (\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad [20]$$

Avec :

m_1 : masse du biosorbant avant carbonisation (g).

m_2 : masse du biosorbant après carbonisation (g).

Le rendement de processus d'activation sera calculé par la relation suivante :

$$E(\%) = (m_2/m_1) \times 100$$

II.2.3. Le pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du biosorbant. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl 0.01mol /L est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique concentré, une masse de 0.1g de biosorbant est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH. 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 pH (final) = pH (initial) est le pH_{pcz} du biosorbant (Altenor et al. 2009).



Figure 12 : Détermination de pH au point de charge zéro(nulle) d'un biosorbant.

II.2.4. Indice de bleu de méthylène

Nous avons préparé trois échantillons, chaque échantillon se compose de 100 mg de biosorbant (**Bio AB, Bio AT et Bio AC**) et de 100 mL de BM d'une concentration de 100mg/L. Les solutions sont mises sous agitation pendant quatre (04) heures. Au bout des quatre (4) heures, un volume de 10 ml du surnageant est centrifugé pendant 10 min à une vitesse de 6000 tr/min afin de séparer les biosorbants du bleu de méthylène. Enfin les absorbances sont mesurées au spectrophotomètre. Les indices de bleu de méthylène sont calculés par la relation ci-dessus :

$$IBM = (C_0 - C_f) \times \frac{V}{m} \quad [21]$$

Avec :

Co et Cf respectivement les concentrations de BM initiale et finale en mg. L⁻¹ ;

V : le volume de la solution en litre (L)

m : la masse de l'échantillon du charbon introduite pour le mélange en gramme (g) et IBM est l'indice du BM en mg/l .

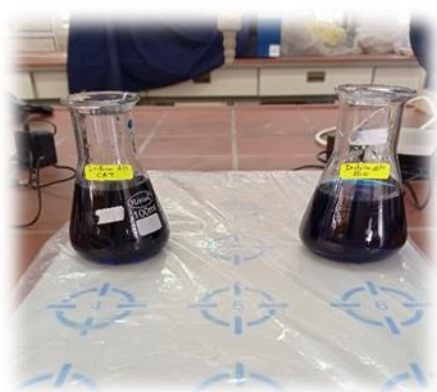


Figure 13: Indice de Bleu de méthylène d'un biosorbant

- Détermination de la surface spécifique

Le bleu de méthylène est un colorant typique utilisé pour calculer la surface accessible à des molécules assez grosses. Il indique l'adsorption en phase liquide des molécules BM, au lieu de l'adsorption en phase gazeuse des molécules N₂ dans le BET. Dans la méthode BET, les Molécules de N₂ ne pénètrent pas dans les pores du matériau adsorbant, il ne mesure donc que la surface externe depuis N₂, tandis que la méthode BM mesure à la fois les surfaces externes et internes. De plus, la méthode BM peut être utilisée pour obtenir des mesures approximatives de la surface sans trop de dépenses par rapport à BET. (Azoulay et al. 2021)

Pour cela, une masse de 0.1 g de biosorbant a été met sous l'agitation avec un volume de 100 ml de solution aqueuse de BM pendant 4 heures. Après cette durée, un volume de 10ml été prélevé et centrifugé puis analysé à la longueur d'onde maximale.

La surface spécifique est calculée à partir de l'équation suivante (K. M. A. Kifuni 2013) :

$$S_{BM} = \frac{Q_m \times NA \times S}{M_m} \quad [22]$$

Avec

S_{BM} : Surface spécifique déterminée en utilisant BM comme adsorbat (m² g⁻¹) ;

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg g⁻¹).

S : Surface occupée par une molécule de B (119 Å²).

NA : Nombre d'Avogadro (6.023 10²³ mol⁻¹).

M : Masse molaire de BM (319.86 g.mol⁻¹).

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels des matériaux adsorbants préparés et aussi pour déterminer la présence ou non de la matière organique dans les biosorbants après adsorption. Les spectres d'adsorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre de l'infrarouge (IR Prestige-21) dans de domaine de fréquences compris entre 4000 et 400 cm⁻¹. L'analyse infrarouge s'effectue sur des pastilles de KBr en respectant les étapes suivantes (A.Horn 1998):

- Les échantillons et le KBr sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation pour sécher.

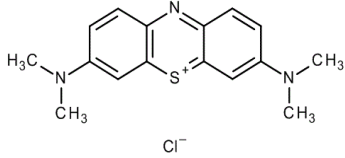
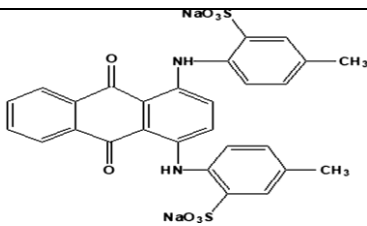
- 100 mg de KBr et 50 mg d'échantillon sont broyés finement dans un mortier en Agathe.
- Une fois le mélange pastillé est soumis directement à l'analyse IRTF.

II.3. Le choix des colorants

Nous avons dirigé notre étude sur deux colorants synthétiques, qui sont le bleu de méthylène (BM) et l'acide vert 25 (AG25) par rapport à leurs utilisations excessives par les industries et leurs présences dans les rejets industriels. En plus de ses nocivités pour l'environnement et l'eau en particule, ils sont les choix des modèles utilisés comme test pour plusieurs procédés des traitements des eaux, ce qui nous permis de faire des comparaisons dans notre démarche expérimentale.

Le tableau suivant représente les principales caractéristiques physico-chimiques des deux colorants.

Tableau 3 : les principales propriétés physico-chimiques des deux colorants

Propriétés	Bleu de méthylène (BM)	Acid Green 25 (AG25)
La formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$
La masse molaire (g/mol)	319,85 g/mol	662.58 g/mol
La longueur d'onde (nm)	665	643
Caractérisation chimique	Colorant basique cationique	Colorant acide anionique
Couleur	Bleu foncé	Bleu-vert foncé
Structure chimique		

II.3.1. Dosage par spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou densité optique d'une substance chimique donnée en solution (BELKEBIR 2015). Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncée par la loi de Beer Lambert. La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption s'appliquent aux spectres d'absorption dans le domaine ultraviolet et visible.

➤ Loi de Beer Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de 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 (Ouldmoumna Aoumria 2013).

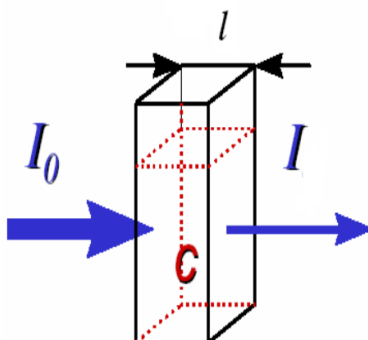


Figure 14: Principe de Beer Lambert

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

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon \cdot C \cdot l \quad [23]$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I₀ : intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

ε (λ) : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

l : épaisseur de la cuve (cm).

II.3.2. Préparation des solutions

- a) Préparation d'Acide vert (AG25)** : Une solution mère a été préparée en pesant 0.49g de colorant AG25 qu'on dissout dans une fiole de 1L, Puis en complète avec de l'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation, la concentration correspondante est de 80μmol/l.



Figure 15: Solution mère d'AG25

b) Préparation du bleu de méthylène :

Une solution mère a été préparée en pesant 0.1g de colorant bleu de méthylène qu'on dissout dans une fiole de 1L, Puis en complète avec de l'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation., la concentration correspondante est de 100mg/l.



Figure 16: Solution mère de bleu méthylène

Chapitre III
Résultats et Discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la capacité d'adsorption du colorant acide vert (AG25) et le bleu de méthylène (BM) considéré comme polluants organiques par un matériau naturel. Dans un premier temps, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées pour caractériser le matériau. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du matériau utilisé, à savoir le temps de la mise en équilibre, le pH, la concentration initiale du colorant, la température la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

III.1. Caractérisations des biosorbants

III.1.1. Taux d'humidité (H (%))

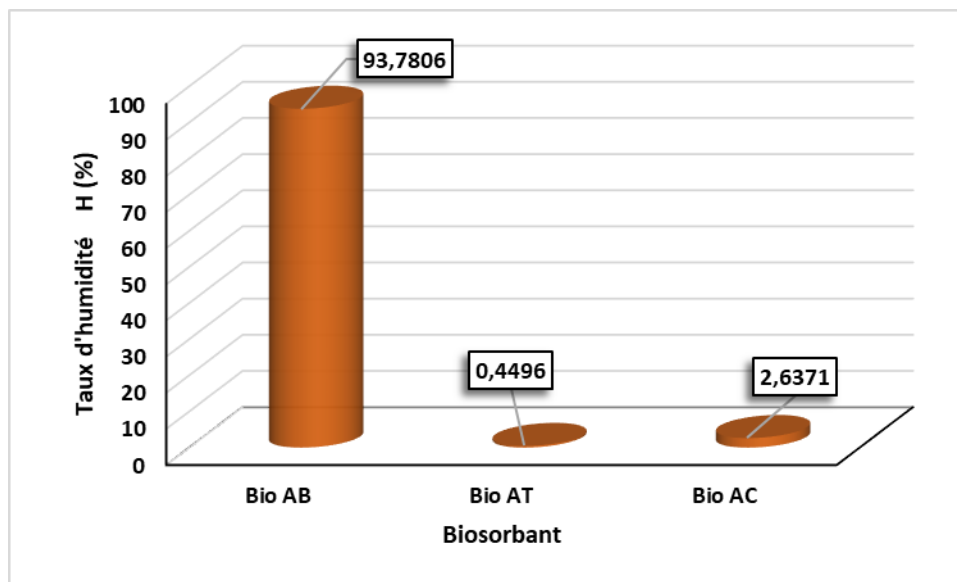


Figure 17: Taux d'humidité de biosorbants.

La figure 17 représente le taux d'humidité des trois biosorbants respectivement Bio AB, Bio AT et Bio AC. Les résultats obtenus montrent que Bio AB a un pourcentage d'humidité hyper élevé par contre les valeurs de la teneur en humidité considérer très faible pour Bio AC et Bio AT. Cette humidité correspond à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide lors de contact permanent avec l'air ou par leurs stockages. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophile de ce solide. (Bouacherine Souheila 2013)

III.1.2. Burn off (%) et rendement de processus d'activation

Les résultats obtenus après le traitement thermique et chimique sont montrés dans la figure 18 suivante.

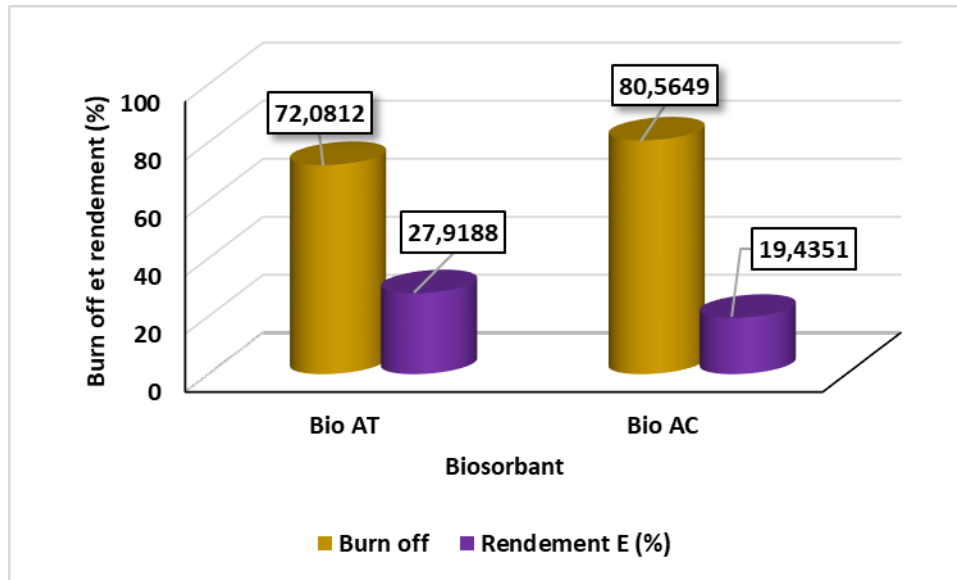


Figure 18: Burn off (%) de charbons actifs et le rendement de processus d'activation

D'après les résultats présentés sur la figure 18, La perte de masse (« burn-off ») due au traitement chimique est plus élevée que celle obtenus lors du traitement physique (80% ;72%). Cette légère augmentation peut être montrée par l'élévation de la température, vu que Bio AC était carbonisé à 450 °C et Bio AT à 400 °C, ce qui indique que l'activation résulte d'une réaction de H_3PO_4 avec le précurseur et qui limite la perte de masse en matière volatile.

Nous remarquons aussi que le rendement le plus faible est de 19 % (80 % de « burn-off ») obtenu pour Bio AC peut être causé par l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H_3PO_4 qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores.

III.1.3. pH de point de charge zéro (pH_{PCZ}) :

Les valeurs de pH final sont tracées en fonction de chaque pH initial correspondant. Ce tracé est représenté dans les figure 19. La valeur du pH_{PCZ} est donnée par l'intersection entre la courbe {pH finale = f (pH initiale)} et la droite {pH finale = pH initiale} avec l'axe de bissectrice. Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe avec un potentiel électrique neutre. La connaissance du pH_{pcz} permet de déterminer le caractère acide ou basique du support solide utilisé.

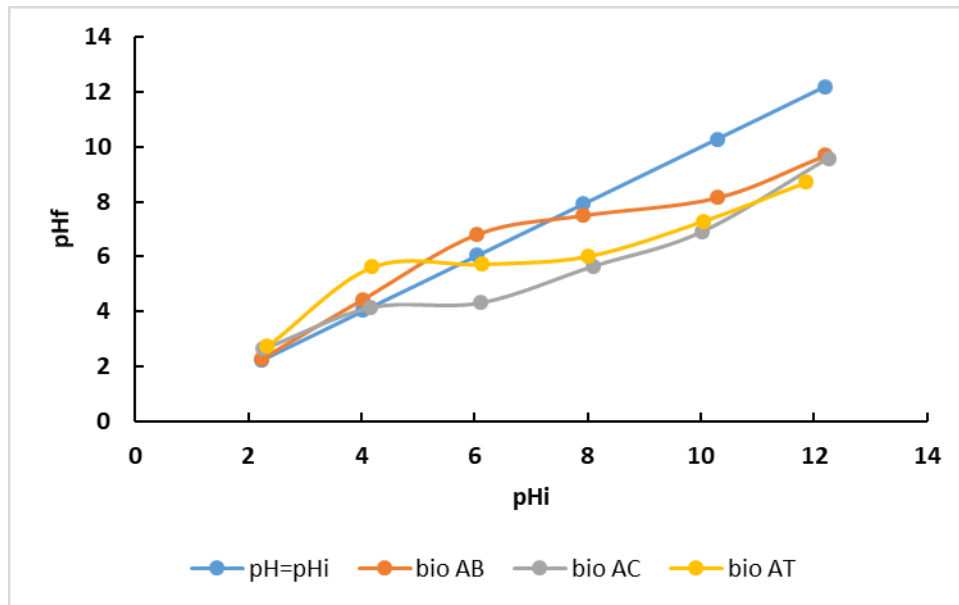


Figure 19 : Représentations des pH aux points de charges zéro .

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} ($pH < PH_{pcz}$), les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés (chargés positivement) par un excès de protons H^+ de la solution, Le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pcz} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés (chargés négativement) par la présence des ions OH^- de la solution, donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) et l'inverse si l'adsorbat et le support ont la même charge il y a une répulsion.

III.1.4. Indice de bleu de Méthylène et la surface spécifique :

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice de Bleu de Méthylène et la surface spécifique sont deux paramètres très importants dans la caractérisation des adsorbants.

Afin de comparer les trois biosorbants, nous avons mesuré ces deux paramètres pour les trois matériaux et nous avons regroupé les résultats dans le tableau 5 suivant :

Ces résultats montrent clairement que l'indice de Bleu de Méthylène ainsi que les surfaces spécifiques des trois biosorbants sont presque identiques ; cela nous incite à calculer la surface spécifique par d'autres méthodes, tel que l'indice d'iode, ou la technique du BET, afin d'avoir une idée claire sur la porosité de nos biosorbants

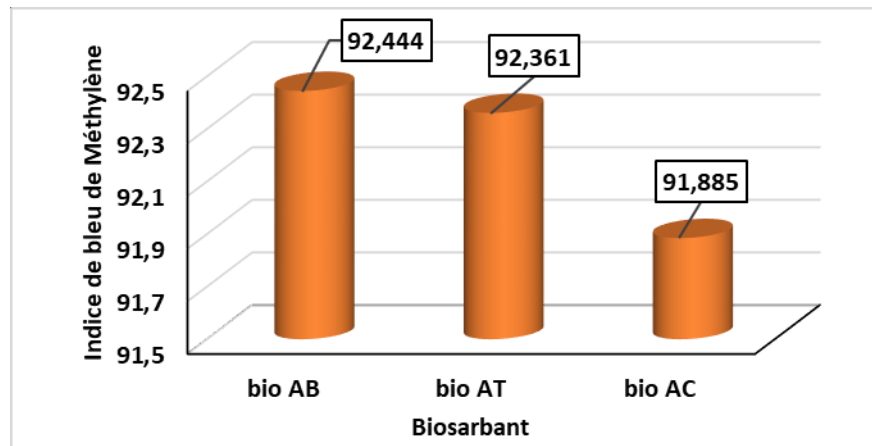


Figure 20: Représentation d'indice de bleu de méthylène de différents biosorbants

III.2. Courbes d'étalonnage des solutions

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 0,5 à 4 mg/l pour le BM et entre 1 et 8 mg/l pour AG25.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau 06. On traçant l'Absorbance (Abs) en fonction de C (mg/L), on obtient une droite de pente $\epsilon.l$ [(Figure 21), (Figure 22)].

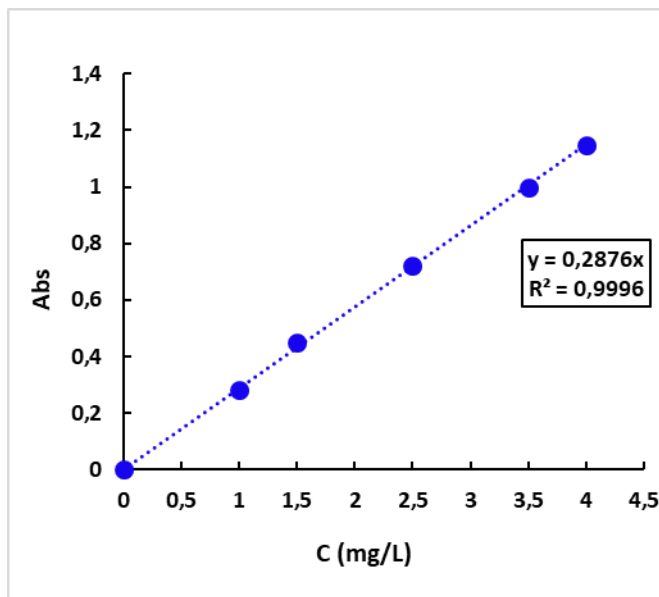


Figure 21: Courbe d'étalonnage de BM
100mg/L à $\lambda = 665(\text{nm})$.

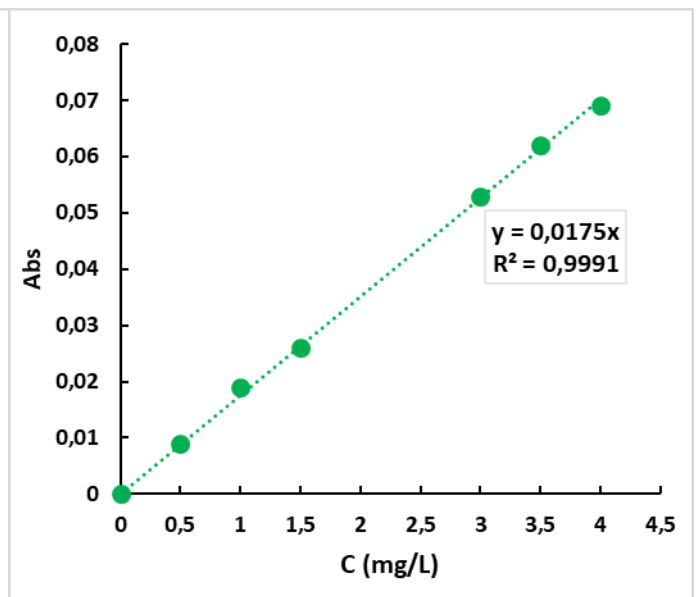


Figure 22: Courbe d'étalonnage de l'AG25
80 $\mu\text{mol/L}$ à $\lambda = 643(\text{nm})$.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du Bleu de méthylène (BM) est : $\text{Abs} = 0.2876 \times C$ et pour l'acide vert 25 (AG25) est : $\text{Abs} = 0.0175 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0.999$ pour les deux colorants, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

Ces équations sont utilisées pour calculer la concentration à l'équilibre (C_e) d'une solution donnée.

III.3. L'adsorption de Bleu de méthylène

III.3.1. Effet de la masse d'adsorbant

La dose d'adsorbant est l'un des facteurs qui influent sur les performances d'adsorption, à cet effet, des volumes de 100 ml d'une solution de BM à une concentration de 100 mg/l sont mélangés avec différentes masses d'adsorbant allant de 0.1 à 2g, puis agitées a un temps déterminé. Après agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 10 minutes à 6000 tr/min puis analysés à la longueur d'onde requise.

Le taux d'élimination (A%) est calculé par la formule suivante :

$$A\% = \frac{(Abs_i - Abs_e) \times 100}{Abs_e}$$

A% est le taux d'élimination et Abs_i , Abs_f sont les Absorbance du soluté avant et après traitement.

Figure 23: Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de BM en fonction de la masse d'adsorbant.

Figure 24 : Taux d'élimination de BM en fonction de la masse de biosorbant.

Les résultats présentés par la Figure 23 montrent que la concentration à l'équilibre diminue brutalement avec l'accroissement de la dose de biosorbants, et la Figure 24 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose jusqu'à un palier de saturation, la dose optimale est de 16 g/l pour le Bio AB, et de 36g/l pour le Bio AT. Le pourcentage d'adsorption est de l'ordre de 92% pour les deux biosorbants. Les résultats obtenus peuvent être interprétés par le nombre des sites d'adsorption qui augmente avec la dose d'adsorbant, vers un état de saturation. (Abbaz 2014).

Ces masses optimales seront prises en considération pour toutes les expériences d'adsorption qui suivent.

III.3.2. Effet du temps de contact :

L'adsorption de BM en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Pour cela nous avons suivi le protocole suivant : Utiliser des biosorbants d'une masse déterminée et les mettre en agitation avec le colorant étudié a un temps allant de 1 minute à 120 minutes. A la fin du temps, la suspension a été séparée par centrifugation à 6000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a été analysé par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde correspondante.

Les résultats obtenus sont représentés par les figures 25 et 26 suivantes de concentrations à l'équilibre et le taux d'élimination en fonction du temps de contact pour les deux biosorbants.

Figure 25 : Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de BM en fonction de temps du contact.

Figure 26: Taux d'élimination de BM en fonction de temps du contact.

Les courbes de la figure 25, montrent que la concentration du colorant BM sur les deux supports diminue rapidement pendant les premières minutes jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 20 minutes pour Bio AB et 10 minutes pour Bio AT avec des pourcentages de décoloration de l'ordre de 92% pour les deux biosorbants. C'est une adsorption rapide, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restants après un certain temps.

La quantité restante non adsorbée est interprétée par la saturation de la surface de l'adsorbant tous les sites d'adsorption sont occupés (K. M. Kifuani et al. 2018).

III.3.2.1. Modèle cinétique de pseudo 1^{er} ordre :

Figure 27 : Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM.

III.3.2.2. Modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre:

Figure 28 : Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM.

La valeur des données observées des différents paramètres cinétiques est tabulée dans le tableau-7. Q_e et la constante de vitesse K sont expliquées pour les deux modèles cinétiques.

À partir des figures des modèles cinétiques pseudo premier ordre et pseudo second ordre. Les données de coefficients de corrélation obtenues à partir des équations linéaires du modèle de pseudo-second ordre sont plus proches de l'unité ($R^2 > 0.99$) pour les deux biosorbants en comparaison du modèle de pseudo premier d'ordre (R^2 de 0.27 à 0.88) qui révèle que le modèle de pseudo-second ordre est adapté pour concevoir la cinétique et le taux d'adsorption. De plus, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentale ($Q_{e \text{ exp}} = 6.2181 ; 5.5279 \text{ mg/g}$) déterminées à partir de la forme linéaire du modèle le plus approprié s'accorde bien avec celles prédites par le modèle ($Q_{e \text{ cal}} = 6.215 ; 5.4496 \text{ mg/g}$) de Bio AB et Bio AT respectivement, ce qui confirme que le modèle cinétique de pseudo second ordre est responsable de l'absorption de BM sur les deux biosorbants.

III.3.3. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption relie la capacité d'adsorption (masse de soluté adsorbée par unité de la masse d'adsorbant) à la concentration du soluté restant dans la solution. Pour la réalisation des isothermes, en variant la concentration des solutions en bleu de méthylène de 20 à 400mg/L, à un temps de contact déterminé.

Figure 29: Isotherme d'adsorption du BM par l'adsorbant.

En se servant de la figure 29, il est possible d'observer que la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant (C_e) pour les deux biosorbants. Ces représentations graphiques montrent que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S dans la classification de Giles et Coll pour le BM sur les deux adsorbants, ce qui implique que l'adsorption est multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Au regard de toutes les isothermes obtenus, il apparaît deux étapes bien distinctes :

Une première étape qui est caractérisée par une adsorption faible où l'adsorbant semble être retenu probablement par les forces électrostatiques.

Une deuxième étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbé. Cette étape se caractérise généralement par une grande variation de l'adsorption.

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants sur les deux adsorbants par les modèles exposés dans la partie bibliographique, est représentée par les figures suivantes :

❖ **Isotherme de Langmuir :**

Le tracé de la courbe $C_e/Q_e=f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de Q_{max} et b , les résultats sont représentés graphiquement dans la figure 30 suivante :

Figure 30: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BM

❖ **Isotherme de Freundlich :**

Le tracé de la courbe $\ln(Q_e) = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_f et n de Freundlich comme le montre la figure 31.

Figure 31: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BM.

❖ **Isotherme de Temkin :**

Le tracé de la courbe $Q_e = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs de constantes K_T et B_T de Temkin comme le montre la figure 32.

Figure 32: Isothermes de Temkin pour l'adsorption du BM.

L'ensemble des paramètres des isothermes tracés est regroupé dans le tableau 8 suivant :

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau 8 nous constatons que l'isotherme des deux biosorbants est bien décrit par les deux modèles Langmuir et Freundlich, mais le modèle linéaire de langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux avec une valeur du coefficient de corrélation élevée de l'ordre de 0.9908 pour bio AB, et de 0.9930 pour le bio AT. De plus, les valeurs de R_L dans le modèle de Langmuir sont comprises entre 0 et 1 ce qui montre aussi que l'adsorption est favorable. Cela a été confirmé par l'isotherme de temkin.

III.3.4. Effet de pH :

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Pour ce faire, nous effectuons la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et H₂SO₄ (1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées allant de 2 à 12.

La figure 33 suivante représente l'évolution de taux d'élimination de BM en fonction de pH.

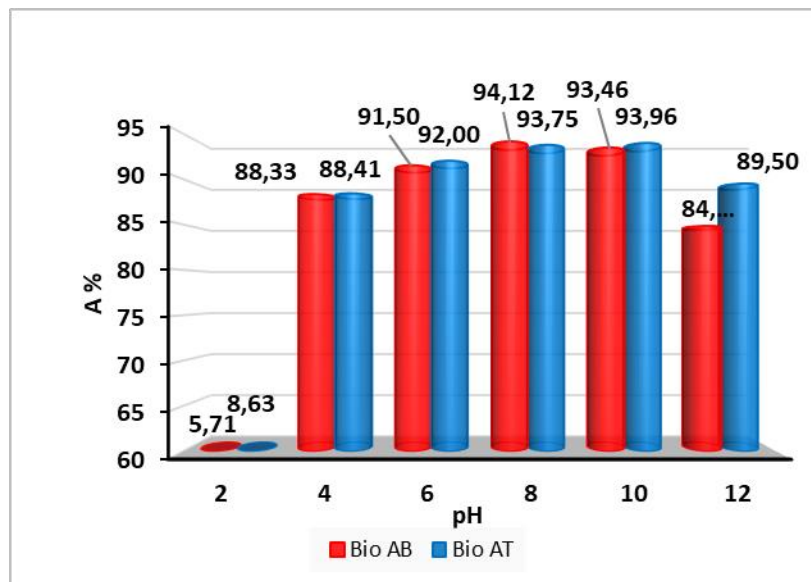


Figure 33: Evolution de taux d'élimination de BM en fonction de pH.

Le tracé de la courbe du pourcentage d'élimination en fonction du pH (figure 35) nous a permis de déterminer le milieu optimal de l'adsorption du colorant BM. Les résultats présentés sur cette figure montrent que l'adsorption de BM est favorisée dans un milieu basique. Cela peut être expliqué par la présence des sites chargés négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ [7,4 et 5,8] pour le bio AB et bio AT respectivement) sur l'adsorbant qui sont capables de fixer les fonctions basiques de ce colorant. Le Taux d'élimination maximal ($A=94\%$) pour (bio AB) et ($A=93\%$) pour (bio AT) sont observés pour une valeur de pH optimal égale à 8. Par contre, dans les conditions de pH acides, la surface de l'adsorbant est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface positive des biosorbants. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature par (Hussain et al. 2018)(Aljeboree, Alshirifi, et Alkaim 2017).

III.3.5. Effet de Température :

Pour étudier l'effet de différentes températures sur l'adsorption du colorant, une certaine masse d'adsorbant a été mise en suspension dans 100 ml d'une solution BM de concentration 100 mg/L. Le mélange a été placé dans deux bains thermostatiques à des températures froides de 1 et 5 °C et de deux températures chaudes de 50 et 80 °C et à la température ambiante 25 °C.

Les résultats obtenus à différentes températures sont présentés par la figure 34 suivante :

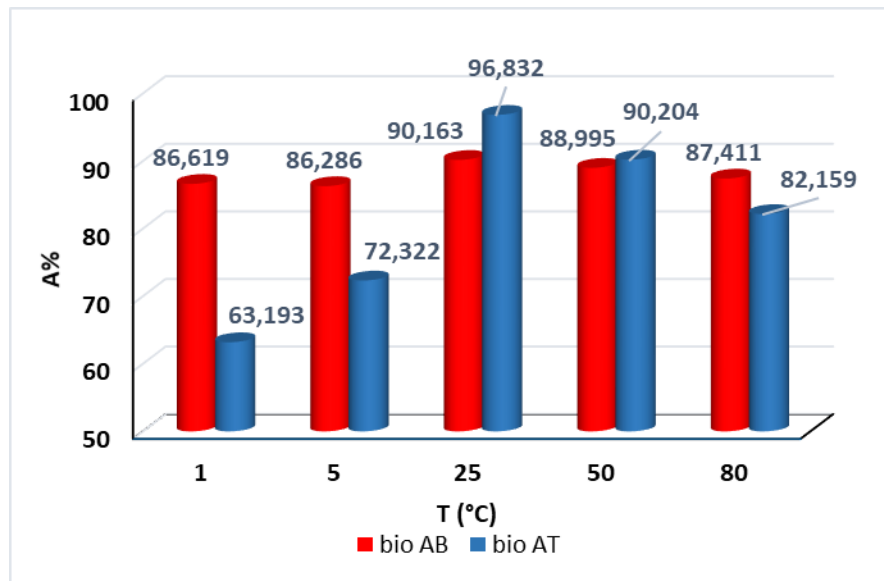


Figure 34: Evolution de taux d'élimination de BM en fonction de température.

D'après la figure 34, on remarque que le Taux d'élimination de BM augmente légèrement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température ambiante elle donne le pourcentage d'élimination le plus élevé de 96.832 % pour le bio AB et 90.163 % pour bio AT, puis il diminue encore. L'élévation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante .(Aarfane et al. 2014)

III.3.5.1. Paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques, mettent en évidence le chargement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'enthalpie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique (Rytwo et Ruiz-Hitzky 2003) (Crini et al. 2007) qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivants :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Le tracé de droite $\ln K_d = f(1/T)$ (figure 35) permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente selon la formule suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Où :

ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol),

ΔS° : l'entropie en (kJ/mol. K),

T : la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K)

Figure 35: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

L'ensemble des paramètres thermodynamiques des deux biosorbants sont rassemblés dans le tableau 9 suivant.

Les valeurs négatives de ΔG indiquent le caractère spontané du système d'adsorption étudié pour les deux biosorbants. Les valeurs négatives obtenues pour ΔG signifient que le procédé d'adsorption est spontané et favorable. La valeur positive d'enthalpie ($\Delta H > 0$) suggère la nature endothermique du processus d'adsorption du colorant BM sur le Bio AT par contre l'autre valeur négative d'enthalpie ($\Delta H < 0$) indique la nature exothermique du processus d'adsorption du colorant BM sur le Bio AB. ΔS° est positive pour les deux supports, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours du processus d'adsorption. De plus, Les valeurs positives de l'entropie (ΔS) reflètent la bonne affinité de BM vis-à-vis des deux matériaux avec l'augmentation de désordre de distribution des ions du colorant à la surface d'adsorbant par rapport à celui dans la solution. (Abbaz 2014)

III.4. L'adsorption de L'AG25

Tenant compte les résultats satisfaisants obtenus sur le BM et des avantages liés à l'activation

III.4.1. Effet de la masse de biosorbant

De la même procédure que le BM, nous avons étudié l'influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de l'AG25.

Les résultats d'élimination de l'AG25 par différents biosorbants sont représentés graphiquement sur les figures 36 et 37.

Figure 36: Evolution de la concentration résiduelle à l'équilibre de l'AG25 en fonction de la masse d'adsorbant.

Figure 37: Taux d'élimination de l'AG25 en fonction de la masse de biosorbant.

Les résultats présentés par la Figure 36 montrent que la concentration à l'équilibre diminue brutalement avec l'accroissement de la dose des biosorbants, et la Figure 37 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose jusqu'à un palier de saturation, la dose optimale est de 36 g/l pour le bio AB, et de 14g/l pour le bio AT, et de 18g/l pour le bio AC. Le pourcentage d'adsorption est passé de 26 à 31 % pour le traitement thermique (bio AT), et 79% pour le traitement chimique (bio AC). Les résultats obtenus peuvent être interprétés par le nombre des sites d'adsorption qui augmente avec la dose d'adsorbant, vers un état de saturation. (Abbaz 2014).

Ces masses optimales seront prises en considération pour toutes les expériences d'adsorption qui suivent.

III.4.2. Effet de temps

L'adsorption de l'AG25 en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Pour cela nous avons suivi des volumes de 100 ml de solution colorant à une concentration de 80 μ mol/L sont mises en contact avec des quantités fixées de chacun des matériaux utilisés séparément pendant un intervalle de temps variant de 1 à 120 min.

Les résultats obtenus sont représentés par les figures (38 et 39) suivantes de concentrations à l'équilibre et le taux d'élimination en fonction du temps de contact pour les deux biosorbants.

Figure 38: .La concentration d'équilibre de l'AG25 en fonction du temps de contact.

Figure 39: Taux d'élimination (A%) de l'AG25 en fonction du temps de contact .

Les courbes de la figure 38 et 39, Montre que l'adsorption du colorant l'AG25 sur les trois supports augmente pendant les premières minutes jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 10 minutes pour bio AB et 03 minutes pour bio AT et 45 min pour bio AC avec des taux d'éliminations (27,431 ; 28,125 ; 78,472) respectivement.

La quantité non adsorbée restante est interprétée par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés).(A.benani, M.hachkar, et M.bakasse 2014; B.Mahjoub et M.CHAKER 2008).

III.4.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Figure 40: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

III.4.2.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

Figure 41: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Les valeurs des données observées des différents paramètres cinétiques est tabulée dans le tableau 10.

Les figures 40 et 41 montrent que la cinétique d'élimination du colorant L'AG25 est d'écrit par le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation $R^2 > 0.99$.

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau , on remarque que la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée Q_e (cal) avec l'équation de pseudo-second ordre est presque égale à la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale Q_e (exp) .Par contre, les valeurs de Q_e (cal) selon l'équation de pseudo-premier ordre sont très inférieur au Q_e (exp) donc on conclure que cette cinétique est décrit mieux avec le modèle du pseudo-second ordre (Skoog et al. 1997).

III.4.3. Isothermes d'adsorption

Les expériences ont été réalisées en mettant en contact, dans un bécher, la dose optimale d'adsorbant obtenue précédemment avec différentes concentrations du colorant allant de 20 à 80 $\mu\text{mol/L}$. Les suspensions sont agitées pendant un temps déterminé. Après agitation, les suspensions sont centrifugées et ensuite analysé à la longueur d'onde requise.

La figure 44 représente les isothermes d'adsorption de l'AG25 (20-80 $\mu\text{mol L}^{-1}$) les biosorbants préparés.

Figure 42: Isothermes d'adsorption du L'AG25 par biosorbants.

Nous observons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre jusqu'à stabilisation.

L'allure des courbes d'isotherme d'adsorption de colorant l'AG25 pour les trois biosorbants est de type S dans la classification de Giles et Coll ce qui implique que l'adsorption est multicouche sur une surface non poreuse très homogène (S.Bourahla s. d.2010).

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisie Trois modèles, celui de Langmuir, Freundlich et Temkin.

❖ **Le modèle de Langmuir :**

Figure 43: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de l'AG25.

❖ **Le modèle de Freundlich :**

Figure 44: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption de l'AG25.

❖ **Le modèle de Temkin :**

Figure 45: Isothermes de Temkin pour l'adsorption de l'AG25.

L'ensemble des paramètres des isothermes tracés sont regroupés dans le tableau 11 suivant :

Tableau 4: Paramètres des isothermes d'adsorption de l'AG25 selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Pour les trois biosorbants, l'isotherme est bien décrit par les deux modèles Langmuir et Freundlich,

L'isotherme est bien décrit par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0.99$, ce modèle a été confirmé par celui de Temkin. Par contre nous ne pouvons pas se référer aux valeurs de R_L , car elles sont négatives.

L'adsorption suit aussi le modèle de Freundlich, avec des valeurs de n comprises entre 0 et 2, cela indique que l'adsorption est modérément difficile.

III.4.4. Effet de pH

L'effet du pH a été étudié en mettant en contact une masse optimisée de biosorbant avec 100 ml de solution d'AG25 de concentrations 80 $\mu\text{mol/L}$ de pH variait de 2 à 12.

Le tracé de la courbe du pourcentage d'élimination en fonction du pH (figure 46) nous a permis de déterminer le milieu optimal de l'adsorption du colorant AG25.

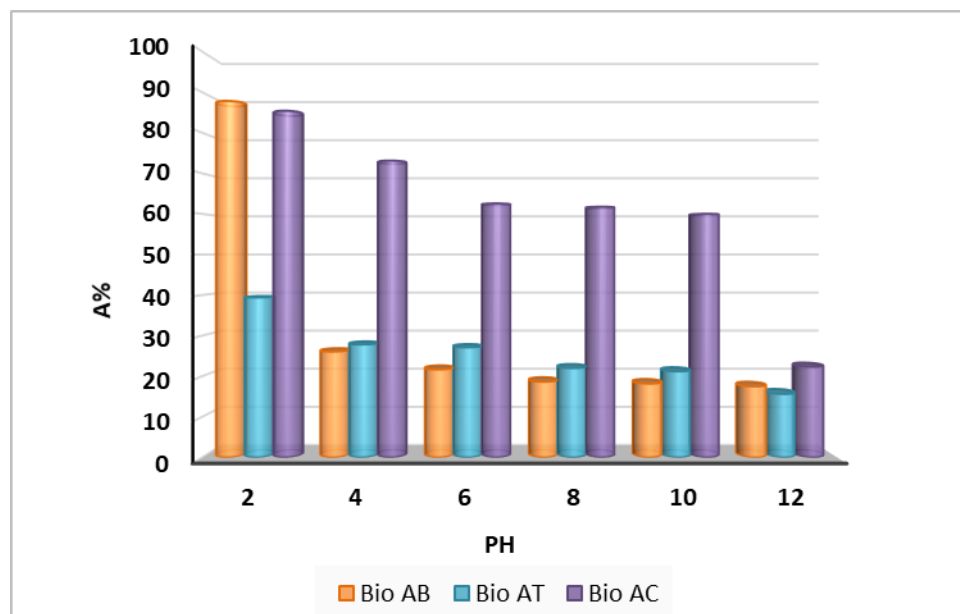


Figure 46: Le Taux d'élimination (A%) de l'AG25 en fonction de PH

Les résultats présentés sur cette figure montrent que l'adsorption de l'AG25 est favorisée dans un milieu acide. Cela peut être expliqué par la présence des sites chargés positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ [7,4 ; 5,8 et 4,2] pour le bio AB, bio AT et bio AC respectivement) sur l'adsorbant qui sont capables de fixer les fonctions basiques de ce colorant. Le Taux d'élimination maximal ($A=40\%$) pour (bio AT), ($A=86\%$) pour (bio AC) et ($A=88\%$) pour (bio AB) sont observés pour une valeur de pH optimal égale à 2. Par contre, dans les conditions de pH basiques, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions de l'AG25 et la surface négative des biosorbants. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature par (Hussain et al. 2018) et (Aljeboree, Alshirifi, et Alkaim 2017).

III.4.5. Effet de la température

De la même procédure de BM, nous avons étudié l'influence de la température d'adsorbant sur l'adsorption.

La figure 47 suivante montre l'influence de la température sur le taux de décoloration de l'AG25.

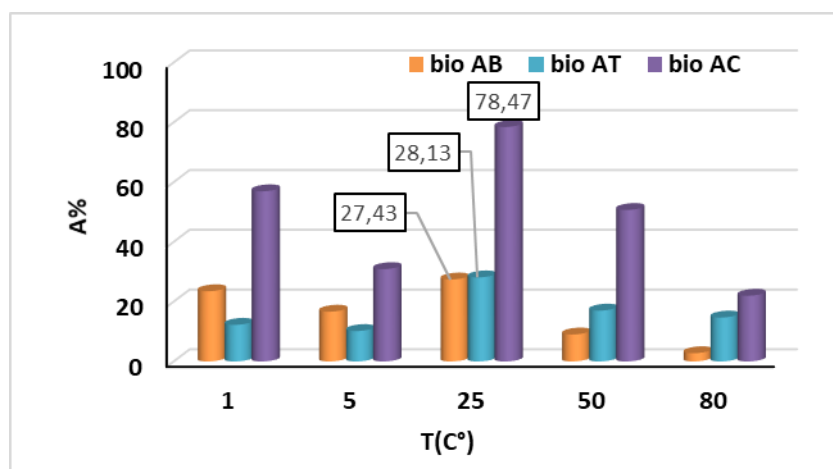


Figure 47: Le Taux d'élimination (A%) en fonction de La température

On observe d'après la figure 47 que le Taux d'élimination de l'AG25 diminue légèrement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température ambiante elle donne le pourcentage d'élimination le plus élevé de (27,431 ; 28,125 ; 78,472) pour (Bio AB , Bio AT et Bio AC) respectivement , puis il diminue encore . L'élévation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante .(Aarfane et al. 2014)

III.4.5.1 Les paramètre thermodynamiques

Figure 48: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'AG25.

A partir de tracé de figure 48, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau 12.

Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont positives ce qui implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules d'AG25 sont difficilement adsorbées. (F. Sakr et al. s. d.)(M. Abdellah et al. s. d.), et que l'inverse de la réaction est spontanée.

La valeur négative d'enthalpie ($\Delta H < 0$) indique la nature exothermique du processus d'adsorption du colorant l'AG25 sur les 3 biosorbants (Bio AB, Bio AT , Bio AC). ΔS° est négative peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.

Conclusion générale

L'objectif fixé de ce travail était l'étude de l'élimination de deux colorants, bleu de méthylène (BM) et acide vert (AG25) de nature basique (cationique) et acide (anionique) présent dans les effluents des différentes industries par la technique d'adsorption sur un support à base de déchets agricoles appelé le 'Bio 3'.

Ce travail a été réalisé en deux étapes. La première étape concernant la préparation et la caractérisation des biosorbants. Nous avons préparé trois biosorbants : un biosorbant brute (Bio AB), un charbon activé thermiquement à 400 °C (Bio AT) et un charbon activé chimiquement avec l'acide phosphorique (150 %) puis carbonisé à 450 °C (Bio AC).

Dans la première partie nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature physico-chimique de la surface des biosorbants. Pour cela, en utilisant les paramètres de caractérisation suivants :

- a. Taux d'humidité.
- b. Burn off (%).
- c. pH de point de charge zéro (pH_{PCZ}).
- d. Indice de bleu de Méthylène et la surface spécifique.

La deuxième étape consiste à étudier l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption des colorants Bleu de méthylène et AG25, tels que : masse d'adsorbant, temps de contact, pH, concentration initiale d'adsorbat, température.

Les résultats obtenus montrent que :

- Les points de charge zéro pH_{pcz} des trois biosorbants Bio AB, Bio AT et Bio AC sont respectivement de 7 et 4.2. Ces résultats peuvent expliquer l'attraction ou la répulsion des polluants vis-à-vis des biosorbants .
- La détermination des surfaces spécifiques des biosorbants par le BM donne des valeurs de surface presque identiques.
- Les taux d'humidité de Bio AT et Bio AC considérés négligeable devant le taux d'humidité de Bio AB.
- La masse nécessaire pour l'élimination du Bio AB donne un taux d'élimination important.
- Le temps de contact est de 20 min pour le Bio AB et 10 min pour le bio AT avec BM, et (10min ; 3min ;45min) pour (Bio AB ; Bio AT ; Bio AC) respectivement avec l'AG25.
- La cinétique d'adsorption des colorants sur Bio AB et Bio AT est très rapide. Un temps largement nécessaire pour atteindre l'équilibre sur Bio AC.
- La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du modèle de premier ordre.
- Pour l'influence de pH, les meilleurs taux d'élimination du BM sont obtenus à la valeur de pH=8 et à pH=2 pour l'élimination de l'AG25.
- Tous les systèmes étudiés suivent l'isotherme de Langmuir.
- Pour le BM les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives, ceci montre une réaction d'adsorption spontanée avec des valeurs positives de ΔH° qui indiquent un

Conclusions générale

processus endothermique, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution ;pour l'AG25 les valeur de ΔG° est positive ce qui implique que le processus d'adsorption est moins favorisé ; La valeur négative d'enthalpie ($\Delta H < 0$) indique la nature exothermique du processus d'adsorption du colorant l'AG25 sur les trois bosorbants. ΔS° est négative peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.

A partir de ces résultats, on peut conclure que le Bio 3 peut être utilisé efficacement comme adsorbant à faible coût, pour l'élimination des colorants de BM et AG25.

Références bibliographiques

- Aarfane, A, A Salhi, M El Krati, S Tahiri, M Monkade, E K Lhadi, et M Bensitel. 2014. « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium) », 13.
- Abbaz, M. 2014. « Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère (Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous) », 8.
- A.benani, M.hachkar, et M.bakasse. 2014. « Elimination du colorant basique BM en solution aqueuse par l'argile de safi ». *Revue des sciences de l'eau*.
- A.Horn. 1998. *Spectroscopy for surface science*. Edition John Wiley. New York.
- Aimen, Agoudjil, Et Agoudjil Sami. s. d. « adsorption d'un colorant bleu de methylene en solution aqueuse sur un bioadsorbant issu de dechets agricoles (ecorces d'orange) », 77.
- A.khalfaoui. s. d. « etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur desmatériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane ».
- Aksas, H, H Cherifi-Nacy, N Babaci, et K Louhab. 2016. « Etude potentielle de mélange des adsorbants naturels (grignons d'olive et noyaux de dattes) pour l'adsorption du chrome », 10.
- Aljeboree, Aseel M., Abbas N. Alshirifi, et Ayad F. Alkaim. 2017. « Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon ». *Arabian Journal of Chemistry* 10 (mai): S3381-93..
- Altenor, Sandro, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Lambert, Jean-Jacques Ehrhardt, et Sarra Gaspard. 2009. « Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation ». *Journal of Hazardous Materials* 165 (1-3): 1029-39.
- Amirouche Leila. 2011. « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. » Tizi-Ouzou: Université Mouloud Mammeri.
- Azoulay, Karima, Imane Bencheikh, Jamal Mabrouki, Nora Samghouli, Ahmed Moufti, Abdelmalek Dahchour, et Souad El Hajjaji. 2021. « Adsorption Mechanisms of Azo Dyes Binary Mixture onto Different Raw Palm Wastes ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, février, 1-20. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1878165>.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D. 1999. « Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D. (1999) ».
- Barclay, Susan, C. A Buckley, South Africa, et Water Research Commission. 2002. *Waste Minimisation Guide for the Textile Industry: A Step towards Cleaner Production*. Gezina [Pretoria: Water Research Commission.

- Basu, Prabir. 2010. *Biomass gasification design handbook*. Academic.
- Belhaine, Ali. 2017. « Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux ». Thesis. <http://e-biblio.univ-mosta.dz/handle/123456789/1006>.
- Belkebir, Djamila. 2015. « Elimination d'un colorant cationique par une biomasse activée ». *Mémoire de Master, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique de Mostaganem*.
- Benmeziane Kahina et Lehllali Samira. 2017. « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes.pdf », 97.
- Benyekkou, Nabila, Mouffok Redouane Ghezzer, Fatiha Abdelmalek, et Ahmed Addou. 2020. « Elimination of Paracetamol from Water by a Spent Coffee Grounds Biomaterial ». *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 14 (décembre): 100396. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100396>.
- B.Mahjoub et M.Chaker. 2008. « Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non conventionnel », 2008.
- Bouacherine Souheila. 2013. « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. » Thèse de traitement des eaux et Environnement, Souk-Ahras: Université Mohamed Chérif Messaadia.
- Chaouki Mourad. 2016. « Cours Pollution (Air, Eau, Sol). » Université Kasdi Merbah Ouargla.
- Didier Gaujous. 1999. *La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire*. 2ème. revue et augmentée Relié. Paris.
- E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, et J. Hazard. *Mat.* 2003. 98.
- F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, A. Assabbane, et M. Tamimi. s. d. « F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus, *J. Mater. Environ. Sci.* (2015). 6 (2), 397-406. - Recherche Google ». Consulté le 4 juillet 2022.
- Grégorio Crini et Pierre-Marie Badot. 2007. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Université de Franche-Comté: Presses universitaires de Franche-Comté.
- GUECHI El-Khamssa. 2013. « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût ». UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA. <https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2014/12/GUECHI-El-Khamssa.pdf>.
- Guedidi, Hanen. s. d. « Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques », 231.
- H. Freundlich. 1906. « On adsorption in solutions. » *Z. Physik. Chem* (57): 385-471.
- H.Maiza. 2000. « Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain ». Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique.
- Ho, Y.S, et G McKay. 1999. « Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes ». *Process Biochemistry* 34 (5): 451-65.

- I.Langmuir. 1915. « Modélisation of adsorption 1915 ». *Physical Review* 6: 79-80.
- INRS. 2004. « Dermatoses professionnelles aux colorants ». *Documents pour le médecin de travail*, n° 100 (me trimestre): 12.
- Joseph, Osnick. 2009. « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. » Theses, INSA LYON. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-02435952>.
- Kannan.N et Sundaram.M. s. d. « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study » *Dyes and Pigments* (51): 25-40.
- Kifuani, K. M. A. 2013. « Adsorption des composés organiques aromatiques sur charbon actif à base des déchets agroindustriels ». Thèse de Doctorat, Université de Kinshasa.
- Kifuani, Kifline Milebudi, Anatole Kifuani Kia Mayeko, Philippe Noki Vesituluta, Bernard Ilinga Lopaka, Gracien Ekoko Bakambo, Blaise Mbala Mavinga, et Jérémie Muswema Lunguya. 2018. « Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin ». *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 12 (1): 558-75.
- Lian.L, Guo.C, et Guo.L. 2009. « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Cabentonite » *Journal of Hazardous Materials* (161): 126-31.
- Lodish, Harvey, Arnold Berk, Chris A. Kaiser, Chris Kaiser, Monty Krieger, Matthew P. Scott, Anthony Bretscher, Hidde Ploegh, et Paul Matsudaira. 2008. *Molecular cell biology*. Macmillan.
- Lynda, Taksrit, et Zemouri Sabrina. s. d. « Adsorption d'un colorant textile Rouge Asucryl par la : bentonite : Modélisation par les plans d'expérience », 87.
- M. Belkacem Bouacherine. 2020. « Bioremédiation des milieux aquatiques Application à des polluants modèles ». Mostaganem: Abdelhamid Ibn Badis.
- M. Daoud et O. Benturki. 2014. « Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile ». *Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa*.
- Mansour, Hedi Ben, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, et Ridha Mosrati. 2011. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Revue des sciences de l'eau* 24 (3): 209-38.
- Marchessault, R. H., et P. R. Sundararajan. 1983. « Cellulose ». In *The polysaccharides*, 11-95. Elsevier.
- Millot G. 1964. *Géologie des argiles*. Paris: Edition Masson.
- M.L. Zhou. 1992. « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif. » l'Université de Rennes.
- N. Barka. 2008. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté . » Thèse doctorat, Agadir: Faculté des Sciences.
- Nait-Merzoug, A, A Benjaballah, et O Guellati. 2016. « preparation et caracterisation d'un charbon actif a base d'un dechet agricole. », 6.

- Ouldmoumna Aoumria. 2013. « etude de la bisorption de certains colorants basiques ». Université de mostaganem.
- R. Malik. s. d. « Adsorption du vert de malachite sur charbon actif en poudre à base de déchets de coques d'arachide - ScienceDirect ». Consulté le 21 juin 2022.
- Rodriguez-Reinoso, F. 1997. « Activated Carbon. In" Introduction to Carbon Technologies", Marsh H, Heintz EA, Rodriguez-Reinoso F ». *Univ. Alicante*, 35-61.
- S. Lagergren. 1898. « Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe. » *Vetenskapsakademiens Handlingar* 24: 1-39.
- S.Bourahla. s. d. « S.Bourahla, Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF, université de mostaganem,2010 - Recherche Google ». Consulté le 3 juillet 2022.
- Seghier, Abdelkarim. 2017. « préparation et modification d'un précurseur végétal pour le traitement des eaux ». These de doctorat, Oran: Université Mohamed Boudiaf.
- Sophie De Reguardati et William Barthe. 2012. « Les colorants organiques utilisés en teinturerie », 2012.
- Stevenson, Frank J. 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.
- Suzuki, T., Y. Watanabe, G. Ozawa, et S. Ikeda. 1998. « Removal of soluble organics and manganese by a hybrid MF hollow fiber membrane system ». *Desalination* 117 (1): 119-29.
- T. Kurbus, Y.M. Slokar, et A.M. Le Marechal. 2002. « Dyes Pigments » 54: 67-78.
- Trifi, Ikhlass Marzouk. s. d. « Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée », 170.
- Zakaria Imad Eddine Fatmia. 2020. « Analyse physico-chimique de l'eau de mer au niveau de quelques sites de rejets des eaux usées Côte de Mostaganem ».
- Zied Marzougui. s. d. « Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption », 189.

